NNT : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 14 février 2025 par

Marie POISSON

Photoproduction bio-inspirée de dihydrogène à partir de déchets organiques
(de camps militaires en opérations extérieures)

Discipline
Sciences chimiques

École doctorale
ED 250 - Sciences Chimiques de Marseille

Laboratoire/Partenaires de recherche
Institut des Sciences Moléculaire de Marseille – iSm2

Composition du jury

Nicolas LE POUL DR, Université de Bretagne Occidentale, CNRS	Rapporteur
Catherine BELLE DR, Université Grenoble Alpes, CNRS	Rapporteuse
Athanassios COUTSOLELOS PR, Université de Crète	Examinateur
Christophe LÉGER DR, Aix-Marseille Université, CNRS	Président du jury
Renaud HARDRÉ MCF, Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
Maylis ORIO DR, Aix-Marseille Université, CNRS	Co-directrice de thèse

Affidavit

Je soussigné, Marie Poisson, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Renaud Hardré et Maylis Orio, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille, le 16 décembre 2024



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste de publications et participation aux conférences

Liste des publications et/ou brevet réalisées dans le cadre du projet de thèse :

1. Stoumpidi, A.; Trapali, A.; Poisson, M.; Barrozo, A.; Bertaina, S.; Orio, M.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G. Highly Efficient Light-Driven CO_2 to CO Reduction by an Appropriately Decorated Iron Porphyrin Molecular Catalyst. *ChemCatChem* 2023, *15* (5), e202200856.

2. Papadakis, M.; Landrou, G.; Poisson, M.; Delmotte, L.; Achileos, K.; Bertaina, S.; Hardré, R.; Ladomenou, K.; Coutsolelos, A. G.; Orio, M. A Series of Cobalt Bis(Thiosemicarbazone) Catalysts for Effective Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023, *26* (35), e202300352.

Participation aux conférences et écoles d'été au cours de la période de thèse :

1. 10ème journée Franco-Italienne de la Chimie. Présentation poster. « Bio-Inspired Hydrogen Photoproduction ». *26-27 avril 2022*, Toulon.

2. École thématique CNRS MetBio. Présentation poster. « Bio-Inspired Hydrogen Photoproduction ». *2-7 octobre 2022*, Carry-le-Rouet.

3. 6èmes Journées du GDR Solar Fuels. Communication orale. « Bio-Inspired Hydrogen Photoproduction ». *14-16 novembre 2022*, Fréjus.

4. Journée de la Chimie Sud-PACA . Présentation poster. « Bio-Inspired Hydrogen Photoproduction ». *31 mars 2023*, Marseille.

5. French-Japanese Symposium in BioInorganic Chemistry and FrenchBic annual meeting. Communication orale. « Bio-Inspired Hydrogen Photoproduction ». *23-26 avril 2024*, Marseille.

Résumé

Face à la croissance économique mondiale, la demande en carburant ne cesse d'augmenter, mettant en lumière la fragilité du modèle énergétique basé sur les combustibles fossiles. L'épuisement progressif de ces ressources et les impacts environnementaux associés nous imposent de développer des sources d'énergie alternatives et durables. L'hydrogène, considéré comme un carburant « idéal » est prometteur car sa combustion ne produit que de la vapeur d'eau. Ces dernières années, des efforts considérables ont été faits pour produire de l'hydrogène à partir de ressources renouvelables, notamment par des réactions électro- et photocatalytiques. Inspirées par les enzymes hydrogénases, des catalyseurs biomimétiques et bio-inspirés à base de métaux de transition tels que le cobalt et le nickel, ont été développés pour catalyser la réaction de conversion des protons en hydrogène.

Dans ce travail, des complexes de nickel et de cobalt basés sur des ligands non-innocents thiocarbazones ont été synthétisés, caractérisés et évalués pour leur capacité à produire de l'hydrogène par des processus électro- et photocatalytiques. Une première partie du manuscrit explore un système photocatalytique basé sur des complexes de nickel et de cobalt à ligand thiosemicarbazones et utilisant un matériau comme collecteur de lumière sans métal noble. La seconde partie de ces travaux s'intéresse à la mise au point d'un système hybride combinant une unité photosensible et des catalyseurs originaux à base de ligands non-innocents thiosemicarbazones pour les greffer à un matériau semi-conducteur. Enfin, la dernière partie de ce manuscrit porte sur le développement d'une dyade inorganique reliant de manière covalente l'unité photosensible et des catalyseurs de nickel thiosemicarbazones. Ces systèmes visent à produire de l'hydrogène vert de manière efficace et durable en utilisant l'énergie solaire.

Mots-clés : hydrogène, électrocatalyse, photocatalyse, ligand non-innocent, métal de transition.

Abstract

As the world economy continues to grow, demand for fuel continues to rise, highlighting the fragility of the energy model based on fossil fuels. The gradual depletion of these resources and the associated environmental impact mean that we need to develop alternative and sustainable energy sources. Hydrogen, considered as an "ideal" fuel, is promising because its combustion produces only water vapor. In recent years, considerable efforts have been made to produce hydrogen from renewable resources, in particular through electro- and photocatalytic reactions. Inspired by hydrogenase enzymes, biomimetic and bio-inspired catalysts based on transition metals such as cobalt and nickel have been developed to catalyse the proton-to-hydrogen conversion reaction.

In this work, nickel and cobalt complexes based on non-innocent thiocarbazone ligands have been synthesized, characterized and evaluated for their ability to produce hydrogen by electro- and photocatalytic processes. The first part of the manuscript explores a photocatalytic system based on nickel and cobalt complexes with thiosemicarbazone ligands and using a noble metal-free material as a light collector. The second part of this work focuses on the development of a hybrid system combining a photosensitive unit and original catalysts based on non-innocent thiosemicarbazone ligands for grafting onto a semiconductor material. Finally, the last part of this manuscript focuses on the development of an inorganic dyad covalently linking the photosensitive unit and nickel thiosemicarbazone catalysts. The aim of these systems is to produce green hydrogen efficiently and sustainably using solar energy.

Keywords: hydrogen, electrocatalysis, photocatalysis, non-innocent ligand, transition metal.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour l'attention qu'ils ont portée à ce travail. Je remercie tout particulièrement Mme Catherine Belle et M. Nicolas Le Poul pour leur rôle de rapporteurs et la qualité de leurs remarques, M. Athanassios Coutsolelos pour sa participation en tant qu'examinateur, ainsi que M. Christophe Léger pour avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse également mes sincères remerciements à mes encadrants, M. Renaud Hardré et Mme Maylis Orio, pour leur accompagnement attentif et stimulant tout au long de cette thèse. Je leur suis reconnaissante pour les nombreuses connaissances qu'ils m'ont transmises et pour avoir su partager avec moi leur passion pour la chimie et la recherche scientifique.

Je souhaite également remercier chaleureusement l'ensemble de l'équipe BiosCiences de l'iSm2 pour son accueil bienveillant et les échanges scientifiques riches et constructifs qui ont largement contribué à l'enrichissement de mes compétences.

Je remercie de nouveau M. Athanassios Coutsolelos pour notre collaboration fructueuse avec le Laboratoire de Chimie BioInorganique (LBIC) de l'Université de Crète.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'Agence de l'Innovation de Défense (AID) de la Délégué Générale de l'Armement (DGA) pour le financement de ce projet doctoral.

Liste des abréviations

n_{H_2}	Quantité hydrogène (mol)
ε_D	Différence des coefficients de diffusion de l'acide et de l'hydrogène
Asc	Acide ascorbique
CB	Bande de conduction
C_0	Concentration totale en acide
$C^0_{H_2}$	Concentration d'hydrogène dissous
Cdot	Nanoparticule de carbone
CV	Voltammétrie cyclique
Cys	Cystéine
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMF	Diméthylformamide
$E_{0\text{-}0}$	Bande interdite
Eappl	Potentiel appliqué pendant l'électrolyse
$E^0_{H^+/H_2}$	Potentiel standard de réduction du proton dans le DMF
$E^{Cat}_{1/2}$	Potentiel catalytique à mi-vague
$E^T_{1/2}$	Potentiel théorique à demi-vague
EDTA	Ethylènediaminetétraacétique
ENH	Électrode normale à hydrogène
ESI-Ms	Électrospray-spectrométrie de masse
eV	Électron Volt
Fd	Ferrédoxine
FY	Rendement faradique en %
h	Heures
HER	Hydrogen Evolution Reaction, réaction de dégagement de l'hydrogène
i_{el}	Courant pendant l'électrolyse
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
ITO	Indium Tin Oxide, Oxyde d'étain et d'indium

K_Q	Constante de quenching
K_{sv}	Constante de Stern-Volmer
M	$mol.L^{-1}$
m	Masse en g
n_{H_2}	Quantité hydrogène (mol)
NCdots	Nanoparticule de carbone dopé à l'azote
nm	Nanomètre
PC	Plastocyanine
PQ	Plastoquinone
PS	Photosystème, Photosensibilisateur
Ps^-	Photosensibilisateur réduit
Ps*	Photosensibilisateur excité
Ps^+	Photosensibilisateur oxydé
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SED	Sacrificial Electron Donnor, Donneur sacrificiel d'électron
t	Temps
TCEP	tris(2-carboxyéthyl)phosphine
TEA	Triéthylamine
TEOA	Triéthanolamine
TFA	Trifluoroacétique
TMPD	Tetramethyl-p-phenylenediamine
TOF	Turn Over Fequency
TON	Turn Over Number
VB	Bande de valence
λ	Longueur d'onde

Table des matières

Affidavit IV

Liste de publications et participation aux conférences VI

Résumé VIII

Abstract IX

Remerciements XI

Liste des abréviations XIII

Table des matières XVI

Chapitre 1 : Introduction 2

1.1. Contexte général 3

1.2. Hydrogénases 5

1.3. Complexes biomimétiques et bio-inspirés de l'hydrogénase 10

1.3.1. Complexes biomimétiques de l'hydrogénase 11

1.3.2. Complexes bio-inspirés de l'hydrogénase 14

1.3.2.1. Complexes à base de Fer 15

1.3.2.2. Complexes à base de Cobalt 16

1.3.2.3. Complexes à base de Nickel 17

1.4. Production photo-induite d'hydrogène 24

1.4.1. Systèmes de photocatalyse pour la production d'hydrogène bio-inspirés 25

1.4.2. Systèmes photocatalytiques multi-composants synthétiques 26

1.4.2.1. Photosensibilisateur à base de métaux nobles 26

1.4.2.2. Photosensibilisateurs sans métaux nobles 28

1.4.3. Photocatalyseurs supramoléculaires 29

1.4.4. Systèmes photocatalytiques hybrides 31

1.4.5. Mécanismes généraux proposés 33

1.5. Projet de thèse 34

Chapitre 2 : Système photocatalytique à base d'un matériau sans métal noble 37

2.1. Introduction 39

2.2. Un matériau sans métal noble : les nanoparticules de Cdots et de NCdots 41

2.3. Photocatalyse de la série de complexe de nickel en présence de Cdots et NCdots 45

2.4. Photocatalyse de la série de complexe de cobalt en présence de Cdots et NCdots 50

2.4.1. Synthèse et caractérisation 51

2.4.2. Production photocatalytique d'hydrogène 55

2.5. Conclusion 62

Chapitre 3 : Vers une électrocatalyse en milieu aqueux 64

3.1. Introduction 65
3.1.1. Le catalyseur 66
3.1.2. Le photosensibilisateur 67
3.1.3. Le support TiO_2 68
3.2. Synthèses et caractérisations 69
3.2.1. Le photosensibilisateur 69
3.2.2. Le catalyseur 70
3.3. Études électrochimiques 74
3.3.1. Principes de base de l'électrochimie 74
3.3.2. Résultats et analyses 75
3.4. Électrocatalyse en solvant organique 77
3.4.1. Principes et base de l'électrocatalyse 77
3.4.2. Résultats et analyses 77
3.4.3. Détermination de la surtension 80
3.4.4. Mécanismes réactionnels proposés 81
3.5. Une électrocatalyse en milieu aqueux 83
3.6. Production électrocatalytique d'hydrogène 84
3.6.1. Résultats et analyses en solvant organique 84
3.6.1.1. Détermination des valeurs de TON et d'efficacité faradique 84
3.6.1.2. Détermination des valeurs de TOF 86
3.6.1.3. Comparaison des performances catalytiques en milieu organique 88
3.6.2. Résultats et analyses en milieu aqueux 89
3.7. Photocatalyse de la série de complexes en présence des NCdots 91
3.8. Conclusions et perspectives 96

Chapitre 4 : Vers la construction d'une dyade inorganique 99
4.1. Introduction 100
4.2. Synthèses et caractérisations du complexe NiTSC-Py(3) 102
4.2.1. Procédure générale 102
4.2.2. Synthèse du complexe NiTSC-Py(3) 102
4.3. Études électrochimiques du complexe NiTSC-Py(3) 105
4.4. Études électrocatalytiques du complexe NiTSC-Py(3) 107
4.4.1. Résultats et analyses 107
4.4.2. Détermination de la surtension et propositions mécanistiques 109
4.5. Études du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3 111
4.5.1. Synthèse et caractérisations 111
4.5.2. Études électrochimiques et électrocatalytiques 113
4.5.2.1. Études électrochimiques 113
4.5.2.2. Études électrocatalytiques 115
4.6. Production électrocatalytique d'hydrogène 118
4.6.1. Résultats et analyses 118
4.6.2. Détermination des valeurs de TON et d'efficacité faradique 119
4.6.3. Détermination des valeurs de TOF 120

4.7. Photocatalyse de la série de complexes en présence des NCdots 122
4.8. Études préliminaires de photoproduction pour le complexe NiTSC-Py(3) 127
4.9. Conclusions et perspectives 131

Chapitre 5 : Conclusion générale et perspectives 133
5.1. Présentation du projet de thèse 134
5.1.1. Dyade via le pont 135
5.1.2. Dyade via les bras 138
5.1.3. Ouverture et perspectives 141
5.2. Analyse des travaux réalisés 143
5.2.1. Photocatalyse en présence de NCdots. 143
5.2.2. Système hybride pour la production d'hydrogène photoinduite 144
5.2.2.1. Conclusions *144*
5.2.2.2. Perspectives *144*
5.2.3. Système supramoléculaire pour la production d'hydrogène photoinduite 145
5.2.3.1. Conclusions *145*
5.2.3.2. Perspectives *146*
5.3. Conclusion générale et perspectives 147

Chapitre 6 : Section expérimentale 149
6.1. Chapitre 2 150
6.1.1. Synthèse des complexes de cobalt 150
6.1.2. Expériences de spectroscopie d'émission des complexes de cobalt 152
6.2. Chapitre 3 157
6.2.1. Synthèses 157
6.2.1.1. Photosensibilisateur *157*
6.2.1.2. Catalyseurs *158*
6.2.1. RMN 161
6.2.2. Électrochimie 173
6.2.3. Expériences de spectroscopie d'émission des complexes de nickel 173
6.3. Chapitre 4 176
6.3.1. Synthèses 176
6.3.2. RMN 178
6.3.3. Électrochimie 184
6.3.4. Mesures de spectroscopie UV-visible et d'émission des photosensibilisateur de porphyrine 185
6.3.5. Expériences de spectroscopie d'émission des complexes de nickel 185
6.4. Matériels 188

Références 191

Figures 203

Tableaux 214

Équations 216

Chapitre 1

Introduction

1.1. Contexte général

Face à la croissance économique mondiale, la demande en carburant ne cesse d'augmenter, mettant en évidence la fragilité du modèle énergétique actuel fondé sur les combustibles fossiles. En effet, l'épuisement progressif de ces ressources et les problèmes environnementaux associés soulignent l'urgence de développer des sources d'énergie alternatives, durables et respectueuses de l'environnement[1,2]. Le développement de nouvelles alternatives basées sur des ressources renouvelables telles que l'eau et la lumière solaire représente une solution prometteuse pour relever les défis énergétiques du XXIe siècle.

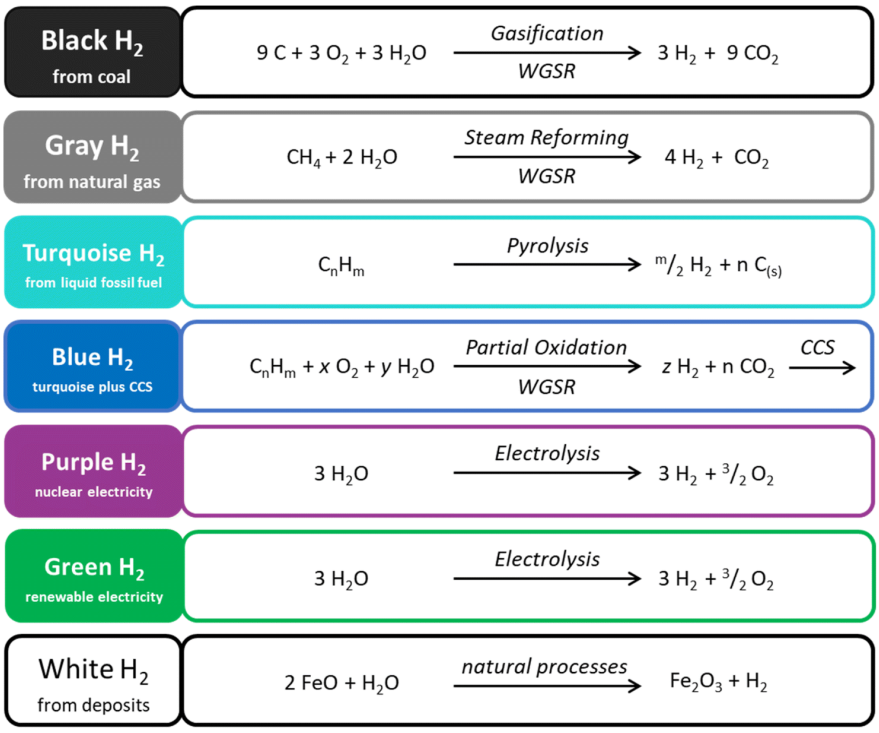


Figure 1.1. Réactions chimiques simplifiées (une seule réaction représentative possible est présentée) associées aux synthèses d'hydrogène actuelles basées sur les combustibles fossiles et prévues, avec des émissions de CO_2 diminuant du haut vers le bas et le schéma de "couleur" correspondant utilisé dans la littérature.(CCS : *Carbon Capture and Storage*, capture et stockage de carbone, WGSR : *water–gas shift reaction*, réaction du gaz à l'eau)[3].

L'hydrogène est considéré comme un potentiel vecteur énergétique pour remplacer les combustibles fossiles, notamment en raison de son rendement énergétique élevé (33,3 kWh/Kg contre 11,8 kWh/Kg pour le gas-oil)[4]. Il existe différents types d'hydrogènes classés selon leurs modes de production (Figure 1.1), allant de l'hydrogène noir, produit à partir de charbon et générant de fortes émissions de CO_2, à l'hydrogène vert, qui utilise des sources d'énergies renouvelables pour produire de l'hydrogène via l'électrolyse de l'eau, avec un bilan

carbone quasiment nul[3]. Ce dernier type représente la solution la plus décarbonée et la plus durable pour répondre aux besoins énergétiques futurs.

L'électrolyse de l'eau (Équation 1.1), bien que prometteuse pour la production d'hydrogène vert, présente néanmoins certaines limitations. Ce processus nécessite des électrolyseurs équipés d'électrodes souvent constituées de métaux rares et coûteux, tel que le platine, qui sont utilisés pour la réaction de séparation de l'eau en hydrogène et en oxygène. La dépendance à ces éléments rares pose un problème de durabilité, tant en termes de disponibilité que de coût[5].

$$2\ H_2O_{(liq)} \longrightarrow 2\ H_{2\ (gaz)} + O_{2\ (gaz)}$$ Équation 1.1.

Par conséquent, de nombreuses recherches se concentrent sur le développement de catalyseurs alternatifs à base de métaux de transition non nobles, tels que le nickel, le cobalt et le fer, afin de rendre la production d'hydrogène plus accessible et moins dépendante des ressources rares[6].

La production photo-induite d'hydrogène représente une voie prometteuse pour exploiter l'énergie solaire, une ressource inépuisable et abondante, afin de répondre aux besoins énergétiques futurs de manière durable[7]. En effet, utiliser la lumière du soleil pour induire des réactions chimiques permet de convertir directement l'énergie solaire en énergie chimique, stockée sous forme d'hydrogène.

1.2. Hydrogénases

Dans la nature, des micro-organismes sont capables de générer de l'hydrogène grâce à une famille d'enzymes nommées hydrogénases. Depuis 1930[8], l'intérêt de la communauté scientifique pour ces enzymes n'a cessé de croître, car les études et la compréhension de celles-ci pourraient offrir une solution prometteuse pour produire de manière durable les quantités d'hydrogène dont nous avons besoin.

Les hydrogénases sont un groupe varié de métalloenzymes qui catalysent l'une des réactions moléculaires les plus simples : la conversion du dihydrogène en protons et électrons, ainsi que la réaction inverse, la production de dihydrogène (H_2)[9–11].

$$H_2 (\rightleftharpoons H^+ + H^-) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$$ Équation 1.2.

La réaction se déroule au sein d'un centre métallique spécifique qui accroît fortement l'acidité du dihydrogène, provoquant une coupure hétérolytique de la molécule H_2. Ce processus est considérablement accéléré par la présence d'une base voisine. La réaction inverse, appelée hétérogenèse du dihydrogène, consiste à coupler les ions H^+ et H^-. Le mécanisme hétérolytique a été confirmé par des expériences d'échange isotopique H/D, mettant en évidence les équilibres suivants :[9,10]

$$H_2 + HDO \rightleftharpoons HD + H_2O$$ Équation 1.3.

$$H_2 + DDO \rightleftharpoons HD + HDO$$ Équation 1.4.

$$HD + DDO \rightleftharpoons DD + HDO$$ Équation 1.5.

Les hydrogénases sont présentes de manière très répandue dans la nature, notamment chez les bactéries, les archées et certains eucaryotes[9–14]. Les hydrogénases ont pour principales fonctions de fournir de l'énergie aux organismes en oxydant l'hydrogène moléculaire et de réguler le potentiel rédox de la cellule. Elles peuvent ainsi éliminer les équivalents réducteurs en produisant de l'hydrogène moléculaire ou, inversement, fournir des électrons en scindant la molécule de H_2. Selon leur localisation dans la cellule, les hydrogénases sont adaptées soit à la production, soit à l'oxydation de l'hydrogène. Elles se répartissent en

trois catégories en fonction de la composition métallique de leur site actif : les hydrogénases [NiFe], [FeFe] et [Fe] seul (Figure 1.2)[9–11,15,16].

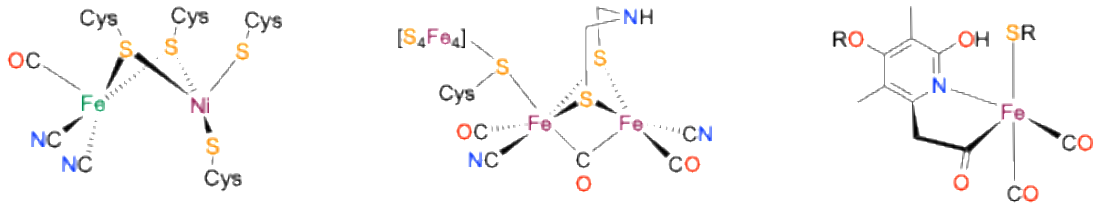


Figure 1.2. Vues schématiques des sites actifs des hydrogénases [NiFe] (à gauche), [FeFe] (au centre) et [Fe] seul (à droite)[9].

Des études en Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) sur les enzymes de *Chromatium vinosum* et *Desulfovibrio gigas*, combinées à la structure cristalline de l'enzyme de *D. gigas* ont révélé que le site actif est un agrégat bimétallique [NiFe] comportant deux groupes CN et une molécule de CO liée au fer[17–20, 21,22]. Ces enzymes possèdent des centres bimétalliques connectés par des ponts soufrés, généralement avec un site de coordination ouvert sur l'un des métaux. La troisième classe d'hydrogénases connue sous le nom d'hydrogénases [Fe] ou hydrogénases sans cluster fer-soufre, contient un seul atome de fer avec une sphère de coordination particulière et des ligands CO liés au fer[9,23–25,26].

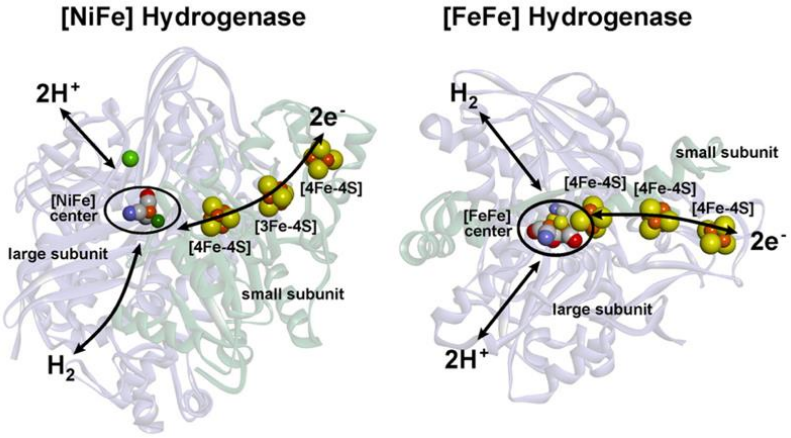


Figure 1.3. Structures schématique des hydrogénases [NiFe] et [FeFe] indiquant la chaîne de transfert d'électrons (via des centres fer-soufre), ainsi que les voies de transfert pour le dihydrogène et les ions H^+ [9].

Le site actif est enfermé dans une matrice protéique hautement élaborée qui ne fournit pas seulement des ligands pour les métaux, mais aussi une poche pour la réaction catalytique et des voies d'accès pour les réactifs et les produits jusqu'à la surface de la protéine. Cela est illustré de manière schématique pour les hydrogénases [NiFe] et [FeFe] dans la Figure 1.3,

montrant le transfert des protons (H^+), le transfert des électrons (e^-) et les canaux pour le gaz H_2, qui sont situés à proximité du site actif. Certaines hydrogénases [FeFe] sont, par exemple, extrêmement actives dans la génération de H_2, chaque molécule d'enzyme pouvant produire jusqu'à environ 10^4 molécules de H_2 par seconde à température ambiante[27].

En se focalisant davantage sur les caractéristiques structurales du site actif des hydrogénases [NiFe], on observe trois clusters Fe-S : proximal $[Fe_4S_4]_p^{2+}$ (S = 0), médial $[Fe_3S_4]_m^{+}$ (S = 1/2) et distal $[Fe_4S_4]_d^{2+}$ (S = 0), qui sont disposés presque de manière linéaire dans les hydrogénases [NiFe] standards[9]. Cette organisation facilite le transfert d'électrons entre le site [NiFe] et son partenaire rédox physiologique[28]. Les clusters $[Fe_4S_4]_p^{2+}$, $[Fe_3S_4]_m^{+}$ et $[Fe_4S_4]_d^{2+}$ de l'hydrogénase [NiFe] présentent des potentiels rédox respectifs de -290, -70 et -340 mV *vs.* NHE à pH = 7[28,29].

Le site Ni-Fe existe sous plusieurs états d'oxydation au cours du cycle catalytique de l'hydrogénase [NiFe] (Figure 1.4) : les états Ni-Si_a (Ni^{2+}), Ni-C (Ni^{3+}) et Ni-R (Ni^{2+})[1,19]. Tandis que l'atome de Fe reste à l'état bas spin et de faible degré d'oxydation (S = 0, Fe^{2+})[28].

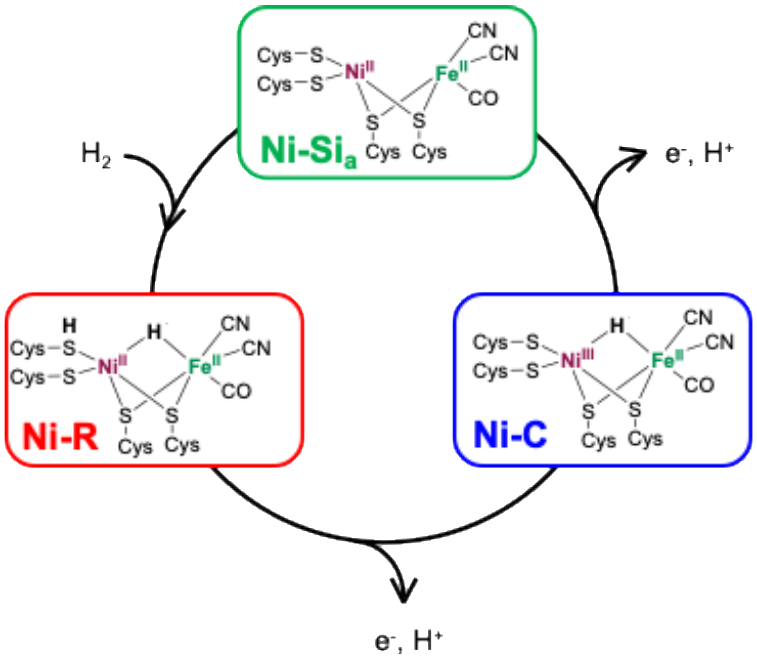


Figure 1.4. Cycle catalytique proposé de l'hydrogénase [NiFe][9].

Plusieurs voies ont été proposées pour l'oxydation de l'hydrogène par les hydrogénases [NiFe], mais aucun consensus n'a été atteint par la communauté scientifique. Un des mécanismes possibles commencerait à partir de la forme Ni-SI_a. La première étape du cycle serait le clivage hétérolytique de H_2, ce qui entraînerait la transition de l'état Ni-Si_a à l'état Ni-R[9,28].

La forme Ni-R possède un ligand H pontant. En parallèle de la formation du pont hydrure, une cystéine terminale (Cys) située près du centre nickel est protonée, formant une Cys. Ce processus stabilise l'état Ni-R qui a été observé dans des cristaux de l'hydrogénase [NiFe] issue de *Desulfovibrio vulgaris*. La structure obtenue présente une résolution subatomique de 0,89 Å qui a ainsi permis de détecter des atomes d'hydrogène près du site actif (Figure 1.5)[9]. Cela a également mis en évidence la présence d'un hydrure pontant entre le nickel et le fer, ainsi qu'une protonation du soufre de la cystéine terminale Cys546. De plus, des calculs théoriques ont été réalisés pour modéliser les géométries et les fréquences infrarouges des états silencieux en RPE du cycle catalytique. Les résultats ont montré une bonne concordance avec les observations cristallographiques. Ces calculs confirment la présence d'un hydrure pontant dans l'état Ni-R, ainsi que la protonation de la cystéine terminale[9].

L'état Ni-C est généré suite à l'oxydation mono-électronique de l'état Ni-R, qui fait passer le centre nickel de l'état Ni(II) à l'état Ni(III) et engendre la déprotonation de la Cys546. Cependant, même après oxydation, l'état Ni-C conserve le pont hydrure entre le nickel et le fer qui est essentiel pour stabiliser l'état Ni-C. La présence de cet hydrure a été confirmée par diverses méthodes spectroscopiques, telle que la spectroscopie de résonance paramagnétiques électroniques ENDOR et HYSCORE, qui ont montré que le pont hydrure subsiste entre les deux centres métalliques[21,22].

Une seconde oxydation à un électron de l'état Ni-C libèrerait l'hydrure pontant sous forme de proton et régénèrerait la forme Ni-SI_a de départ pour redémarrer le cycle catalytique. Tout au long du cycle catalytique, le centre à fer reste dans son état Fe(II) bas spin, en raison du caractère π accepteur du ligand CO et du caractère σ donneur des ligands CN^- tandis que le centre nickel alterne entre les états d'oxydation Ni(II) et Ni(III)[32]. La production d'hydrogène moléculaire est supposée suivre le même chemin que celui permettant le clivage hétérolytique de H_2 mais dans le sens inverse et impliquerait donc les mêmes espèces clés Ni-SI_a, Ni-C et Ni-R.

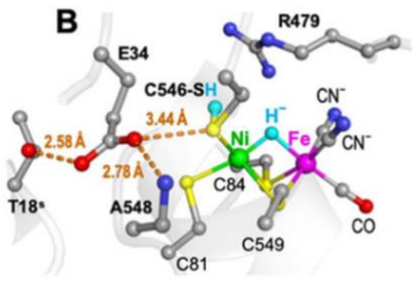


Figure 1.5. Structure du site actif dans l'état Ni-R (PDB ID : 4U9H). Les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre, d'hydrogène, de nickel et de fer sont représentés respectivement par des sphères grises, bleues, rouges, jaunes, cyan, vertes et roses[28].

Les hydrogénases représentent une alternative prometteuse au platine pour la production d'hydrogène. Cependant, leur grande sensibilité à l'oxygène constitue un obstacle majeur à leur utilisation à grande échelle. Pour surmonter cette limitation, de nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension du mécanisme catalytique de ces enzymes. Des scientifiques du monde entier cherchent à développer des hydrogénases artificielles afin d'éviter l'utilisation de systèmes biologiques pour leur production. Ces efforts ont abouti à la conception de composés organométalliques qui imitent la structure et l'activité des hydrogénases.

1.3. Complexes biomimétiques et bio-inspirés de l'hydrogénase

Le biomimétisme et la bio-inspiration sont deux approches distinctes mais étroitement liées qui s'inspirent des mécanismes naturels pour concevoir des technologies innovantes comme illustré en Figure 1.6[33].

Le biomimétisme consiste à reproduire fidèlement les structures et les fonctions biologiques observées dans la nature. Par exemple, dans le cas des hydrogénases, les chercheurs cherchent à imiter leurs sites actifs et leur mécanisme catalytique pour créer des systèmes artificiels, espérant ainsi reproduire leurs performances en production d'hydrogène.

La bio-inspiration, quant à elle, consiste à adapter les principes naturels, sans nécessairement reproduire la structure biologique exacte. Dans le domaine des hydrogénases, les scientifiques s'inspirent de leur fonctionnement pour développer des catalyseurs à base de métaux moins coûteux comme le fer, le nickel ou le cobalt, qui ne reproduisent pas exactement le site actif des hydrogénases, mais qui exploitent des fonctions similaires pour la production d'hydrogène en espérant ainsi reproduire les performances catalytiques des hydrogénases.

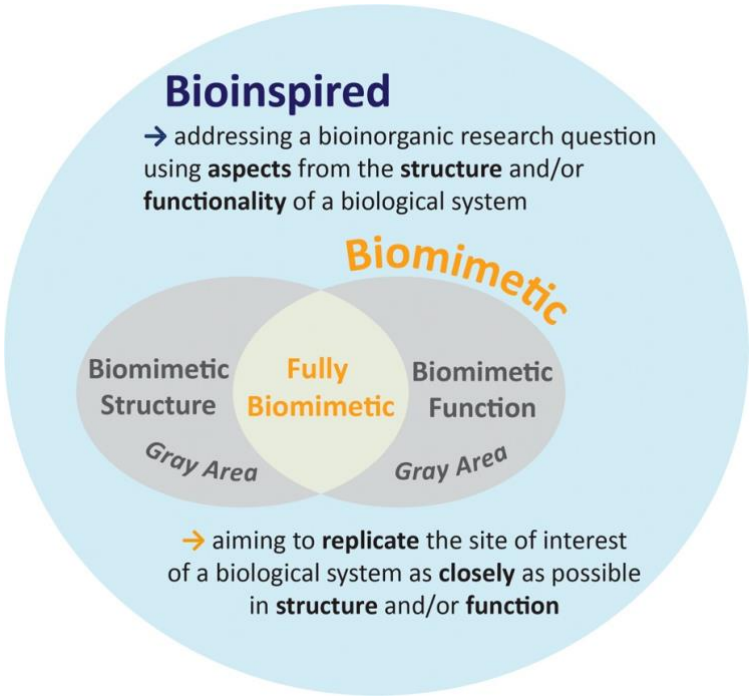


Figure 1.6. Schéma illustrant la relation entre les concepts de bio-inspiration et de biomimétisme accompagnés de leur définition pour ces travaux de thèse[33].

1.3.1. Complexes biomimétiques de l'hydrogénase

La communauté scientifique cherche à comprendre et à reproduire les capacités des hydrogénases en synthétisant des modèles biomimétiques. Ces modèles, en particulier pour les hydrogénases **[NiFe]** et **[FeFe]**, présentent un grand intérêt car ils utilisent des métaux abondants et peu coûteux comme le fer et le nickel, capables de catalyser réversiblement la production et/ou l'oxydation de l'hydrogène moléculaire. De tels modèles pourraient fournir une méthode simple et économique pour produire l'hydrogène. Cependant, reproduire l'activité catalytique de ces enzymes s'est avéré difficile en raison de la complexité des sites actifs.

De nombreux complexes biomimétiques ont été développés pour imiter le site actif des hydrogénases **[NiFe]** ce qui représente depuis longtemps un défi pour les chimistes du fait de sa complexité. Jusqu'en 2009, un grand nombre de modèles biomimétiques avait été rapportés[34–36]. Cependant, la plupart n'ont montrés que peu voire pas d'activité catalytique bien que reproduisant la coordination du soufre au nickel, le noyau **Ni(μ-SR)$_2$Fe**, et la présence de ligands CN^- et CO autour du fer (**Figure 1.7**)[36,37,38].

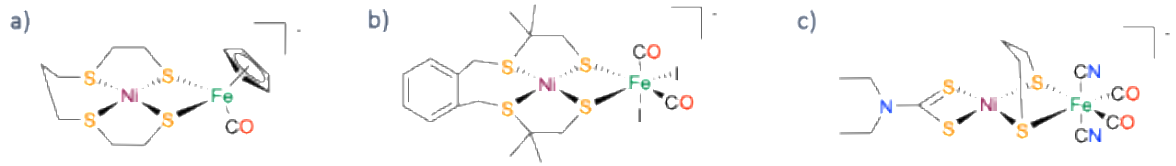


Figure 1.7. Exemples de structures biomimétiques du site actif de l'hydrogénase [NiFe] présentant des motifs [Ni(μ-SR)$_2$Fe][36–38].

L'utilisation de fragments organométalliques à base de ruthénium en tant que substituts du fragment **[Fe(II)(CN)$_2$(CO)]** a été envisagée, en raison de l'absence vraisemblable de changements du degré rédox du centre à fer durant l'activité catalytique des enzymes[35]. Un remplacement du site à fer par un centre **Ru(II)** semble idéal car ce dernier peut se coordonner à la fois avec des ligands durs et mous et il est connu pour son efficacité dans les réactions d'hydrogénation et de transfert d'hydrogène[32]. Le groupe de Fontecave a ainsi développé des modèles **Ni(II)-Ru(II)** pouvant fonctionner comme catalyseurs pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (**Figure 1.8**)[27,28], atteignant une valeur de fréquence de cycle (*Turn Over Frequency*, TOF) élevée de 11,1 h^{-1} avec une faible surtension de 620 mV et une stabilité améliorée grâce au ligand volumineux Cp* (**Figure 1.8 c**)[35].

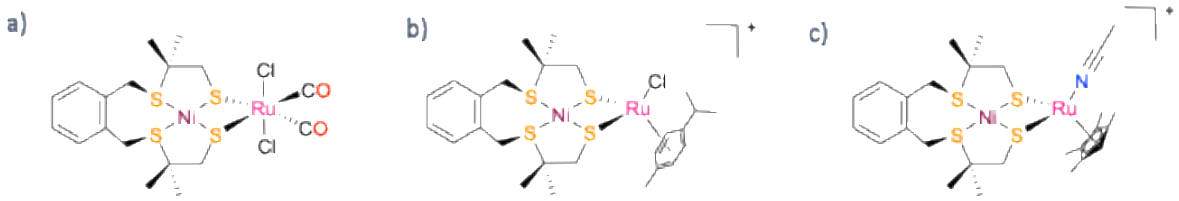


Figure 1.8. Exemples de mimétiques structuraux du site actif de l'hydrogénase [NiFe] comportant des centres métalliques Ni(II) et Ru(II)[35,39,40].

Par la suite, les chercheurs se sont concentrés sur la synthèse de modèles contenant uniquement des métaux de transition de la première ligne du tableau périodique et actifs dans la réaction de production d'hydrogène (Figure 1.9)[41–44]. Certains de ces complexes ont montré une activité catalytique dans le dichlorométhane en présence d'acide trifluoroacétique (TFA) et une surtension de 730 mV a été obtenue en présence de TFA dans du diméthylformamide (DMF)[32].

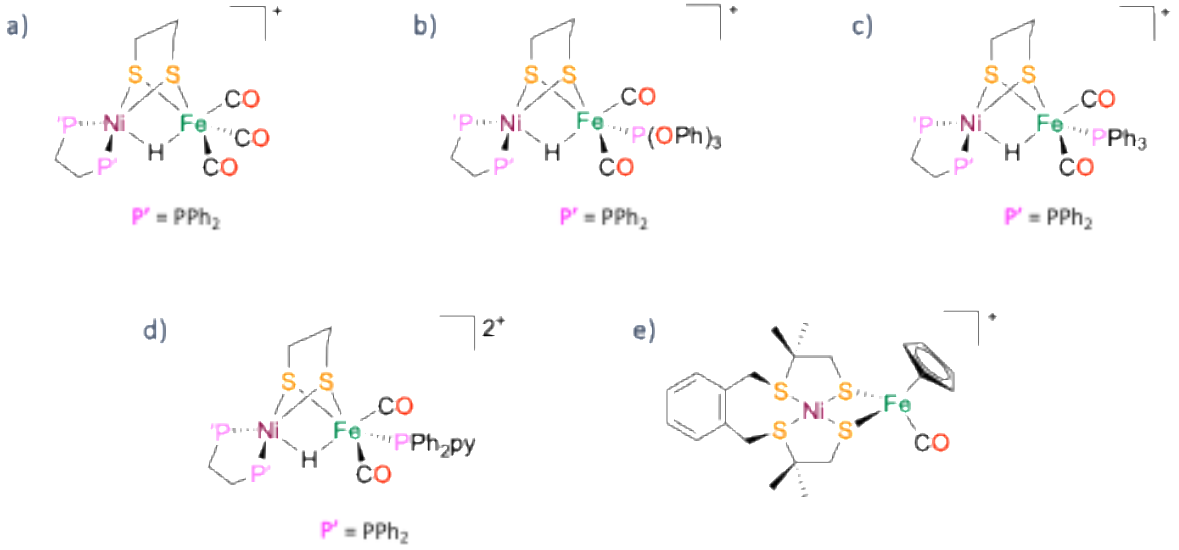


Figure 1.9. Exemples de complexes catalytiques à base de nickel et de fer mis au point comme mimes du site actif de l'hydrogénase [NiFe][41–44].

De plus, des complexes nickel-manganèse (Figure 1.10) ont aussi été synthétisés en tant que modèles des hydrogénases [NiFe]. Certains de ces complexes nécessitent des surtensions d'environ 860 mV[45], tandis que d'autres, étudiés par le groupe de Song, nécessitent une surtension plus basse de 480 mV dans une solution d'acétonitrile en présence d'acide acétique comme source de protons[46].

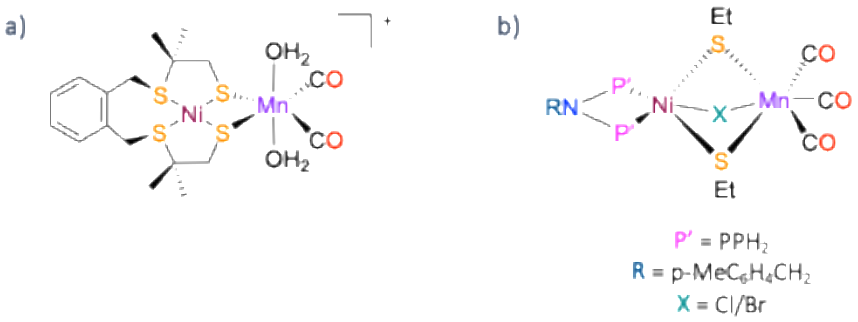


Figure 1.10. Complexes catalytiques contenant du nickel et du manganèse rapportés comme modèles du site actif de l'hydrogénase [NiFe][45,46].

Le groupe de Lubitz a également développé un modèle biomimétique de l'hydrogénase [NiFe][44]. Ce modèle présente trois ligands soufre sur le centre de nickel et un groupe thioéther coordonné au fer (Figure 1.11). En présence de l'acide fluoroborique (HBF_4), la protonation se produit sur le ligand thiolate du nickel, rappelant le mécanisme des hydrogénases [NiFe]. Les formes protonées et non protonées du complexe se sont révélées actives pour la production d'hydrogène dans de l'acétonitrile (CH_3CN) en présence de TFA, nécessitant des surtensions allant de 540 à 570 mV[44].

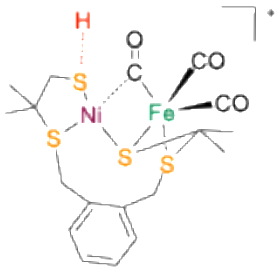


Figure 1.11. Modèle d'hydrogénase [NiFe] sous ses formes déprotonée et protonée (tracé pointillé en rouge)[44].

Plus récemment, le groupe de Ogo a rapporté des complexes dinucléaires de nickel-fer capables de catalyser la réaction de dégagement de l'hydrogène[47,48]. Leur système utilise des ligands à base de triéthylphosphite (-$P(OEt)_3$), puis un ligand biphosphine (Figure 1. 12). La dissociation hétérolytique de l'hydrogène se produit en présence d'une base forte et l'hydrure formé peut être oxydé par du méthylviologène pour compléter le cycle catalytique. Cependant, le système nécessite l'utilisation d'un acide fort pour produire de l'hydrogène.

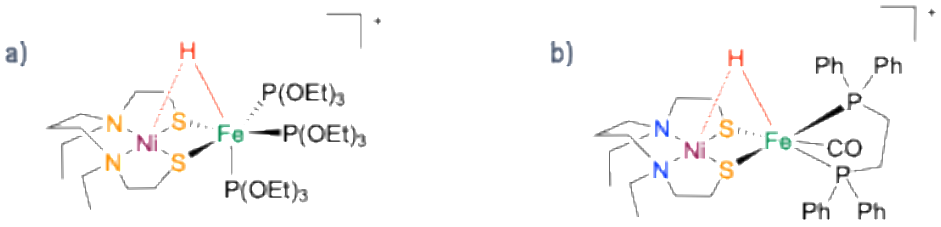


Figure 1.12. Complexes de nickel-fer coordonnant des ligands contenant du phosphore liés au centre à fer sous leur forme intermédiaire hydrure (tracé pointillé en rouge)[47,48].

Enfin, le groupe de Duboc a synthétisé un nouveau complexe biomimétique (Figure 1.13) montrant une réactivité centré sur le nickel, reproduisant les états Ni-R de l'enzyme avec une valeur de TOF de 250 s^{-1} dans des solutions d'acétonitrile faiblement acides[49]. Bien que ces travaux aient permis de réaliser des avancées significatives, la stabilité et l'efficacité de ces systèmes restent bien en deçà des hydrogénases naturelles, et leurs protocoles de synthèse, souvent complexes, limitent leur utilisation à grande échelle.

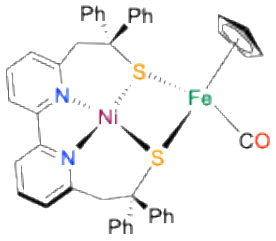


Figure 1.13. Structure du catalyseur mimant l'état Ni-R de l'enzyme [NiFe][49].

En conclusion, bien que des progrès notables aient été réalisés, les modèles biomimétiques actuels des enzymes hydrogénases [NiFe] nécessitent encore des améliorations en termes de stabilité et de performance catalytique pour atteindre des niveaux comparables à ceux des systèmes naturels.

1.3.2. Complexes bio-inspirés de l'hydrogénase

Alors que de nombreux modèles biomimétiques ont été développés pour catalyser la réaction de dégagement d'hydrogène, leur synthèse nécessite de nombreuses étapes de préparation et ils présentent souvent une stabilité limitée. Plutôt que de se concentrer uniquement sur la reproduction de la structure du site actif des hydrogénases, les chercheurs privilégient désormais la performance catalytique et la stabilité des composés synthétiques mis

au point. En s'inspirant uniquement de la fonction première des hydrogénases, de nouveaux catalyseurs ont ainsi été mis au point, incorporant principalement des métaux de transition abondants de la première série, tels que le fer, le nickel et le cobalt, pour favoriser la production d'hydrogène[6].

1.3.2.1. Complexes à base de Fer

En 1996, le groupe de Savéant a initié une avancée majeure dans le domaine en décrivant les propriétés des complexes de porphyrine de fer dans le cadre de la réaction de dégagement d'hydrogène[50]. Leur étude démontre que ces complexes de fer peuvent être utilisés comme catalyseurs homogènes pour la production électrocatalytique d'hydrogène avec des performances remarquables. En particulier, les porphyrines de Fer(0) se sont révélées catalytiquement actives pour la réduction des protons en hydrogène, avec un nombre de cycles catalytiques (*Turn Over Number*, TON) de 22 après une heure de réaction (Figure 1.14 a).

Par la suite, en 2014, le groupe de Nocera a élargi cette approche en se concentrant sur le développement de porphyrines de fer *hangman*, spécialement conçues pour favoriser la production d'hydrogène grâce à un mécanisme de transfert de protons optimisé[51]. Ces porphyrines innovantes comportent un groupe acide/base suspendu (*hanging*), qui améliore le transfert de protons vers le site actif, réduisant ainsi l'énergie nécessaire pour catalyser la formation d'hydrogène (Figure 1.14 c). En comparant les différentes versions de porphyrines *hangman* mises au point, ils ont démontré que l'intégration de donneurs de protons dans la seconde sphère de coordination renforce considérablement l'efficacité de ces systèmes catalytiques.

En 2017, le groupe de Dey a poursuivi ces avancées en explorant l'activation des porphyrines de fer pour la production d'hydrogène via un transfert de protons impliquant la sphère de coordination du centre à fer (Figure 1.14 b)[52]. Leur étude s'est concentrée sur le rôle crucial des interactions de seconde sphère qui tendent à améliorer les performances catalytiques. Les résultats montrent que la protonation des ligands triazole distaux conduit à la formation d'une liaison Fe-H particulièrement stable, essentielle pour la catalyse de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance de la seconde sphère de coordination pour améliorer à la fois l'efficacité et la robustesse des catalyseurs à base de fer.

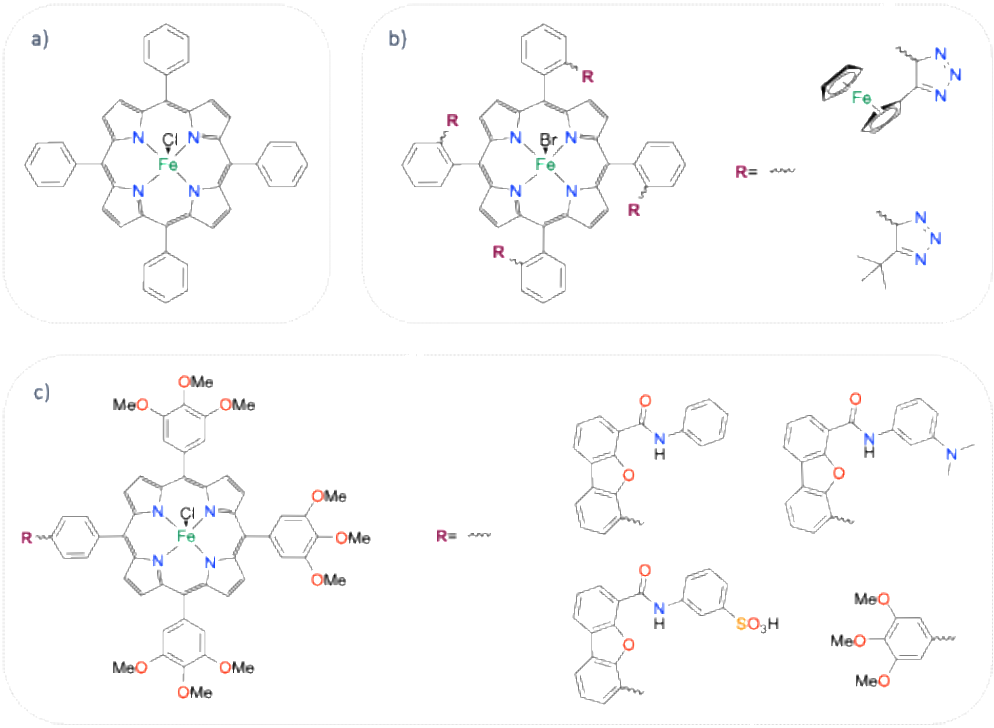


Figure 1.14. Exemples de catalyseurs à base de porphyrine de fer actifs pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER)[50–52].

1.3.2.2. Complexes à base de Cobalt

Les complexes à base de cobalt ont été largement étudiés dans diverses conditions catalytiques et ont été évalués pour leur capacité à promouvoir la réaction de production d'hydrogène. Le groupe de Fontecave en 2005 a ainsi exploré les propriétés électrocatalytiques des cobaloximes en tant que modèles fonctionnels des hydrogénases (Figure 1.15 a)[53]. Les cobaloximes avaient déjà été rapportées en 1986 par le groupe d'Espenson comme modèle du site actif de la vitamine B12[54]. L'étude menée par le groupe de Fontecave dans des solutions non aqueuses en conditions douces, met en évidence la grande stabilité et l'efficacité de ces catalyseurs, avec des valeurs de TON atteignant 100 en 2,5 heures de catalyse.

Par la suite, ce même groupe a exploré de nouveaux complexes de cobalt utilisant des ligands diimine-dioxime qui offraient une stabilité accrue en milieu acide tout en conservant d'excellentes propriétés catalytiques (Figure 1.15 b)[55]. Contrairement aux cobaloximes, qui bien qu'efficaces, souffrent d'hydrolyse en milieu acide, limitant ainsi leur application, ces nouveaux complexes utilisent des ligands tétradentés robustes qui confèrent une meilleure résistance à la dégradation. Ces complexes ont conduit à une valeur de TON de 20 après 3 heures d'électrolyse en présence de TFA, témoignant de leur efficacité et de leur durabilité dans des conditions acides.

En 2012, le groupe de Peters a approfondi l'étude des complexes de cobalt tétrazamacrocycliques en milieu acide[56]. Ces complexes moléculaires se distinguent par leur efficacité faradique élevée et fonctionnent à de faibles surtensions, témoignant ainsi de leur stabilité en conditions acides (Figure 1.15 c).

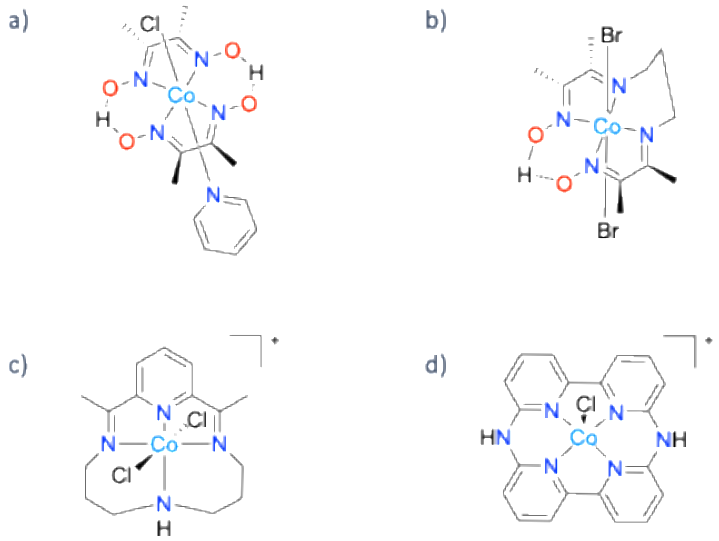


Figure 1.15. Complexes de cobalt rapportés comme catalyseurs efficaces pour la réaction de production d'hydrogène[53,56,57,55].

Enfin, le groupe de Chavarot-Kerlidou a récemment examiné un complexe de cobalt(II) avec des relais de protons pendants (Figure 1.15 d)[57], mettant en avant l'importance des interactions de seconde sphère en tant que relais de protons pour améliorer la stabilité et les performances catalytiques. Ils ont démontré que l'ajout de ces relais augmente significativement l'efficacité du complexe dans la réaction de dégagement de l'hydrogène.

1.3.2.3. Complexes à base de Nickel

Comme évoqué en section 1.2 de ce chapitre, le nickel est un élément clé des réactions de dégagement et d'oxydation de l'hydrogène et occupe une place centrale dans le cycle catalytique des hydrogénases [NiFe]. Pour cette raison, ce métal suscite un vif intérêt pour de nombreux chercheurs qui explorent son potentiel catalytique en employant divers ligands conçus pour imiter les propriétés électroniques et la réactivité des hydrogénases [NiFe].

Un large panel de complexes de nickel plan-carré a été élaboré, tous ayant la capacité de réduire les protons en hydrogène moléculaire. La première génération publiée en 1980 repose sur des ligands macrocycliques comprenant quatre atomes d'azote coordonnés à un centre de nickel (Figure 1.16)[58]. Ces complexes figurent parmi les premiers catalyseurs identifiés pour

produire de l'hydrogène à partir de l'eau et réduire le CO_2 en CO, bien que leur activité catalytique soit relativement faible.

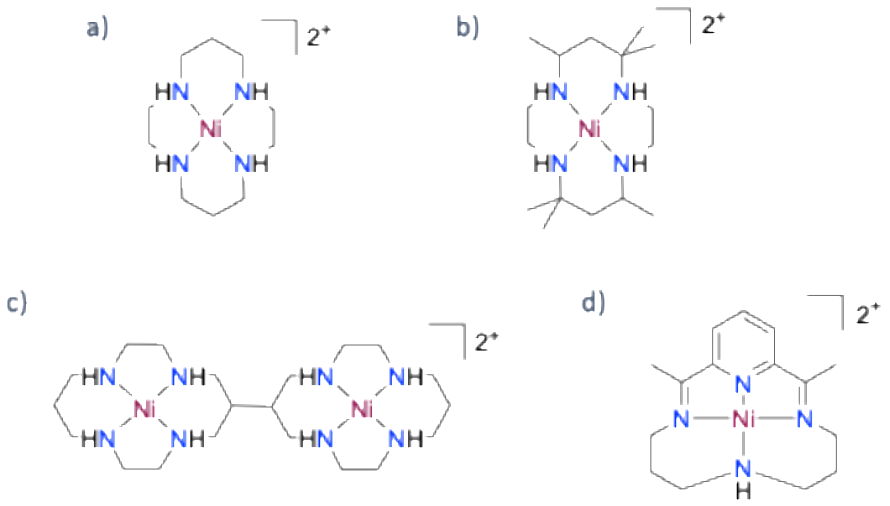


Figure 1.16. Complexes de nickel macrocycliques rapportés comme catalyseurs pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER)[58].

Les générations suivantes ont introduit des ligands contenant du soufre dans la sphère de coordination du nickel, imitant davantage le site actif des hydrogénases (Figure 1.17). Bien que ces systèmes n'aient pas été testés en tant qu'électrocatalyseurs, ils sont capables d'échanger un atome d'hydrogène par un atome de deutérium, formant ainsi du HD et du HDO à partir de D_2 et H_2O, et ce, de la même manière que le font les hydrogénases. Cependant, ces complexes présentent une activité catalytique limitée[59–61].

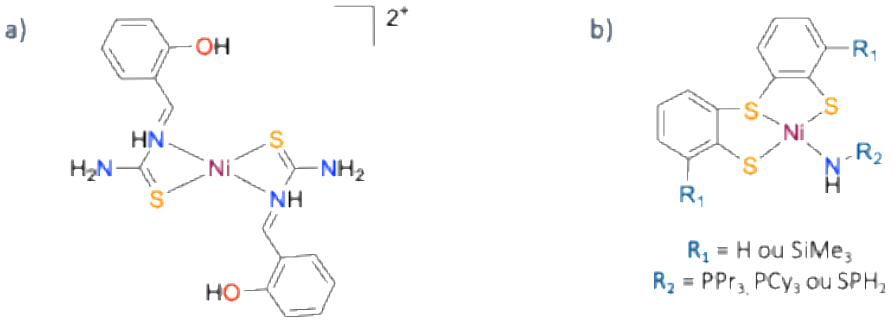


Figure 1.17. Structures des complexes de nickel à ligands soufrés[59–61].

Des complexes de nickel à base de ligands phosphines (Figure 1.18) ont ensuite été explorés, le groupe de Holm ayant été le premier à rapporter que ces composés étaient

capables de produire de l'hydrogène par réduction de HCl[62]. Par la suite, des complexes similaires ont été étudiés pour leur capacité à produire du HD ou du D_2 en présence de DCl[63].

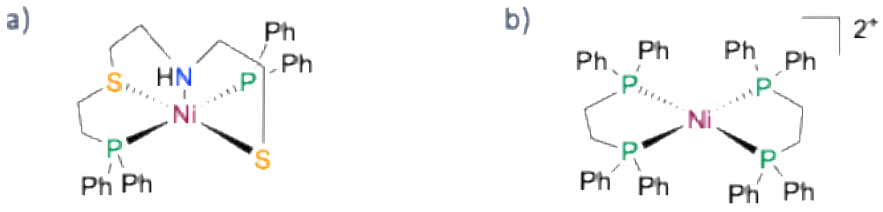


Figure 1.18. Complexes de nickel avec des ligands phosphines[62,63].

Le groupe de DuBois a également développé un complexe de nickel coordonné par quatre phosphines, capable d'échanger hydrogène et deutérium avec une valeur de TOF de 0,5 s^{-1}. Par la suite, l'ajout de résidus amines sur les ligands a permis de concevoir des catalyseurs beaucoup plus actifs (Figure 1.19 a et b)[64,65]. De plus, ils ont également rapporté l'utilisation d'un autre complexe de nickel-diphosphine (Figure 1.19 c) pour la réaction de production d'hydrogène, ce système restant à ce jour un des catalyseurs les plus rapides du domaine puisqu'il est capable d'atteindre une valeur de TOF supérieure à 100 000 s^{-1} [66].

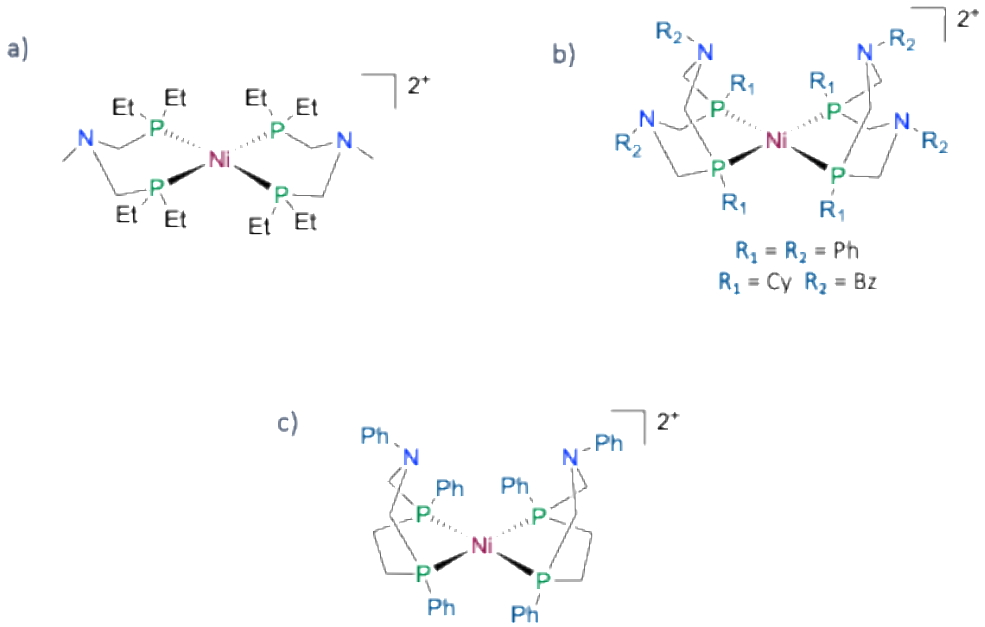


Figure 1.19. Complexes de nickel avec des ligands phosphines et structure du complexe de référence du groupe de DuBois[64–66].

Une série de complexes métalliques contenant des ligands redox actifs, tels que les thiosemicarbazones, a été explorée, notamment par le groupe de Grapperhaus[67–70]. Ces

complexes ont notamment évalué leur efficacité en tant que électrocatalyseurs pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER)[67]. Ils ont d'abord rapporté l'activité catalytique d'un complexe de zinc présentant une surtension de 756 mV et une valeur de TOF de 1170 s^{-1} (Figure 1.20 a). En modifiant les ligands et en utilisant différents métaux (Figure 1.20 b et c), ils ont développé une famille de complexes organométalliques capables de réduire électrocatalytiquement les protons en hydrogène[68–70]. Parmi ceux-ci, le complexe de nickel le plus performant a atteint un TOF de 7700 s^{-1} avec une surtension de 890 mV tandis que le meilleur complexe de cuivre a montré un TOF de 12000 s^{-1} avec un surtension de 660 mV[68,69].

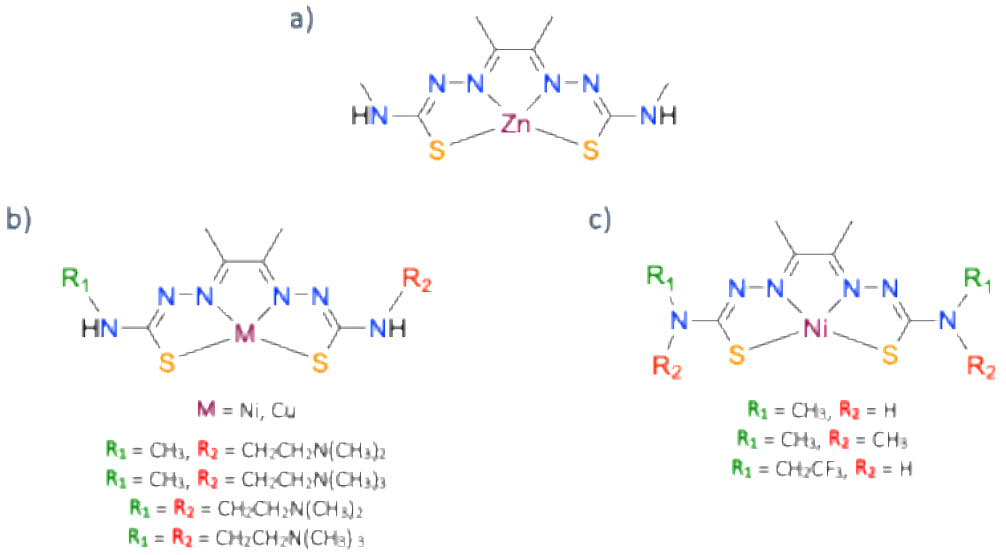


Figure 1.20. Structures des catalyseurs de zinc, nickel et cuivre à base de thiosemicarbazone[67–70].

En 2016, notre groupe a rapporté un nouveau complexe de nickel basé sur un ligand thiosemicarbazone (Figure 1.21), qui a montré une bonne activité pour la production d'hydrogène en utilisant le TFA comme source de protons, atteignant un TON de 21 et une surtension de 344 mV[71]. Ce complexe présente une réactivité atypique, centrée sur le ligand et assistée par le métal. Des études mécanistiques basées sur des calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont révélé que les deux premières étapes du cycle sont concertées et impliquent des réductions et des protonations centrées sur le ligand[72]. Le même ligand associé au cobalt a également montré une activité électrocatalytique pour la réduction des protons en hydrogène dans des conditions plus douces, utilisant le triéthylammonium (Et_3NH^+) comme source de protons[73].

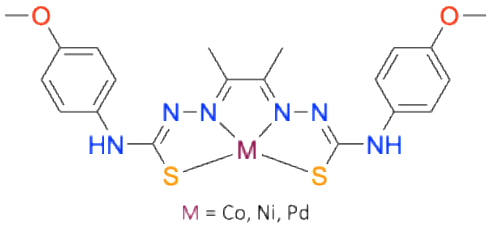


Figure 1.21. Structures des catalyseurs de nickel, cobalt et palladium à base de ligands thiosemicarbazones[71,73,74].

En revanche, la combinaison du ligand thiosemicarbazone avec un centre à palladium a produit un catalyseur peu actif en réduction des protons. Ceci a été attribué à l'existence de mécanismes compétitifs, un limitant la production d'H_2, et le second, dominant, entraînant la désactivation du catalyseur suite à la formation d'une espèce **Pd(0)**[74]. Ces travaux montrent que les complexes basés sur des ligands thiosemicarbazone ont un grand potentiel pour le développement de composés organométalliques efficaces et facilement synthétisables pour la réduction des protons en hydrogène.

Par la suite, notre groupe a réalisé des modifications chimiques des ligands en variant les substituants des cycles phényls afin d'étudier l'effet de groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs sur les propriétés catalytiques des complexes **NiL** mis au point (**Figure 1.22**)[75]. Ces modifications chimiques ont entraînés des variations de la valeur de TOF passant de 116 s^{-1} pour le complexe à substituants thiométhyls, **NiTSC-SCH₃** à 10 s^{-1} pour le complexe à substituants cyano **NiTSC-CN**[75]. L'évaluation des performances électrocatalytiques de la série de complexes **NiL** en présence de TFA a montré que le complexe **NiTSC-SCH₃** avec une valeur de TOF de 116 s^{-1} surpassait de manière modérée les performances du complexe de référence **NiTSC-(p)-OCH₃** (TOF = 90 s^{-1}).

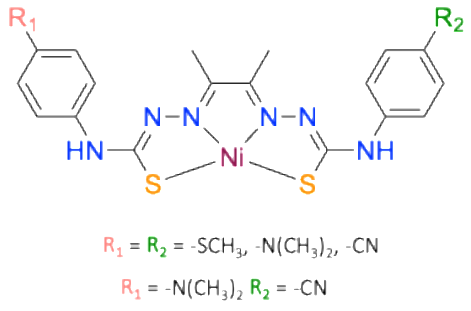


Figure 1.22. Structures des catalyseurs de nickel à base de thiosemicarbazone avec différents substituants en R_1 et R_2 [75].

Les variations des performances catalytiques observées en production d'hydrogène sont principalement liées aux effets électroniques des substituants sur les ligands. Ces substituants

modifient la densité électronique autour du centre métallique, influençant ainsi les propriétés rédox et la stabilité des complexes. Des travaux supplémentaires seront nécessaires pour décrypter la relation exacte entre la capacité donneuse d'électrons du substituant du cycle phényle des complexes et les paramètres d'électrocatalyse, car des tendances opposées ont été observées en considérant les variations respectives de la surtension et des valeurs de TOF.

Par la suite, l'objectif principal des travaux réalisés dans l'équipe était d'améliorer les performances catalytiques des complexes de nickel-thiosemicarbazone et une nouvelle piste a été étudiée via la modification des positions des groupements méthoxy sur les cycles phényles du ligand (Figure 1.23)[76]. Les positions ortho, méta et para ont été examinées pour évaluer leur impact sur les propriétés rédox et catalytiques des complexes. Le complexe NiTSC-(m)-OCH_3 a présenté les meilleures performances avec une valeur de TOF de 680 s^{-1} et une efficacité faradique de 93 %. Le complexe NiTSC-(m,m,p)-$3OCH_3$, portant trois groupements méthoxy a également montré de bonnes performances avec une valeur de TOF de 501 s^{-1} et une efficacité faradique de 96 %. Dans les deux cas, une nette amélioration des deux paramètres de catalyse a été observé par comparaisons avec les valeurs obtenues pour le complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3 (TOF = 90 s^{-1} et FY = 80%). Les complexes portant des substituants en deux positions comme NiTSC-(m,p)-$2OCH_3$ ont montré des performances moindres avec des valeurs de TOF plus faibles (26 s^{-1}) et une efficacité faradique réduite (64 %).

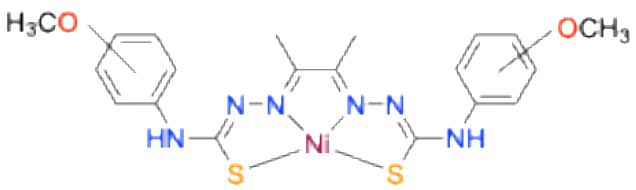


Figure 1.23. Structures des catalyseurs de nickel actifs pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER) à base de thiosemicarbazone avec différentes positions des groupes -OCH_3[76].

Récemment, un complexe trinucléaire de nickel a également été étudié pour la même application afin d'évaluer si la présence de plusieurs sites métalliques pouvait améliorer l'activité en production d'hydrogène (Figure 1.24)[77]. Les performances catalytiques du complexe trinucléaire Ni_3L_2 ont été évaluées et une valeur de TOF de 2072 s^{-1} a été obtenue en utilisant 100 mM de TFA, ce qui est significativement supérieur à la valeur obtenue pour le complexe NiTSC-(p)-OCH_3 dans les mêmes conditions d'expérience (TOF = 90 s^{-1}). Cependant, cette amélioration de la fréquence de cycle catalytique se fait au prix d'un surtension plus élevée et atteignant 534 mV contre 344 mV pour l'analogue mononucléaire. L'augmentation de la nucléarité du métal améliore donc la rapidité de la réaction et s'accompagne d'un changement de réactivité, celle-ci étant exclusivement centrée sur le métal pour le complexe

Ni_3L_2 et non plus centrée sur le ligand et assistée par le métal comme observé pour le complexe $NiTSC\text{-}(p)\text{-}OCH_3$.

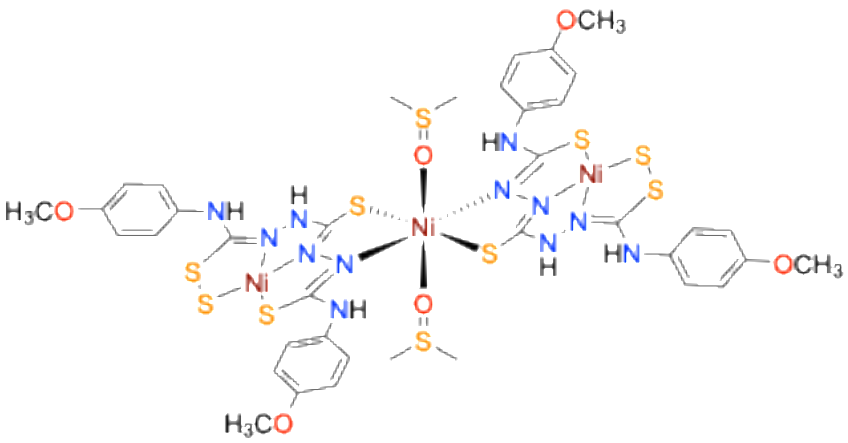


Figure 1.24. Structure de complexe trinucléaire à base de nickel et de ligand thiocarbohydrazone, (Ni_3L_2)[77].

1.4. Production photo-induite d'hydrogène

Chez certains organismes photosynthétiques, tels que l'algue verte (*Scenedesmus obliquus)*[78], on retrouve l'hydrogénase qui utilise les électrons fournis par le photosystème I (PS 1) via une ferrédoxine (Fd). Cette forme alternative de photosynthèse permet la production d'hydrogène par décomposition de l'eau avec une libération d'oxygène se déroulant au niveau du photosystème II (PS 2). Il existe un transfert d'électrons entre les deux photosystèmes qui est assuré par la plastoquinone (PQ), la plastocyanine (PC), ainsi que par le cytochrome b6f (Figure 1.25)[7].

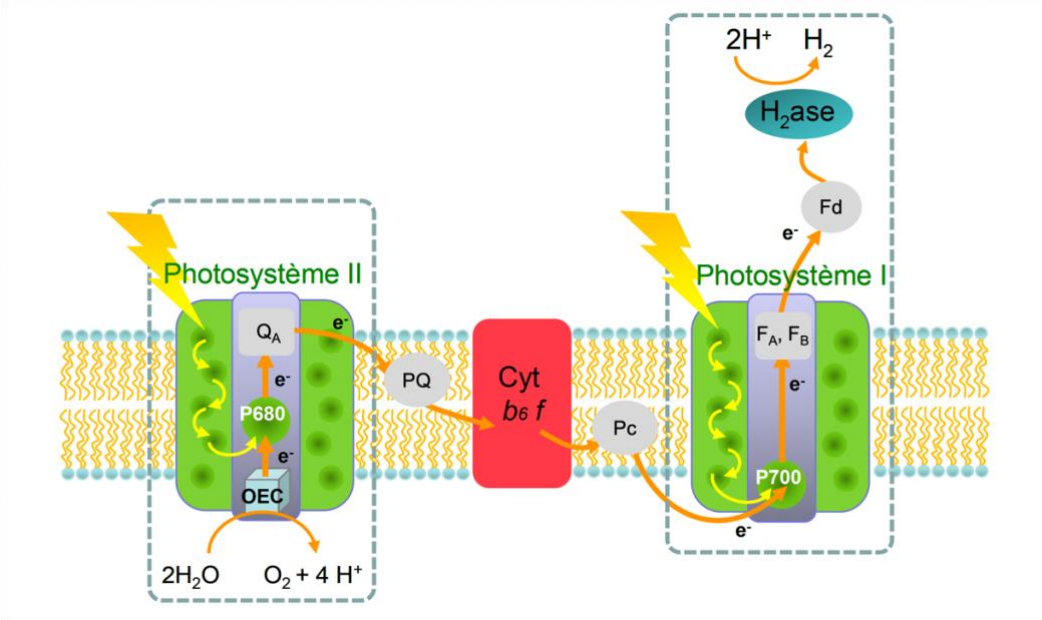


Figure 1.25. Représentation schématique de la chaîne photosynthétique dans la photosynthèse oxygénique[7].

Des systèmes de photocatalyse de l'hydrogène, basés sur des concepts bio-inspirés, cherchent à capter et utiliser l'énergie solaire pour générer de l'hydrogène. Ils reposent sur l'utilisation de catalyseurs, souvent des complexes métalliques, associés à des photosensibilisateurs pour activer les réactions chimiques induites par la lumière. Ce processus, semblable à celui des enzymes naturelles intervenant dans la photosynthèse, permet de mimer l'efficacité des mécanismes biologiques tout en développant des solutions innovantes pour la production d'hydrogène[7].

1.4.1. Systèmes de photocatalyse pour la production d'hydrogène bio-inspirés

Le premier exemple d'un système de conversion directe de la lumière en hydrogène, combinant une hydrogénase et le photosystème I (PS 1), a été présenté en 2006 par les groupes d'Okura et Friedrich[79]. Ils ont développé une protéine de fusion artificielle composée de l'hydrogénase [NiFe] et de la sous-unité PsaE du PS 1 de *Thermosynechococcus elongatus*. Après association avec le PS 1, le complexe hydrogénase-PS 1 ainsi formé a démontré une production d'hydrogène photo-induite avec un rendement de 0,58 µmol de H_2 par milligramme de chlorophylle par heure, en présence d'acide ascorbique (Asc), de dithiothréitol (DTT) et de tetramethyl-p-phenylenediamine (TMPD) jouant le rôle de donneurs sacrificiels d'électrons. Cette approche novatrice a permis de reproduire des mécanismes bio-inspirés de production d'hydrogène dans un système artificiel sous illumination, offrant un modèle prometteur pour le développement de catalyseurs photo-induits pour la production d'hydrogène[7,79].

Dans une approche alternative, l'hydrogénase [NiFeSe] de *Desulfomicrobium baculatum*, connue pour sa grande efficacité en production d'hydrogène et sa résistance à l'oxygène[9,80], a été adsorbé par le groupe d'Armstrong sur un film mince de TiO_2 nanocristallin, décoré sur lequel est greffé un photosensibilisateur constitué d'un complexe de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ possédant des groupes d'ancrage phosphonates (Figure 1.26)[80]. Ce système a été déposé sur un support conducteur en verre revêtu d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Sous irradiation par lumière visible et en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons, ce dispositif a montré une génération efficace d'hydrogène. Après 8 heures d'irradiation, ils ont obtenu une valeur de TOF de 50 s^{-1} et des valeurs de TON atteignant 10 000 et 100 en prenant comme références respectives l'hydrogénase et le photosensibilisateur. Cependant, une photo-instabilité progressive du système a été observée au fil du temps[7,80,81].

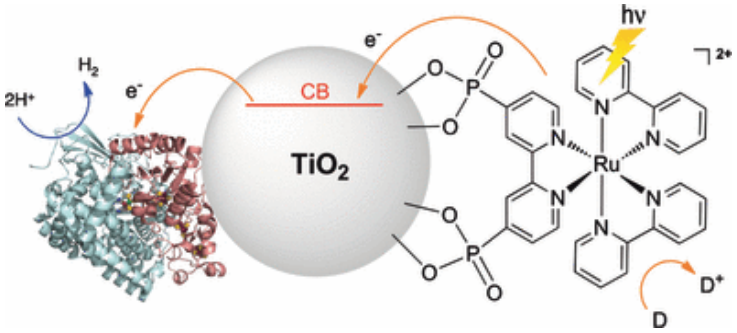


Figure 1.26. Structure du système de photoproduction d'hydrogène basé sur un matériau, le TiO_2, utilisant une hydrogénase immobilisée en surface comme catalyseur et un complexe de ruthénium fonctionnalisé comme unité photosensible[7,80].

1.4.2. Systèmes photocatalytiques multi-composants synthétiques

1.4.2.1. Photosensibilisateur à base de métaux nobles

Les photosensibilisateurs moléculaires, en particulier les complexes de ruthénium et d'iridium à ligands polypyridyl, tels que $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Figure 1.27 a) et $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ (Figure 1.27 b), ont longtemps été au cœur des recherches sur la production d'hydrogène induite par la lumière visible. Ces complexes présentent des propriétés photophysiques et rédox uniques : ils possèdent un état excité triplet à longue durée et sont capables d'agir comme agents réducteurs avec un potentiel standard de -0,86 V *vs* NHE pour $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et -0,60 V *vs*. NHE pour $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ ou comme oxydants puissants avec un potentiel E° de +0,84 V *vs*. NHE pour $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et de +0,93 V *vs*. NHE pour $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ [7,82].

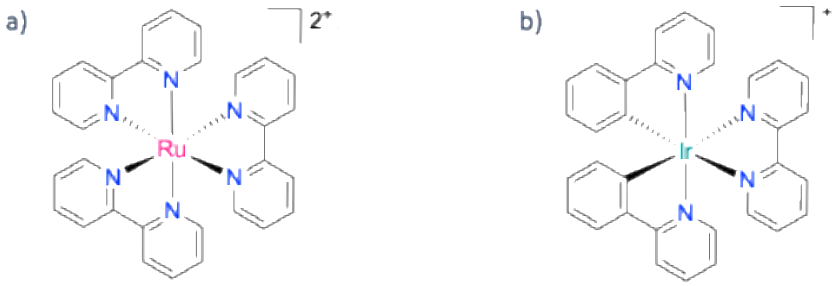


Figure 1.27. Structure des photosensibilisateurs à base de ruthénium $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ **(a)** et d'iridium $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ **(b)** utilisés en production d'hydrogène induite par la lumière[7,82].

Le succès de l'utilisation de catalyseurs avec des photosensibilisateurs à base de ruthénium a incité les chercheurs à explorer l'efficacité d'autres complexes photo-actifs, notamment ceux basés sur de l'iridium, du platine et du rhénium. Les complexes d'iridium, en particulier, offrent une plus grande flexibilité du point de vue des propriétés photophysiques et se sont révélés efficaces dans certains systèmes de production d'hydrogène[7,82].

Systèmes multi-composants avec catalyseur à base de cobalt

Les structures de plusieurs complexes de types cobaloxime, évaluées dans des systèmes homogènes de production d'hydrogène photo-induite à trois composants, sont présentées en Figure 1.28. Il a été observé que la modification des substituants portés par les ligands influençait fortement leur activité photocatalytique. La comparaison des catalyseurs a) et b), en présence de photosensibilisateur $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Figure 1.2 a) et de triéthylamine (TEA) comme donneur sacrificiel d'électrons, a établi des performances supérieures pour les

complexes possédant des structures pontées BF_2 (TON de 20 en 1 heure) par rapport à leurs analogues pontés par H (TON de 2 en 4 heures)[83]. Cela a été attribué à la plus grande stabilité des cobaloximes pontées par un motif BF_2 pendant la photocatalyse.

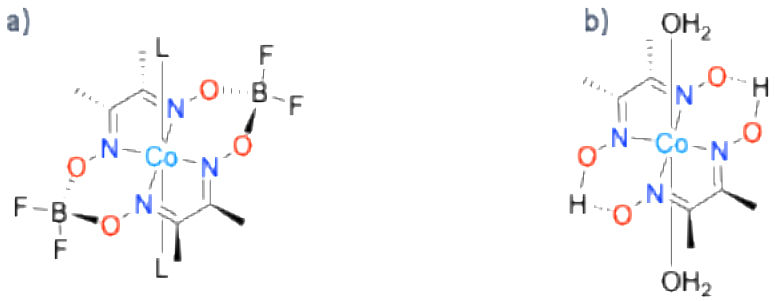


Figure 1.28. Structure des catalyseurs cobaloximes actifs en production d'hydrogène induite par la lumière[83].

Récemment, des complexes de cobalt diimine-dioxime (Figure 1.29 a et b) ont été combinés avec le photosensibilisateur à base d'iridium $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ (Figure 1.27 b) dans un rapport 1:1, pour produire de l'hydrogène sous l'effet de la lumière dans un mélange CH_3CN/H_2O (10 % TEA, pH = 10)[84]. Le catalyseur b) s'est révélé être le plus efficace, atteignant une valeur de TON_{Co} de 307 après 4 heures d'irradiation. Cependant, il a été établi que les performances du système photocatalytique étaient encore limitées par la décomposition du catalyseur. Pour améliorer sa stabilité, un ajustement de la sphère de coordination du centre à cobalt a été réalisé avec succès. L'ajout de deux équivalents de triphénylphosphine a permis d'atteindre une valeur de TON_{Co} d'environ 700 au cours d'une expérience de photocatalyse de 10 heures ce qui a été attribué à la formation d'un intermédiaire Co(I), identifié par spectroscopie[84].



Figure 1.29. Structure des catalyseurs cobalt diimine-dioxime actifs dans la production d'hydrogène induite par la lumière[84].

Systèmes multi-composants avec catalyseur à base de nickel

En collaboration avec le groupe de Coutsolelos, notre équipe a effectué une étude visant à évaluer l'efficacité photocatalytique d'un système associant un complexe de nickel à base de ligands non-innocents thiosemicarbazones, NiTSC-OMe et deux photosensibilisateurs différents : $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Figure 1.27 a) et $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ (Figure 1.27 b)[71,82]. L'objectif de ces travaux était de déterminer les meilleures conditions pour optimiser la production d'hydrogène induite par la lumière en optimisant divers paramètres tels que la concentration en catalyseur, le pH de la solution tampon, la nature du solvant et le rapport entre les composants du système photocatalytique.

Les résultats montrent que seul le système utilisant le photosensibilisateur b) de la Figure 1.27 combiné au catalyseur NiTSC-(p)-OMe et à la triéthylamine (TEA) comme donneur sacrificiel d'électrons permet une production significative d'hydrogène. La production maximale observée est de 204 µL d'H_2 dans une solution CH_3CN/H_2O (4:1) à pH = 10, avec des valeurs maximales de TON_{Ni} de 11 333.

L'étude met également en avant l'importance de la concentration du catalyseur et du photosensibilisateur pour améliorer l'efficacité du système. Il a ainsi été constaté que des concentrations plus faibles en NiTSC-(p)-OMe favorisaient la voie de réduction souhaitée en raison d'une compétition probable entre la réaction attendue entre le catalyseur et la TEA ainsi que celle menant au *quenching* réducteur du photosensibilisateur.

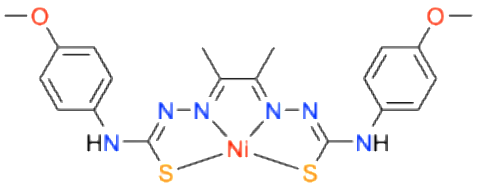


Figure 1.30. Structure du catalyseur NiTSC-OMe actif en production d'hydrogène induite par la lumière[].

1.4.2.2. Photosensibilisateurs sans métaux nobles

Le groupe de Coutsolelos a rapporté une étude comparative sur l'efficacité de différents photosensibilisateurs à base de porphyrines de zinc (Zn) et d'étain (Sn) pour la production d'hydrogène photo-induite permettant de s'affranchir de l'utilisation de photosensibilisateurs à métaux nobles et rares[85]. Combinant ces photosensibilisateurs sans métaux nobles avec des complexes de types cobaloximes comme catalyseurs (Figure 1.31), les auteurs ont évalué leur

capacité à générer de l'hydrogène sous irradiation lumineuse en présence de triéthanolamine (TEOA) comme donneur sacrificiel d'électrons.

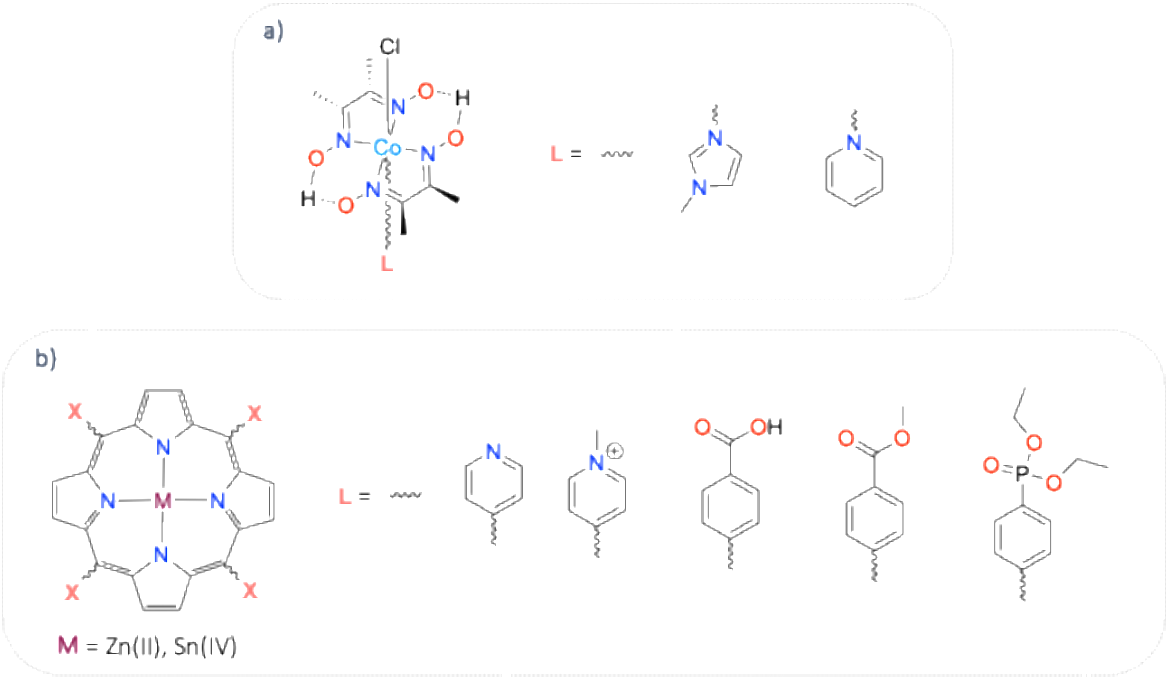


Figure 1.31. Structures moléculaires des catalyseurs de types cobaloximes **(a)** et des photosensibilisateurs à base de porphyrines de Zn et Sn utilisés pour la production photo-induite d'hydrogène **(b)**[85].

Les résultats obtenus montrent que les porphyrines de Zn chargées positivement et les dérivés neutres de Sn, présentent la meilleure activité photocatalytique, atteignant des valeurs de TON_{Co} de 1135 et 303, respectivement. Ces performances sont influencées par le pH, avec un rendement optimal obtenu à pH = 7, et par les concentrations des photosensibilisateurs et des catalyseurs. Les porphyrines chargées négativement n'ont pas montré d'activité significative dans les mêmes conditions.

1.4.3. Photocatalyseurs supramoléculaires

Les systèmes illustrés dans la Figure 1.32 se composent d'un complexe de type cobaloxime lié de manière covalente à un photosensibilisateur. Le photosensibilisateur peut être soit un complexe à base de ruthénium, $[(bpy)_2Ru(L\text{-}pyr)_2]PF_6$ (Figure 1.32 a et b) soit un complexe à base d'iridium, $[(ppy)_2Ir(L\text{-}pyr)]PF_6$ (Figure 1.32 c)[86,86].

Les systèmes a) ont montré une efficacité pouvant atteindre une valeur TON_{Co} de 103 après 8 heures d'irradiation en présence de 100 équivalents de TEA et dans l'acétone tandis que le système b) a conduit à une valeur de TON_{Co} de 12 après 4 heures d'irradiation dans les mêmes

conditions expérimentales[83]. Le système c) utilisant le photosensibilisateur d'iridium a significativement amélioré l'activité photocatalytique, atteignant une valeur de TON_{Co} de 140 après 8 heures d'irradiation[86].

Les systèmes supramoléculaires basés sur des complexes ruthénium-cobaloxime et en particulier le système a), montrent une efficacité supérieure pour la production d'hydrogène photo-induite en comparaison des systèmes multi-composants. Le système a) affiche une efficacité 5 fois supérieure à celle du système multi-composant cobaloxime (Figure 1.27 a) plus le photosensibilisateur $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [83]. En effet, la structure organisée du système supramoléculaire et les interactions covalentes entre les composants permettent un transfert d'électrons plus efficace et une meilleure stabilité. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la formation de système supramoléculaires pour optimiser la réaction photocatalytique menant à la production d'hydrogène.

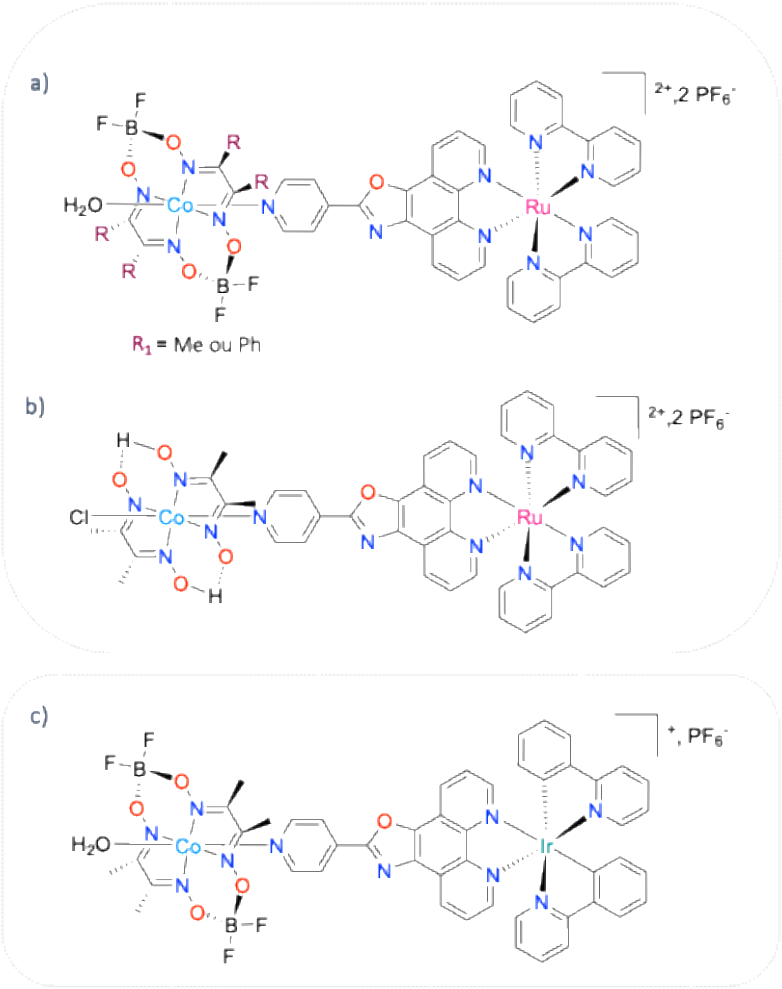


Figure 1.32. Structures des systèmes supramoléculaires à base de cobaloximes pour la production d'hydrogène induite par la lumière[83,86].

1.4.4. Systèmes photocatalytiques hybrides

Un système décrit en 2011 utilisait un complexe de type cobaloxime et le photosensibilisateur $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, connectés entre eux via une nanoparticule de TiO_2 (Figure 1.33)[87,7]. Les deux molécules sont greffées à la surface du TiO_2 par des groupes d'ancrage phosphonates dans le but de tirer parti de l'injection ultrarapide d'électrons de l'état excité du photosensibilisateur vers la bande de conduction du TiO_2, à partir de laquelle les électrons peuvent ensuite être transférés vers le catalyseur. De l'hydrogène est produit avec une valeur de TON_{Co} de 53 lorsque ce système, placé à pH = 7 dans un tampon aqueux de TEOA, est irradié avec de la lumière visible. Cependant, il a été montré que ce système était limité par la photo-instabilité du colorant à base de ruthénium.

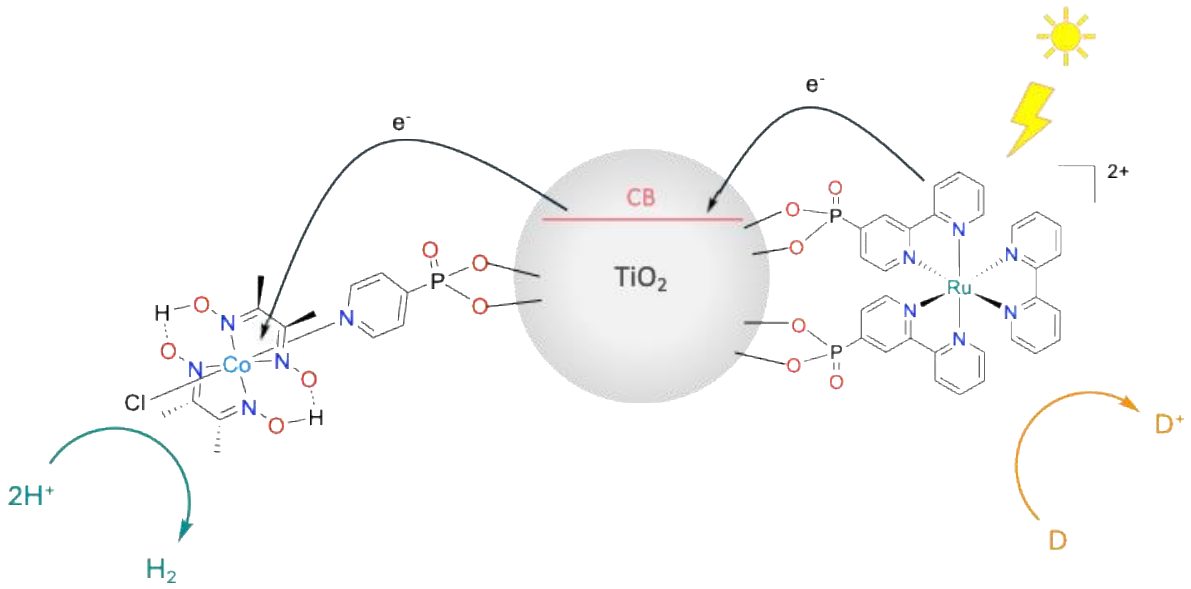


Figure 1.33. Structure du système photocatalytique hydride pour la production d'hydrogène composé de TiO_2 et d'un catayseur cobaloxime immobilisé en surface[7,87].

Le système photocatalytique développé en 2019 combine le complexe de nickel à base de thiosemicarbazones, des nano-batônnets de sulfure de cadium (CdS) utilisés comme photosensibilisateurs et de l'acide ascorbique (Asc) comme donneur sacrificiel d'électrons (Figure 1.34)[88]. Ce système a montré une activité catalytique significative, avec une valeur de TON_{Ni} atteignant 11 500 après 80 heures d'irradiation. L'optimisation des paramètres du système tels que la concentration en CdS et en acide ascorbique ou le pH du milieu, a permis d'améliorer la performance du système mis au point.

La stabilité du système étudiée par photolyse prolongée, a révélé que les nano-batônnets de CdS et le complexe de nickel étaient stables mais que l'acide ascorbique se dégradait au fil

du temps. Le mécanisme photocatalytique proposé impliquait ainsi un transfert d'électrons du matériau CdS excité vers le centre Ni(II) du catalyseur, conduisant à la formation d'un intermédiaire hydrure de Ni(III) qui réagit avec un proton pour former de l'hydrogène.

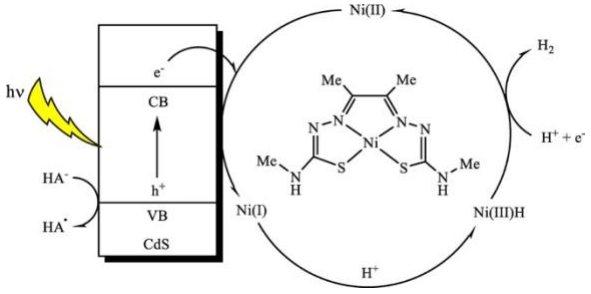


Figure 1.34. Représentation schématique du système combinant nanobatônnet de CdS et complexe de nickel pour la photoproduction d'hydrogène[88].

En 2023, le groupe de Demadrille a exploré la production d'hydrogène photo-induite en utilisant une photocathode à base d'oxyde de nickel (NiO) sensibilisée par deux colorants organiques de type « push-pull » (Figure 1.35 a et c)et associés à un catalyseur à base de cobalt tétrapyridyl (Figure 1.35 b)[89]. Les résultats expérimentaux montrent que le colorant c) de la Figure 1.35 associé à la photocathode de NiO présente une performance significativement supérieure à celle du colorant a) de la Figure 1.35. En effet, le TON_{Dye} pour le colorant c) a atteint une valeur de 145, presque le double de celle obtenue avec le colorant a), qui n'est que de 76. Cette amélioration notable de l'efficacité de photoproduction d'hydrogène met en évidence l'efficacité du colorant c), optimisé pour une meilleure absorption de la lumière et un transfert de charge plus efficace.

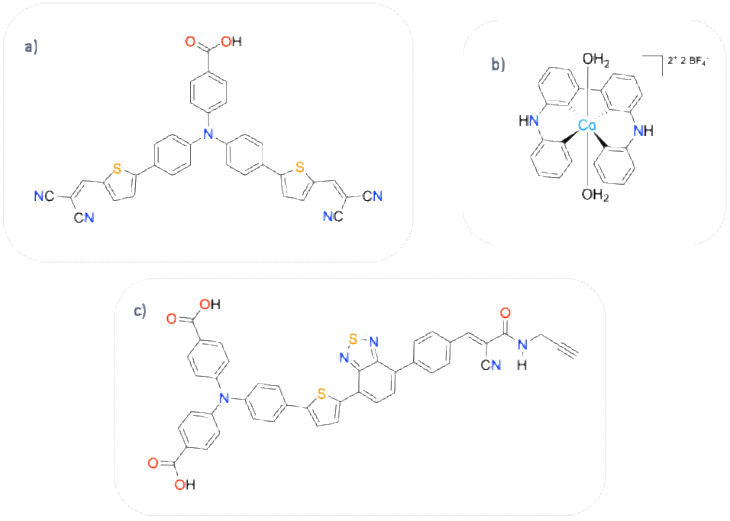


Figure 1.35. Structures des photosensibilisateurs organiques dit « Push-Pull » **(a)** et **(c)** ainsi que du catalyseur au colbalt **(b)**[89].

1.4.5. Mécanismes généraux proposés

Les mécanismes généraux de la réaction de dégagement d'hydrogène induite par la lumière et catalysée par des systèmes synthétiques, sont présentés en Figure 1.36. Le processus commence toujours par l'absorption d'un photon par le photosensibilisateur (PS), générant ainsi un état excité PS*. À partir de cet état, un premier transfert d'électrons photo-induit peut se produire *via* un mécanisme de *quenching* oxydant, où le catalyseur agit comme accepteur d'électrons, conduisant à la formation de l'espèce réduite catalytiquement active. Ensuite, un second transfert d'électrons se déroule entre le donneur d'électrons sacrificiel (SED) et le photosensibilisateur oxydé (PS^+), permettant la régénération du photosensibilisateur. Une voie alternative consiste d'abord en un *quenching* réducteur de l'état excité PS* par le donneur d'électrons sacrificiel, formant le photosensibilisateur à l'état réduit (PS^-), qui réduit ensuite le catalyseur pour l'activer.

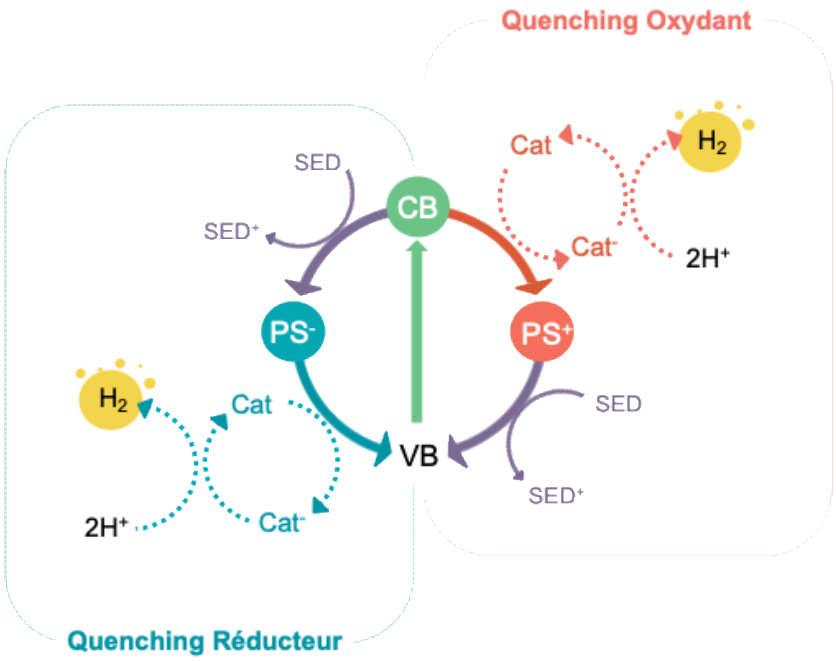


Figure 1.36. Représentation schématique des mécanismes possibles de production photo-induite d'hydrogène.

1.5. Projet de thèse

L'étude approfondie des hydrogénases [NiFe] a grandement contribué à une meilleure compréhension des processus de production et d'oxydation de l'hydrogène. Ces recherches ont permis de décrypter de nombreuses caractéristiques clés de ces enzymes, ouvrant la voie au développement de catalyseurs moléculaires efficaces capables de reproduire la réaction de dégagement d'hydrogène avec une efficacité proche de celle des systèmes naturels. Parallèlement, des progrès significatifs ont été réalisés dans le domaine de la photocatalyse, exploitant la lumière comme source d'énergie pour la production d'hydrogène. Dans ce cadre, mon sujet de recherche se concentre sur la conception et l'étude de différents systèmes photocatalytiques bio-inspirés, utilisant des motifs synthétiques inspirés des hydrogénases pour optimiser la production d'hydrogène. Une seconde étape de ce travail consiste à modifier les sources de donneurs sacrificiels d'électrons, afin de développer des systèmes photocatalytiques efficaces dans des environnements complexes, tels que les eaux usées ou les huiles de vidange. L'objectif final est de concevoir un système durable et performant, adapté à une catalyse photo-induite dans des conditions réelles, tout en offrant une solution énergétique plus vertueuse. Ce système pourrait avoir des applications stratégiques, notamment pour assurer l'autonomie énergétique des camps militaires en opération extérieure.

Le premier axe de mon projet de thèse était le développement de systèmes photocatalytiques efficaces pour la production d'hydrogène, en combinant des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots) (Figure 1.37 a) utilisées comme photosensibilisateurs avec une série de complexes de nickel à base de ligands thiosemicarbazones (Figure 1.37 b)[71,73,75–77,90].

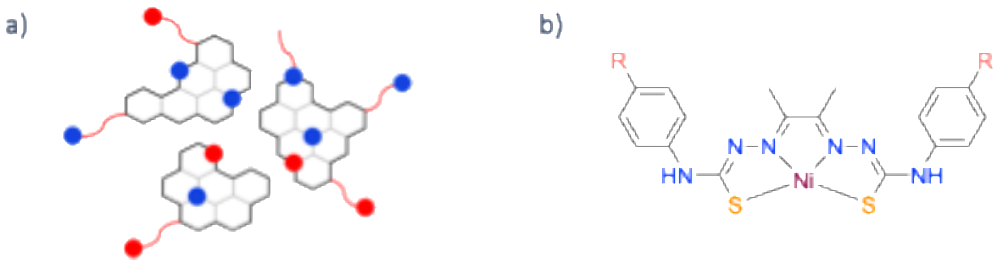


Figure 1.37. Structures des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots) **(a)** et des complexes de nickel à ligands thiosemicarbazones **(b)**[90].

Le second axe de mon projet de thèse concernait la conception d'un système photocatalytique intégrant un catalyseur sans métal noble et efficace pour la réaction de production d'hydrogène[71,73,75,76,91], un photosensibilisateur organique de type « push-pull » [92] et un support solide à base de TiO_2[93]. Cet axe de recherche a conduit à la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances catalytiques d'une nouvelle famille de complexes et à l'obtention d'un catalyseur soluble en milieu aqueux (Figure 1.38).

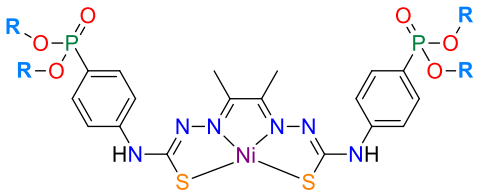


Figure 1.38. Nouvelle famille de complexes de nickel à ligands thiosemicarbazones fonctionalisés (R = H ou R = éthyl).

Le troisième axe de mon projet de thèse consistait à élaborer une dyade inorganique composée de photosensibilisateurs à base de porphyrine et d'une nouvelle famille de catalyseurs, les deux entités étant capables de former une liaison covalente labile entre elles pour mener à un système photocatalytique supramoléculaire[94]. Cet axe de recherche a permis de développer deux nouveaux catalyseurs qui ont été étudiés pour la production électro- et photocatalytique d'hydrogène (Figure 1.39).

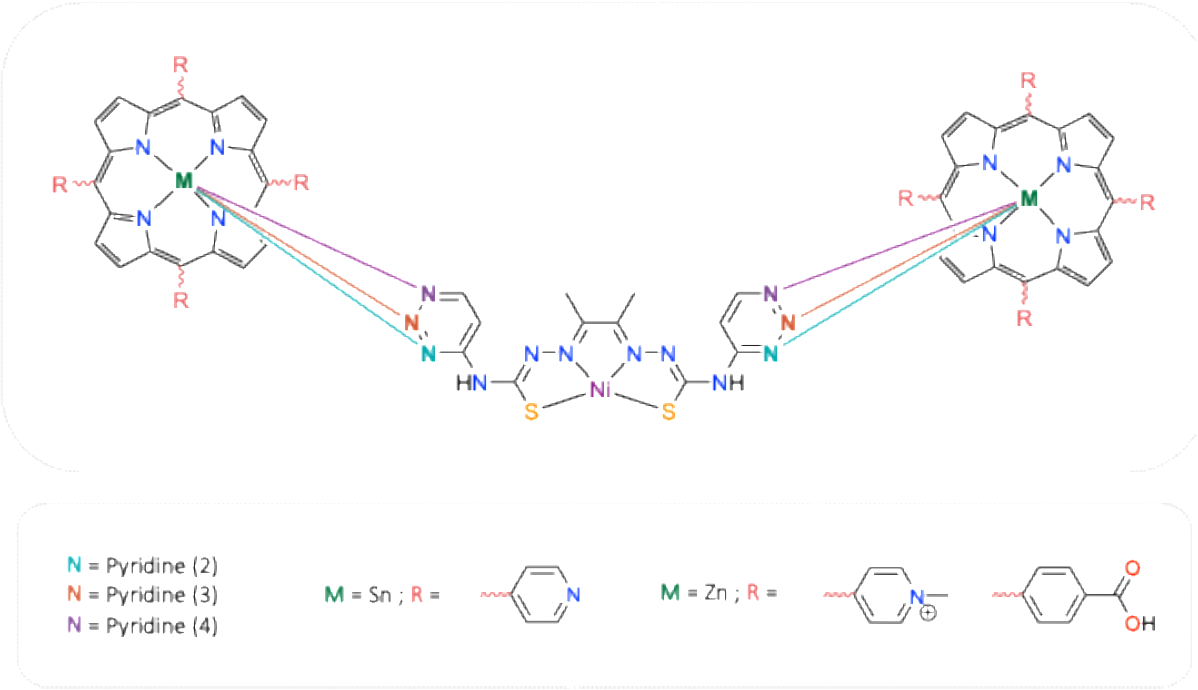


Figure 1.39. Dyades inorganiques proposées et utilisant les fonctions pyridines des catalyseurs.

Chapitre 2

Système photocatalytique à base d'un matériau sans métal noble

2.1. Introduction

En 2018, notre équipe en collaboration avec le groupe de Coutsolelos a rapporté une étude sur les propriétés photocatalytiques d'un complexe de nickel possédant un ligand non innocent à base de thiosemicarbazone ($NiTSC\text{-}(p)\text{-}OCH_3$) mis en point en 2017 au laboratoire (Figure 2.1 a)[75]. Dans ces travaux, trois complexes différents, $[Ir(ppy)_2(bpy)]PF_6$ (Ps1), $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (Ps2), et $[ZnTMePyP]Cl_4$ (Ps3) (Figure 2.1 b) ont été utilisés comme photosensibilisateurs, et la triéthylamine (TEA) a été employée comme donneur sacrificiel d'électrons (Figure 2.1 c)[82].

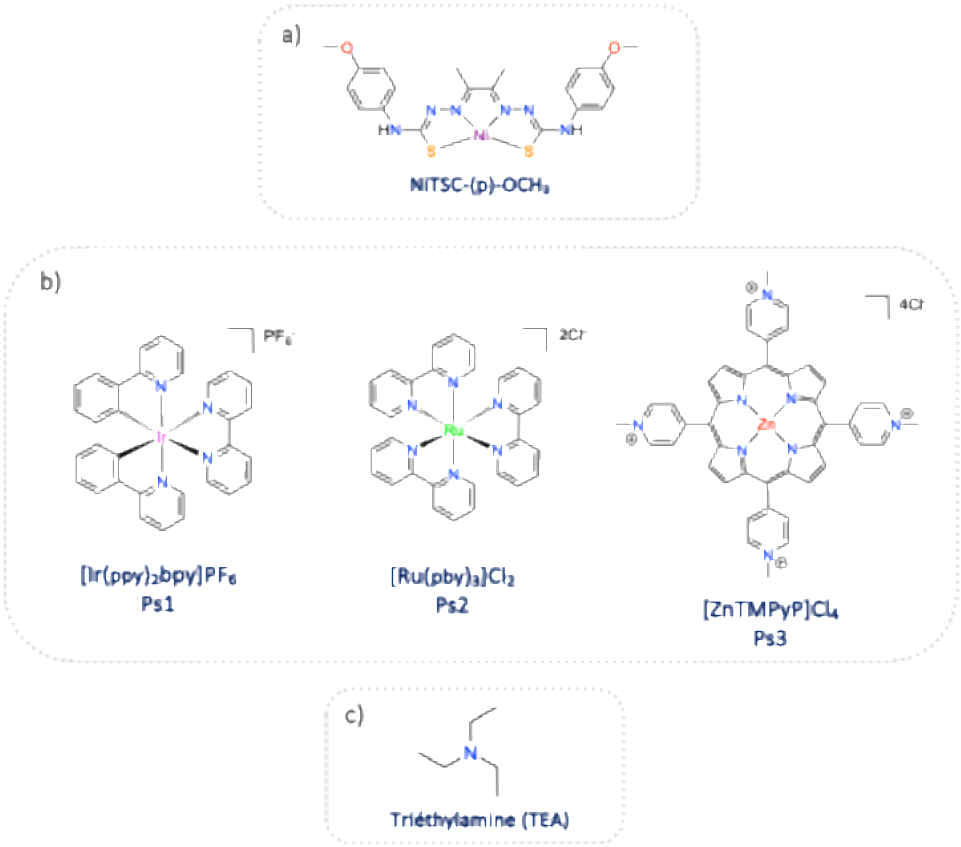


Figure 2.1. Structures chimiques du catalyseur de nickel **(a)**, des photosensibilisateurs **(b)** et du donneur sacrificiel d'électrons **(c)**[82] .

Les résultats montrent que le catalyseur $NiTSC\text{-}(p)\text{-}OCH_3$ combiné au photosensibilisateur Ps1 dans des conditions optimisées (solution de CH_3CN/H_2O 4:1, pH = 10) donne les meilleures performances photocatalytiques, avec un taux de production d'hydrogène élevé et des valeurs maximales de TON_{Ni} de 11 333 et de TOF_{Ni} de 7 971 comme indiqué dans la Figure 2.2. Les deux autres photosensibilisateurs testés, Ps2 et Ps3, n'ont pas montré de production d'hydrogène

significative, quel que soit le jeu de paramètres expérimentaux utilisé. En d'autres termes, aucune photoproduction d'hydrogène n'a été observée lorsque le catalyseur NiTSC-(p)-OCH_3 était combiné avec ces deux photosensibilisateurs. Seul le photosensibilisateur Ps1 a permis d'induire la production d'hydrogène dans les conditions optimisées.

Ces résultats suggèrent que l'efficacité du système photocatalytique dépend fortement du choix du photosensibilisateur et que Ps1 est particulièrement adapté à ce système, tandis que Ps2 et Ps3 ne sont pas suffisamment efficaces pour ce processus.

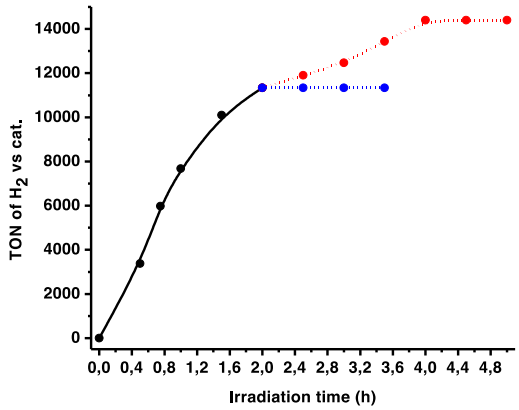


Figure 2.2. Production d'hydrogène sous irradiation visible de solutions (4:1 CH_3CN/H_2O) contenant Ps1 (5×10^{-4} M), NiTSC-(p)-OCH_3 (5×10^{-8} M), et TEA [5% (v/v)] à pH = 10. Régénération de Ps1 et NiTSC-(p)-OCH_3 (ligne pointillée rouge). Régénération de Ps1 ou NiTSC-(p)-OCH_3 (ligne pointillée bleue)[82].

L'utilisation de photosensibilisateurs à base de métaux nobles, comme les complexes d'iridium ou de ruthénium, présente un dilemme dans les systèmes de production photocatalytique d'hydrogène. Bien que ces photosensibilisateurs soient très efficaces en raison de leurs propriétés optiques et électroniques remarquables, ils sont coûteux et reposent sur des ressources limitées. Cela rend leur application à grande échelle peu viable. S'affranchir de l'utilisation de métaux nobles devient donc un enjeu contemporain majeur pour développer des systèmes photocatalytiques viables et durables.

Face à ces limitations, l'intérêt croissant pour des alternatives moins coûteuses et plus abondantes a conduit au développement de nouveaux photosensibilisateurs tels que les nanoparticules de carbone (Cdots) et les nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots). Ces matériaux, dépourvus de métaux, sont faciles à synthétiser à partir de précurseurs abondants et peu coûteux, offrant ainsi des avantages considérables. Ils présentent des propriétés photophysiques intéressantes, telles qu'une absorption dans le domaine visible et une stabilité chimique élevée[]. Cela en fait naturellement des candidats prometteurs pour remplacer les photosensibilisateurs à base de métaux nobles.

2.2. Un matériau sans métal noble : les nanoparticules de Cdots et de NCdots

En 2017, le groupe de Reisner a utilisé un complexe NiP de nickel diphosphine de type DuBois (Figure 2.3 b), connu pour sa capacité à produire de l'hydrogène par électrocatalyse en milieu aqueux[64–66], et l'a solubilisé avec 10 mg de nanoparticules de carbone (CQD ou Cdots) et de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) comme donneur sacrificiel d'électrons à 0,1 M en solution aqueuse à pH = 6, avec 10 nmol du complexe NiP (Figure 2.3 b et c)[95]. Après optimisation des conditions d'expérience, le système photocatalytique mis au point a atteint un TON_{Ni} de 64, un TOF_{Ni} de 41 h^{-1} et une activité photocatalytique de 397 $\mu mol.g_{Cdots}^{-1}.h^{-1}$ après 4 heures d'irradiation sous lumière du spectre solaire complet.

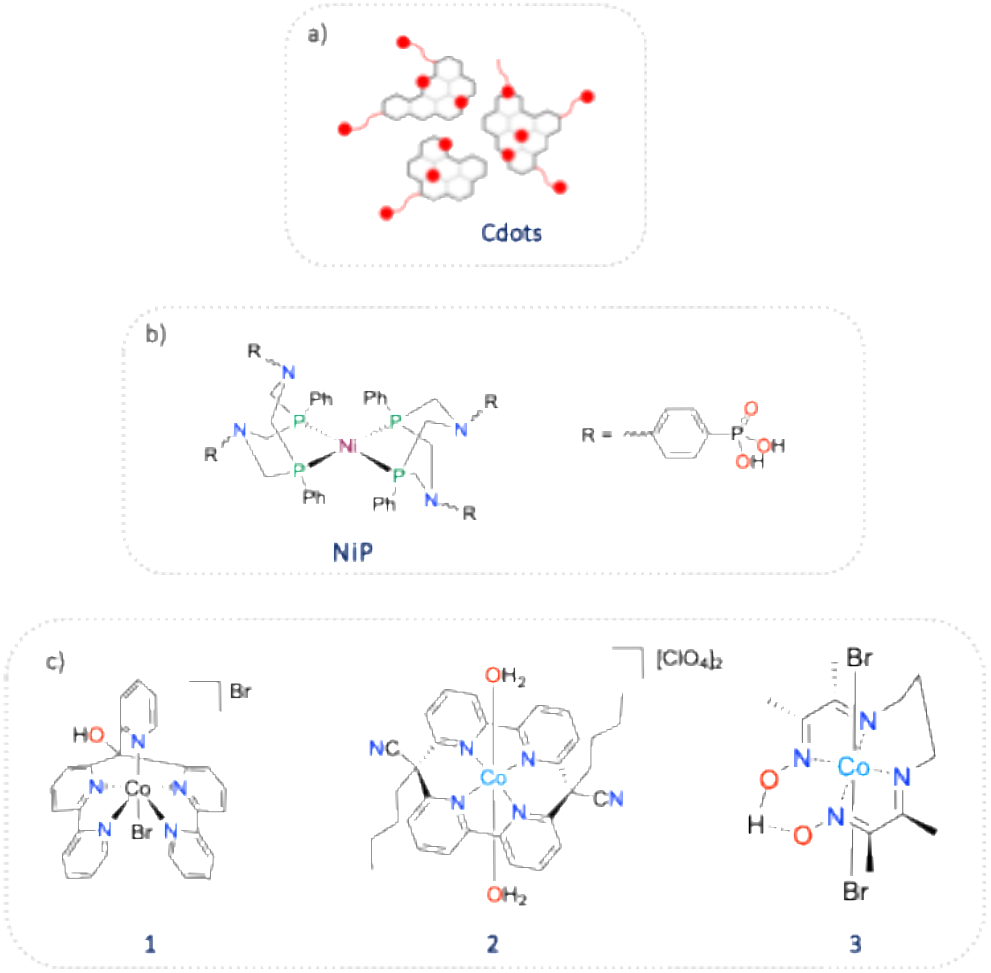


Figure 2.3. Représentation simplifié des Cdots (a), structure chimique du catalyseur moléculaires NiP (b) et catalyseurs de cobalt 1–3 (c)[95–97].

La même équipe a montré en 2017 une augmentation de la stabilité du photosystème en utilisant comme donneur d'électrons le tris(2-carboxyéthyl)phosphine et l'acide ascorbique (TCEP/Asc) avec un ratio de 1:1[97]. Une augmentation du TON_{Ni} passant de 64 à 1094 a été observée après 24 heures d'irradiation contre 4 heures dans le système précédent, soit un rapport de 17 entre les deux valeurs de TON.

La principale cause de la faible stabilité du photosystème, à savoir la décomposition du catalyseur, a été identifiée comme étant due aux radicaux formés lors de l'oxydation de l'EDTA. Le remplacement de l'EDTA dans le photosystème par un relais proton-électron à base d'ascorbate et de tris(carboxyéthyl)phosphine (Figure 2.4). Ce dernier subissant une oxydation par voie contrôlée à deux électrons, permet de contourner la décomposition du catalyseur induite par les radicaux, prolongeant ainsi considérablement la durée de vie du photosystème sur plusieurs jours.

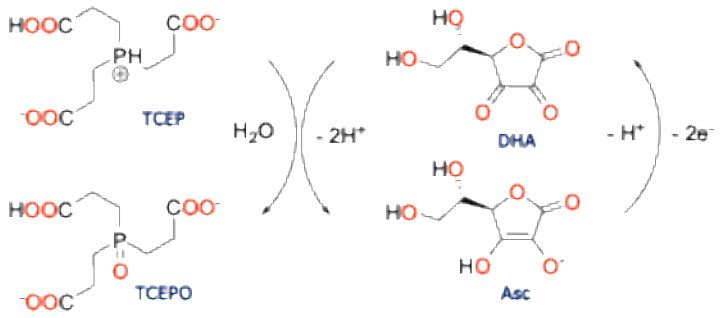


Figure 2.4. Système de donneurs d'électrons utilisés dans les systèmes photocatalytiques à base de Cdots[96,97].

Au cours de ces travaux, le groupe de Reisner a évalué trois autres systèmes photocatalytiques utilisant des complexes de cobalt (Figure 2.3 c) en tant que catalyseurs, et les Cdots comme photosensibilisateurs, dans des conditions identiques à celles du système NiP avec le TCEP/Asc comme donneur sacrificiel d'électrons[97]. Les complexes 1, 2 et 3 sont des catalyseurs de cobalt connus dans leur efficacité à réduire les protons en hydrogène par électrocatalyse, et comportent, respectivement, des ligands polydentés à base d'azote hybridé sp^2, de pentapyridyl, pyrphyrine et de diimine-dioxime[98,99,100]. Bien que ces systèmes présentent des taux de production d'hydrogène inférieurs à ceux obtenus avec le catalyseur NiP, le complexe 1 a affiché le meilleur TOF_{Co} avec une valeur de 8 h^{-1}. Le complexe 2, bien que moins rapide, a montré une meilleure stabilité avec une activité persistant après 4 jours d'irradiation, aboutissant à des valeurs finales de TON_{Co} similaires à celles du complexe 1. Le complexe 3 s'est révélé moins efficace, avec une stabilité réduite à 24 heures. Globalement, ces systèmes ont des performances inférieures à celles des colorants moléculaires à base de

métaux précieux. Pour maximiser l'efficacité des catalyseurs à base de cobalt, il est donc nécessaire de recourir à des photosensibilisateurs ayant des propriétés thermodynamiques adaptées pour promouvoir les différents transferts d'électrons mis en jeu au cours de la réaction de photocatalyse.

Le groupe de Coutsolelos a étudié la réaction de photoproduction d'hydrogène en utilisant des nanoparticules de carbone (Cdots) ainsi que des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots) (Figure 2.5 a), préparés à partir d'acide citrique selon des protocoles de synthèse établis[82]. Les Cdots ont été obtenus par pyrolyse de l'acide citrique à 180 °C pendant 5 jours, suivie d'une neutralisation avec de la soude. Les NCots, quant à eux, ont été synthétisés en milieu aqueux avec de l'éthylènediamine comme source d'azote, la réaction a été réalisée pendant 8 heures, puis le produit brut a été purifié par dialyse avec des membranes de 1 kDa pendant 24 heures (Figure 2.6).

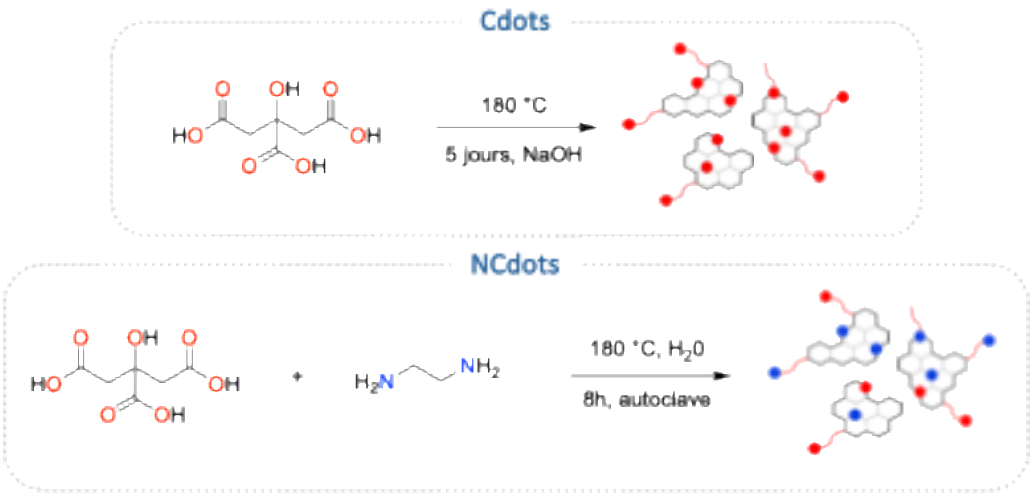


Figure 2.5. Procédure de synthèse pour la préparation des nanoparticules de carbone (Cdots) et des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots)[82].

Ces nanoparticules ont été combinées avec trois catalyseurs à base de cobalt : CatCo(III)1, CatCo(III)2, et CatCo(II)3. Le catalyseur CatCo(III)1 en présence de NCdots a montré les meilleures performances, produisant 17,1 µmol d'hydrogène en 52 heures avec un TON_{Co} de 859. En revanche, CatCo(III)2 et CatCo(II)3 ont montré des performances nettement inférieures, avec une production de 1,01 µmol et des quantités non détectables après 46 à 74 heures, respectivement. Les NCdots ont démontré une meilleure efficacité que les Cdots non dopés avec un TON_{Co} de 64, confirmant leur intérêt pour les applications photocatalytiques. L'étude a révélé que les NCdots étaient plus efficaces en matière de transfert de charge et de production d'hydrogène grâce à la présence d'azote, qui améliore la mobilité électronique[82].

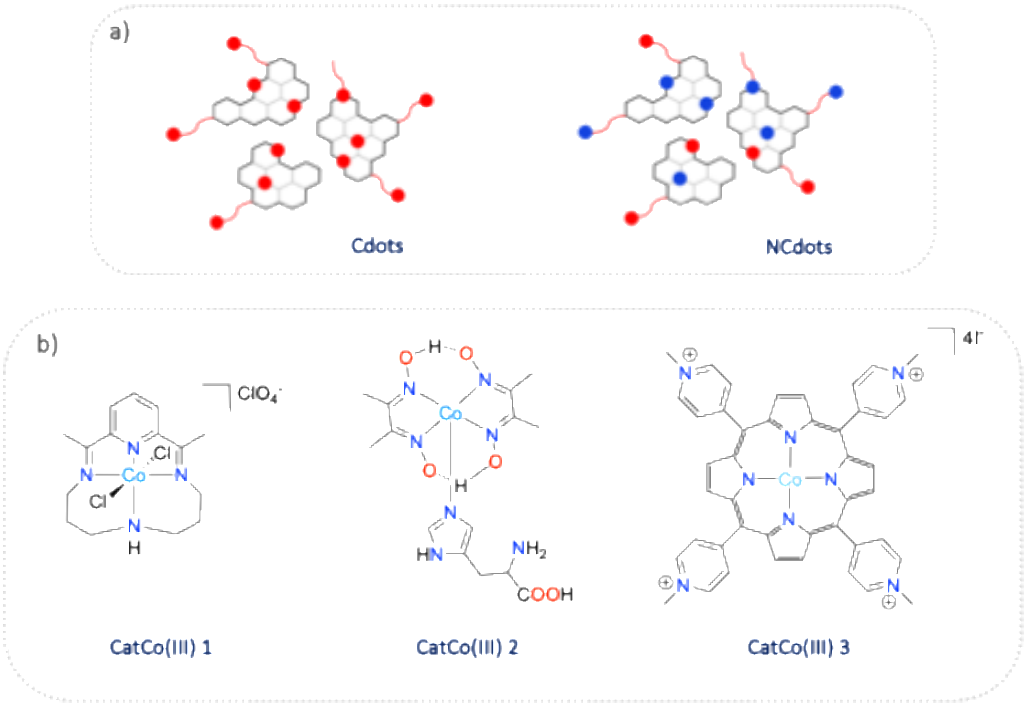


Figure 2.6. Représentations simplifiés des nanoparticules de carbone **(a)**, structures chimiques des catalyseurs de cobalt CatCo(III) 1-3 utilisés **(b)**[82].

2.3. Photocatalyse de la série de complexe de nickel en présence de Cdots et NCdots

Dans cette étude publié par notre équipe en collaboration avec le groupe de Coutsolelos[90], ils ont rapporté un système de production photocatalytique d'hydrogène composé de deux types de matériaux à base de nanoparticules de carbone utilisés comme photosensibilisateurs et combinés à six complexes de nickel thiosemicarbazone jouant le rôle de catalyseurs moléculaires comme illustré en Figure 2.7[71,75].

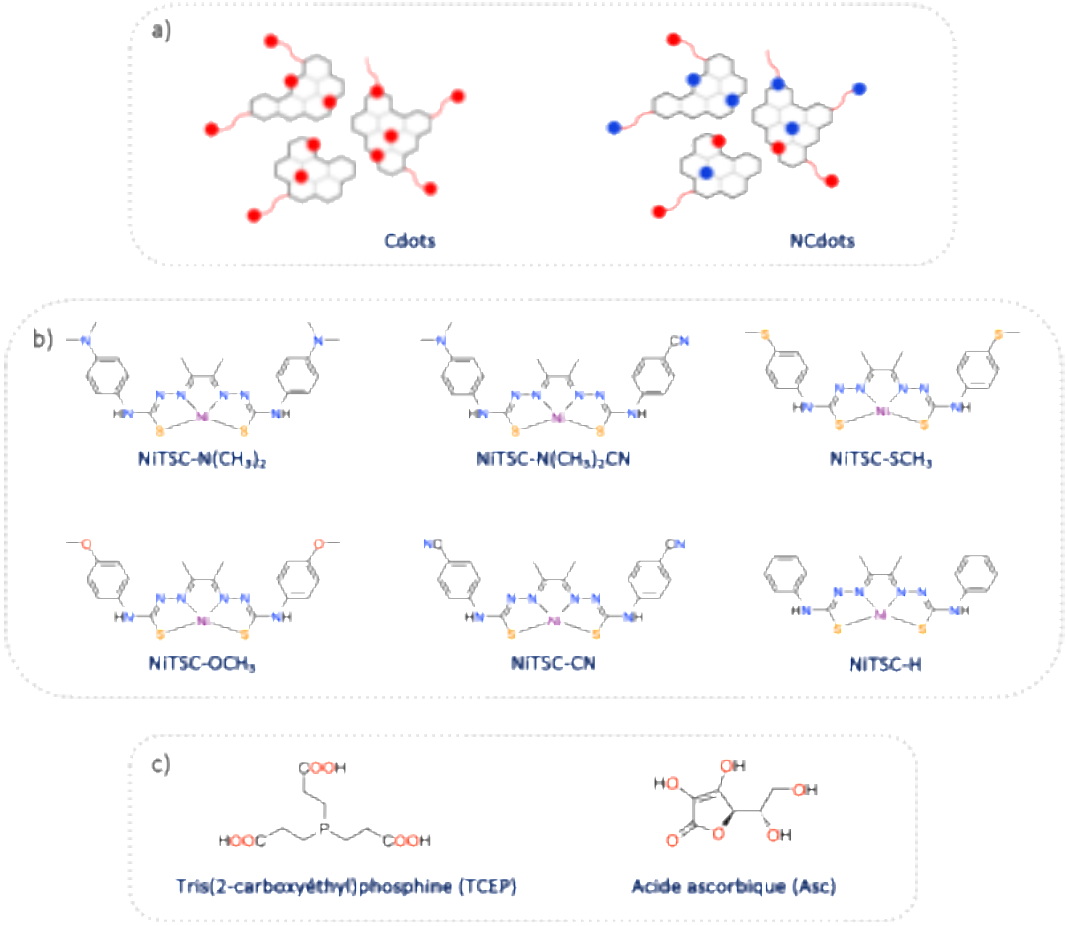


Figure 2.7. Représentations simplifiés des nanoparticules de carbone **(a)**, structures chimiques des catalyseurs de nickel **(b)** et du donneur sacrificiel d'électrons **(c)**[71,75,90].

Les matériaux collecteurs de lumière utilisés dans cette étude sont les nanoparticules de carbone (Cdot) et des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdot). Les catalyseurs utilisés sont connus pour produire de l'hydrogène par électrocatalyse en milieu organique et sont des complexes à base de Ni(II) avec des ligands thiosemicarbazone (TSC) portant différents types de substituants, à savoir NiTSC-$N(CH_3)_2$, NiTSC-$N(CH_3)_2CN$, NiTSC-SCH_3, NiTSC-OCH_3,

NiTSC-CN et NiTSC-H. Ces travaux bénéficiaient de la simplicité de préparation et de modification chimique des catalyseurs pouvant être notamment décorés de différents groupes donneurs d'électrons en position para du cycle phényle des ligands TSC. Par ailleurs, l'utilisation des nanoparticules de carbone présente plusieurs avantages tels que la facilité de préparation et le faible coût du matériau collecteur de lumière, rendant l'ensemble du système très prometteur pour la photoproduction d'hydrogène.

Le système photocatalytique le plus performant s'est avéré être celui utilisant les NCdots comme photosensibilisateurs, associé à un mélange de TCEP/Asc à 0,1 M chacun (1:1) en tant que donneur sacrificiel d'électrons (SED), à pH 5, sous irradiation par LED blanche. En revanche, lorsque les Cdots a été utilisés comme photosensibilisateur, aucune photoproduction d'hydrogène n'a été observée, probablement en raison d'un transfert de charge plus efficace de la part du NCdot. En effet, la présence d'azote dans les NCdots crée des domaines n, comme cela a déjà été mentionné dans des travaux antérieurs et ceux d'autres chercheurs[90,96,101]. La présence de groupes C=N dans les nanoparticules de carbone dopées à l'azote a par ailleurs été confirmée par une analyse XPS du matériau[90].

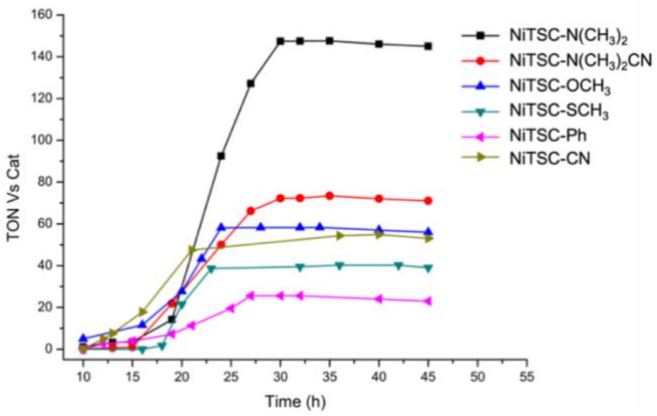


Figure 2.8. Courbes de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdot avec 50 nmol de catalyseurs au nickel : NiTSC-N$(CH_3)_2$, NiTSC-N$(CH_3)_2$CN, NiTSC-SCH_3, NiTSC-OCH_3, NiTSC-CN, NiTSC-H. Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[90].

La performance maximale, correspondant à un nombre de cycles catalytiques (TON) de 148, a été atteinte en utilisant 50 nmol du catalyseur NiTSC-N$(CH_3)_2$. Par la suite, des expériences ont été menées avec les six catalyseurs à base de nickel, et les résultats sont illustrés dans la Figure 2.8. La majorité des réactions photocatalytiques ont atteint un plateau après environ 30 heures d'irradiation sous lumière LED blanche. Le catalyseur NiN$(CH_3)_2$ a montré le nombre de cycles catalytiques le plus élevé (TON_{Ni} = 148), tandis que le complexe NiTSC-H a présenté le plus faible (TON_{Ni} = 26). Les valeurs de TON_{Ni} des autres catalyseurs se

situent entre ces deux extrêmes, avec des valeurs mesurées de 58, 55 et 40 pour **NiTSC-OCH_3**, **NiTSC-CN** et **NiTSC-SCH_3**, respectivement. Ces résultats indiquent que les différentes substitutions chimiques du ligand TSC influencent la capacité photocatalytique du système.

Cependant, ces mesures révèlent que la capacité donneuse d'électrons des substituants placés en position para du ligand TSC (**$N(CH_3)_2$** > **$N(CH_3)CN$** > **OCH_3** > **SCH_3** > **H** > **CN**) ne suit pas la tendance des performances de production d'hydrogène induite par la lumière.

Des tests de production électrocatalytique réalisés sur ces mêmes catalyseurs (à l'exception du **NiTSC-H**) ont conduit à la même conclusion : aucune corrélation claire n'a pu être établie entre la présence de groupes donneurs d'électrons sur le ligand et les paramètres clés en électrocatalyse (TOF, TON et surtension, η)[75].

Tableau 2.1. Potentiels rédox (V *vs.* NHE) du photosensibilisateur et des catalyseurs de nickel, avec les forces motrices thermodynamiques des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat) et ΔG_2 (PS/Cat) (eV)[90].

Composés	E_{VB}[a]	E_{CB}[b]	$E_{0\text{-}0}$[c]	
NCdot	1,01	-2,13	3,14	
	$E^1_{1/2}$[d]	$E^2_{1/2}$[d]	ΔG_1 (PS/Cat)	ΔG_2 (PS/Cat)
NiTSC-$N(CH_3)_2$	-0,99	-1,48	-1,14	-0,65
NiTSC-$N(CH_3)_2CN$	-0,85	-1,46	-1,28	-0,67
NiTSC-SCH_3	-0,87	-1,5	-1,26	-0,63
NiTSC-OCH_3	-0,94	-1,57	-1,19	-0,56
NiTSC-CN	-0,77	-1,36	-1,36	-0,77
NiTSC-H	-0,99	-1,67	-1,14	-0,46

[a] Les potentiels d'oxydation ont été mesurés par voltammétrie cyclique et référencés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE)[90,82]. [b] Les valeurs ont été calculées comme la différence entre les potentiels d'oxydation et l'énergie de la transition optique interdite $E^{0\text{-}0}$, calculée en eV[90,82]. [c] Les valeurs de $E_{0\text{-}0}$ ont été calculées à partir de l'intersection entre les spectres d'absorption et d'émission normalisés. [d] Les potentiels de réduction ont été mesurés par voltammétrie cyclique et référencés à NHE[75,90].

La faisabilité thermodynamique de la réaction étudiée a été évaluée en mesurant les potentiels rédox de l'ensemble des catalyseurs au nickel ainsi que celui du photosensibilisateur NCdot (Tableau 2.1). Les bandes de valence (VB) et de conduction (CB) des nanoparticules de carbone dopées à l'azote avaient été déterminées dans une étude précédente[82]. Les potentiels rédox des catalyseurs de nickel ont été mesurés par voltammétrie cyclique dans du DMF anhydre[75]. À partir de ces valeurs, les forces motrices ΔG(PS/Cat) ont été calculés et ont toutes conduit à des valeurs négatives démontrant la faisabilité du transfert électronique entre les NCdots et l'ensemble des complexes de nickel justifiant ainsi parfaitement les activités photocatalytiques observées. Selon les données recueillies, il est clair que la photoproduction d'hydrogène est thermodynamiquement favorable pour tous les catalyseurs employés dans ces systèmes. De plus, les constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) et de *quenching* de fluorescence (K_Q) ont été calculées en utilisant les spectres d'émissions des complexes et les valeurs de référence rapportées dans la littérature pour l'acide ascorbique (Tableau 2.2)[82]. Pour tous les catalyseurs, les valeurs de K_{sv} sont supérieures (K_{sv} = 94 414 – 11 726) à celle de l'acide ascorbique (K_{sv} = 13,8) et les constantes de *quenching* de tous les catalyseurs ($K_Q = 1{,}1 \times 10^{12} – 9{,}0 \times 10^{12}$) sont supérieures à celle de l'agent donneur d'électrons ($K_Q = 1{,}3 \times 10^{9}$).

Tableau 2.2. Constante de Stern-Volmer (K_{sv}) et constante de *quenching* (K_Q) de tous les catalyseurs à base de nickel[90].

Catalyseurs	K_{sv} [M^{-1}]	$K_Q = K_{sv}/\tau$ [$M^{-1}s^{-1}$]
NiTSC-$N(CH_3)_2$	43 574	$4{,}1 \times 10^{12}$
NiTSC-$N(CH_3)_2CN$	21 128	$2{,}0 \times 10^{12}$
NiTSC-SCH_3	94 414	$9{,}0 \times 10^{12}$
NiTSC-OCH_3	11 726	$1{,}1 \times 10^{12}$
NiTSC-CN	52 555	$5{,}0 \times 10^{12}$
NiTSC-H	63 313	$6{,}0 \times 10^{12}$
Asc	13,8	$1{,}3 \times 10^{9}$

Sur la base de ces données, un mécanisme de réaction a été proposé, après irradiation sous lumière visible des nanoparticules de carbone, les électrons sont transférés de la bande de valence (VB) de NCdots vers la bande de conduction (CB). Le trou formé dans la bande de valence du photosensibilisateur est comblé par un électron transféré depuis le donneur

sacrificiel d'électron (SED) via un processus de *quenching* réducteur. Les électrons générés sont ensuite transférés aux catalyseurs de nickel, qui subissent des étapes successives de protonation et de réduction jusqu'à libération du produit de la réaction, l'hydrogène.

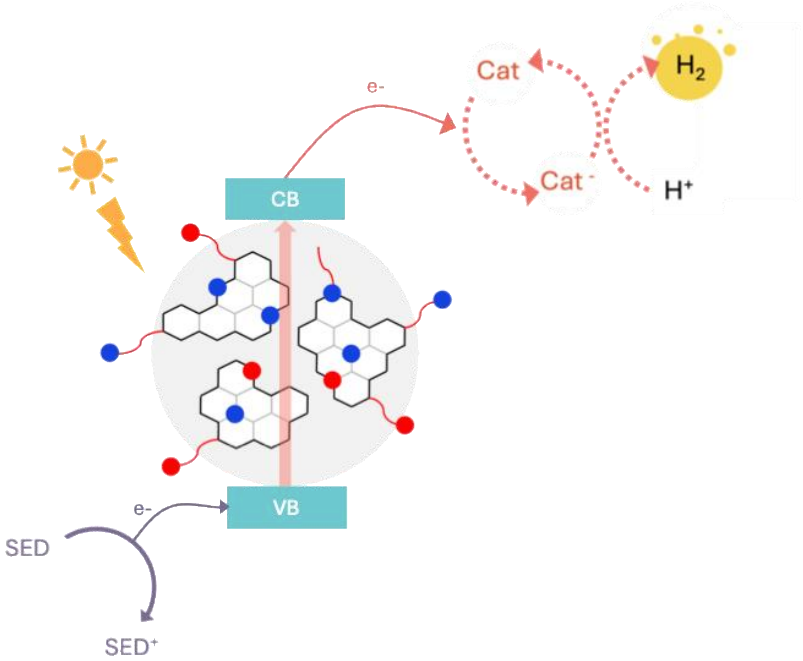


Figure 2.9. Représentation schématique du mécanisme de réaction de photoproduction d'hydrogène des complexes de nickel en présence de NCdots[90].

2.4. Photocatalyse de la série de complexe de cobalt en présence de Cdots et NCdots

Bien que la nature chimique du substituant en position para du ligand ait exercé une influence sur le comportement photocatalytique des systèmes et leurs performances en matière de production d'hydrogène, aucune corrélation n'a pu être dégagée en examinant les paramètres catalytiques et les propriétés électroniques des ligands. Nous avons alors envisagé un effet potentiel du métal des centres catalytiques, en nous appuyant sur des recherches précédentes qui montrent que la substitution du nickel par le cobalt améliore les exigences en surtension et modifie le mécanisme de la réaction de production électrocatalytique d'hydrogène[73].

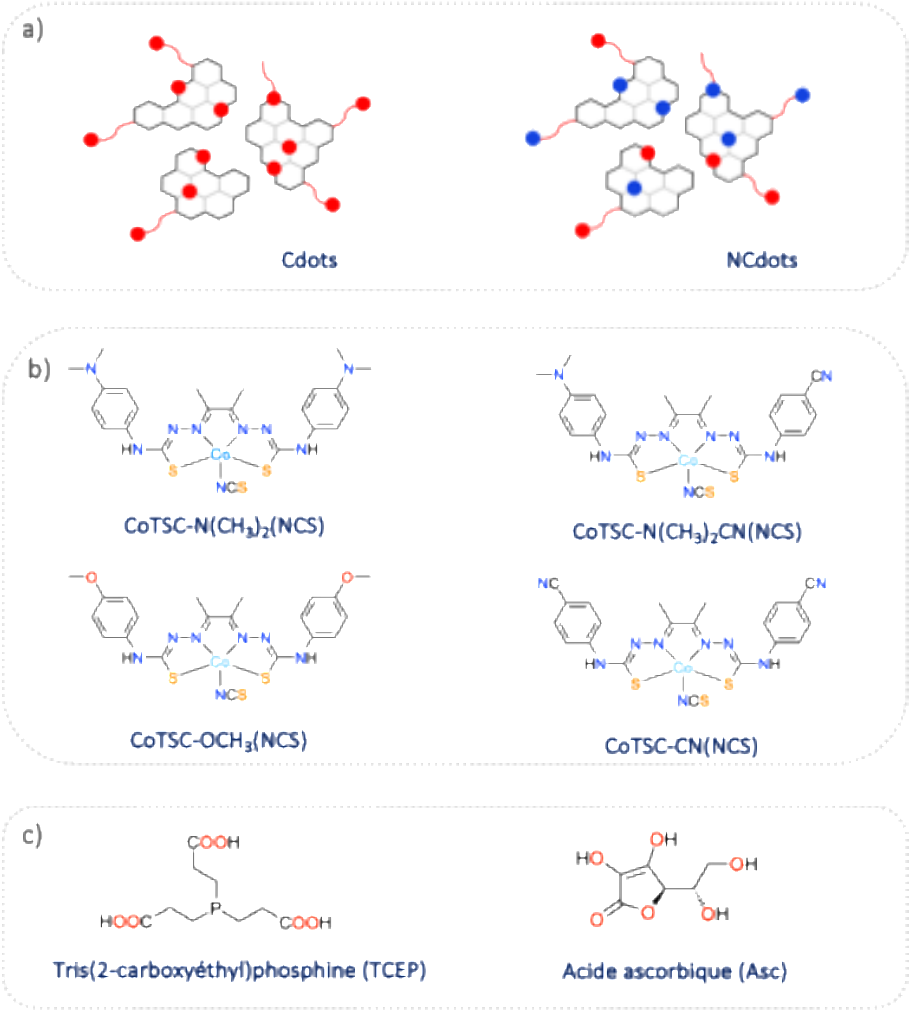


Figure 2.10. Représentations simplifiés des nanoparticules de carbone **(a)**, structures chimiques des catalyseurs de cobalt **(b)** et des donneurs sacrificiels d'électrons **(c)**[91].

Ainsi, des photosensibilisateurs à base de nanoparticules de carbone et une série de complexes de cobalt à base de ligand thiosemicarbazone (TSC) ont été préparés et étudiés pour la production photocatalytique d'hydrogène. Nous rapportons la synthèse de catalyseurs à base de cobalt, portant différents substituants chimiques en position para du cycle phényle, conférant ainsi différentes propriétés de donneur ou attracteur d'électrons aux ligands TSC. La série suivante a été considérée dans notre étude : CoTSC-OCH_3(NCS), CoTSC-CN(NCS), CoTSC $N(CH_3)_2$(NCS), et CoTSC $N(CH_3)_2$CN(NCS) (Figure 2.10 b). Comme photosensibilisateurs, les nanoparticules de carbone (Cdots) et celles dopées à l'azote (NCdots) ont été utilisés (Figure 2.10 a).

Dans ce travail, nous avons évalué les capacités des nouveaux systèmes photocatalytiques à favoriser la réaction de production de l'hydrogène en solution aqueuse, en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons et sous irradiation de lumière visible.

2.4.1. Synthèse et caractérisation

La synthèse et la caractérisation d'un premier catalyseur à base de cobalt (CoTSC-OCH_3) a montré une activité électrocatalytique significative pour la réduction des protons en hydrogène avec une faible exigence en surtension[73]. Sur la base de ces résultats et de la récente étude photocatalytique de la série de catalyseurs à base de nickel combinés à des photosensibilisateurs sans métaux nobles, la capacité des catalyseurs au cobalt pour la production photochimique d'hydrogène a été examinée[90]. En suivant des protocoles précédemment rapportés, nous avons synthétisé une série de ligands symétriques en utilisant trois substituants différents tels que le méthoxy (OCH_3), le diméthylamino ($N(CH_3)_2$) et le cyano (CN), et nous avons également préparé un ligand asymétrique combinant les groupes diméthylamino et cyano ($N(CH_3)_2CN$)[73,90].

Les complexes de cobalt ont été obtenus avec des rendements modérés allant de 26 à 53 % en ajoutant 1,5 équivalent de $Co(NCS)_2$ à une suspension d'un équivalent de ligand dans du méthanol. Les composés bruts ont précipité sous forme de solides après lavage à l'eau froide et au méthanol, puis ont été purifiés par chromatographie liquide sur colonne d'alumine neutre. L'ensemble des complexes a été caractérisé par spectroscopies HRMS ESI, RMN et FT-IR[91].

Afin d'examiner la configuration de spin des ions cobalt, les propriétés magnétiques des complexes ont été étudiées à l'état solide en utilisant la technique du SQUID. Les mesures, réalisées sur l'ensemble de la série de complexes, visaient à déterminer l'état d'oxydation du cobalt. Une précédente étude avait rapporté la structure à l'état solide du catalyseur CoTSC-

OCH_3[73],et ces données indiquaient que le complexe se présentait sous la forme d'un dimère de cobalt. Compte tenu de ces informations, les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température (χT, lignes bleues sur la Figure 2.11 ont été analysées en considérant que tous les complexes étaient des espèces binucléaires[73].

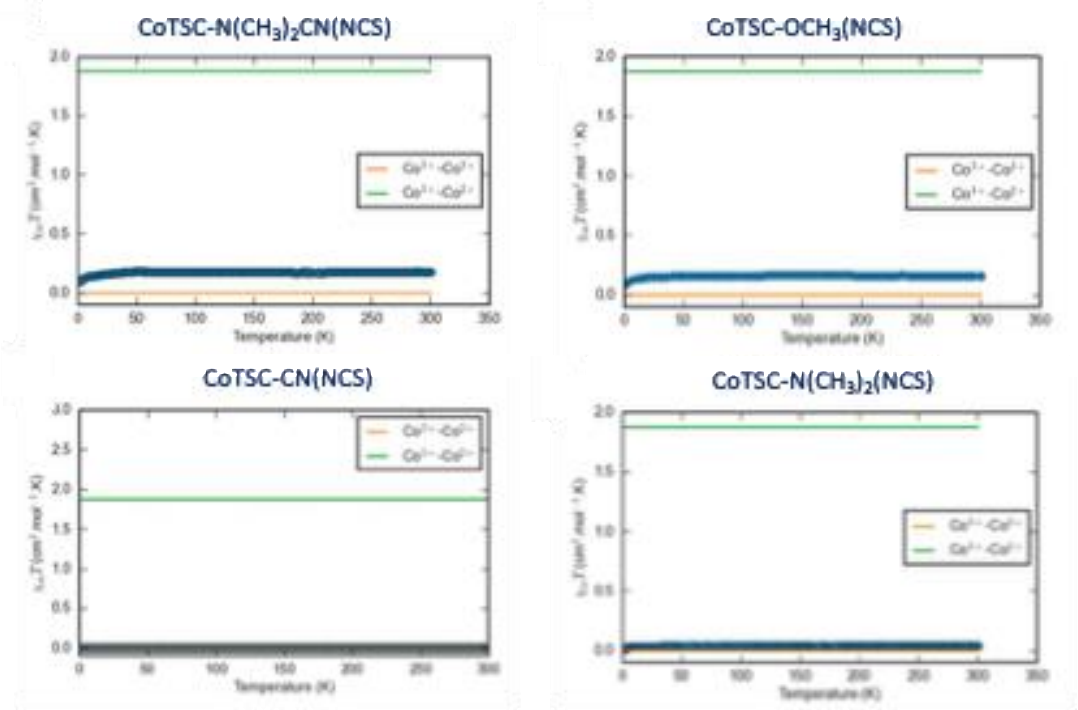


Figure 2.11. Dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour CoTSC-$N(CH_3)_2CN(NCS)$, CoTSC-OCH_3(NCS), CoTSC-CN(NCS) et CoTSC-$N(CH_3)_2$(NCS)[91].

La courbe verte (Figure 2.11) correspond à la simulation d'un système paramagnétique S = 3/2, associant à un centre Co(III) à bas spin (S = 0) et un centre Co(II) à haut spin (S = 3/2), ayant une susceptibilité magnétique constante de 1,875 $cm^3.K.mol^{-1}$. En parallèle, la ligne orange (Figure 2.11) correspond à la simulation d'un système diamagnétique S =0 avec deux centres Co(III) à bas spin. Les courbes de susceptibilité expérimentales sont compatibles avec la présence d'ions cobalt majoritairement diamagnétiques et indiquent que les complexes contiennent tous deux centres Co(III) à bas spin. Les écarts par rapport au modèle diamagnétique sont attribués à une contamination par des centres Co(II) à haut spin, estimée à 9%, 4%, 0,5% et 8,5% pour les complexes CoTSC-$N(CH_3)_2CN(NCS)$, CoTSC-OCH_3(NCS), CoTSC-CN(NCS) et CoTSC-$N(CH_3)_2$(NCS), respectivement. Ces résultats confirment les observations antérieures, montrant que le complexe parent CoTSC-OCH_3 est un complexe dinucléaire diamagnétique à base de centres Co(III) (Figure 2.12)[91].

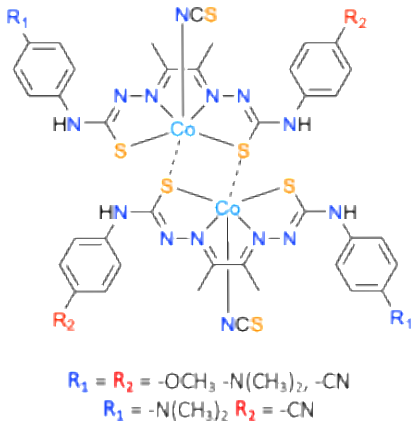


Figure 2.12. Structure des complexes de cobalt di-nucléaires[73].

Les spectres UV-vis des complexes en solution ont été enregistrés afin d'examiner leurs propriétés électroniques (Figure 2.13). Les spectres UV-vis affichent tous une bande d'absorption principale sur la gamme allant de 336 à 550 nm (Tableau 2.3). Une seconde bande d'absorption est également détectée pour tous les complexes, située entre 271 et 287 nm, caractéristique du ligand comme rapporté lors de précédentes études[71,75]. De plus, le complexe CoTSC-N(CH₃)₂CN ne présente pas une bande principale d'absorption mais deux épaulements situés à 449 et 550 nm, dues à la nature asymétrique du ligand affectant la distribution de la densité électronique au sein du complexe, comme observé dans le cas des analogues de nickel.

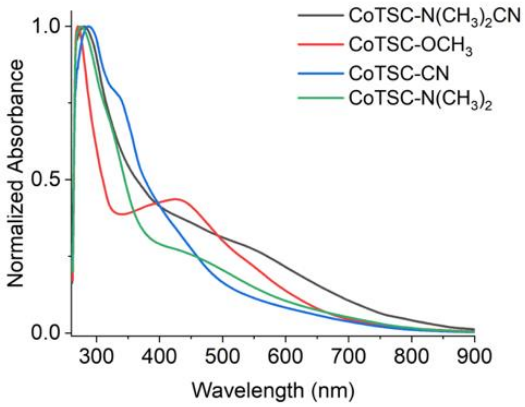


Figure 2.13. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM de la série de complexes CoTSC-R(NCS) dans le DMF[91].

Globalement, les caractéristiques spectrales des complexes de cobalt sont similaires à celles de la série des complexes au nickel, et les décalages observés dans la bande d'absorption

principale sont également attribués aux différentes propriétés des substituants des groupes phényle.

Tableau 2.3. Principales caractéristiques des spectres d'absorption électronique de la série CoTSC-R(NCS) dans le DMF[91].

Complexes	λ (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
CoTSC-N(CH_3)$_2$CN(NCS)	281	29 617
	449, 550	10 140, 7 587
CoTSC-OCH_3(NCS)	271	35 651
	426	15 776
CoTSC-CN(NCS)	275	30 807
	448	24 220
CoTSC-N(CH_3)$_2$(NCS)	275	32 967
	448	8 482

Les propriétés rédox de la série de complexes ont été étudiés par voltammétrie cyclique (CV) à température ambiante, en utilisant une électrode de carbone vitreux dans du DMF anhydre avec de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4PF_6) à la concentration de 0,1 M comme électrolyte support (Figure 2.14). Dans la région cathodique, les voltammogrammes des complexes montrent trois systèmes rédox : deux quasi-réversibles, observés entre -0,54 et -0,67 V et entre -1,33 et -1,62 V *vs.* $Fc^{+/0}$, tandis que les systèmes irréversibles apparaissent entre -2,23 et -2,58 V *vs.* $Fc^{+/0}$ (Tableau 2.4).

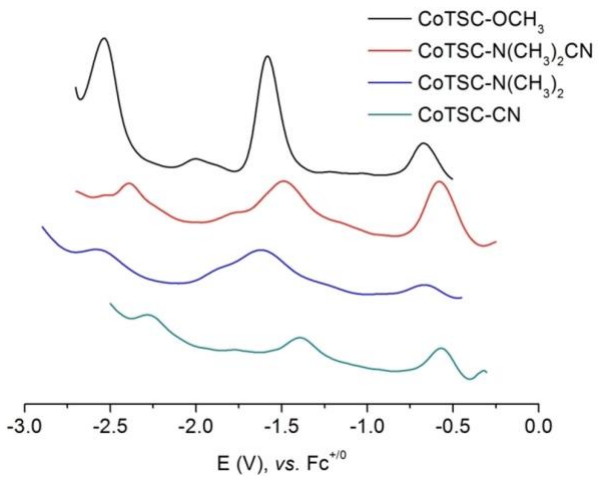


Figure 2.14. Voltammétrie cyclique d'une solution à 1 mM des complexes CoTSC-R(NCS) dans du DMF sur une électrode en carbone vitreux stationnaire à 500 mV/s[91].

Le comportement redox des complexes étant similaire à celui du complexe parent CoTSC-OCH_3(NCS), les trois processus observés peuvent être attribués de la même manière, à savoir des processus successifs basés sur le métal puis sur le ligand et enfin sur le métal. Considérant qu'une fois solubilisé, le complexe dinucléaire se dissocie en deux monomères de Co(III), la première réduction produit un complexe de Co(II) à l'état doublet, S = 1/2. Le second processus de réduction conduit à la formation d'un radical centré sur le ligand TSC (Co^{II}-$L^{\bullet}$) et qui interagit avec le centre Co(II) pour donner un état de spin singulet à couche ouverte, Ms = 0. La troisième réduction a lieu au niveau du centre métallique et conduit à la formation d'un centre Co(I) qui interagit avec l'espèce radicalaire (Co^{I}-$L^{\bullet}$) pour un état doublet, S = 1/2. Ces attributions ont également été validées par des calculs théoriques sur l'ensemble de la série de complexes.

Tableau 2.4. Données électrochimiques pour la série de complexes CoTSC-R(NCS). Les potentiels sont en V *vs.* $Fc^{+/0}$ [91].

Complexes	$[Co^{III}]/[Co^{II}]^{-}$	$[Co^{II}]^{-}/[Co^{II}\text{-}L^{\bullet}]^{2-}$	$[Co^{II}\text{-}L^{\bullet}]^{2-}/[Co^{I}\text{-}L^{\bullet}]^{3-}$
CoTSC-$N(CH_3)_2CN$(NCS)	- 0,57	- 1,48	- 2,39
CoTSC-OCH_3(NCS)	- 0,65	- 1,58	- 2,53
CoTSC-CN(NCS)	- 0,54	- 1,33	- 2,23
CoTSC-$N(CH_3)_2$(NCS)	- 0,67	- 1,62	- 2,58

2.4.2. Production photocatalytique d'hydrogène

Dans le prolongement des études précédentes portant sur les complexes de nickel[90], nous avons étudié la nouvelle famille de catalyseurs à base de cobalt dans des conditions similaires. Nous avons utilisés des solutions aqueuses contenant un rapport 1:1 de TCEP/Asc comme donneur sacrificiel d'électrons (SED), à pH = 5. Les nanoparticules de carbone (Cdots) ont d'abord été testés comme photosensibilisateurs et combinés avec les complexes de cobalt, mais aucun des systèmes photocatalytiques n'a conduit à une production significative d'hydrogène sous irradiation.

L'étude antérieure sur les catalyseurs de nickel à base de ligands TSC avait déjà montré que les Cdots ne produisaient pas d'hydrogène lorsque les complexes de nickel étaient utilisés comme catalyseurs. Il est intéressant de noter qu'une étude du groupe de Coutsolelos avait rapporté que les Cdots étaient capables de produire de l'hydrogène avec un TON_{Co} de 64 après

23 heures d'irradiation UV en présence d'un catalyseur au cobalt (CatCo(III)I)[82]. Néanmoins, en comparant les capacités photocatalytiques des Cdots et des NCdots dans des conditions expérimentales similaires sous irradiation UV et en présence de CatCo(III), les NCdots se sont avérés plus efficaces pour l'évolution de l'hydrogène. Pour ces raisons, les expériences de photocatalyse qui sont présentées par la suite ont exclusivement employées des photosensibilisateurs NCdots.

Pour déterminer la quantité optimale de complexe à utiliser dans les nouveaux systèmes photocatalytiques, nous avons préparé des échantillons contenant 20, 50, 100, 150 et 200 nmol de catalyseur, respectivement (Figure 2.15). Nous avons ensuite déterminé le nombre de cycle catalytiques ramené à la quantité de catalyseur utilisé (TON_{Co}) suivant l'Équation 2.1 suivante :

$$TON_{Co} = \frac{n_{Hydrogène\ produit}}{n_{Catalyseur}} \qquad \text{Équation 2.1.}$$

Pour les solutions contenant 20 nmol de complexe, aucune photoproduction d'hydrogène n'a été détectée. En augmentant la quantité de catalyseur à 50 nmol, une certaine quantité d'hydrogène a été produite. Nous avons ensuite augmenté la quantité de catalyseur à 100 nmol, ce qui a considérablement amélioré la valeur du nombre de cycles catalytiques avec un TON_{Co} de 565. Une augmentation successive de la quantité de catalyseur à 150 nmol induit un TON_{Co} de 570 tandis que qu'un TON_{Co} de 562 est obtenu avec 200 nmol de catalyseur.

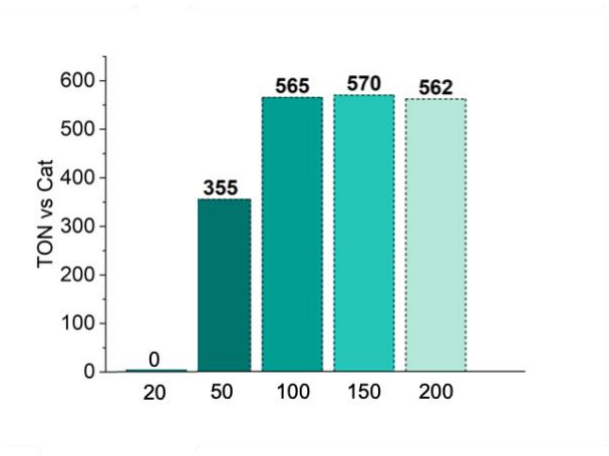


Figure 2.15. Graphiques de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdots avec différentes quantités (20–200 nmol) de catalyseur CoTSC-N(CH_3)$_2$CN(NCS). Toutes les expériences photocatalytiques ont été menées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[91].

Contrairement aux complexes de nickel pour lesquels les performances maximales avaient été obtenues avec 50 nmol de catalyseur, les expériences photocatalytiques de cette étude ont

été réalisées en utilisant 150 nmol de chaque complexe de cobalt[90]. Dans la série des complexes de cobalt, le meilleur catalyseur du groupe s'est avéré être le complexe asymétrique portant des groupes diméthylamino et cyano, CoTSC-N(CH₃)₂CN (Figure 2.16). Le système atteint un plateau en 24 heures, soit plus rapidement que dans le cas de la série des complexes de nickel (30 heures). Le catalyseur CoTSC-N(CH₃)₂CN a également montré la plus grande stabilité (TON_{Co} = 570) et la meilleure efficacité globale pour l'évolution de l'hydrogène, avec un taux d'évolution d'hydrogène de 358 µmol.$g_{NCdot}^{-1}h^{-1}$ déterminé selon l'Équation 2.2 (Figure 2.17). Cette efficacité figure parmi les meilleures rapportées dans la littérature pour ce type de systèmes. La production d'hydrogène par CoTSC-N(CH₃)₂CN est environ 8 fois supérieure à celle obtenue dans l'étude du groupe de Coutsolelos avec le catalyseur CatCo(III)1 (86 µmol contre 11,6 µmol)[82].

$$Taux\ évolution\ H_2 = \frac{n_{H_2}}{m_{Ncdot} \times t}$$ Équation 2.2.

Dans cette équation n_{H_2} représente la quantité d'hydrogène produit en µmol, m_{Ncdot} la quantité totale de NCdot en g et t le temps d'irradiation en heure (t = 24 heures).

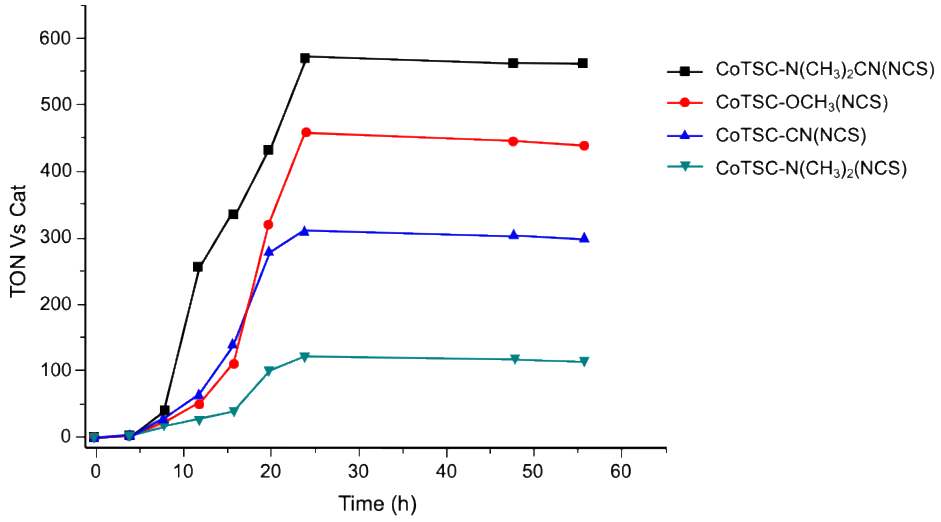


Figure 2.16. Courbes de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdots avec 150 nmol de catalyseurs de cobalt : CoTSC-N(CH₃)₂CN(NCS), CoTSC-OCH₃(NCS), CoTSC-CN(NCS) et CoTSC-N(CH₃)₂(NCS). Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[91].

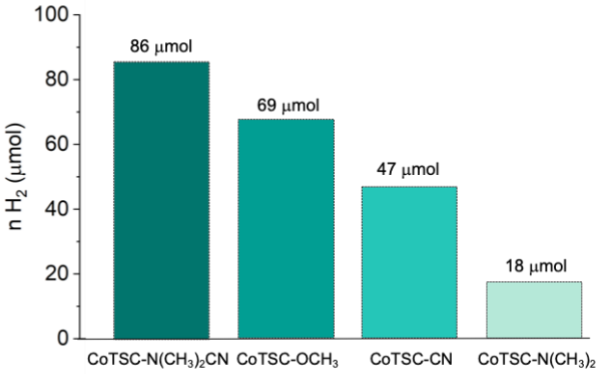


Figure 2.17. Production photocatalytique d'hydrogène (µmol H_2) sous irradiation de 10 mg de NCdots en présence de 150 nmol de catalyseurs au cobalt dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[91].

En se basant sur les valeurs de TON_{Co} (Tableau 2.5), l'activité photocatalytique de la série de cobalt est la suivante : **CoTSC-N(CH₃)₂CN** > **CoTSC-OCH₃** > **CoTSC-CN** > **CoTSC-N(CH₃)₂**. Ces données montrent que les résultats pour les trois substituants sont en accord avec leur capacité donneuse d'électrons en position para (**N(CH₃)₂** > **OCH₃** > **CN**). Cependant, le catalyseur **CoTSC-N(CH₃)₂** ne suit pas cette tendance, car il présente la plus faible performance de production d'hydrogène, tout en ayant la plus grande capacité donneuse d'électrons. Néanmoins, cela est en adéquation avec les observations faites sur les catalyseurs de nickel publiées dans la littérature pour lesquels aucune corrélation n'a pu être établie entre les performances photocatalytiques et les propriétés électroniques des ligands[90].

Tableau 2.5. Résumé des données photocatalytiques recueillies pour chaque catalyseur de cobalt[91].

Complexes	TON_{Co}[a]	Taux évolution de H_2 ($\mu mol.g_{NCdot}^{-1}\ h^{-1}$)[b]
CoTSC-N(CH₃)₂CN(NCS)	570	358
CoTSC-OCH₃(NCS)	460	288
CoTSC-CN(NCS)	310	196
CoTSC-N(CH₃)₂(NCS)	122	75

[a] TON en 24 heures par rapport au catalyseur. [b] Taux d'évolution de H_2 ($\mu mol.g_{NCdot}^{-1}\ h^{-1}$) par rapport à la quantité totale de NCdots utilisée sur 24 heures selon l'Équation 2.2.

De plus, le catalyseur **NiTSC-N(CH₃)₂** avait montré la meilleure performance avec un TON_{Ni} de 148, tandis que son homologue cobalt montre la plus faible efficacité de production d'H_2 avec un TON_{Co} de 122[90,91]. Il semble donc, une fois de plus, que la nature chimique des ligands influence les performances de production d'hydrogène du système, sans suivre une logique évidente. En se concentrant sur la nature du ligand, la série des complexes de cobalt se comporte de manière similaire à celle des complexes de nickel, mais présente une production d'hydrogène accrue, à l'exception du ligand contenant du diméthylamino (**N(CH₃)₂**). En comparant les deux séries, il apparaît clairement que la série des complexes de cobalt améliore considérablement les performances catalytiques par rapport à celle des complexes de nickel. Les complexes avec des substituants asymétriques (**N(CH₃)₂CN**) et méthoxy (**OCH₃**) affichent des performances catalytiques 8 fois supérieures lorsqu'on remplace le centre de nickel par un centre de cobalt.

Tableau 2.6. Potentiels rédox (V *vs.* NHE) du photosensibilisateur et des catalyseurs de cobalt, avec les forces motrices thermodynamiques des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat) et ΔG_2 (PS/Cat) (eV)[.

Composés	E_{VB}[a]	E_{CB}[b]	$E_{0\text{-}0}$[c]	
NCdot	1,01	-2,13	3,14	
	$E^1_{1/2}$[d]	$E^2_{1/2}$[d]	ΔG_1 (PS/Cat)	ΔG_2 (PS/Cat)
CoTSC-N(CH₃)₂CN(NCS)	+0,06	-0,85	-2,19	-1,28
CoTSC-OCH₃(NCS)	-0,02	-0,95	-2,11	-1,18
CoTSC-CN(NCS)	+0,09	-0,70	-2,22	-1,43
CoTSC-N(CH₃)₂(NCS)	-0,04	-0,99	-2,09	-1,14

[a] Les potentiels d'oxydation ont été mesurés par voltammétrie cyclique et référencés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE)[90,91]. [b] Les valeurs ont été calculées comme la différence entre les potentiels d'oxydation et l'énergie de la transition optique interdite $E^{0\text{-}0}$, calculée en eV[90,91]. [c] Les valeurs de $E_{0\text{-}0}$ ont été calculées à partir de l'intersection entre les spectres d'absorption et d'émission normalisés. [d] Les potentiels de réduction ont été mesurés par voltammétrie cyclique et référencés à NHE[90,91].

Comme pour la série de catalyseurs de nickel, la faisabilité thermodynamique de la production photochimique de l'hydrogène a été évaluée pour les catalyseurs à base de cobalt en mesurant leurs potentiels redox ainsi que ceux du photosensibilisateurs NCdots (Tableau 2.6)[90,91]. Les valeurs de la bande de valence (VB) et de la bande de conduction (CB) des nanoparticules dopées à l'azote, issues de la littérature, ont été combinées aux potentiels rédox des catalyseurs au cobalt obtenus dans cette étude[90,91,99]. Les calculs des forces motrices ΔG (PS/Cat) pour chaque catalyseur ont été effectués et conduisent tous à des valeurs négatives, confirmant que la photoproduction d'hydrogène est thermodynamiquement favorable pour l'ensemble des catalyseurs testés. Cette tendance cohérente justifie l'activité photocatalytique observée, sans pour autant pouvoir rationaliser leur magnitude si l'on considère le cas du complexe CoTSC-CN, dont l'efficacité est moindre malgré des valeurs ΔG(PS/Cat) élevés.

Les constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) et de *quenching* de fluoresence (K_Q) ont été calculées en utilisant les spectres d'émissions des complexes de cobalt (Figure SE2.1 – SE2.4), et les données rapportées dans la littérature pour l'acide ascorbique. Ces résultats sont résumés et présentés dans le Tableau 2.7[82,90]. Pour tous les catalyseurs, la constante K_{sv} est supérieure (K_{sv} = 146 735 – 71 268) à celle de l'acide ascorbique (K_{sv} = 13,8) et les constantes de *quenching* de tous les catalyseurs ($K_Q = 7{,}1 \times 10^{12} - 14{,}6 \times 10^{12}$) sont supérieures à celle de l'agent donneur d'électrons ($K_Q = 1{,}3 \times 10^{9}$). Par conséquent, les électrons se déplacent de l'acide ascorbique vers la bande de conduction (CB) des NCdots par un processus de *quenching* réductif, étant donné que la concentration en SED est bien supérieure à celle des catalyseurs. Le processus de transfert électronique impliquant le donneur sacrificiel d'électrons, le photosensibilisateur et le catalyseur est donc similaire à ce qui a été observé avec la série de complexes nickel en présence de NCdots.

Tableau 2.7. Constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) et constante de *quenching* (K_Q) de tous les catalyseurs à base de cobalt[].

Catalyseurs	K_{sv} [M^{-1}]	$K_Q = K_{sv}/\tau$ [$M^{-1}s^{-1}$]
CoTSC-$N(CH_3)_2$CN(NCS)	72 207	$7{,}2 \times 10^{12}$
CoTSC-OCH_3(NCS)	71 934	$7{,}1 \times 10^{12}$
CoTSC-CN(NCS)	146 735	$14{,}6 \times 10^{12}$
CoTSC-$N(CH_3)_2$(NCS)	71 268	$7{,}1 \times 10^{12}$
Asc	13,8	$1{,}3 \times 10^{9}$

Ceci nous amène à proposer un mécanisme réactionnel pour la production photocatalytique d'hydrogène par les catalyseurs de cobalt (Figure 2.18)qui est globalement similaire à celui déterminé pour la série de complexes de nickel[90]. Sous irradiation par lumière visible, l'excitation des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots) provoque un transfert d'électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB). Le trou formé dans la bande de valence est comblé par un électron provenant du donneur sacrificiel d'électrons (SED) via un processus de *quenching* réducteur. Les électrons photo-générés sont ensuite transférés aux catalyseurs, ayant un centre de cobalt ou nickel, où ils participent à des étapes successives de réduction et de protonation, menant à la production d'hydrogène.

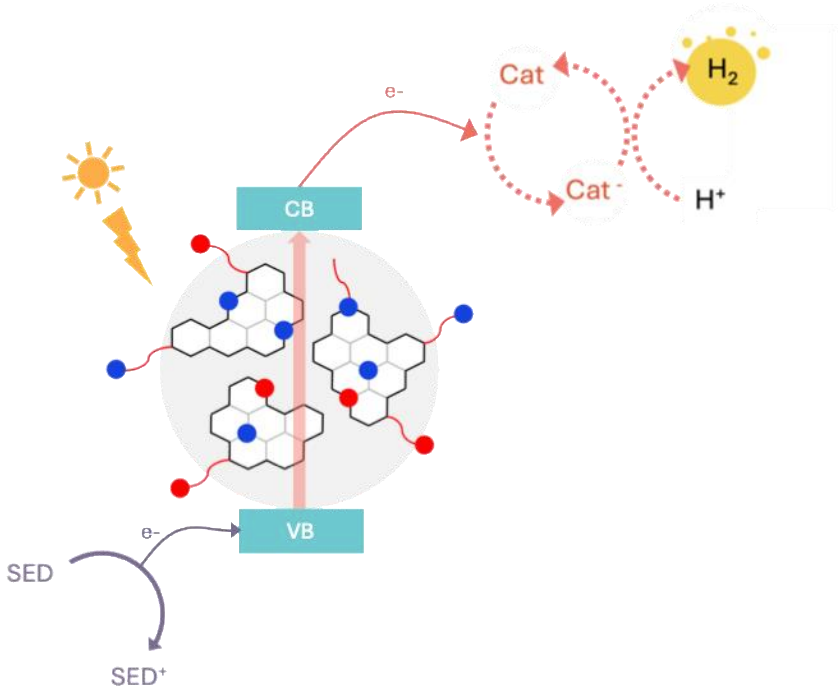


Figure 2.18. Représentation schématique du mécanisme de réaction de photoproduction d'hydrogène des complexes de cobalt en présence de NCdots[91].

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré différentes approches pour la photoproduction d'hydrogène en combinant des catalyseurs à base de nickel et de cobalt avec des photosensibilisateurs avec et sans métal noble. Les résultats obtenus mettent en évidence plusieurs points clés.

Tout d'abord, l'efficacité photocatalytique du complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3 a été démontrée lorsqu'il est associé à des photosensibilisateurs à base de métaux nobles comme l'iridium. Cependant, ces photosensibilisateurs, bien que performants, présentent des limites importantes liées à leur coût et à la rareté des métaux impliqués, rendant leur utilisation peu viable pour des applications à grande échelle. Cela a conduit à une transition vers des alternatives plus accessibles et durables, notamment les nanoparticules de carbone (Cdots) et celles de carbone dopées à l'azote (NCdots). Ces matériaux sans métal offrent des avantages significatifs, notamment leur faible coût, leur facilité de synthèse et leurs propriétés photophysiques adaptées à l'absorption de la lumière visible.

L'étude a montré que les NCdots surpassent les Cdots en termes d'efficacité de transfert de charge et de production d'hydrogène, grâce à la présence de dopants azotés qui améliorent leur mobilité électronique. Lorsqu'ils sont combinés à des complexes de nickel en milieu aqueux, les NCdots ont permis d'obtenir des résultats encourageants, bien que l'on ait constaté l'absence de corrélation claire entre la nature chimique des substituants des catalyseurs et leur performance catalytique.

Dans un second temps, des complexes à base de cobalt ont été introduits pour évaluer leur potentiel photocatalytique une fois combinés avec les photosensibilisateurs NCdots. Ces complexes ont montré une amélioration significative de l'efficacité catalytique photo-induite par rapport aux systèmes basés sur le nickel, malgré, encore une fois, l'absence de corrélation claire entre les substituants des ligands et la production d'hydrogène.

Les constantes de Stern-Volmer et de *quenching* obtenues à partir des spectres d'émission ont permis de caractériser les transferts d'électrons entre le photosensibilisateur NCdots et les catalyseurs, tandis que les calculs de force motrice ont confirmé la faisabilité thermodynamique des transferts d'électrons dans ces systèmes suggérant un mécanisme de *quenching* réducteur. Pour aller plus loin, il serait pertinent de concevoir des systèmes supramoléculaires intégrant à la fois un photosensibilisateur et un catalyseur. Une telle approche offrirait un système plus performant dans la production d'hydrogène photo-induite.

Chapitre 3

Vers une électrocatalyse en milieu aqueux

3.1. Introduction

Dans le cadre de la conception d'un système photocatalytique efficace pour la réduction des protons en hydrogène, un dispositif composé de trois entités distinctes a été proposé (Figure 3.1) [102].La première composante est un catalyseur capable de réduire les protons en hydrogène[], la deuxième est un photosensibilisateur qui a la capacité, sous irradiation, à transférer des électrons au catalyseur, et la troisième est un matériau de liaison, le dioxyde de titane (TiO_2) qui optimise le transfert d'électrons entre les deux premières entités, garantissant ainsi une efficacité maximale du processus[102].

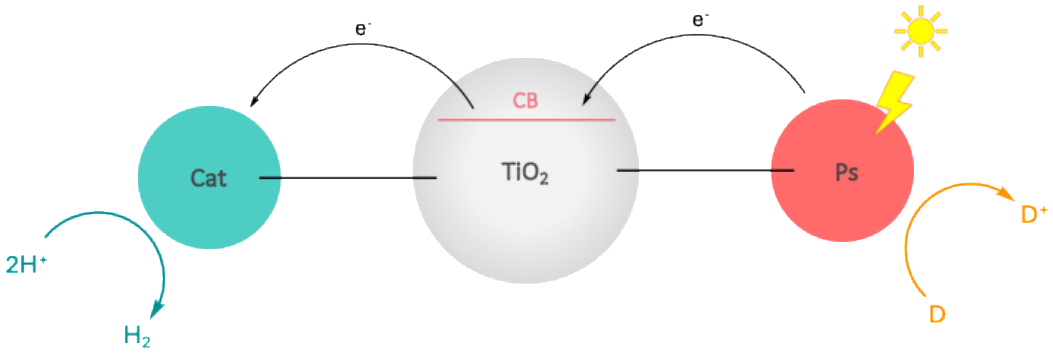


Figure 3.1. Schéma du système photocatalytique.

Ce système est fortement inspiré du concept de cellule solaire à pigment photosensible, appelé plus couramment en anglais Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). Les DSSC sont une technologie dans le domaine des énergies renouvelables, publié pour la première fois en 1991 par le groupe de Grätzel[103]. Elles basent leur principe de fonctionnement sur la photosynthèse en utilisant un colorant pour absorber la lumière et convertir cette énergie lumineuse en électricité. Une DSSC typique comprend un semi-conducteur (généralement du TiO_2), un colorant qui absorbe la lumière solaire, un électrolyte pour le transfert de charges, et une contre-électrode.

Le processus commence par l'excitation du colorant sous l'effet de la lumière solaire. Les électrons excités sont injectés dans la bande de conduction (CB) du semi-conducteur, générant un courant électrique. L'électrolyte contenant un donneur sacrificiel d'électrons permet ensuite de régénérer le colorant. La contre-électrode complète le circuit en facilitant la circulation des électrons dans la cellule (Figure 3.2).

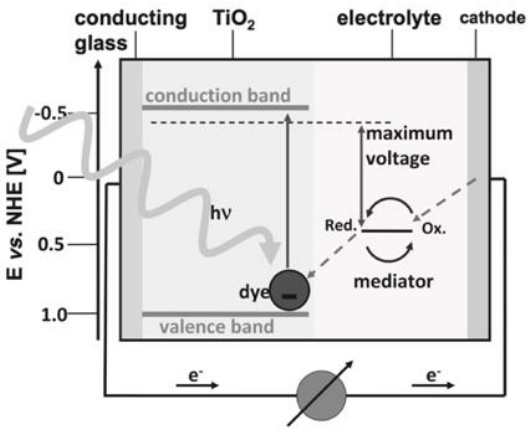


Figure 3.2. Principes de fonctionnement et diagramme des niveaux d'énergie d'une cellule solaire sensibilisée par colorant[104].

3.1.1. Le catalyseur

Le catalyseur sélectionné est un complexe à base de nickel, doté d'un ligand non innocent de type thiosemicarbazone (TSC, Figure 3.3). Ce type de ligands a déjà été étudié et s'est révélé redox-actif[71,74,75,105]. De plus, la présence d'atomes de soufre (S) et d'azote (N) dans le ligand permet la protonation de ce dernier et qui peut jouer le rôle de relais de protons. Comme présenté dans le chapitre précédent, plusieurs variantes de ce complexe ont été synthétisées et étudiées, après modification de la nature chimique et du positionnement des substituants des groupes phényls du ligand TSC. Cette famille de complexes présente plusieurs avantages. D'une part ils ne contiennent pas de métaux rares. D'autre part, ces complexes se montrent compétitifs par rapport à ceux décrits dans la littérature en termes de surtension et d'efficacité catalytique pour la réduction électrocatalytique des protons en hydrogène.

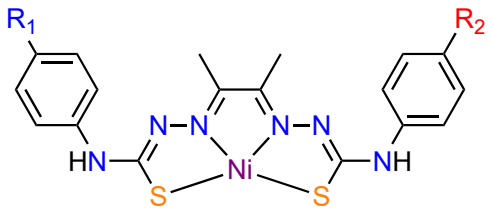


Figure 3.3. Catalyseurs de nickel à base de ligands TSC rédox actifs. R_1 = R_2 = SMe, OCH_3, CN, $N(CH_3)_2$, H, R_1 = CN, R_2 = $N(CH_3)_2$ [75].

En s'inspirant du concept de DSSC, on peut envisager de greffer les catalyseurs décrits ci-dessus à des matériaux de type TiO_2. Pour cela, il faut introduire des fonctions de greffage et nous avons naturellement penser à modifier les groupements situés sur les phényls du ligand

TSC. A cette fin, un groupement phosphonate, souvent décrit dans la littérature comme fonction de greffage, a été choisi[93].

3.1.2. Le photosensibilisateur

La photosensibilisateur que nous avons sélectionné est une molécule organique de type « Push-Pull » dont la structure et les propriétés électroniques ont déjà été décrites dans la littérature[106]. Cette dénomination concerne les molécules de transfert de charge qui possèdent à la fois des groupements donneurs d'électrons (D) et accepteur d'électrons (A), liés par un chemin de conjugaison (D-π-A). De nombreux articles ont rapporté l'efficacité de ce type de chromophores organiques qui, lorsqu'ils sont combinés à un centre catalytique, présentent une excellente activité photocatalytique[92,92,106–110,89,110,111]. Ces colorants ne contiennent pas de métaux nobles, sont facilement modulables et possèdent de bonnes propriétés d'absorption de la lumière. De plus, leur structure peut être ajustée pour modifier les niveaux d'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO), permettant ainsi de les rendre plus ou moins photo-oxydants ou photo-réducteurs[92]. Le mécanisme de transfert de charge intramoléculaire est rendu possible grâce à un système π-conjugué qui relie un donneur et un accepteur d'électrons, favorisant ainsi le transfert de charge. Pour la synthèse du photosensibilisateur, nous avons appliqué le modèle D-π-A. Le chromophore sélectionné permettra un transfert de charge optimal grâce à un gap d'énergie HOMO-LUMO bien adapté aux niveaux d'énergie du catalyseur et du donneur sacrificiel d'électrons. Il devra également être facilement ajustable pour conférer des propriétés rédox adaptées, notamment en modulant l'écart HOMO-LUMO. Pour modifier les propriétés du colorant, il sera nécessaire d'ajuster plusieurs de ses caractéristiques, notamment la force des groupes donneurs (partie D en bleu de la Figure 3.4) et accepteurs (partie A en vert de la Figure 3.4), ainsi que la longueur et le nombre d'insaturations sur le linker (partie π en rouge de la Figure 3.4) pour influencer les propriétés électroniques.

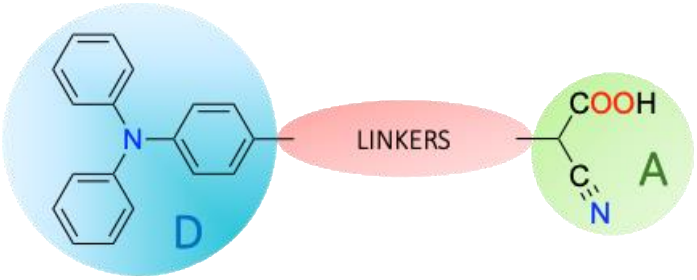


Figure 3.4. Représentation schématique d'un colorant organique « Push-Pull »[92].

3.1.3. Le support TiO_2

La troisième partie d'un système photocatalytique est l'oxyde de titane TiO_2. C'est un matériau semi-conducteur qui joue un rôle clé dans le processus de photocatalyse. Le photosensibilisateur, capable d'absorber la lumière visible, transfère des électrons excités à la bande de conduction (CB) du TiO_2 lorsqu'il est irradié. Cette séparation des charges permet de réduire la recombinaison des électrons excités avec les molécules de colorant oxydées, augmentant ainsi l'efficacité du système[110].

Pour obtenir un système fonctionnel, il est nécessaire de fixer à la fois le catalyseur et le photosensibilisateur sur le TiO_2. Pour ce faire, nous avons choisi une fonction phosphonate ($PO(OH)_2$) comme unité de greffage du catalyseur de nickel à ligand thiosemicarbazone , tandis que la fonction carboxylique (COOH) a été choisie pour greffer le photosensibilisateur au TiO_2 (Figure 3.5)[93].

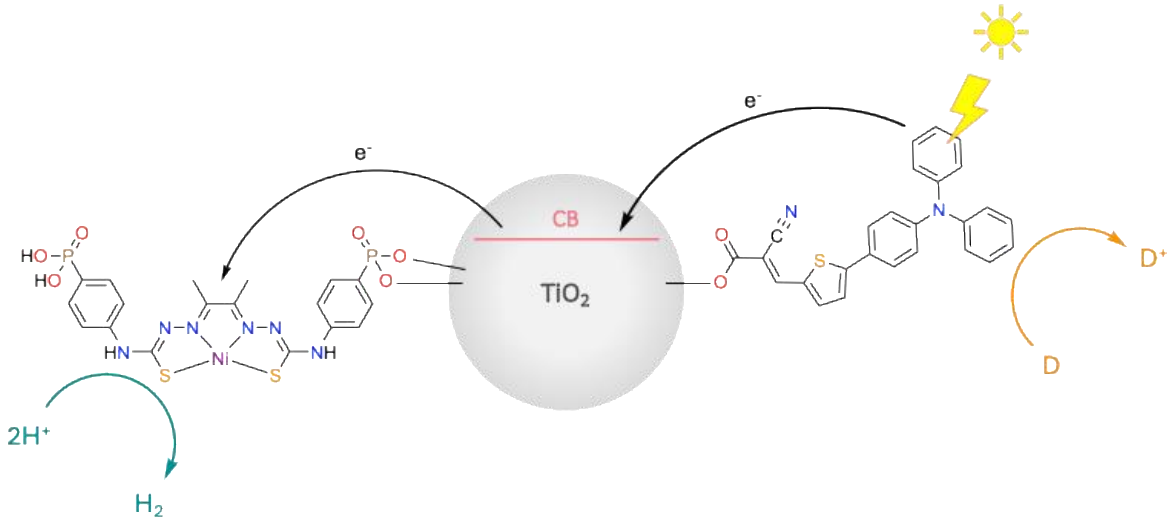


Figure 3.5. Système photocatalytique composé d'un complexe de nickel à base de ligand TSC, associé à un photosensibilisateur de type « Push-Pull », les deux étant greffés au matériau semi-conducteur TiO_2.

3.2.1. Le photosensibilisateur

Le photosensibilisateur choisi est un composé organique dit « push-pull ». Il est composé de trois parties : la première partie constituée de la triarylamine est donneuse d'électrons et elle est relié à la seconde partie, l'acide cyano acétique, qui est accepteuse d'électrons par un pont thiophène présentant une conjugaison π (Figure 3.6)[92].

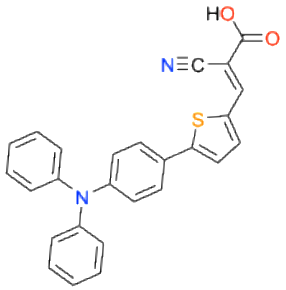


Figure 3.6. Photosensibilisateur cible, acide triarylamine-thiophene-cyano-acetique[92].

La partie donneuse d'électrons et le pont π ont été reliés via une réaction de Suzuki entre le bromotriphénylamine et l'acide 5-formyl-2-thioboronique (Figure 3.7)[112]. Quant à la partie acceptrise d'électrons, elle a été introduite par une réaction de Knoevenagel avec le cyanoacétate de méthyl[113]. Enfin, pour obtenir la fonction de greffage souhaitée, une déprotection du méthyl a été réalisée afin de générer la fonction carboxyle (COOH).

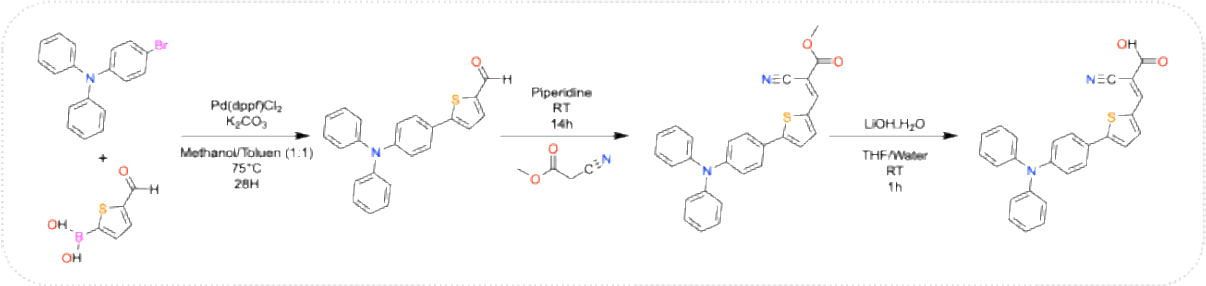


Figure 3.7. Protocole synthèse du photosensibilisateur[112,111].

Pour évaluer la faisabilité thermodynamique d'un transfert d'électrons entre le photosensibilisateur et le catalyseur parent à base de nickel NiTSC-(p)-OMe, le calcul des forces motrices Δ*G* a été effectué à partir des données trouvées dans la littérature et les résultats sont rapportés dans le Tableau 3.1[71,92]. Les valeurs obtenues ont montré que le

photosensibilisateur choisi serait thermodynamiquement favorable à un transfert d'électron, avec une valeur de force motrice de -0,52 V.

Tableau 3.1. Données expérimentales pour les propriétés spectrales et électrochimiques du colorant[92] et du complexe parent[71]. Les données UV-vis sélectionnées (longueur d'onde λ (nm), coefficient d'extinction ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)), $E_{0\text{-}0}$ (eV) et le potentiel d'oxydation (V *vs*. NHE) pour les composants ciblés ainsi que les processus de transfert d'électrons pertinents (PS*: état excité du PS; PS^+: forme oxydée; V *vs*. NHE).

Photosensibilisateur	E[Ox]	$E_{0\text{-}0}$ [eV]	$E[PS^+/PS^*]$	λ (nm)	ε ($M^{-1}\,cm^{-1}$)
Colorant push-pull	1,21	2,64	-1,43		
ΔG^1_{inj}			-0,52	548	25 000
ΔG^2_{inj}			+0,22		
Catalyseur	$E[Ni^{II}L/Ni^{II}L^{\bullet-}]$		$E[Ni^{II}L^{\bullet-}/Ni^{I}L^{\bullet-2}]$	λ (nm)	ε ($M^{-1}\,cm^{-1}$)
NiTSC-(p)-OMe	-0,91		-1,65	471	16 925

3.2.2. Le catalyseur

Avant de s'intéresser aux performances en photocatalyse du complexe à l'étude, il est essentiel d'évaluer ses propriétés électrochimiques et son potentiel pour la conversion électrochimique des protons en hydrogène. Les complexes qui seront étudiés dans la suite de ce chapitre seront désignés, respectivement, par **NiTSC-PO(OEt)$_2$** et **NiTSC-PO(OH)$_2$**. Lorsqu'il sera fait référence à ces deux complexes ensemble, on utilisera la dénomination **NiTSC-PO(OR)$_2$** (avec R_1 = Et et R_2 = H) comme indiqué sur la **Figure 3.8**.

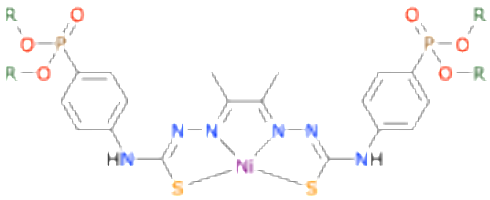


Figure 3.8. Complexes de nickel à base de ligands thiosemicarbazones avec R = Et et H.

Dans un premier temps, nous avons procédé à la formation de la fonction diéthyl phosphonate sur la 4-iodoaniline à l'aide de triéthyl phosphite[114]. Par la suite, nous avons incorporé le groupe thiosemicarbazone (NCS) afin de réaliser une condensation sur le pont

diacétyldihydrazone pour former le ligand **TSC-P(O)(OEt)$_2$**. Une fois la structure du ligand confirmée par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{31}P, nous avons entrepris de réaliser l'étape suivante : la métallation du ligand en utilisant le sel de **Ni(CH$_3$COO)$_2$.4H$_2$O** (Figure 3.9). Le complexe ainsi formé a été validé par analyses en ESI-MS, RMN ^{1}H, ^{31}P, ^{13}C, HMQC et COSY.

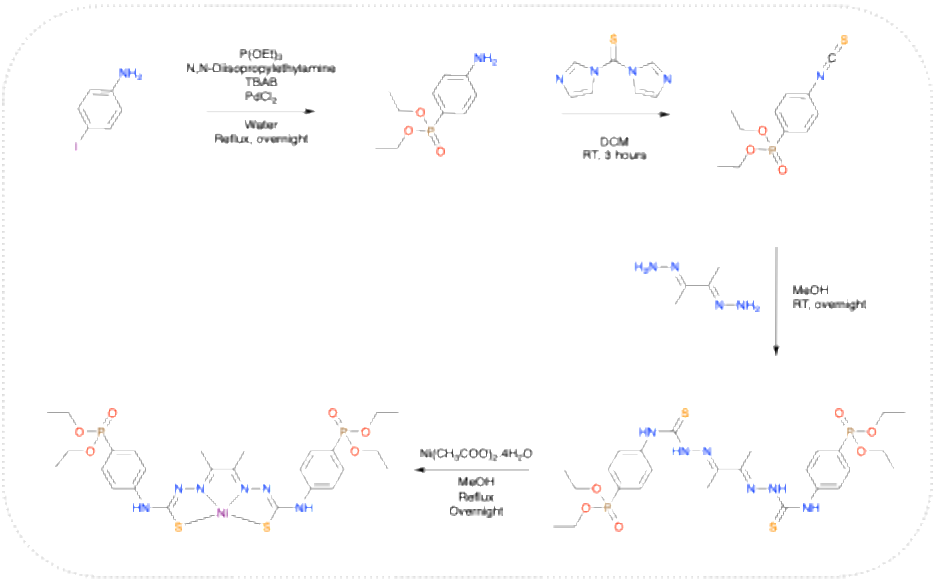


Figure 3.9. Protocole de synthèse du complexe NiTSC-PO(OEt)$_2$.

Des cristaux ont été obtenus pour le complexe **NiTSC-PO(OEt)$_2$** placé dans du DMF chauffé à 100 °C suivi d'une évaporation lente. La structure cristalline a été résolue par diffraction aux rayon X (Figure 3.10) confirmant les précédentes analyses et la nature chimique du système[71,75,76]. Le centre Ni est dans une géométrie plan carré distordue et présente une sphère de coordination N_2S_2 provenant du ligand tétradentate du ligand doublement déprotoné.

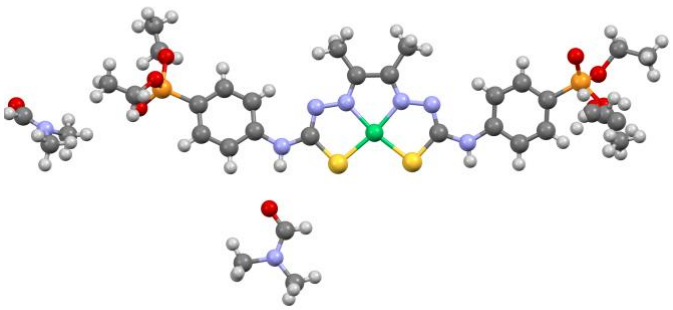


Figure 3.10. Structure à l'état solide du complexe NiTSC-PO(OEt)$_2$ obtenu diffraction des rayons X.

Afin d'obtenir le complexe **NiTSC-PO(OH)$_2$** possédant des fonctions chimiques permettant son greffage au matériaux semi-conducteur TiO_2, une déprotection des groupements éthyles du complexe **NiTSC-PO(OEt)$_2$** a été effectuée en utilisant le TBMS comme indiqué dans le protocole rapporté lors de précédents travaux (**Figure 3.11**)[115].

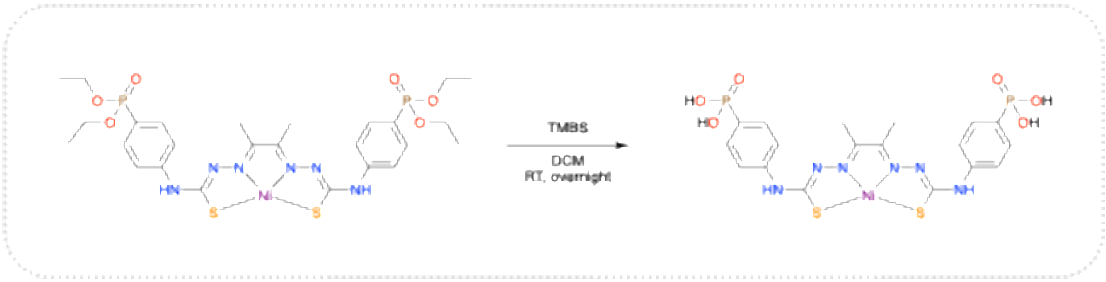


Figure 3.11. Protocole de synthèse du complexe NiTSC-PO(OH)$_2$.

L'étude des propriétés électroniques des complexes mis au point a été effectuée par spectroscopie UV-vis dans le DMF (**Figure 3.12**). Les spectres obtenus présentent tous un épaulement autour de 700 nm caractéristique d'une transition d-d. On observe également une bande d'absorption principale située à 450 nm pour **NiTSC-PO(OEt)$_2$** et à 454 nm pour **NiTSC-PO(OH)$_2$** qui est attribuée à un transfert de charge du ligand vers le métal sur la base des études théoriques réalisées sur le complexe parent **NiTSC-(p)-OCH$_3$** (**Tableau 3.2**)[71]. Enfin, une seconde bande d'absorption, située à 277 nm pour **NiTSC-PO(OEt)$_2$** et à 273 nm pour **NiTSC-PO(OH)$_2$**, est attribuée au ligand sur la base de ces mêmes études théoriques[71].

Tableau 3.2. Principales caractéristiques des spectres d'absorption électronique de NiTSC-PO(OR)$_2$ et NiTSC-(p)-OCH$_3$ dans le DMF[71].

Complexes	λ (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
NiTSC-PO(OEt)$_2$	704	1 045
	450	23 000
	277	47 400
NiTSC-PO(OH)$_2$	695	365
	454	18 600
	273	38 600

Les données de spectroscopie UV-visible mettent également en évidence la stabilité du complexe **NiTSC-PO(OEt)$_2$** en présence d'une source de protons telle que l'acide

trifluoroacétique (TFA). Lors de l'ajout progressif de TFA, aucune modification des caractéristiques spectrales de NiTSC-PO(OEt)$_2$ n'est observée, ce qui indique l'absence d'altération chimique du système une fois mis en présence de substrat (Figure 3.12 a).

A *contrario*, le spectre UV-visible du complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ montre une modification du spectre en présence de TFA, ce qui indique une modification structurelle du complexe en présence d'acide (Figure 1.12 b). Cependant, après ajout d'une base, à savoir la triéthylamine (TEA), le spectre initial est restauré ce qui indique que les changements se produisant après ajout de la source de protons sont réversibles.

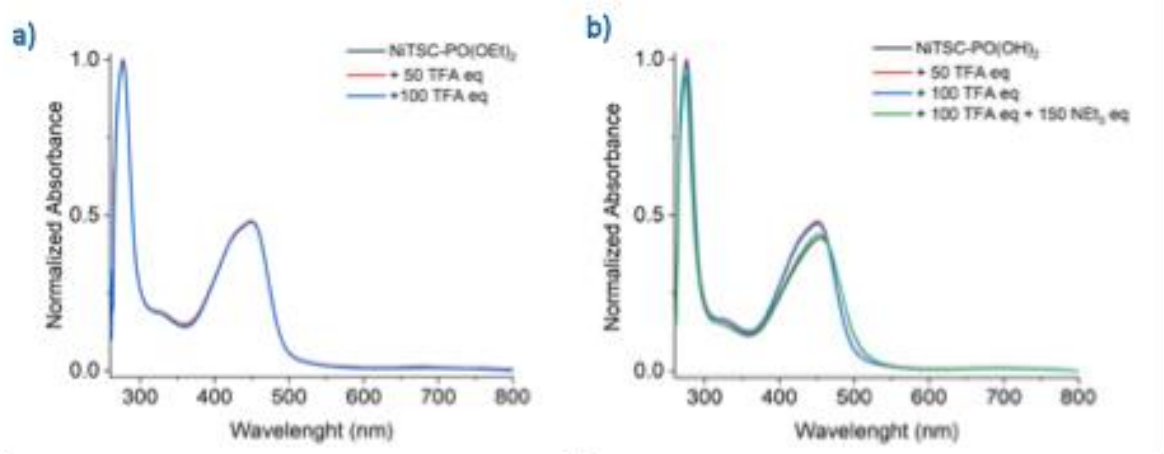


Figure 3.12. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM du complexe NiTSC-PO(OEt)$_2$ dans le DMF en l'absence (tracé noir) et en présence d'ajouts successifs de TFA (tracés rouge et bleu) **(a)**. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM de complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ dans le DMF en l'absence de TFA (tracé noir), en présence de TFA (tracés rouge et bleu) et en présence de TEA (tracé vert) **(b)**.

3.3. Études électrochimiques

3.3.1. Principes de base de l'électrochimie

Pour déterminer la capacité d'un complexe moléculaire à se comporter comme un catalyseur pouvant promouvoir la réaction de réduction des protons en hydrogène, il est nécessaire de réaliser une étude électrochimique, préliminaire de ces propriétés rédox. Cela est généralement réalisé à l'aide d'un système à trois électrodes connectées à un potentiostat : (i) une électrode de travail où se déroule la réaction de réduction (cathode), (ii) une électrode de référence utilisée pour mesurer le potentiel électrique de l'électrode de travail, et (iii) une contre-électrode qui complète le circuit en permettant le passage du courant électrique nécessaire pour équilibrer les réactions redox (Figure 3.13 a). Le comportement rédox d'un composé peut être étudié par voltammétrie cyclique (CV). Cette technique consiste à faire varier linéairement, entre deux bornes et à une vitesse définie, le potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée tout en mesurant le courant généré dans la cellule électrochimique (Figure 3.13 b). La CV permet de relier le flux d'électrons aux transformations électrochimiques du composé étudié et elle est donc essentielle pour examiner et suivre les réactions déclenchées par le transfert d'électrons.

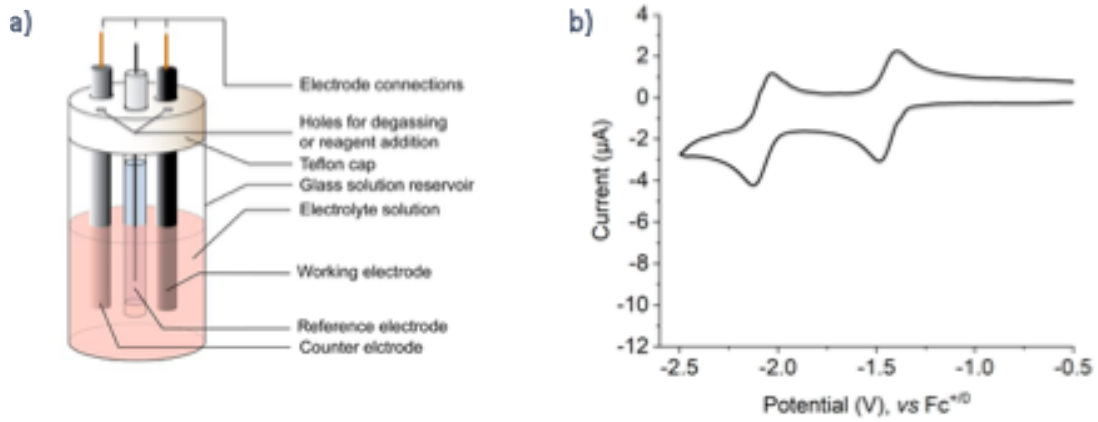


Figure 3.13. Schéma d'une cellule électrochimique **(a)**. Exemple d'une voltammétrie cyclique (CV) **(b)**[116].

3.3.2. Résultats et analyses

Pour évaluer les propriétés rédox du complexe, une analyse électrochimique a été effectuée dans les mêmes conditions que le complexe parent[71]. Le système à trois électrodes est composé d'une électrode de carbone vitreux (électrode de travail), d'une électrode Ag/AgCl (électrode de référence) et d'un fil de platine (contre-électrode) qui sont immergées dans une solution de DMF contenant un électrolyte, l'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium (NBu_4PF_6) et en présence du complexe à étudier.

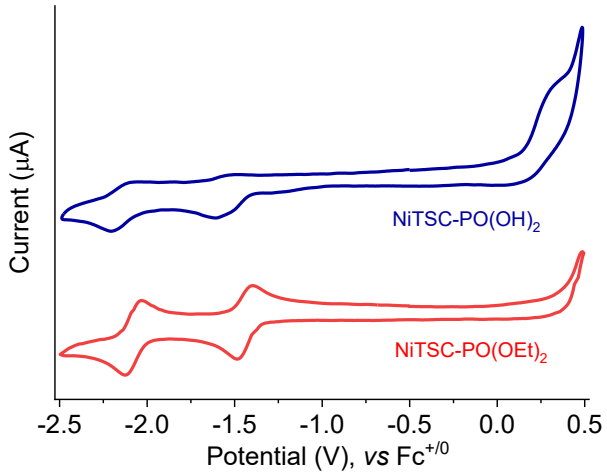


Figure 3.14. Voltammétries cycliques des complexes $NiTSC\text{-}PO(OEt)_2$ et $NiTSC\text{-}PO(OH)_2$. Conditions : concentration de 1 mM en complexe avec une électrode stationnaire de carbone vitreux (1 mm) dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en utilisant une vitesse de balayage de 500 $mV{\cdot}s^{-1}$.

Nous avons réalisé des études électrochimiques en sondant la même plage de potentiel de +0,5V jusqu'à -2,5 V *vs*. $Fc^{+/0}$ et en utilisant les mêmes conditions de mesures que celles du catalyseur parent $NiTSC\text{-}(p)\text{-}OCH_3$ pour pouvoir comparer les propriétés des nouveaux complexes avec celles du complexe de référence[71].

Dans la Figure 3.14, deux systèmes réversibles sont observés lors de l'étude par voltammétrie cyclique du complexe $NiTSC\text{-}PO(OEt)_2$ tandis que deux systèmes peu réversibles sont obtenus dans le cas du complexe $NiTSC\text{-}PO(OH)_2$. La première vague a un potentiel de pic $(E_{pa}+E_{pc})/2$ de -1,44 V *vs*. $Fc^{+/0}$ pour le complexe $NiTSC\text{-}PO(OEt)_2$ et -1,56 V *vs*. $Fc^{+/0}$ pour le complexe $NiTSC\text{-}PO(OH)_2$, tandis que le second système affiche un potentiel de pic $(E_{pa*}+E_{pc*})/2$ de -2,08 V *vs*. $Fc^{+/0}$ et -2,13 V *vs*. $Fc^{+/0}$ respectivement (Tableau 3.3). En comparant ces résultats à ceux du complexe parent $NiTSC\text{-}(p)\text{-}OCH_3$, on constate une différence de -0,10 et +0,02 V pour la première vague et -0,09 et -0,04 V pour la seconde (Tableau 3.3)[71].

Tableau 3.3. Comparaison des données électrochimiques des complexes NiTSC-PO(OR)$_2$ et NiTSC-(p)-OCH$_3$ complexes[71].

			ΔE (V) *vs.* NiTSC-(p)-OCH$_3$	
Complexes	$Ni^{II}L/Ni^{II}L^{\bullet -}$	$Ni^{II}L^{\bullet -}/Ni^{I}L^{\bullet -2}$	$(E_{pa*}+E_{pc*})/2$	$(E_{pa**}+E_{pc**})/2$
NiTSC-PO(OEt)$_2$	-1,44	-2,08	-0,10	-0,09
NiTSC-PO(OH)$_2$	-1,56	-2,13	+0,02	-0,04
NiTSC-(p)-OCH$_3$	-1,54	-2,17	-	-

Le complexe **NiTSC-PO(OEt)$_2$** semble être plus facile à réduire que le complexe de référence **NiTSC-(p)-OCH$_3$**, ce qui est prometteur pour la suite. *A contrario*, les propriétés rédox de **NiTSC-PO(OH)$_2$** apparaissent similaires à celle du complexe parent.

Les complexes **NiTSC-PO(OEt)$_2$** et **NiTSC-PO(OH)$_2$** présentent un comportement électrochimique similaire à celui du complexe de référence. Cela suggère que les espèces rédox qui se forment après réductions successives sont similaires pour **NiTSC-(p)-OCH$_3$** et les complexes **NiTSC-PO(OR)$_2$**. On peut donc proposer que la première vague correspond à la réduction du ligand non-innocent ($Ni^{II}L/Ni^{II}L^{\bullet -}$), tandis que la seconde vague correspond à la réduction du centre nickel ($Ni^{II}L^{\bullet -}/Ni^{I}L^{\bullet -}$)[71].

3.4. Électrocatalyse en solvant organique

3.4.1. Principes et base de l'électrocatalyse

Lors de l'ajout d'un substrat tel que l'introduction d'une source de protons (acide), le signal enregistré par voltammétrie cyclique peut changer de forme et d'intensité s'il y a une réaction entre le composé d'intérêt qui joue le rôle de réactif et le substrat. Dans ce cas, l'un des événements rédox – ici la réduction – peut devenir le déclencheur de l'électrocatalyse. Alternativement, le substrat peut d'abord interagir avec le composé d'intérêt lors d'une étape chimique. Dans cette situation, l'un des événements rédox de l'adduit substrat-catalyseur déclenchera l'électrocatalyse. Dans la voltammétrie cyclique (CV), cela se manifeste par une augmentation du courant au niveau du couple rédox initiateur de catalyse qui est également accompagnée d'une perte de réversibilité du couple rédox (Figure 3.15 a).

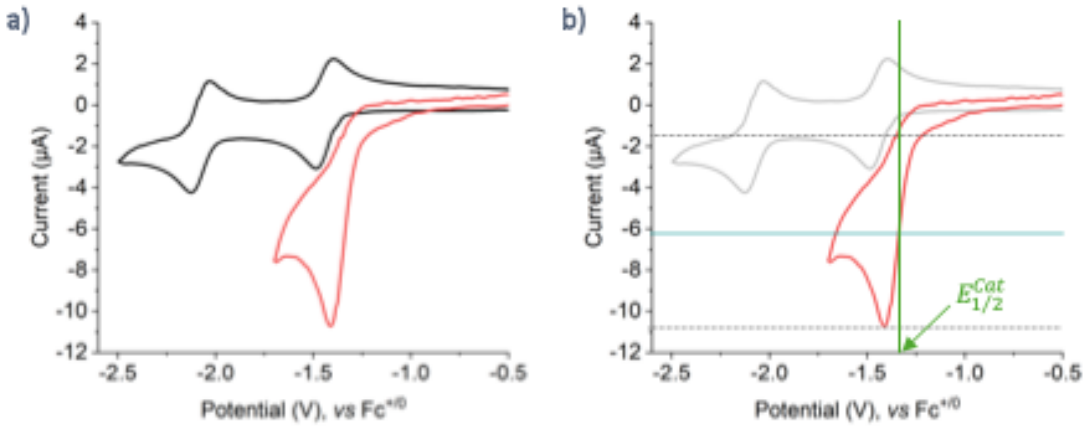


Figure 3.15. Voltammétries cycliques en l'absence (noir) et en présence (rouge) d'une source de protons (acide triofluoroacétique, TFA) **(a)**. Détermination graphique du potentiel catalytique à mi-vague $E_{1/2}^{Cat}$ **(b)**.

3.4.2. Résultats et analyses

L'activité catalytique potentielle des complexes étudiés dans ce chapitre a été évaluée en les mettant en présence d'acide(Figure 3.16) afin de déterminer leur capacité à réduire les protons en hydrogène. Nous avons ajouté des concentrations croissantes de TFA (pKa = 6,00 ± 0,03 dans le DMF) et nous avons enregistré les cyclovoltammogrammes correspondants en balayant la zone cathodique après chaque ajout d'acide.

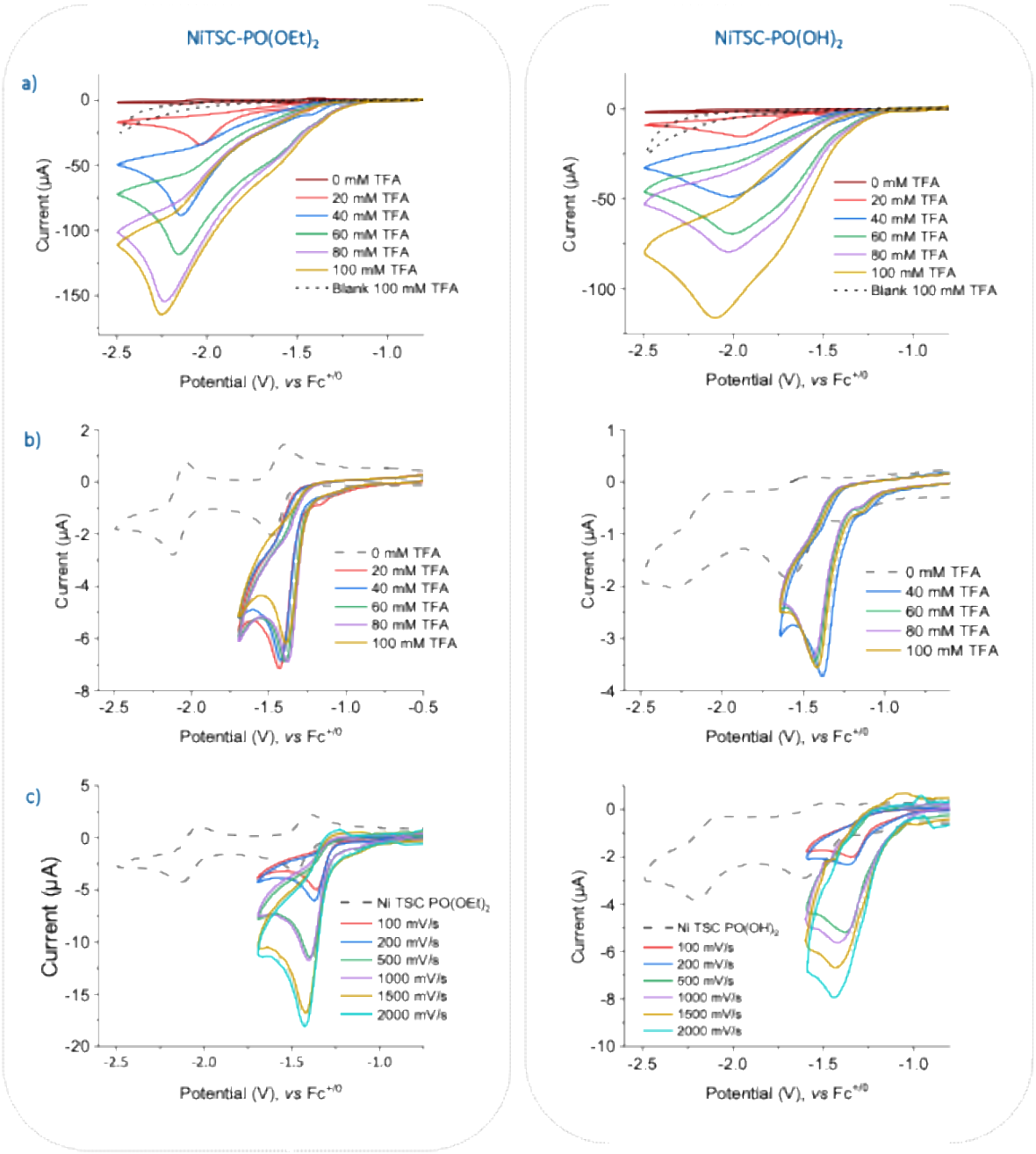


Figure 3.16. Voltammétries cycliques successives enregistrés avec une électrode de travail en carbone vitreux d'une solution de 1 mM de complexes NiTSC-PO(OR)$_2$ dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) avec une concentration croissante de TFA. Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} **(a)** et **(b)**. Voltammétries cycliques successives enregistrés sur une électrode de travail en carbone vitreux d'une solution de 1 mM de complexes NiTSC-PO(OR)$_2$ dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) avec 100 mM de TFA en utilisant six vitesses de balayage différentes **(c)**.

Dans le cas du complexe NiTSC-PO(OEt)$_2$, nous avons alors observé l'apparition d'une large vague irréversible ayant une intensité de courant proportionnelle à la concentration en acide de chaque solution électrolytique (Figure 3.16 a). Cette vague présente deux pics de courant se situant de -1,44 à -1,41 V *vs.* $Fc^{+/0}$ et de -2,08 à -2,25 V *vs.* $Fc^{+/0}$. Contrairement à la première vague, le second se déplace lentement vers des valeurs de potentiels plus négatives lors de

l'ajout successif de TFA ce qui suggère la présence de mécanismes multiples et dépendants du potentiel. Pour ces raisons et en accord avec les études réalisées sur le complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3, nous avons concentré notre attention sur le premier processus qui se produit à des valeurs de potentiel plus positives (Figures 3.16 b et 3.16 c) et nous avons effectué nos analyses sur une gamme restreinte allant de -0,5 à -1,75 V *vs*. $Fc^{+/0}$. Par ailleurs, un comportement comparable étant observé pour le complexe NiTSC-$PO(OH)_2$, nous adopterons une approche similaire pour analyser les données des études d'électrocatalyse obtenues avec les deux complexes de la famille NiTSC-$PO(OR)_2$.

Pour vérifier que le signal observé ne correspondait pas à des espèces absorbées sur la surface de l'électrode de travail, nous avons réalisé une série de tests de trempage et de rinçage pour tous les complexes (Figure 3.17). Après chaque mesure, l'électrode de travail a été retirée de la solution et trempée dans une nouvelle solution de DMF contenant un électrolyte. Pour tous les composés, seul un signal résiduel a été enregistré entre 0,5 et -2,5 V *vs.* $Fc^{+/0}$. Après l'ajout d'acide (50 et 100 mM de TFA) et de nouveaux balayages en potentiel, seule la réponse de l'acide a été observée (Figure 3.17). Ces expériences de contrôle ont démontré qu'aucune espèce adsorbée ne s'était formée sur l'électrode en carbone vitreux lors des études d'électrocatalyse. Ces résultats indiquent que le signal obtenu après ajout croissant d'acide provient bien d'une réaction des complexes NiTSC-$PO(OR)_2$ en solution avec le TFA (Figure 3.17) et suggèrent que nous étudions *a priori* une réaction de catalyse homogène.

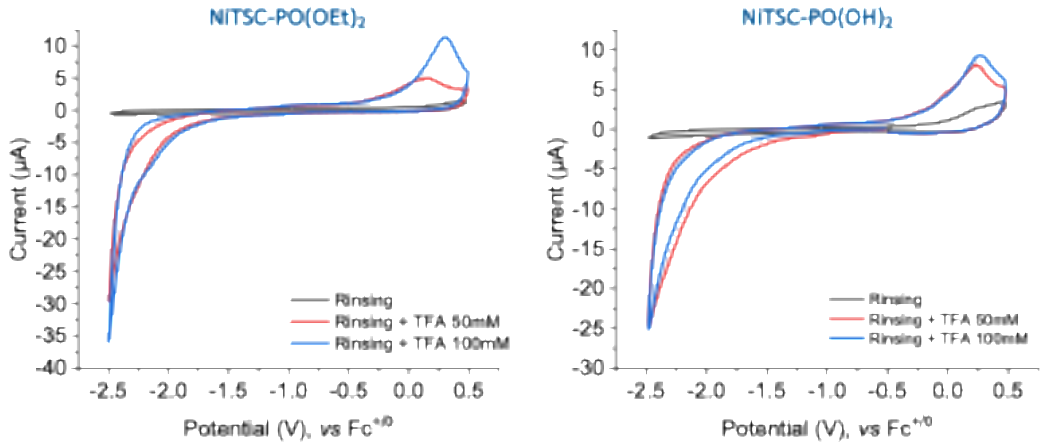


Figure 3.17. Voltammétries cycliques successives enregistrées après électrocatalyse de NiTSC-$PO(OR)_2$, sans lavage de l'électrode en carbone vitreux et après immersion dans une nouvelle solution de DMF (0,1 M NBu_4PF_6, tracé noir) et en présence de 50 mM (ligne rouge) et 100 mM de TFA (tracé bleu). Vitesse de balayage : 500 mV/s.

3.4.3. Détermination de la surtension

La surtension (η) des complexes en présence de TFA a été déterminée en suivant le protocole rapporté dans la littérature[75,117]. Les valeurs η indiquées dans Tableau 3.4 ont été calculées comme la différence entre le potentiel catalytique à mi-vague ($E_{1/2}^{cat}$) (Figure 3.15 b) et le potentiel théorique à mi-vague ($E_{1/2}^{T}$), selon l'équation suivante :

$$\eta = E_{1/2}^{cat} - E_{1/2}^{T} \qquad \text{Équation 3.1.}$$

La valeur de $E_{1/2}^{T}$ dépend du potentiel standard de réduction du proton dans le DMF (E_{H^+/H_2}^{0}), du pK_a de la source de protons, de la concentration totale en acide (C_0), de la concentration d'hydrogène dissous ($C_{H_2}^{0}$) et de la différence des coefficients de diffusion entre l'acide et H_2 (ε_D). Dans le cas de l'acide trifluoroacétique (TFA) dans le DMF et considérant l'homoconjugaison comme étant négligeable[45], le potentiel théorique à mi-vague, $E_{1/2}^{T}$, est calculé comme suit :

$$E_{1/2}^{T} = E_{H^+/H_2}^{0} - \left(2{,}303\,\frac{RT}{F}\right) \times pK_a + \varepsilon_D - \left(\frac{RT}{2F}\right) \times \ln\left(\frac{C_0}{C_{H_2}^{0}}\right) \qquad \text{Équation 3.2.}$$

Les valeurs de E_{H^+/H_2}^{0} (-0,62 V), pK_a (6.00 $\pm$ 0.3), ε_D (0,04 $\pm$ 0,005 V) et $C_{H_2}^{0}$ (1.9×10^{-3} M), ont été obtenues dans la littérature[117] et on utilise R = 8.31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, T = 298 K, F = 96500 $C.mol^{-1}$ and C_0 = 0,1 M. Les valeurs obtenues indiquent que les nouveaux complexes présentent des critères de surtension comparables à ceux du complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3.

Tableau 3.4. Comparaison des données électrocatalytiques des complexes NiTSC-$PO(OR)_2$ et NiTSC-(p)-OCH_3[71].

Complexes	$E_{1/2}^{Cat}$ (V) *vs.* $Fc^{+/0}$	η (V)	$\Delta E_{1/2}^{Cat}$ (V) *vs.* NiTSC-(p)-OCH_3	Δη (V) *vs.* NiTSC-(p)-OCH_3
NiTSC-$PO(OEt)_2$	- 1,33	0,347	0	+ 0,003
NiTSC-$PO(OH)_2$	- 1,35	0,369	+ 0,02	+ 0,025
NiTSC-(p)-OCH_3	- 1,33	0,344	-	-

3.4.4. Mécanismes réactionnels proposés

Au sein du groupe Hydrogène de l'équipe BiosCiences, nous explorons en détail le processus catalytique de la conversion des protons en hydrogène par des complexes de nickel thiosemicarbazone en s'appuyant sur des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En calculant les potentiels rédox et les valeurs de pKa des différents intermédiaires susceptibles de se former durant la réaction, nous avons déterminé deux cycles catalytiques possibles[72].

Le premier mécanisme (en vert sur la Figure 3.18) implique un processus à deux électrons et deux protons, et le second un processus à deux électrons et trois protons. Dans les deux cas, les atomes d'azote du ligand TSC jouent le rôle clé de relais de protons. Ces mécanismes débutent par un transfert d'électrons couplé à un étape de protonation (PCET ; Proton-Coupled Electron Transfer) qui se traduit par une protonation de l'atome d'azote distal (N_d) et une réduction du ligand TSC.

Ensuite, les deux voies catalytiques divergent (en bleu Figure 3.18) : le premier mécanisme implique une seconde étape PCET avec réduction du centre nickel et protonation de l'atome d'azote coordonnant (N_{Ni}) permettant la libération d'hydrogène, tandis que dans le second mécanisme, la seconde étape PCET correspond à la réduction du centre nickel avec protonation de l'atome d'azote distal (N_d). Un troisième processus de protonation sur un atome d'azote coordonnant (N_{Ni}) achève le cycle catalytique et permet à l'hydrogène d'être libéré et au complexe de retourner à son état initial. Bien que ces mécanismes puissent se produire simultanément, le mécanisme impliquant deux étapes PCET et une protonation supplémentaire a été identifié étant comme l'étape limitante du cycle catalytique.

Compte tenu des similitudes des données d'électrocatalyse obtenues avec la série de complexes NiTSC-PO(OR)$_2$ et celles du complexe parent, nous proposons que les mécanismes réactionnels identifiés pour le complexe NiTSC-(p)-OCH$_3$ soient également valables pour décrire la réactivité des nouveaux catalyseurs à l'étude.

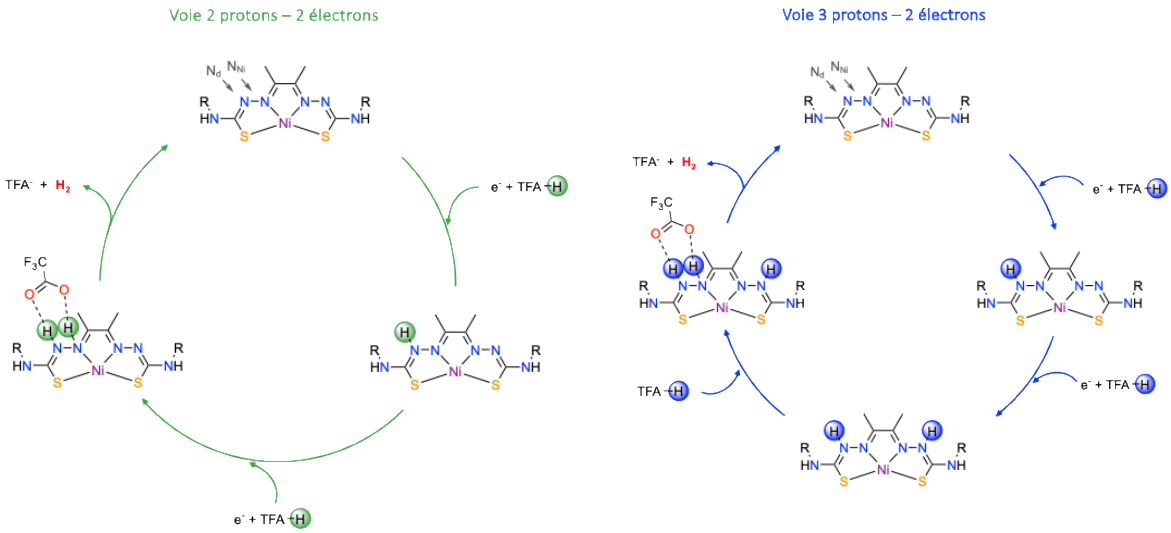


Figure 3.18. Mécanismes catalytiques proposés par calculs DFT pour la conversion des protons en hydrogène avec la série de complexes NiTSC-R[72].

3.5. Une électrocatalyse en milieu aqueux

Le complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ possédant les fonctions acides phosphoniques permet une solubilisation du complexe en milieu aqueux, en conditions soit acide soit basique. La conversion des protons en hydrogène dans un tel environnement permettrait de s'affranchir de l'utilisation de solvants organiques comme le DMF, favorisant ainsi une approche plus durable et éco-responsable pour la production verte d'hydrogène.

En suivant la même approche que celle adoptée pour les études d'électrocatalyse en solvant organique, nous avons utilisé une solution tampon d'acétate contenant 0,1 M d'acide acétique (pH = 4,9), un acide faible (pKa = 4,76 dans l'eau) comme source de protons.

Les cyclovoltammogrammes obtenus sur des solutions de NiTSC-PO(OH)$_2$ étudiées à différentes vitesses de balayage (de 100 mV/s à 2000 mV/s) sont présentées en Figure 3.19. L'apparition d'une vague catalytique est observée avec un potentiel de mi-vague situé à -1,67 V *vs*. $Fc^{+/0}$ à 500 mV/s. De plus, la réponse en courant enregistrée en tampon d'acétate présente un seul pic catalytique contre deux dans le DMF, suggérant un changement de mécanisme réactionnel lorsque la force de la source de protons change. Ces données préliminaires sont donc encourageantes et tendent à indiquer que le complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ se comporterait comme un catalyseur pour la conversion électrochimique des protons en milieu aqueux.

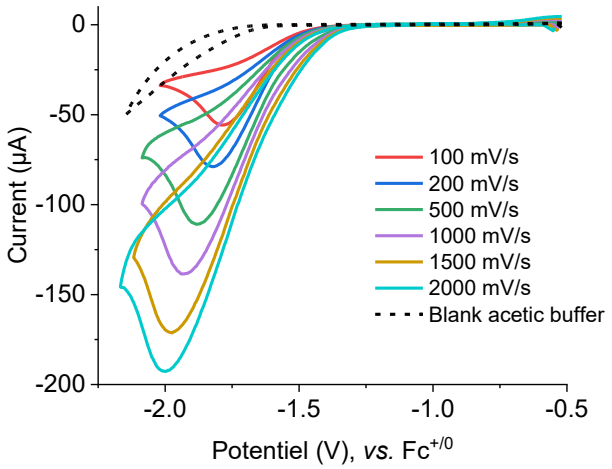


Figure 3.19. Voltammétries cycliques successives enregistrées à différentes vitesses de balayages avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail d'une solution 1 mM du complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ dans un tampon acétate 0,1M à pH = 4,9.

3.6. Production électrocatalytique d'hydrogène

3.6.1. Résultats et analyses en solvant organique

3.6.1.1. Détermination des valeurs de TON et d'efficacité faradique

Afin de valider que les résultats obtenus en électrocatalyse correspondent bien à la réduction des protons en hydrogène et non à une autre réaction catalytique, des expériences d'électrolyse couplées à une analyse par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées suivant un protocole décrit dans la littérature et implémenté au sein du laboratoire[71]. Une solution de 8 ml de DMF (0,1 M NBu_4PF_6) contenant 1 mM du complexe à analyser et 100 mM de TFA a été préparée. Un potentiel contrôlé de -1,7 V *vs*. $Fc^{+/0}$ a été appliqué pendant 16 heures, avec un suivi continu de la réaction par analyse des gaz (injection toutes les 10,33 minutes). Pour ces analyses, nous avons utilisé une électrode de travail à mercure afin de garantir que les nanoparticules potentiellement produites soient amalgamées dans le mercure, permettant ainsi de garantir l'homogénéité de nos systèmes.

Pendant ces 16 heures, les deux complexes ont montré une activité en production d'hydrogène. Leurs performances sont récapitulées dans le Tableau 3.5, et l'évolution de la charge au cours de ces 16 heures est présentée en Figure 3.20.

Les données obtenues nous ont permis de déterminer l'efficacité de la réaction médiée par les complexes. L'un des premiers paramètres calculés est le nombre de cycles catalytiques effectués ou *Turn Over Number* (TON). La détermination du TON se fait grâce à la formule suivante :

$$TON = \frac{n_{Hydrogène\ produit}}{n_{Catalyseur}} \qquad \text{Équation 3.3.}$$

Dans l'Équation 3.3, $n_{Hydrogène\ produit}$ représente le nombre de moles de H_2 produites obtenues par analyse en chromatographie en phase gazeuse et $n_{Catalyseur}$ représente le nombre de moles de catalyseur utilisées (Figure 3.20).

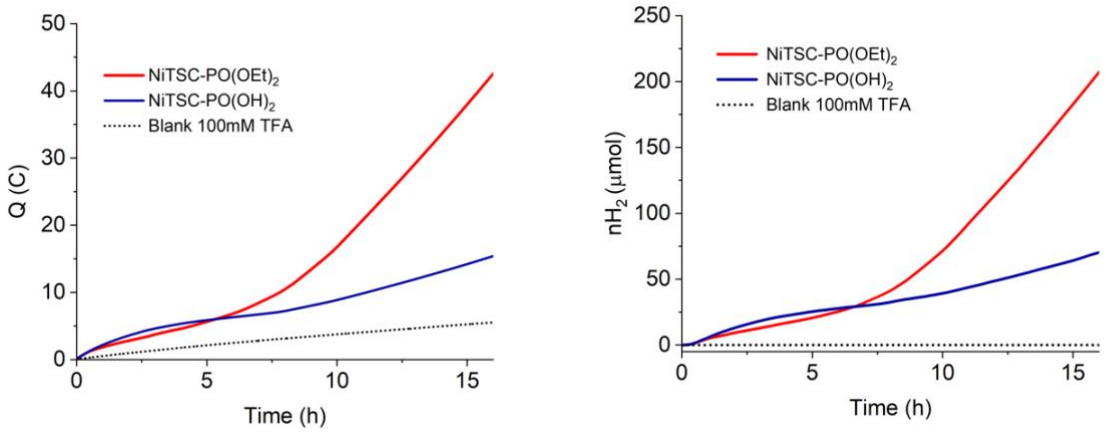


Figure 3.20. Coulométries et quantités d'hydrogène produite de la série NiTSC-PO(OR)$_2$ lors d'expériences d'électrolyse à 1,7 V *vs.* $Fc^{+/0}$ en utilisant une électrode de travail à mercure. La solution électrolytique contient 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le DMF, 100 mM de TFA et 1 mM de NiTSC-PO(OR)$_2$. Le tracé en pointillé noir correspond à une expérience de contrôle avec une solution ne contenant que 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le DMF et 100 mM de TFA en l'absence de tout composé NiTSC-PO(OR)$_2$.

Nous pouvons également déterminer le rendement faradique (FY) exprimé en %. Le rendement faradique constitue un indicateur de l'efficacité d'un processus électrocatalytique, en déterminant la proportion d'électrons qui contribuent à la réaction de production d'hydrogène. Un rendement faradique de 100 % indique que l'intégralité des électrons fournis par le courant électrique est utilisée pour la production d'hydrogène. Pour déterminer le rendement faradique on utilise la formule suivante :

$$FY = \frac{n_{Hydrogène\ produit}}{n_{Hydrogène\ théorique}} \qquad \text{Équation 3.4.}$$

$$n_{Hydrogène\ théorique} = \frac{Q}{2 \times F} \qquad \text{Équation 3.5.}$$

Dans l'Équation 3.4, Q représentant la charge totale qui a traversé le système est obtenue à partir des mesures d'électrolyse à potentiel contrôlé et F est la constante de Faraday.

Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 3.5, montrent que le complexe **NiTSC-PO(OEt)$_2$** est le système le plus performant pour réduire les protons en hydrogène. Ce complexe affiche un rendement faradique (FY) de 94%, nettement supérieur à celui du complexe parent **NiTSC-(p)-OCH$_3$** (80 %) et surpassant le complexe **NiTSC-PO(OH)$_2$** (88 %). Le TON obtenu pour **NiTSC-PO(OEt)$_2$** est également le plus élevé, d'une valeur de 27, soit 1,3 fois supérieur à celui du complexe parent (TON = 21) et trois fois supérieur à celui de **NiTSC-PO(OH)$_2$** (TON = 9).

En terme de quantité totale d'hydrogène produit, **NiTSC-PO(OEt)$_2$** se distingue également (220 µmol) et apparait plus efficace que **NiTSC-(p)-OCH$_3$** (168 µmol) et **NiTSC-PO(OH)$_2$** (70 µmol) dans les mêmes conditions. Ces données soulignent une amélioration significative des performances électrocatalytiques avec le complexe **NiTSC-PO(OEt)$_2$**, que ce soit en terme de quantité d'hydrogène produite, de rendement faradique ou de TON. Cette augmentation de performance peut être attribuée à la présence des fonctions phosphonates diéthyl (**P(O)(OEt)$_2$**), du ligand TSC qui semblent favoriser une meilleure solubilité du complexe en solution se traduisant par une meilleure efficacité catalytique.

Tableau 3.5. Quantité totale d'hydrogène produite, valeurs de TON et de rendement faradique (FY) pour les complexes NiTSC-PO(OR)$_2$ et NiTSC-(p)-OCH$_3$ lors des expériences d'électrolyse à -1,7 V *vs.* Fc$^{+/0}$ [71].

Complexes	Quantité totale H_2 (µmol)	TON	FY (%)
NiTSC-PO(OEt)$_2$	220	27	94
NiTSC-PO(OH)$_2$	70	9	88
NiTSC-(p)-OCH$_3$	168	21	80

3.6.1.2. Détermination des valeurs de TOF

L'un des paramètres cruciaux à évaluer en électrocatalyse est la fréquence de cycle catalytique ou le *Turn Over Frequency* (TOF). Sur la base des analyses réalisées sur le complexe de référence **NiTSC-(p)-OCH$_3$**[71], nous avons évalué les valeurs de TOF des complexes à partir des données d'électrolyse comme proposé par le groupe de Savéant[118]. Les **Équations 3.6** à **3.9** ont été utilisées suivant l'hypothèse que le transfert d'électron au catalyseur est rapide et que la loi de Nernst est respectée. Dans ces équations, i_{el} est le courant obtenu en fin d'électrolyse, F est la constante de Faraday F = 96500 C.mol^{-1}, E_{appl} est le potentiel appliqué pendant l'électrolyse (-1,70 V *vs.* Fc$^{+/0}$), $E_{1/2}^{Cat}$ est le potentiel catalytique à mi-vague, A est la surface de l'électrode de travail à mercure (A ~0,51 cm^2), D est le coefficient de diffusion du catalyseur, $[Cat]$ est la concentration du catalyseur ($[Cat]$= 1 mM), Q_{el} est la charge passée durant l'électrolyse, FY est le rendement faradique, t est la durée d'électrolyse et TOF_{max} est la fréquence maximale de cycle catalytique obtenue à partir des cyclovoltammogrammes. Les expériences d'électrolyses ont été menées à des potentiels proches des potentiels catalytiques à mi-vague, et ainsi les valeurs de TOF déterminées à partir de l'électrolyse ont été assimilées aux valeurs de TOF_{max}.

$$TOF = \frac{i_{el}^2(1 + \exp[\frac{F}{RT}(E_{appl} - E_{1/2}^{Cat}])}{F^2 A^2 D_{cat}[Cat]^2}$$ Équation 3.6.

$$i_{el} = \frac{Q_{el}.FY}{t}$$ Équation 3.7.

$$i_p = 0.446FA[Cat]\sqrt{\frac{FvD_{cat}}{RT}}$$ Équation 3.8.

$$TOF = \frac{TOF_{Max}}{1 + exp\left[\frac{F}{RT} \times (E_{appl} - E_{1/2}^{Cat})\right]}$$ Équation 3.9.

Les données recueillies sont résumées dans le Tableau 3.6 et conduisent aux valeurs de TOF de 238 s^{-1} pour **NiTSC-PO(OEt)$_2$** et de 30 s^{-1} pour **NiTSC-PO(OH)$_2$**. Ainsi, la capacité de **NiTSC-PO(OEt)$_2$** à réduire électrocatalytiquement les protons en hydrogène a été multipliée par près de trois par rapport au complexe parent et d'un facteur de 8 comparé au complexe **NiTSC-PO(OH)$_2$** portant les fonctions acides phosphoniques.

Tableau 3.6. Valeurs de TOF calculées pour les complexes NiTSC-PO(OR)$_2$ et NiTSC-(p)-OCH$_3$[71].

Complexes	D_{cat} ($cm^2.s^{-1}$)	i_{el} (A)	$E_{1/2}^{Cat}$ (V *vs.* $Fc^{+/0}$)	TOF (s^{-1})
NiTSC-PO(OEt)$_2$	$9{,}36\times10^{-7}$	$7{,}36\times10^{-4}$	-1,33	238
NiTSC-PO(OH)$_2$	$7{,}98\times10^{-7}$	$2{,}36\times10^{-4}$	-1,36	30
NiTSC-(p)-OCH$_3$	$5{,}82\times10^{-7}$	$2{,}51\times10^{-4}$	-1,33	90

3.6.1.3. Comparaison des performances catalytiques en milieu organique

Le groupe de Savéant a développé un protocole permettant de comparer les performances de différents catalyseurs actifs en réduction des protons, en s'affranchissant des contraintes expérimentales[118]. Ce protocole établit une corrélation entre la valeur de fréquence de cycle catalytique, TOF et la surtension, η. Un complexe catalytique efficace est caractérisé par une surtension proche de zéro, comme c'est le cas de l'enzyme l'hydrogénase, tout en présentant une valeur de TOF très élevée.

$$TOF = \frac{TOF_{Max}}{1 + exp\left[\frac{F}{RT} \times (E^{0,app}_{H^+/H_2} - \eta - E^{Cat}_{1/2})\right]}$$ Équation 3.10.

Dans l'Équation 3.10, η est la surtension, $E^{Cat}_{1/2}$ est le potentiel catalytique de mi-vague et $E^{0,app}_{H^+/H_2}$ est le potentiel apparent d'équilibre du couple H+/H2 pour une concentration de 1M en TFA (-1.01 V *vs.* $Fc^{+/0}$).

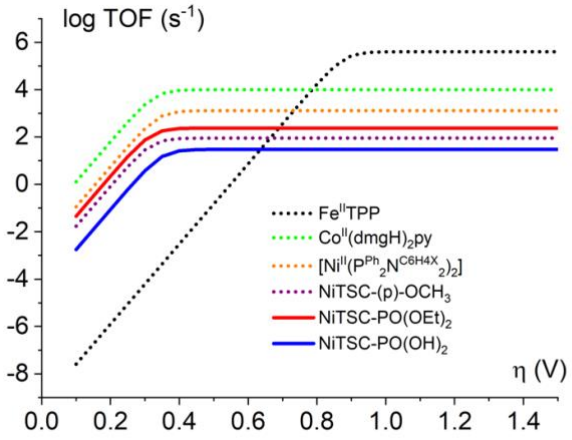


Figure 3.21. Graphe de Tafel : comparaison des performances en production électrocatalytique d'hydrogène de NiTSC-PO(OEt)$_2$ et NiTSC-PO(OH)$_2$ dans la littérature incluant Fe^{II}TPP (solvant DMF, source de protons Et_3NH^+)[118,50], $Co^{II}(dmgH)_2py$ (Solvant DMF, source de protons Et_3NH^+)[118,119], $[Ni^{II}(P^{Ph}_2N^{C6H4X}_2)_2]^{2+}$ avec X=$CH_2P(O)(OEt)_2$ (solvant MeCN, source de protons $DMFH^+$)[66,118], NiTSC-(p)-OCH_3 (solvant DMF, source de protons TFA)[75].

En comparant les performances des complexes de la nouvelle série, à savoir NiTSC-PO(OEt)$_2$ (tracé rouge) et NiTSC-PO(OH)$_2$ (tracé bleu) présentées en Figure 3.21, il est évident que ces complexes démontrent une activité catalytique significative (log(TOF) > 1) avec des

valeurs de surtension relativement faibles. Ils peuvent être aisément comparés au catalyseur de référence NiTSC-(p)-OCH_3 (tracé violet) ainsi qu'à d'autres catalyseurs efficaces déjà décrits dans la littérature, tels que les porphyrines de fer (tracé noir), les cobaloximes (tracé vert), ou encore les catalyseurs à base de nickel bis(diphosphine) (tracé orange) en ce qui concerne le critère de surtension[71, 50, 119, 66].

3.6.2. Résultats et analyses en milieu aqueux

Afin de valider que les résultats obtenus en électrocatalyse en milieu aqueux correspondent bien à la réduction des protons en hydrogène comme observé dans le DMF, des expériences d'électrolyse accompagnées d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées suivant le même principe que pour l'électrocatalyse en milieu organique. Une solution de 8 ml de solution de tampon acétate à 0,1 M à pH = 4,9 contenants 1 mM du complexe à analyser. Un potentiel contrôlé de -1,9 V *vs*. $Fc^{+/0}$ a été appliqué pendant 16 heures contre -1,7 V *vs*. $Fc^{+/0}$ dans le DMF, avec un suivi continu de la réaction par analyse des gaz (injection toutes les 10,33 minutes). Une électrode de travail à mercure a été utilisée pour garantir que les nanoparticules potentiellement produites seraient amalgamées dans le mercure, permettant ainsi maintenir l'homogénéité de nos systèmes.

Pendant ces 16 heures, les deux complexes ont montré une activité en production d'hydrogène. Leurs performances sont récapitulées dans le Tableau 3.7, et l'évolution de la charge au cours de ces 16 heures dans la Figure 3.22.

Tableau 3.7. Valeurs de TOF calculées pour le complexe NiTSC-$PO(OH)_2$ en milieu organique et aqueux.

Complexes	Solvant	i_{el} (A)	nH_2 (µmol)	FY (%)	$E_{1/2}^{Cat}$ (V *vs*. $Fc^{+/0}$)	TOF (s^{-1})
NiTSC-$PO(OH)_2$	Tampon acétate	$1{,}03\times10^{-4}$	31	84	- 1,67	6
NiTSC-$PO(OH)_2$	DMF	$2{,}36\times10^{-4}$	70	88	- 1,36	30

Un total de 31 µmol d'hydrogène a été produit après 16 heures (Tableau 3.7) contre 70 µmol dans le DMF. La valeur de TON calculée en utilisant l'Équation 3.3 est de 4 ce qui est plus de deux fois inférieur aux résultats obtenus avec le DMF. En se basant sur les Équation 3.6 - 3.8 et en utilisant sur le coefficient de diffusion (D) obtenu à partir des données électrochimiques

du complexe dans le DMF, on obtient une valeur de TOF de à 6 s^{-1} soit un rapport de 6 par rapport à la valeur calculée en milieu organique (Tableau 3.7). La diminution des performances catalytiques en milieu aqueux est également visible pour le rendement faradique qui passe de 88% à 84% (Tableau 3.7).

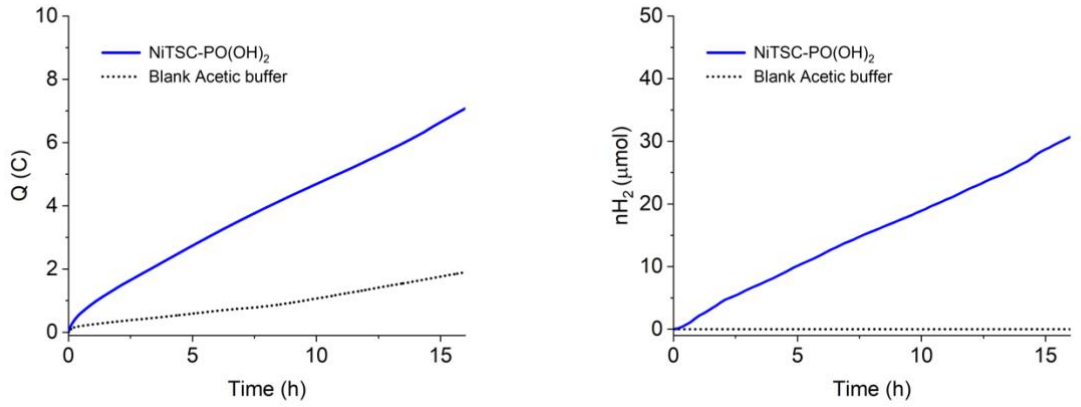


Figure 3.22. Coulométries et quantités d'hydrogène produite de $NiTSC\text{-}PO(OH)_2$ lors d'expériences d'électrolyse à 1,9 V *vs.* $Fc^{+/0}$ en utilisant une électrode de travail à mercure. La solution électrolytique contient 1 mM de $NiTSC\text{-}PO(OH)_2$ dans un tampon acétate 0,1M à pH = 4. Le tracé en pointillé noir correspond à une expérience de contrôle avec une solution de tampon acétate 0,1 M à pH = 4,9 en l'absence de tout composé $NiTSC\text{-}PO(OH)_2$.

Cependant, il convient de noter que ces résultats sont préliminaires et qu'aucune optimisation du système, en testant notamment différents pH ou différentes concentrations d'acétate dans le tampon, n'a été réalisée pour le moment. Malgré tout, il s'agit donc d'une avancée intéressante dans les travaux réalisés jusqu'à présent car ces données indiquent qu'il est possible de réaliser la réaction de production électrocatalytique d'hydrogène en milieu aqueux en utilisant des complexes de nickel thiosemicarbazone décorés de groupements spécifiques. Ces résultats nous rapprochent ainsi un peu plus d'une production d'hydrogène plus vertueuse, avec un bilan carbone inférieur à celui obtenu en utilisant des solvants organiques.

3.7. Photocatalyse de la série de complexes en présence des NCdots

La nouvelle série de complexes de nickel, avec une modification des ligands par l'ajout de groupes $PO(OEt)_2$ et $PO(OH)_2$ sur les groupements phényles a été évaluée pour sa capacité à photo-induire la conversion des protons en hydrogène. Le complexe contenant les fonctions acides phosphoniques ($NiTSC\text{-}PO(OH)_2$) présente la particularité d'être soluble en milieu aqueux, et peut ainsi être directement dissous dans le milieu réactionnel utilisé pour les expériences de photoproduction utilisant les NCdots comme photosensibilisateur (PS) selon le protocole décrit dans la Chapitre 2.

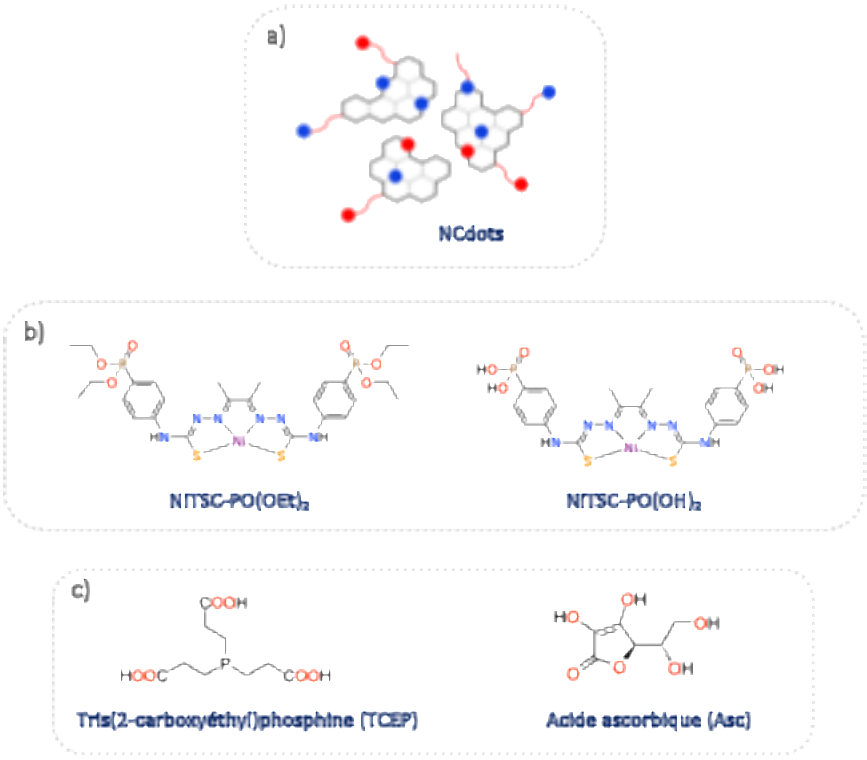


Figure 3.23. Représentations simplifiés des NCdots **(a)**, structures chimiques des catalyseurs de nickel **(b)** et des donneurs sacrificiels d'électrons **(c)**.

Le système photocatalytique utilisé est identique à celui rapporté pour l'étude de la série de complexes de nickel thiosemicarbazone avec les photosensibilisateurs NCdots[90]. Concrètement, ce système se compose de 10 mg de NCdots et de 50 nmol de catalyseurs de nickel avec un mélange de TCEP/Asc à 0,1 M chacun (1:1) jouant le rôle de donneur sacrificiel d'électrons (SED), à pH 5 et utilise une LED blanche comme source d'irradiation.

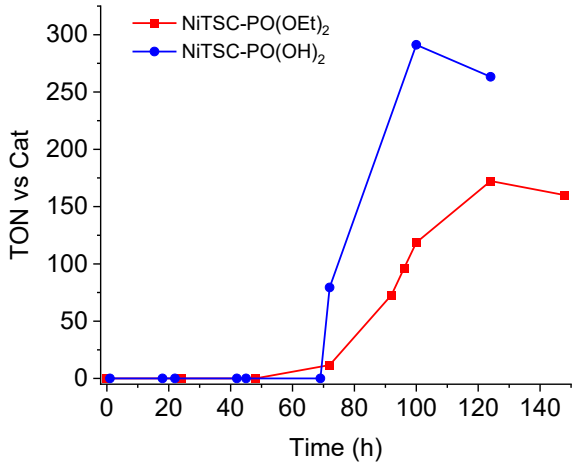


Figure 3.24. Courbes de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdots avec 50 nmol de catalyseurs de nickel : NiTSC-PO(OEt)$_2$ et NiTSC-PO(OH)$_2$. Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5.

Pour cette nouvelle série de complexes de nickel, le catalyseur le plus performant s'est révélé être le complexe de nickel à ligand TSC doté de fonctions solubles en milieu aqueux (**NiTSC-PO(OH)$_2$**, Figure 3.24). Le système basé sur **NiTSC-PO(OH)$_2$**, atteint un plateau en 100 heures ce qui représente un temps trois fois plus long que celui de la première série de complexes de nickel (30 heures) et atteint même 124 heures pour le complexe **NiTSC-PO(OEt)$_2$**. Le catalyseur **NiTSC-PO(OH)$_2$** a démontré une excellente stabilité avec un TON$_{Ni}$ de 291 et la meilleure efficacité globale avec un taux d'évolution d'hydrogène de 15 µmol (Figure 2.25). Ces valeurs sont à comparer avec celles obtenues avec le complexe **NiTSC-PO(OEt)$_2$** qui présente un TON$_{Ni}$ de 172 et un taux d'évolution d'hydrogène de 9 µmol. Les productions d'hydrogène avec **NiTSC-PO(OH)$_2$** et **NiTSC-PO(OEt)$_2$** sont, respectivement, cinq et trois fois supérieures à celle du complexe parent **NiTSC-(p)OCH$_3$** dans des conditions similaires.

Tableau 3.8. Résumé des données photocatalytiques recueillies pour la série de catalyseurs de nickel[90].

Complexes	TON$_{Ni}$	Quantité H$_2$ (µmol)
NiTSC-PO(OEt)$_2$	172	8,62
NiTSC-PO(OH)$_2$	291	14,60
NiTSC-(p)-OCH$_3$	55	2,75

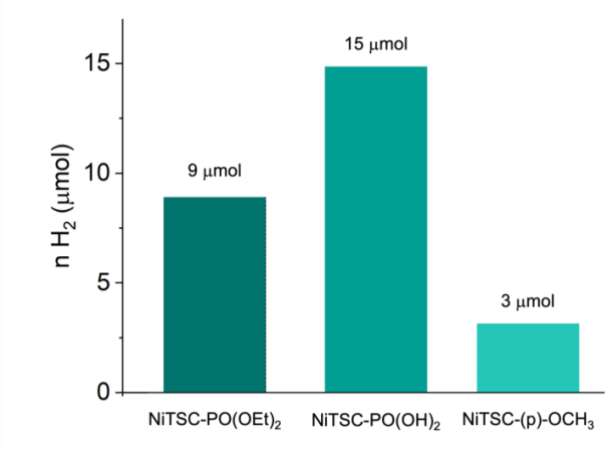


Figure 3.25. Production photocatalytique d'hydrogène (µmol H_2) sous irradiation de 10 mg de NCdots en présence de 50 nmol de catalyseurs au nickel dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5.

Il semblerait que les modulations chimiques réalisées sur le ligand TSC pour introduire des fonctions de greffages ait permis d'améliorer de manière significative les performances en production photocatalytique d'hydrogène du système de référence **NiTSC-(p)OCH₃**. Plus intéressant encore, la valeur de TON_{Ni} de 172 obtenue avec le complexe décoré de fonctions acides phosphoniques, **NiTSC-PO(OH)₂**, surpasse également celle du meilleur système photocatalytique rapporté dans le chapitre 2, à savoir celui basé sur le catalyseur **NiTSC-N(CH₃)₂** (TON_{Ni} de 148), tout en restant moins performant que l'ensemble des systèmes photocatalytiques à base de complexes de cobalt thiosemicarbazone.

Comme pour la série de catalyseurs au nickel et cobalt, la faisabilité thermodynamique pour la photoproduction d'hydrogène a été évaluée pour cette nouvelle série de complexes de nickel en utilisant leurs valeurs de potentiels rédox ainsi que celles du photosensibilisateur, les **NCdots** (**Tableau 3.9**). Les valeurs de la bande de valence (VB) et de la bande de conduction (CB) des nanoparticules de carbone dopées à l'azote, issues de la littérature, ont été combinées aux potentiels rédox des catalyseurs au nickel décrit dans ce chapitre[90]. Les calculs des forces motrices ΔG (PS/Cat) pour chaque catalyseur ont révélé des valeurs négatives, indiquant que la production d'hydrogène est thermodynamiquement favorable pour l'ensemble des catalyseurs testés. Cette tendance cohérente explique l'activité photocatalytique observée, à l'exception du catalyseur **NiTSC-PO(OH)₂** dont l'efficacité en production d'hydrogène photo-induite est élevée malgré une valeur de ΔG(PS/Cat) inférieure à celles des complexes **NiTSC-PO(OEt)₂** et **NiTSC-(p)-OCH₃**. Cependant, il convient de noter que le complexe **NiTSC-PO(OH)₂** présente des fonctions acides phosphoniques sur le ligand TSC ce qui semble jouer un rôle déterminant en améliorant sa solubilité en milieu aqueux et augmentant ainsi ses performances

photocatalytiques en production d'hydrogène, une fois mis en présence de NCdots et de donneur sacrificiel d'électrons, sous irradiation à pH = 5.

Tableau 3.9. Potentiels rédox (V *vs*. NHE) du photosensibilisateur et des catalyseurs de nickel, avec les forces motrices thermodynamiques des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat) et ΔG_2 (PS/Cat) (eV)[90].

Composés	E_{VB}[a]	E_{CB}[b]	$E_{0\text{-}0}$[c]	
NCdot	1,01	-2,13	3,14	
	$E^1_{1/2}$[d]	$E^2_{1/2}$[d]	ΔG_1 (PS/Cat)	ΔG_2 (PS/Cat)
$NiTSC\text{-}PO(OEt)_2$	-0,84	-1,48	-1,29	-0,65
$NiTSC\text{-}PO(OH)_2$	-0,96	-1,53	-1,17	-0,60
$NiTSC\text{-}(p)\text{-}OCH_3$	-0,94	-1,57	-1,19	-0,56

[a] Potentiel d'oxydation mesuré par voltammétrie cyclique et référencé par rapport à NHE [90]. [b] Valeurs calculées comme la différence entre les potentiels d'oxydation et l'énergie de la bande interdite optique $E_{0\text{-}0}$ (eV)[90]. [c] Valeurs de $E_{0\text{-}0}$ calculées à partir de l'intersection entre les spectres d'absorption et d'émission normalisés[90]. [d] Potentiels de réduction mesurés par voltammétrie cyclique et référencés à l'électrode normale à hydrogène (NHE).

Les constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) et de *quenching* de fluoresence (K_Q) ont été calculées en utilisant les spectres d'émissions des complexes de **$NiTSC\text{-}PO(OEt)_2$** et **$NiTSC\text{-}PO(OH)_2$** (Figure SE-3.12 et SE-3.15), et les données rapportées dans la littérature pour l'acide ascorbique. Ces résultats sont résumés et présentés dans le Tableau 3.10[82,90]. Pour tous les catalyseurs, la constante K_{sv} est supérieure (K_{sv} = 68 658 et 35 038) à celle de l'acide ascorbique (K_{sv} = 13,8) et les constantes de *quenching* des catalyseurs ($K_Q = 6{,}5 \times 10^{12}$ et $3{,}3 \times 10^{12}$) sont supérieures à celle de l'agent donneur d'électrons ($K_Q = 1{,}3 \times 10^{9}$).

Tableau 3.10. Constante de Stern-Volmer (K_{sv}) et constante de *quenching* (K_Q) de la série de catalyseurs de nickel[90].

Catalyseurs	K_{sv} [M^{-1}]	$K_Q = K_{sv}/\tau$ [$M^{-1}s^{-1}$]
NiTSC-PO(OEt)$_2$	68 658	$6{,}5 \times 10^{12}$
NiTSC-PO(OH)$_2$	35 038	$3{,}3 \times 10^{12}$
NiTSC-(p)-OCH$_3$	11 726	$1{,}1 \times 10^{12}$
Asc	13,8	$1{,}3 \times 10^{9}$

Les électrons sont transférés du donneur sacrificiel d'électrons vers le photosensibilisateur par *quenching* réductif et les transferts électroniques impliquant l'ascorbate (SED), les NCdots (PS) et les complexes de nickel (catalyseur) apparaissent donc similaires à ce qui a été observé précédemment avec la série de complexes de nickel en présence de NCdots (Figure 3.26). Par conséquent, le mécanisme production d'hydrogène photo-induite par les complexes NiTSC-PO(OEt)$_2$ et NiTSC-PO(OH)$_2$ est globalement identique à celui déterminé pour la série de complexes de nickel (Chapitre 2)[90].

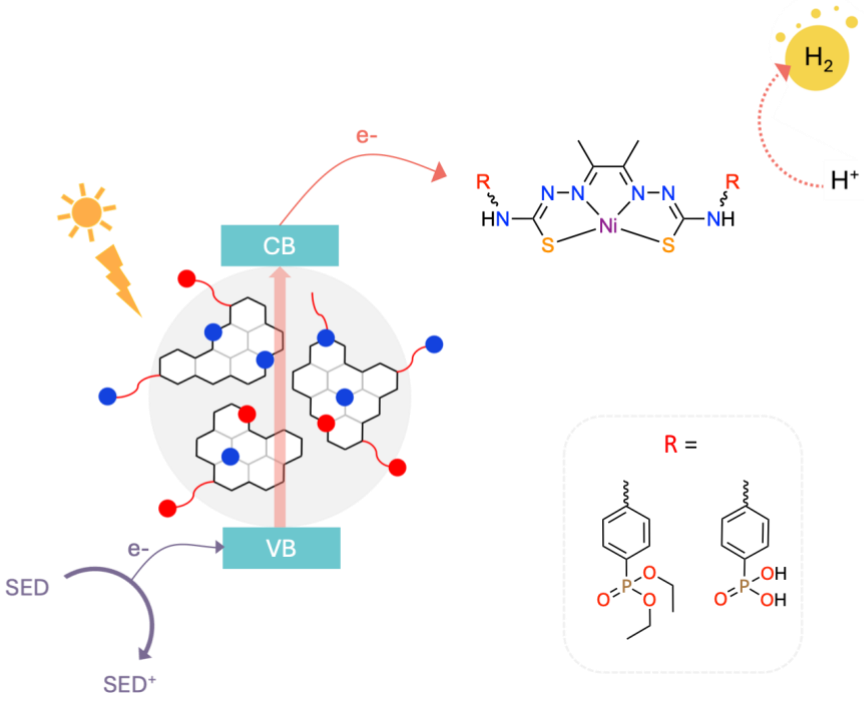


Figure 3.26. Représentation schématique du mécanisme de réaction de photoproduction d'hydrogène des complexes de nickel en présence de NCdots.

3.8. Conclusions et perspectives

Les résultats obtenus dans ce chapitre représentent des avancées significatives à travers l'utilisation de complexes moléculaires à base de nickel et des ligands non-innocents de type thiosemicarbazone pour la production d'hydrogène en solvant organique, tout en explorant leur réactivité en milieu aqueux. Les études électrochimiques et les expériences d'électrocatalyses ont mis en évidence les performances prometteuses des deux nouveaux complexes NiTSC-PO(OR)$_2$, démontrant leur potentiel en tant que catalyseurs pour la production d'hydrogène.

Le complexe NiTSC-PO(OEt)$_2$ a ainsi montré des propriétés catalytiques intéressantes, avec une amélioration significative des valeurs de TON, de TOF et de rendement faradique en comparaison de celles obtenues avec le composé de référence NiTSC-(p)OCH$_3$. En revanche, le complexe NiTSC-PO(OH)$_2$, contenant des fonctions acides phosphoniques, s'est révélé moins performant en production d'hydrogène bien que ce dernier possède un avantage significatif du fait de sa solubilité en milieu aqueux.

L'étude d'électrocatalyse en milieu aqueux suggère un changement du mécanisme réactionnel, probablement lié à la transition d'un solvant aprotique à un solvant protique, ainsi qu'à la modification de la source de protons. Bien que les performances du complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ soient inférieures en milieu aqueux par rapport celles obtenues dans le DMF, cela peut s'expliquer aussi bien par l'utilisation d'un acide faible comme source de protons que par l'absence d'optimisation des conditions expérimentales. Il serait pertinent d'explorer l'impact de la concentration d'acide et du pH afin de déterminer les conditions optimales pour maximiser les performances en production électrocatalytique d'hydrogène avec ce catalyseur.

Malgré ces limitations, l'utilisation de milieux aqueux pour la production d'hydrogène représente une avancée significative vers des procédés plus durables et respectueux de l'environnement. Le remplacement des solvants organiques par de l'eau permettrait de réduire l'empreinte carbone des processus catalytiques. Ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour des améliorations futures, notamment par l'optimisation des conditions expérimentales et la modification des ligands pour améliorer l'efficacité des complexes en milieu aqueux.

Les tests de production d'hydrogène photo-induite, utilisant des nanoparticules de carbones, les NCdots, comme photosensibilisateurs, ont révélé une augmentation des performances photocatalytiques lorsque le complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ est employé. Cette amélioration serait attribuée à la présence de fonctions hydrophiles qui augmentent la

solubilité du complexe en milieu aqueux, favorisant ainsi une meilleure interaction avec le photosensibilisateur.

En outre, la fonctionnalisation du complexe NiTSC-$PO(OH)_2$ avec des groupes de greffage ouvre la voie à des tests de photoproduction en présence d'un photosensibilisateur organique sans métal noble, et associé à un support solide tel que le TiO_2 pour optimiser le transfert d'électrons entre le photosensibilisateur et le catalyseur. La mise en place d'un système photocatalytique hybride, combinant un catalyseur à base de métal abondant et un photosensibilisateur sans métal noble, constituerait une avancée prometteuse dans la production d'hydrogène en utilisant une ressource énergétique inépuisable : la lumière.

Chapitre 4

Vers la construction d'une dyade inorganique

4.1. Introduction

En 2008, le groupe de Reek a publié une étude illustrant une approche biomimétique supramoléculaire pour la conception d'un système catalytique capable de produire de l'hydrogène à partir de la lumière, en s'inspirant des sites actifs des enzymes hydrogénases[94]. Le système développé repose sur l'association de complexes dinucléaires de fer ([2Fe2S]) avec des photosensibilisateurs à base de porphyrines, tels que les porphyrines de zinc(II), qui assurent la capture de l'énergie lumineuse et son transfert vers le centre catalytique (Figure 4.1). L'utilisation de ligands pyridines a permis de contrôler l'organisation supramoléculaire entre les chromophores et le centre actif, favorisant ainsi un transfert d'électrons photoinduit.

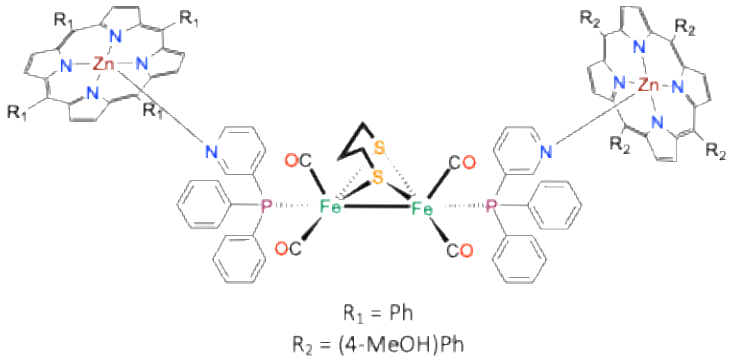


Figure 4.1. Structure moléculaire du système photocatalytique supramoléculaire[94].

Le groupe de Coutsolelos a exploité la présence de groupes pyridines placés sur un système accepteur d'électrons, le fullerène C_{60}, pour établir une liaison covalente labile avec un photosensibilisateur de porphyrine de zinc[120–122]. Ces interactions métal-ligand axiales, bien que labiles, permettent de former un assemblage supramoléculaire stable, favorisant le transfert d'électrons entre le photosensibilisateur et l'accepteur.

De plus, ce même groupe a mis en évidence l'efficacité de certains photosensibilisateurs porphyriniques, notamment celles de zinc (Zn) chargées positivement et leurs dérivés neutres d'étain (Sn), en production d'hydrogène photoinduite[123]. Ces composés, associés à des complexes de type cobaloxime utilisés comme centres catalytiques (Figure 4.2) et placés sous irradiation lumineuse en présence de triéthanolamine (TEOA) et d'acide ascorbique (Asc) comme donneur sacrificiel d'électrons, ont permis d'atteindre des nombres de cycles catalytiques remarquables avec TON_{Co} = 1135 et 303 respectivement. Les performances optimales ont été observées dans des conditions de pH neutre (pH = 7) et dépendent également des concentrations en photosensibilisateur et en catalyseur.

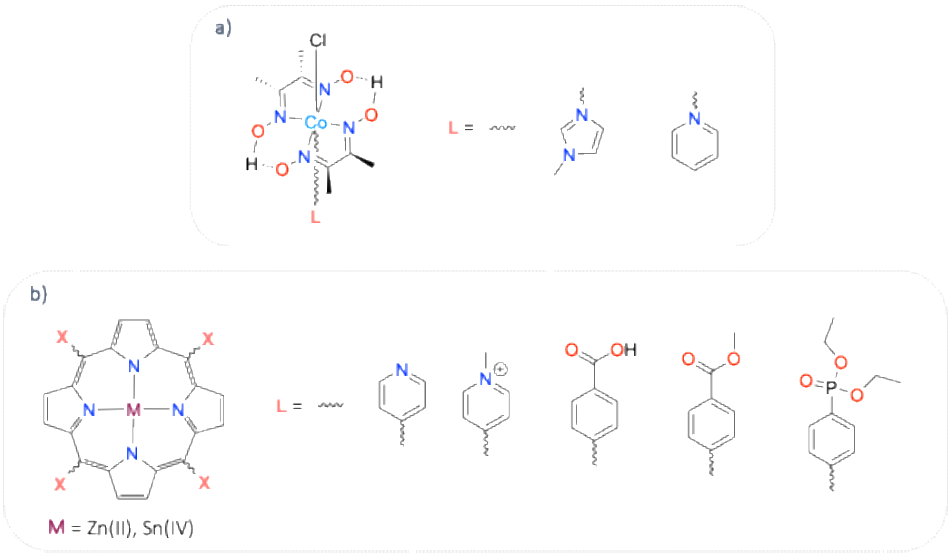


Figure 4.2. Structures moléculaires des catalyseurs de types cobaloximes et des photosensibilisateurs à base de porphyrines de zinc et d'étain utilisés pour la photoproduction d'hydrogène[85].

Nous avons ainsi envisagé de construire trois dyades inorganiques (Figure 4.3) en utilisant des analogues du catalyseur de nickel à ligands thiosemicarbazones précédemment développé au sein du laboratoire[71]. Les fonctions phényles du ligand ont été modifiées pour incorporer un groupement pyridine placé en trois positions différentes (en position 2, position 3 ou position 4), afin de permettre, par la suite, la formation d'une liaison covalente labile entre l'atome d'azote de la pyridine et le centre métallique du photosensibilisateur. Trois porphyrines ont été sélectionnées par nos collaborateurs, le groupe de Coutsolelos : deux incorporent un centre métallique zincique tandis que la troisième est une porphyrine d'étain[85].

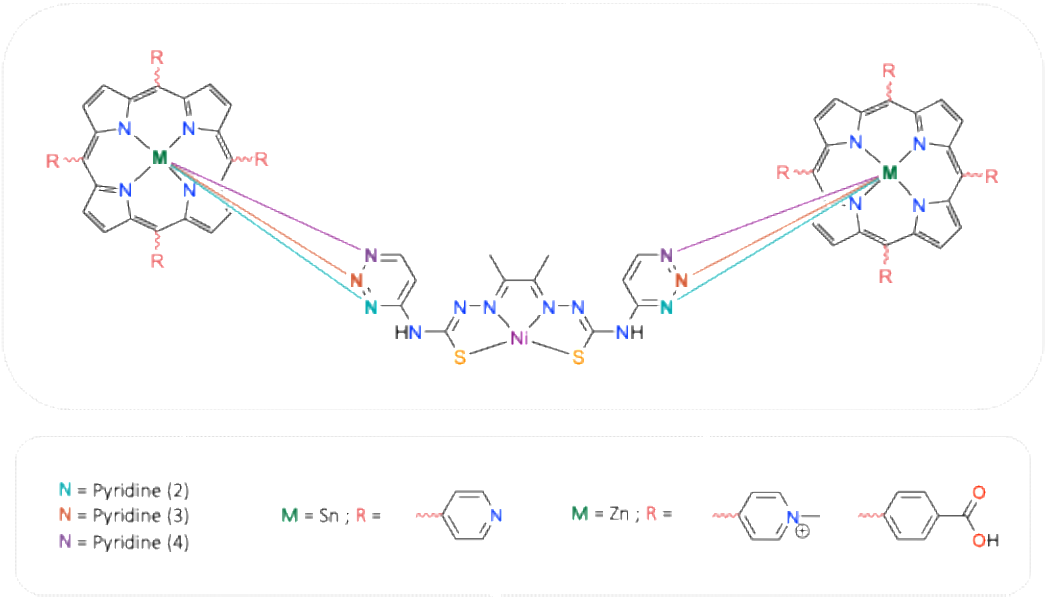


Figure 4.3. Représentation des dyades avec des fonctions pyridines en différentes positions sur des catalyseurs à nickel.

4.2. Synthèses et caractérisations du complexe NiTSC-Py(3)

4.2.1. Procédure générale

Nous avions pour objectif de synthétiser trois complexes à base de ligands pyridine (Figure 4.4), avec la fonction pyridine positionnée respectivement en position 2, 3 et 4, afin de comparer leurs performances dans la réaction de réduction des protons en hydrogène et pour évaluer leur capacité à produire de l'hydrogène par photocatalyse. À ce jour, seul le complexe portant la pyridine en position 3, NiTSC-Py(3), a pu être synthétisé et purifié. Le complexe avec la pyridine en position 2, NiTSC-Py(2) n'a pas pu être suffisamment purifié pour permettre une étude plus poussée, tandis que la synthèse du complexe avec la pyridine en position 4, NiTSC-Py(4) a échoué, probablement en raison de la forte réactivité de la pyridine à cette position.

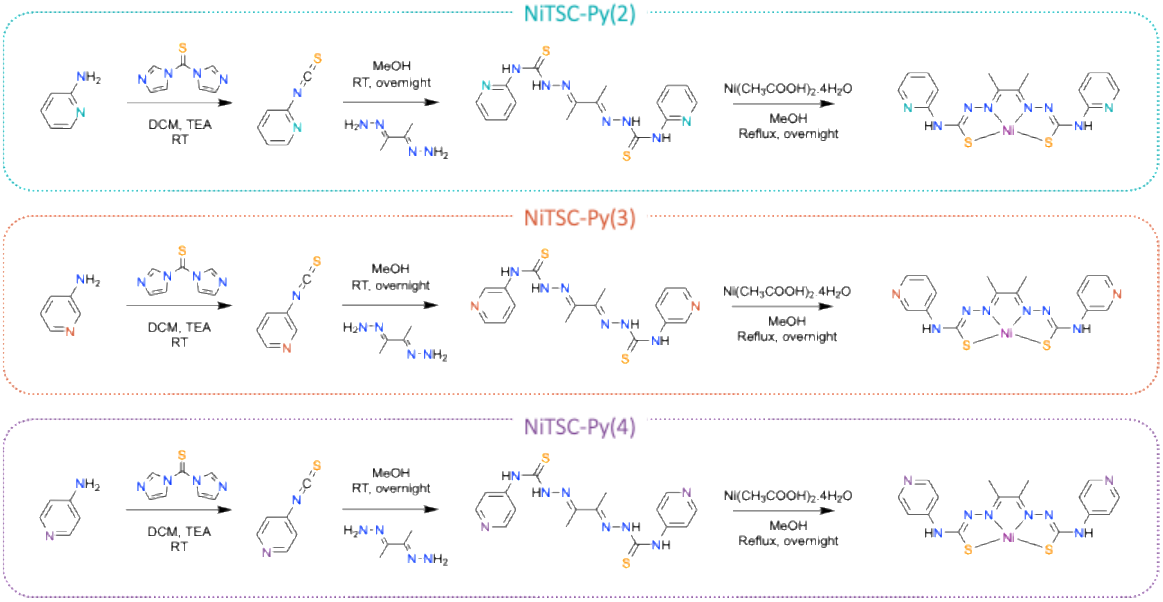


Figure 4.4. Protocole de synthèse générale des complexes NiTSC-Py(2), NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(4).

4.2.2. Synthèse du complexe NiTSC-Py(3)

Pour la synthèse du complexe NiTSC-Py(3), nous avons incorporé le groupe thiosemicarbazone (NCS) afin de réaliser une condensation sur le pont diacétyldihydrazone et former le ligand TSC-Py(3) (Figure 4.5). Une fois la structure du ligand confirmée par spectroscopie RMN ^{1}H, nous avons entrepris l'étape suivante : la métallation du ligand en

utilisant le sel de $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ (Figure 4.4). Le complexe ainsi formé a été validé par analyses en ESI-MS, RMN ^{1}H, ^{31}P, ^{13}C, HMQC et COSY.

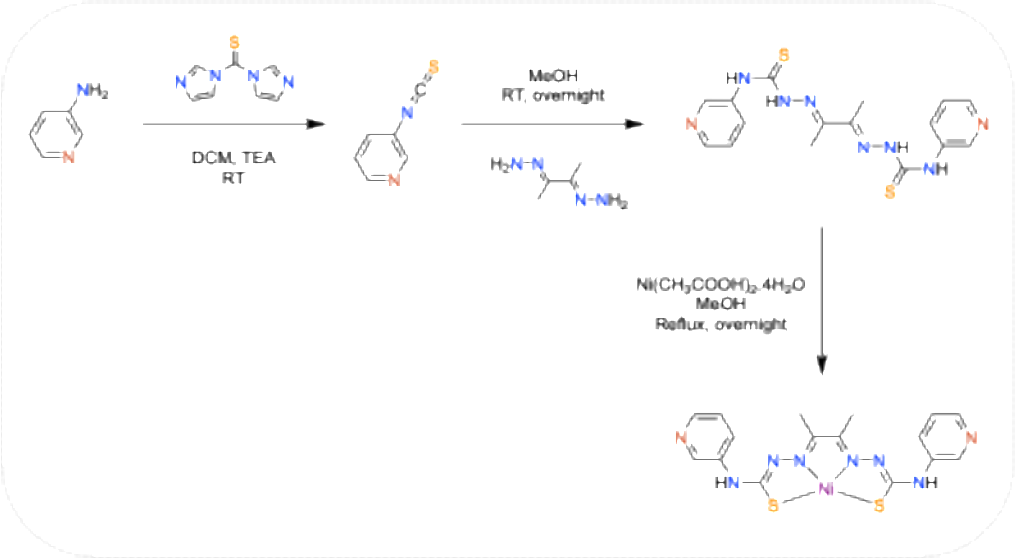


Figure 4.5. Protocole de synthèse du complexe NiTSC-Py(3).

L'étude des propriétés électroniques du complexe **NiTSC-Py(3)** mis au point a été effectuée par spectroscopie UV-vis dans le DMF (Figure 4.6). Les spectres obtenus présentent un épaulement autour de 700 nm caractéristique d'une transition d-d. On observe également une bande d'absorption principale située à 430 nm et une seconde bande à 342 nm. Sur la base des études théoriques réalisées sur le complexe parent **NiTSC-(p)-OCH₃**, ces deux bandes ont été attribuées, respectivement, à des transferts de charge du ligand vers le métal et intra-ligand (Tableau 4.1)[71].

Tableau 4.1. Principales caractéristiques des spectres d'absorption électronique de NiTSC-Py(3) et NiTSC-(p)-OCH_3 [75] dans le DMF.

Complexes	λ (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
NiTSC-Py(3)	729	703
	430, 342	13 600, 10 759
NiTSC-(p)-OCH_3	744	1349
	471	16 925

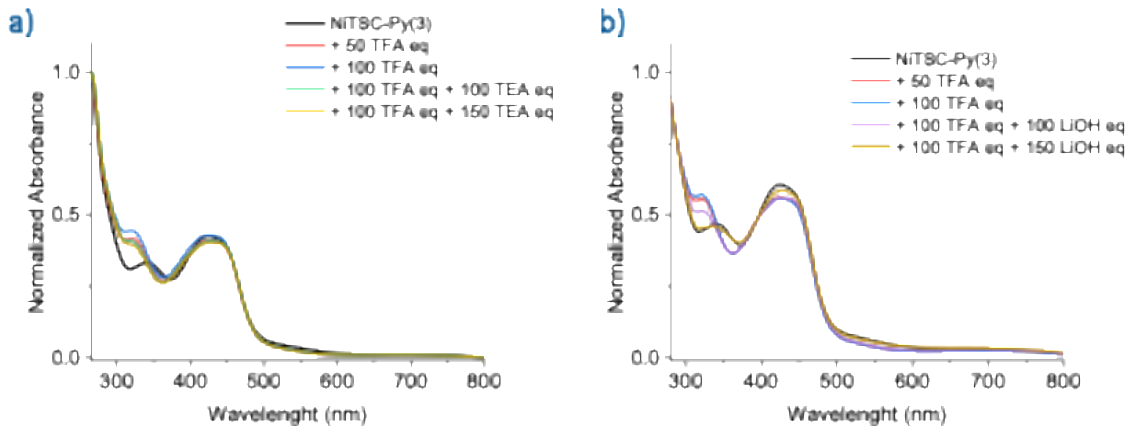


Figure 4.6. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM de complexe NiTSC-Py(3) dans le DMF en l'absence de TFA (tracé noir), en présence de TFA (tracés rouge et bleu) et en présence de TEA (tracés vert et jaune) **(a)**. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM de complexe NiTSC-Py(3) dans le DMF en l'absence de TFA (tracé noir), en présence de TFA (tracés rouge et bleu) et en présence de LiOH (tracé vert et jaune) **(b)**.

Les données de spectroscopie UV-visible du complexe NiTSC-Py(3) mettent également en évidence une modification du spectre en présence d'une source de protons telle que l'acide trifluoroacétique (TFA), ce qui indique une modification structurale du complexe en présence d'acide (Figure 4.5). Par ailleurs, l'ajout d'une base faible, la triéthylamine (TEA), ne permet pas de restaurer le spectre initial (Figure 4.5 a). En revanche, l'utilisation d'une base forte telle que LiOH permet de rétablir le spectre initial, indiquant que le changement observé en présence d'acide est réversible (Figure 4.5 b).

4.3. Études électrochimiques du complexe NiTSC-Py(3)

Pour évaluer les propriétés rédox du complexe, des analyses électrochimiques ont été effectuées. L'étude a été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le complexe parent **NiTSC-(p)-OCH$_3$** et la série des complexes **NiTSC-PO(OR)$_2$** présentés au Chapitre 3[71].

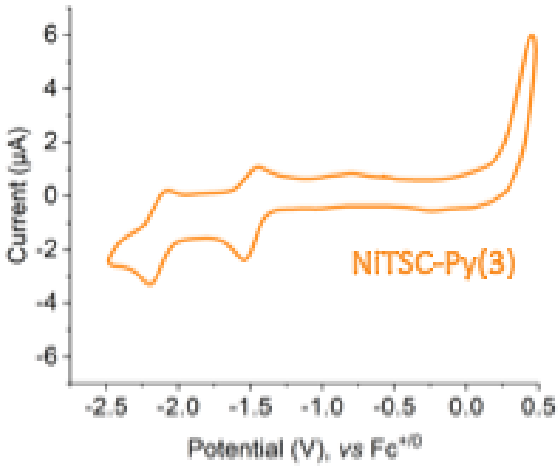


Figure 4.7. Voltammétrie cyclique du complexe NiTSC-Py(3). Conditions : concentration de 1 mM en complexe avec une électrode stationnaire de carbone vitreux (1 mm) dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en utilisant une vitesse de balayage de 500 mV·s^{-1}.

Nous avons réalisé des études électrochimiques en sondant la même plage de potentiel (de +0,5V jusqu'à -2,5 V *vs.* $Fc^{+/0}$) et avec les mêmes conditions de mesures que celles utilisées pour étudier le catalyseur parent **NiTSC-(p)-OCH$_3$** dans le but de pouvoir comparer les propriétés de ce nouveau complexe avec celles du complexe de référence[71].

Tableau 4.2. Comparaison des données électrochimiques des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-(p)-OCH$_3$[71].

			ΔE (V) *vs.* **NiTSC-(p)-OCH$_3$**	
Complexes	$Ni^{II}L/Ni^{II}L^{\bullet-}$	$Ni^{II}L^{\bullet-}/Ni^{I}L^{\bullet-2}$	$(E_{pa*}+E_{pc*})/2$	$(E_{pa**}+E_{pc**})/2$
NiTSC-Py(3)	-1,50	-2,15	-0,04	-0,02
NiTSC-(p)-OCH$_3$	-1,54	-2,17		

Dans la Figure 4.7, deux systèmes rédox réversibles sont observés lors de l'étude par voltammétrie cyclique du complexe NiTSC-Py(3). La première vague a un potentiel de pic $(E_{pa*}+E_{pc*})/2$ de -1,50 V *vs*. $Fc^{+/0}$ tandis que le second système affiche un potentiel de pic $(E_{pa**}+E_{pc**})/2$ de -2,15 V *vs*. $Fc^{+/0}$ (Tableau 4.2).

En comparant ces résultats à ceux du complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3[71], on constate une différence de -0,04 V pour la première vague et de -0,02 V pour la seconde ce qui indique que les potentiels rédox de NiTSC-Py(3) sont déplacés vers des valeurs plus positives (Tableau 4.2). Le complexe NiTSC-Py(3) apparait légèrement plus facile à réduire que le complexe de référence NiTSC-(p)-OCH_3, ce qui est prometteur pour la suite de ces travaux[71]. Le complexe NiTSC-Py(3) présente également un comportement électrochimique similaire à celui du complexe de référence ce qui suggère que les espèces rédox qui se forment après réductions successives sont similaires. Pour le complexe NiTSC-Py(3), on peut donc proposer que la première vague correspond à la réduction du ligand non-innocent ($Ni^{II}L/Ni^{II}L^{\bullet-}$), tandis que la seconde vague correspond à la réduction du centre nickel ($Ni^{II}L^{\bullet-}/Ni^{I}L^{\bullet-}$)[71].

4.4. Études électrocatalytiques du complexe NiTSC-Py(3)

L'activité catalytique potentielle du complexe NiTSC-Py(3) a été évaluée en présence d'acide (Figure 4.8) afin de déterminer leur capacité à réduire les protons en hydrogène. Nous avons ajouté des concentrations croissantes de TFA (pKa = 6,00 ± 0,03 dans le DMF) et nous avons enregistré les cyclovoltammogrammes correspondants en balayant la zone cathodique après chaque ajout d'acide.

4.4.1. Résultats et analyses

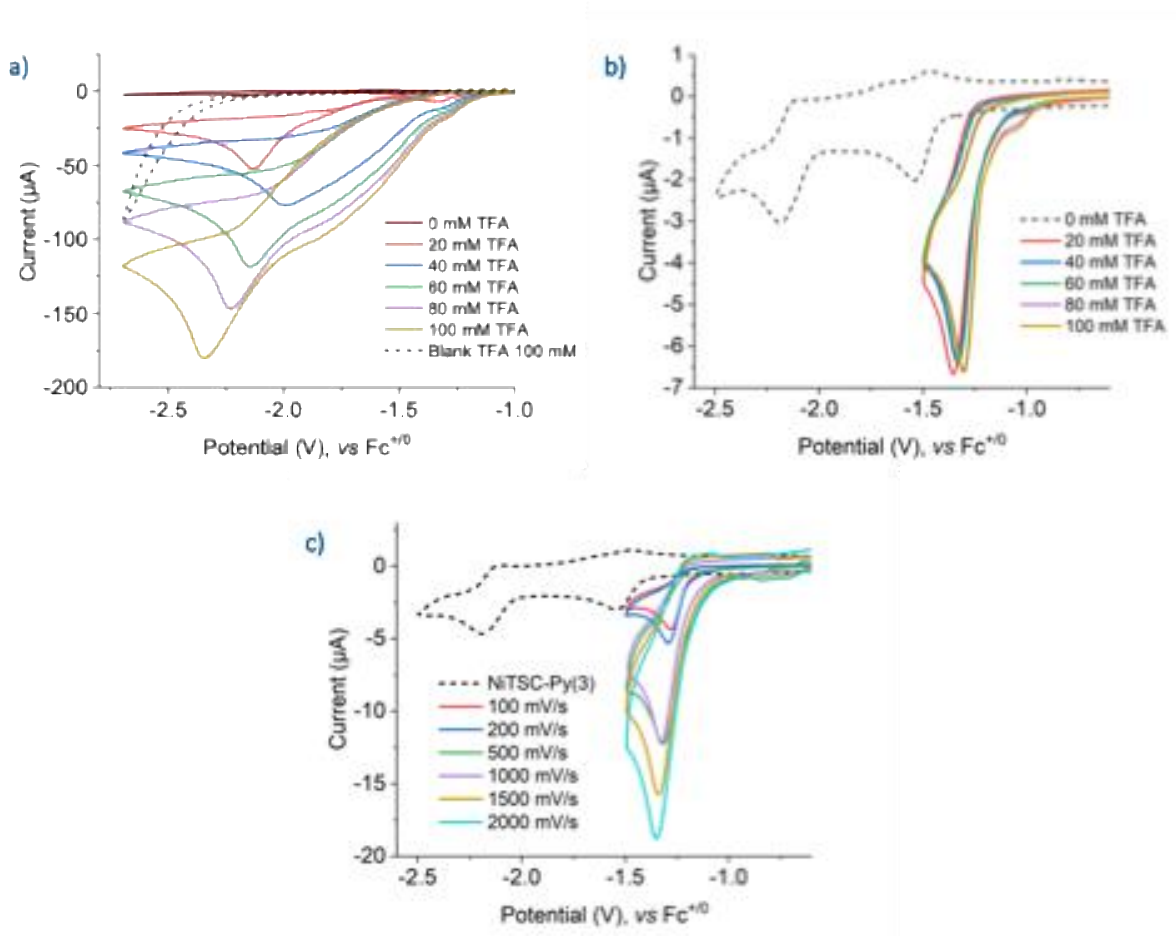


Figure 4.8. Voltammétries cycliques successives enregistrées avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail d'une solution 1 mM des complexes NiTSC-Py(3) dans DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en présence de quantités croissantes de TFA. Vitesse de balayage : 200 $mV.s^{-1}$ **(a)** et **(b)**. Voltammétries cycliques successives enregistrées avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail d'une solution 1 mM des complexes NiTSC-Py(3) dans DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en présence de 100 mM de TFA à différentes vitesses de balayage **(c)**.

Nous avons alors observé l'apparition d'une large vague irréversible ayant une intensité de courant proportionnelle à la concentration en acide de chaque solution électrolytique (Figure 4.8 a). Cette vague présente deux pics de courant se situant de -1,35 à -1,30 V *vs.* $Fc^{+/0}$ et de -1,99 à -2,35 V *vs.* $Fc^{+/0}$. Contrairement à la première vague, le second signal se déplace lentement vers des valeurs de potentiels plus négatives lors de l'ajout successif de TFA ce qui suggère la présence de mécanismes multiples et dépendants du potentiel. En accord avec les études réalisées sur le complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3, nous avons effectué nos analyses sur une gamme restreinte allant jusqu'à -1,50 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour nous focaliser uniquement sur le premier processus qui est indépendant du potentiel (Figures 4.8 b et 4.8 c).

Pour vérifier que le signal observé n'était pas dû à des espèces absorbées à la surface de l'électrode de travail, une série de tests de trempage et de rinçage a été effectuée (Figure 4.9). Après chaque mesure, l'électrode de travail a été retirée de la solution étudiée puis immergée dans une nouvelle solution de DMF et seul un signal résiduel a été enregistré entre 0,5 et -2,5 V *vs.* $Fc^{+/0}$. Après l'ajout d'acide (50 et 100 mM de TFA) et de nouveaux balayages en potentiel, seule la réponse de l'acide a été observée (Figure 4.9). Ces expériences de contrôle confirment qu'aucunes espèces adsorbées ne s'est formée au cours des études d'électrocatalyses et suggèrent que le signal obtenu en présence d'acide est attribué *a priori* à une réaction de catalyse homogène entre le complexe NiTSC-Py(3) et la source de protons (Figure 4.9).

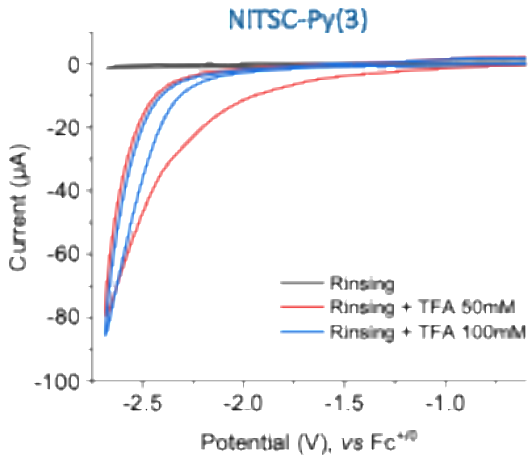


Figure 4.9. Voltammétrie cycliques successives enregistrées après électrocatalyse du complexe NiTSC-Py(3), sans lavage de l'électrode en carbone vitreux et après immersion dans une nouvelle solution de DMF (0,1 M NBu_4PF_6, tracé noir) et en présence de 50 mM (tracé rouge) et 100 mM de TFA (tracé bleu). Vitesse de balayage : 500 mV/s.

4.4.2. Détermination de la surtension et propositions mécanistiques

Comme décrit dans le Chapitre 3, les propriétés électrocatalytiques du complexe NiTSC-Py(3) ont été étudiées à l'aide des Équations 3.1 et 3.2. Les résultats issus des cyclovoltammogrammes électrocatalytiques sont récapitulés dans le Tableau 4.3 et comparés aux données obtenues avec le complexe parent.

La surtension (η) des complexes mis en présence de TFA a été déterminée en suivant le protocole rapporté dans la littérature[75,117]. Les valeurs η indiquées dans Tableau 4.3 ont été calculées comme la différence entre le potentiel catalytique à mi-vague ($E_{1/2}^{cat}$) et le potentiel théorique à mi-vague ($E_{1/2}^{T}$), comme indiqué dans l'Équation 3.1.

Tableau 4.3. Comparaison des données électrocatalytiques des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-(p)-OCH_3[75].

Complexes	$E_{1/2}^{Cat}$ (V) *vs.* $Fc^{+/0}$	η (V)	$\Delta E_{1/2}^{Cat}$ (V) *vs.* NiTSC-(p)-OCH_3	$\Delta\eta$ (V) *vs.* NiTSC-(p)-OCH_3
NiTSC-Py(3)	-1,26	0,274	-0,07	-0,07
NiTSC-(p)-OCH_3	-1,33	0,344		

Le potentiel catalytique de demi-vague pour NiTSC-Py(3) a été mesuré à -1,26 V *vs.* $Fc^{+/0}$, une valeur légèrement moins négative que celle du complexe parent (-1,33 V *vs.* $Fc^{+/0}$)[71]. De plus, on note que l'ajout du groupe pyridine a entraîné une diminution significative de la surtension ce qui indique que NiTSC-Py(3) nécessite moins d'énergie pour catalyser la réduction électrocatalytique des protons en hydrogène.

Compte tenu des similitudes entre les données d'électrocatalyse obtenues avec le complexe NiTSC-Py(3) et celles avec le complexe parent, nous proposons que les mécanismes réactionnels de production d'hydrogène (Figure 4.10) identifiés pour le complexe NiTSC-(p)-OCH_3 soient également valables pour décrire la réactivité des nouveaux catalyseurs à l'étude[71,72].

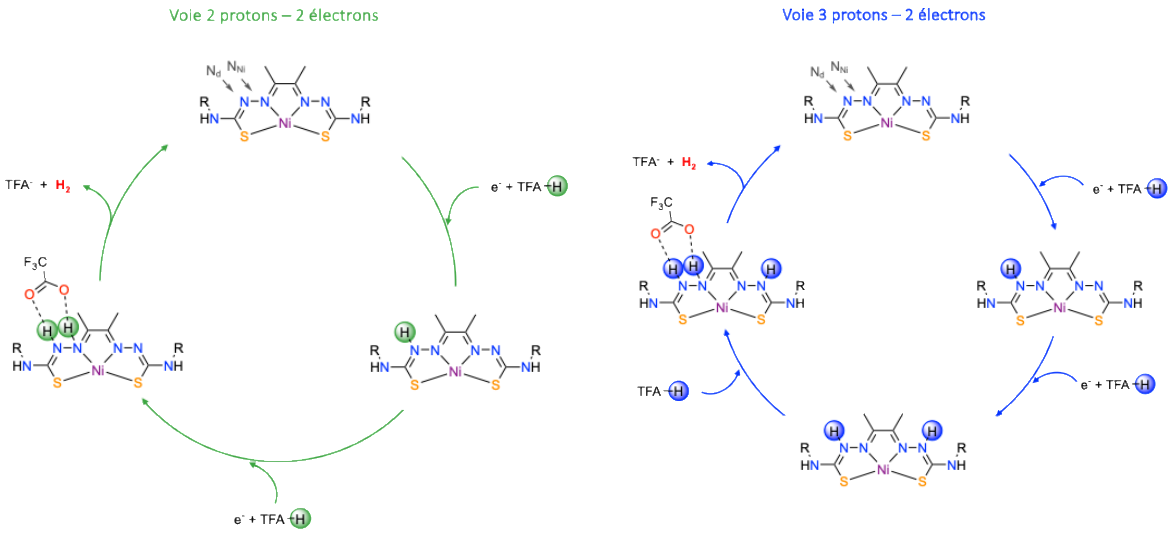


Figure 4.10. Mécanismes catalytiques proposés par calculs DFT pour la conversion des protons en hydrogène avec la série de complexes NiTSC-R[72].

4.5. Études du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3

4.5.1. Synthèse et caractérisations

Pour comparer les performances de la dyade inorganique formée avec les photosensibilisateurs porphyriniques, une méthylation a été réalisée sur la fonction pyridine du complexe NiTSC-Py(3) comme indiqué en Figure 4.11. Cette méthylation est supposée augmenter la solubilité du complexe formé en milieu aqueux et devrait également permettre de vérifier si une liaison covalente labile se forme entre l'azote de la pyridine et le centre métallique de la porphyrine. Le complexe NiTSC-Py(3)-CH_3 obtenu a été validé par les techniques de RMN ^{1}H et ESI-MS.

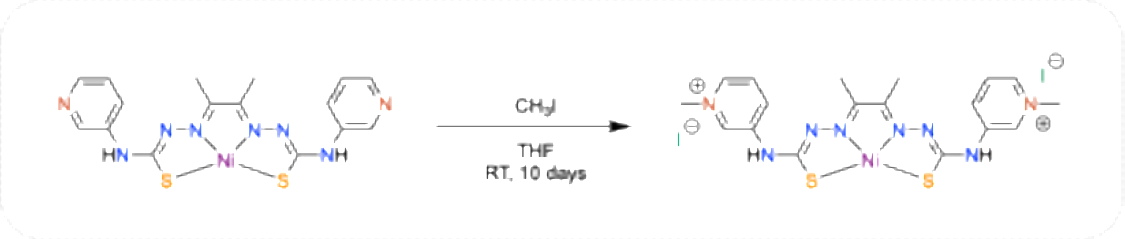


Figure 4.11. Protocole de synthèse du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3.

Les propriétés électroniques du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3 mis au point ont été sondées par spectroscopie UV-vis (Figure 4.12). Comme dans le cas du complexe non-méthylé, le spectre obtenu dans le DMF présente un épaulement autour de 700 nm caractéristique d'une transition d-d. La bande d'absorption principale est située à 502 nm tandis qu'une seconde est observée à 435 nm. Les énergies de ces absorptions étant dans une gamme de valeurs similaires à celles du complexe NiTSC-Py(3) et du complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3, elles sont donc attribuées aux mêmes processus, à savoir des transferts de charge du ligand vers le métal et intra-ligand (Tableau 4.4)[71].

Tableau 4.4. Principales caractéristiques des spectres d'absorption électronique de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 dans le DMF[75].

Complexes	λ (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
NiTSC-Py(3)	729	703
	430, 342	13 600, 10 759
NiTSC-Py(3)-CH_3	737	379
	500, 435	17 619, 13 805

Pour sonder la robustesse du complexe **NiTSC-Py(3)-CH_3** en présence de substrat, son spectre UV-visible a été enregistré en présence et en l'absence de source de protons. Les signatures spectrales obtenues indiquent des variations notables en présence de TFA et suggèrent une altération structurelle du complexe dans ces conditions (**Figure 4.12**). Contrairement au cas de **NiTSC-Py(3)** qui nécessitait l'emploi d'une base forte pour restaurer le spectre UV-vis en l'absence de TFA, le simple ajout de triéthylamine (TEA) conduit ici à des caractéristiques spectrales similaires à celles obtenues sans source de protons, démontrant ainsi la réversibilité du phénomène.

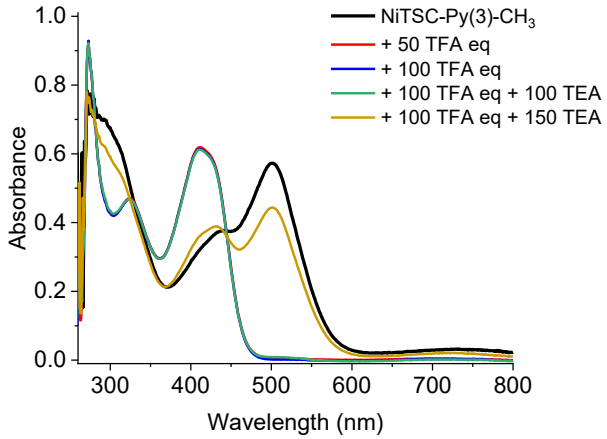


Figure 4.12. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,10 mM de complexe NiTSC-Py(3)-CH_3 dans le DMF en l'absence de TFA (tracé noir), en présence de TFA (tracés rouge et bleu) et en présence de TEA (tracés vert et jaune)

4.5.2. Études électrochimiques et électrocatalytiques

4.5.2.1. Études électrochimiques

Nous avons réalisé des études électrochimiques en sondant la même plage de potentiel et en utilisant les mêmes conditions de mesures que celles utilisées pour étudier le catalyseur parent NiTSC-(p)-OCH_3[71] et le complexe NiTSC-Py(3) ce qui va nous permettre de comparer les propriétés de ce nouveau complexe avec celles des complexes analogues susmentionnés.

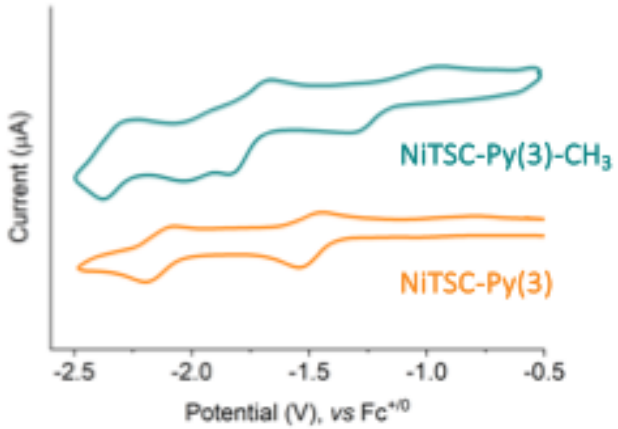


Figure 4.13. Voltammétries cycliques des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. Conditions : concentration de 1 mM en complexe avec une électrode stationnaire de carbone vitreux (1 mm) dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en utilisant une vitesse de balayage de 500 $mV{\cdot}s^{-1}$.

Dans la Figure 4.13, trois systèmes rédox sont observés lors de l'étude par voltammétrie cyclique du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3. La première vague a un potentiel de pic $(E_{pa*}+E_{pc*})/2$ de -1,24 V *vs*. $Fc^{+/0}$, le second système affiche un potentiel de pic $(E_{pa**}+E_{pc**})/2$ de -1,79 V *vs*. $Fc^{+/0}$ tandis que le troisième système apparait à un potentiel de pic $(E_{pa**}+E_{pc**})/2$ de -2,30 V *vs*. $Fc^{+/0}$ (Tableau 4.5).

Tableau 4.5. Détail des données électrochimiques du complexe NiTSC- Py(3)-CH_3.

	Système 1	Système 2	Système 3
E_{pc} (V *vs.* $Fc^{+/0}$)	- 1,28	- 1,82 / -2,00	- 2,37
E_{pa} (V *vs.* $Fc^{+/0}$)	- 1,20	- 1,66	- 2,24
ΔE_p (mV)	80	160 / 340	130

Comme illustré sur la Figure 4.14, certains systèmes semblent dépendants les uns des autres. En fonction des limites de potentiel auxquelles les cyclovoltammogrammes sont enregistrés, des variations notables des signaux électrochimiques sont observés ce qui suggère la présence de transformations ou de modifications structurales au sein du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3.

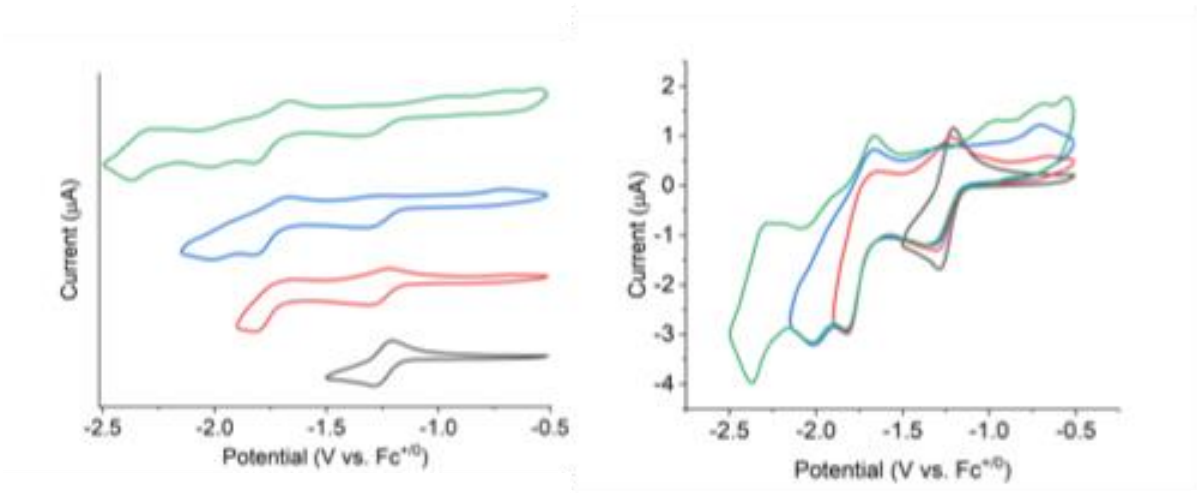


Figure 4.14. Voltammétries cycliques du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3. Conditions : concentration de 1 mM en complexe avec une électrode stationnaire de carbone vitreux (1 mm) dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en utilisant une vitesse de balayage de 500 $mV \cdot s^{-1}$.

En effet, le premier système rédox observé est réversible sur une gamme de potentiels allant de -0,5 à -1,5 *vs*. $Fc^{+/0}$ (tracé noir, Figure 4.14) puis il perd de sa réversibilité lorsque l'on étend la plage de potentiels à -2,0 V *vs*. $Fc^{+/0}$ pour sonder le second système rédox (tracé rouge, Figure 4.14). Ce second système rédox est faiblement réversible lorsque la CV est enregistrée -0,5 à -2,0 *vs*. $Fc^{+/0}$ (tracé rouge, Figure 4.14) tandis qu'un second pic de courant anodique est détecté lorsque la gamme de potentiels sondés s'étend à -2,25 V *vs*. $Fc^{+/0}$ (tracé bleu, Figure 4.14). Il est à noter que l'apparition de ce second pic de courant anodique entraine un gain de réversibilité au niveau du pic de courant anodique ce qui suggère un processus électrochimique de nature dynamique qui pourrait être attribué à la stéréochimie du groupement pyridine. Enfin, un troisième système rédox réversible est détecté en allant vers des valeurs de potentiels plus négatives et atteignant -2,25 V *vs*. $Fc^{+/0}$ (tracé vert, Figure 4.14). Dans le cas du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3, on détecte donc trois systèmes rédox contre seulement deux pour le complexe analogue non-méthylé. Ces observations suggèrent une participation active du groupement pyridine au comportement électrochimique du complexe méthylé. Pour confirmer cette hypothèse et ainsi démontrer la caractère rédox actif du ligand TSC-Py(3)-CH_3, il serait intéressant de réaliser des calculs théoriques basés sur la méthode DFT de manière à identifier la nature des espèces rédox formées et à déterminer le nombre d'électrons transférés au cours

des différents processus rédox. A ce stade, il est seulement possible de confirmer que le premier système rédox est un processus mono-électronique.

4.5.2.2. Études électrocatalytiques

Résultats et analyses

En suivant la procédure établie pour les complexes NiTSC-(p)-OCH_3, NiTSC-$PO(OR)_2$ et NiTSC-Py(3), des études électrocatalytiques ont été menées pour évaluer l'activité du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3 en présence d'une source de protons (TFA). L'ajout progressif de concentrations croissantes de TFA a révélé l'apparition d'une vague catalytique irréversible et dépendante de la concentration en protons. Le comportement du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3 en présence d'acide est sensiblement différent de celui observé avec l'analogue NiTSC-Py(3). En effet, la vague catalytique observée dans le cas de NiTSC-Py(3)-CH_3 présente trois pics de courant principaux : la première vague se développe à un potentiel stable autour de -1,21 V *vs.* $Fc^{+/0}$ (Figure 4.15 a et b), la seconde présente une augmentation de courant proportionnelle à la concentration d'acide introduite et se déplace vers des potentiels plus positifs à mesure que la concentration en TFA augmente (Figure 4.15 a) tandis qu'une troisième vague évolue en fonction de la concentration en TFA vers des potentiels de plus en plus négatifs (Figure 4.15 a).

En accord avec les études réalisées sur le complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3, nous avons concentré notre attention sur le premier processus qui se produit à des valeurs de potentiels plus positives (Figures 4.15 b et 4.15 c) et nous avons effectué nos analyses sur une gamme restreinte allant de -0,5 à -1,50 V *vs.* $Fc^{+/0}$. En accord avec ce que nous avions observé pour le complexe NiTSC-Py(3), l'intensité du courant de pic de la première vague de NiTSC-Py(3)-CH_3 a montré une dépendance vis-à-vis de la vitesse de balayage (Figure 4.15 c).

Afin d'exclure la possibilité que le signal détecté soit dû à des espèces adsorbées sur l'électrode, des tests de rinçage et de trempage ont été effectués avec le complexe NiTSC-Py(3)-CH_3. Après chaque analyse, l'électrode était placée dans une solution propre de DMF (0,1 M NBu_4PF_6). Lors du balayage vers les potentiels négatifs, seul le signal de fond résiduel a été observé (tracé noir, Figure 4.16) tandis que l'ajout de 50 et 100 mM de TFA n'a révélé que des réponses en courant liées à la présence d'acide (tracés rouge et bleu, Figure 4.16). Ces tests confirment donc l'absence d'interaction persistante entre le complexe et l'électrode attestant ainsi que le signal généré est dû à des espèces dissoutes, ce qui est compatible avec l'étude d'un système homogène.

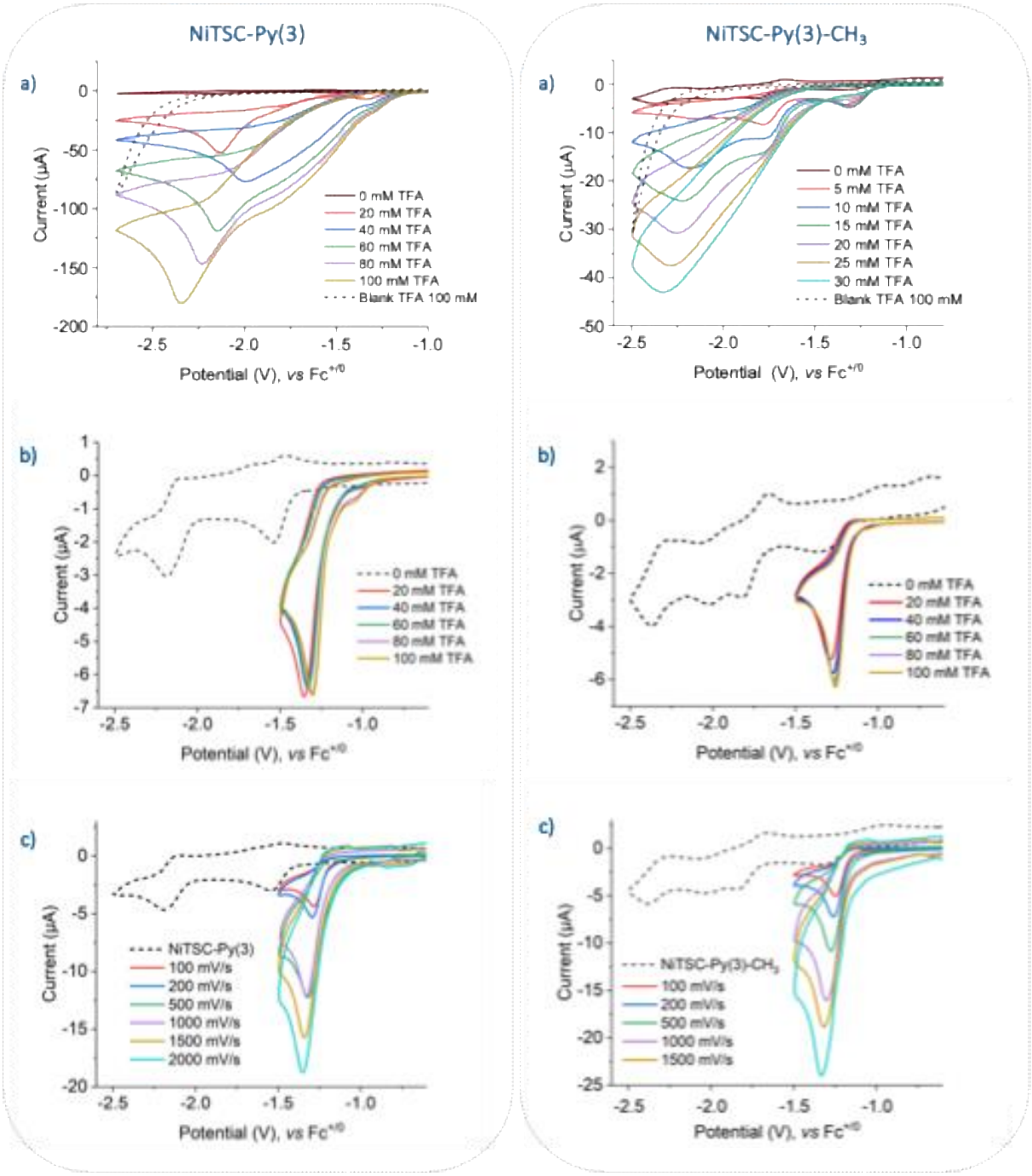


Figure 4.15. Voltammétries cycliques successives enregistrées avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail d'une solution 1 mM des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 dans DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en présence de quantités croissantes de TFA. Vitesse de balayage : 200 $mV.s^{-1}$ **(a)** et **(b)**. Voltammétries cycliques successives de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 dans DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en présence de 100mM de TFA, à différentes vitesses de balayages **(c)**.

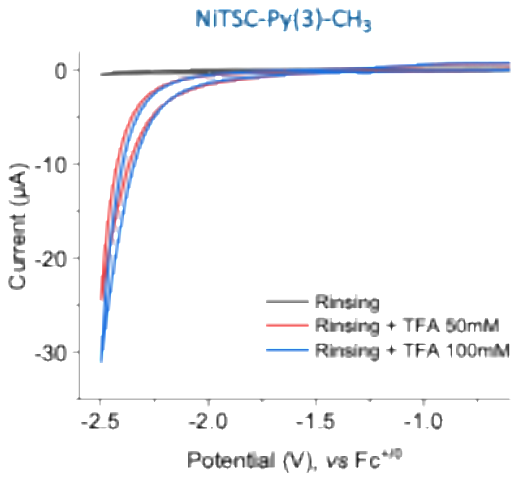


Figure 4.16. Voltammétries cycliques successives enregistrées après électrocatalyse du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3, sans lavage de l'électrode en carbone vitreux et après immersion dans une nouvelle solution de DMF (0,1 M NBu_4PF_6, tracé noir) et en présence de 50 mM (tracé rouge) et 100 mM de TFA (tracé bleu). Vitesse de balayage : 500 mV/s.

Détermination de la surtension

Les résultats de nos analyses des données d'électrocatalyse sont présentées dans le Tableau 4.6 et rapportent des potentiels catalytiques de demi-vague ($E_{1/2}^{Cat}$) de -1,26 V à -1,21 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour les complexes **NiTSC-Py(3)** et **NiTSC-Py(3)-CH_3**, respectivement. Par rapport au complexe parent, ces valeurs correspondent à une diminution non-négligeable du potentiel catalytique de demi-vague de -0,07 V et -0,12 V, respectivement. Ceci est cohérent avec la baisse des critères de surtension permettant la réduction des protons par les complexes qui atteignent maintenant des valeurs de 0,274 V pour **NiTSC-Py(3)** et 0,222 V pour **NiTSC-Py(3)-CH_3** contre 0,344 V pour le complexe parent **NiTSC-(p)-OCH_3**.

Tableau 4.6. Comparaison des données électrocatalytiques des complexes NiTSC-Py(3), NiTSC-Py(3)-CH_3 et NiTSC-(p)-OCH_3[75].

Complexes	$E_{1/2}^{Cat}$ (V) *vs.* $Fc^{+/0}$	η (V)	$\Delta E_{1/2}^{Cat}$ (V) *vs.* NiTSC-(p)-OCH_3	Δη (V) *vs.* NiTSC-(p)-OCH_3
NiTSC-Py(3)	-1,26	0,274	-0,07	-0,07
NiTSC-Py(3)-CH_3	-1,21	0,222	-0,12	-0,12
NiTSC-(p)-OCH_3	-1,33	0,344	-	-

4.6. Production électrocatalytique d'hydrogène

Afin de confirmer que les résultats des études d'électrocatalyse correspondent bien à la réduction des protons en hydrogène et non à une autre réaction, des expériences d'électrolyse couplées à une analyse des gaz ont été réalisées sur les complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. En suivant un protocole appliqué à l'étude du catalyseur de référence, une solution de 8 mL de DMF (0,1 M NBu_4PF_6) contenant 1 mM de complexe et 100 mM de TFA a été préparée et un potentiel fixe a été appliqué à la solution pendant 16 heures en utilisant une électrode de travail à mercure. La production d'hydrogène a été monitorée en continu par chromatographie en phase gazeuse, avec des injections toutes les 10,33 minutes[71].

4.6.1. Résultats et analyses

Un dégagement d'hydrogène a pu être détecté sur toute la durée d'électrolyse à potentiel contrôlée, ce qui indique que la réponse en courant observée en présence de TFA correspond bien à une réaction catalytique des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 et confirment donc leur capacité du complexe à réduire les protons en hydrogène dans ces conditions (Figure 4.17). En termes de quantité totale d'hydrogène dégagé, le complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3 affiche la meilleure performance avec 168 µmol de H_2, suivi de NiTSC-Py(3)-CH_3 avec 133 µmol, tandis que NiTSC-Py(3) produit seulement une quantité de 57 µmol.

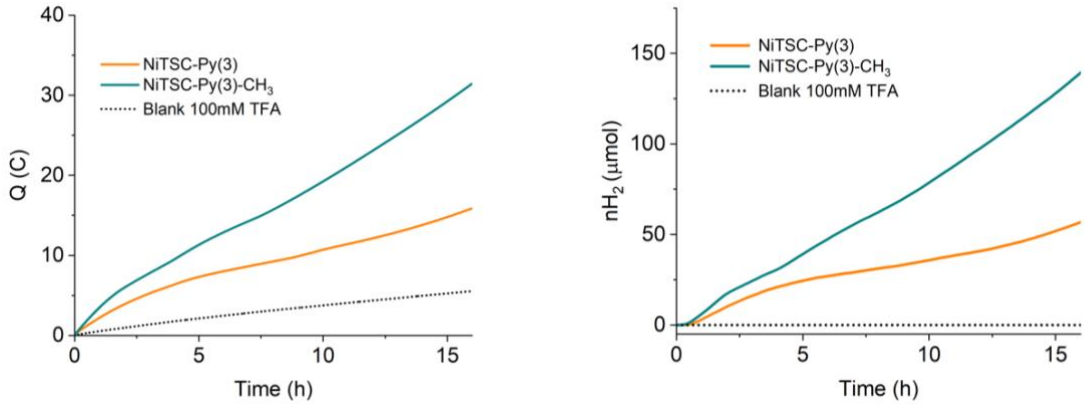


Figure 4.17. Coulométrie et quantité d'hydrogène produite pour les complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 lors d'expériences d'électrolyse à -1,7 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour NiTSC-Py(3) et à -1,8 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour NiTSC-Py(3)-CH_3 en utilisant une électrode de travail à mercure. La solution électrolytique contient 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le DMF, 100 mM de TFA et 1 mM de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. Le tracé en pointillé noir correspond à une expérience de contrôle avec une solution ne contenant que 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le DMF et 100 mM de TFA en l'absence de tout composé NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3.

Pour mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la réduction des protons en hydrogène, une étude théorique basée sur les calculs DFT serait précieuse et permettrait d'identifier les étapes limitantes ainsi que les effets dynamiques influençant l'efficacité catalytique du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3. A ce stade, il est seulement possible de suggérer que le mécanisme de réaction impliquant ce complexe soit différent de celui proposé pour les complexes NiTSC-(p)-OCH_3 et NiTSC-Py(3). En effet, le potentiel catalytique de mi-vague déterminé dans le cas de NiTSC-Py(3)-CH_3 ($E_{1/2}^{Cat}$ = -1,21 V *vs*. $Fc^{+/0}$) est proche du potentiel de pic du premier couple rédox identifié pour le complexe ((E_{pa*}+E_{pc*})/2 = -1,24 V *vs*. $Fc^{+/0}$) ce qui suggérerait des étapes successives de réduction et de protonation (EC ou CE). Ces données excluraient ainsi un mécanisme démarrant par une étape concertée ([EC]) comme identifié pour le cas des complexes NiTSC-(p)-OCH_3 et NiTSC-Py(3) qui présentent tous deux des valeurs de potentiels catalytiques de mi-vague plus positives que celles des potentiels de pics en l'absence de source de protons ((E_{pa*}+E_{pc*})/2 = -1,54 et -1.50 V *vs.* $Fc^{+/0}$,$E_{1/2}^{Cat}$ = -1.33 et -1.26 V *vs*. $Fc^{+/0}$, respectivement).

4.6.2. Détermination des valeurs de TON et d'efficacité faradique

Pendant ces 16 heures, les deux complexes ont montré une activité pour le dégagement d'hydrogène. Leurs performances sont récapitulées dans le Tableau 4.6. À l'aide des Équations 3.3 - 3.5 décrites dans le Chapitre 3, nous avons pu analyser les performances des complexes en déterminant des paramètres tels que le TON et le rendement faradique. Les données présentées dans le Tableau 4.7 permettent de comparer les performances électrocatalytiques des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 avec celles du complexe parent NiTSC-(p)-OCH_3.

Les valeurs de nombre de cycles catalytiques réalisés par les complexes (TON) indiquent que les nouveaux complexes semblent moins efficaces que le composé de référence avec une valeur de TON de 21 pour NiTSC-(p)-OCH_3 contre 16 pour NiTSC-Py(3)-CH_3 et 7 pour NiTSC-Py(3). Cependant, les valeurs de rendement faradique (FY) sont légèrement supérieures dans le cas de NiTSC-Py(3)-CH_3 (84 %) comparé au complexe parent (80 %), tandis que NiTSC-Py(3) est en net recul avec une valeur de rendement faradique de seulement 69 %.

Tableau 4.7. Quantité totale d'hydrogène produite, valeurs de TON et de rendement faradique (FY) pour les complexes NiTSC-Py(3), NiTSC-Py(3)-CH_3 et NiTSC-(p)-OCH_3 lors des expériences d'électrolyse à -1,7 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour NiTSC-Py(3) et NiTSC-(p)-OCH_3 et -1,8 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour NiTSC-Py(3)-CH_3[71].

Complexes	Quantité totale H_2 (µmol)	TON	FY (%)

NiTSC-Py(3)	57	7	69
NiTSC-Py(3)-CH_3	139	17	85
NiTSC-(p)-OCH_3	168	21	80

4.6.3. Détermination des valeurs de TOF

L'un des paramètres cruciaux à évaluer en électrocatalyse est la fréquence de cycle catalytique (*Turn Over Frequency*, TOF). Sur la base des analyses réalisées sur le complexe de référence **NiTSC-(p)-OCH_3**[71], nous avons évalué les valeurs de TOF des complexes à partir des données d'électrolyse comme proposé par le groupe de Savéant en utilisant les Équations 3.6 - 3.9 décrites dans le Chapitre 3[118].

Les données résumées dans le Tableau 4.8 compilent les performances catalytiques des complexes **NiTSC-Py(3)** et **NiTSC-Py(3)-CH_3** qui sont comparées à celles de **NiTSC-(p)-OCH_3**. Le complexe **NiTSC-Py(3)-CH_3** affiche une valeur de TOF de 216 s^{-1} ce qui correspond à un ordre de grandeur de plus que celle obtenue dans le cas de **NiTSC-Py(3)** et qui est également nettement supérieure à celle déterminée pour **NiTSC-(p)-OCH_3** (TOF = 90 s^{-1}), confirmant ainsi la performance catalytique accrue du catalyseur à ligand pyridine méthylée.

Tableau 4.8. Valeurs de TOF calculées pour les complexes NiTSC-Py(3), NiTSC-Py(3)-CH_3 et NiTSC-(p)-OCH_3[71].

Complexes	D_{cat} ($cm^2.s^{-1}$)	i_{el} (A)	$E_{1/2}^{Cat}$ (V *vs.* $Fc^{+/0}$)	TOF (s^{-1})
NiTSC-Py(3)	$5{,}76\times10^{-7}$	$4{,}05\times10^{-4}$	-1,26	22
NiTSC-Py(3)-CH_3	$4{,}29\times10^{-7}$	$4{,}45\times10^{-4}$	-1,21	210
NiTSC-(p)-OCH_3	$5{,}82\times10^{-7}$	$2{,}51\times10^{-4}$	-1,33	90

En comparant les performances des complexes de la nouvelle série, à savoir **NiTSC-Py(3)** (tracé orange) et **NiTSC-Py(3)-CH_3** (tracé vert foncé) illustrés dans le graphe de Tafel de la Figure 4.18, il est évident que le complexe à ligand pyridine méthylée démontre une activité catalytique significative (log(TOF) > 1). Il surpasse les performances du catalyseur de référence **NiTSC-(p)-OCH_3** (tracé violet) et peut être aisément comparé aux autres catalyseurs décrits

dans la littérature, tels que les porphyrines de fer (tracé noir), les cobaloximes (tracé vert clair), ou encore les catalyseurs à base de nickel bis(diphosphine) (tracé orange) en ce qui concerne le critère de surtension et d'efficacité catalytique[71,50,119,66].

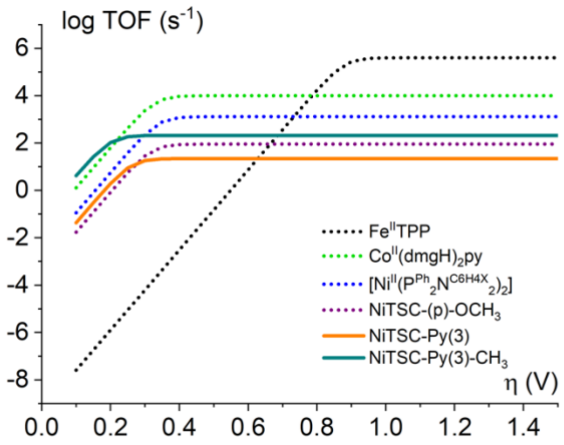


Figure 4.18. Graphe de Tafel : comparaison des performances en production électrocatalytique d'hydrogène de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 dans le solvant DMF en présence de 1M d'acide trifluoroacétique (TFA) avec d'autres catalyseurs décrits dans la littérature incluant $Fe^{II}TPP$ (solvant DMF, source de protons Et_3NH^+)[118,50], $Co^{II}(dmgH)_2py$ (Solvant DMF, source de protons Et_3NH^+)[118,119], $[Ni^{II}(P^{Ph}{}_2N^{C6H4X}{}_2)_2]^{2+}$ avec X=$CH_2P(O)(OEt)_2$ (solvant MeCN, source de protons $DMFH^+$)[66,118], NiTSC-(p)-OCH_3 (solvant DMF, source de protons TFA)[75].

4.7. Photocatalyse de la série de complexes en présence des NCdots

Nous avons évalué la nouvelle série de complexes de nickel, suite à la modification des ligands thiosemicarbazone par l'ajout des groupements - Py(3) et - Py(3)-CH_3. Ces complexes ont été testés pour leur activité en photoproduction d'hydrogène en utilisant les nanoparticules de carbone NCdots comme photosensibilisateur, conformément au protocole décrit au Chapitre 2.

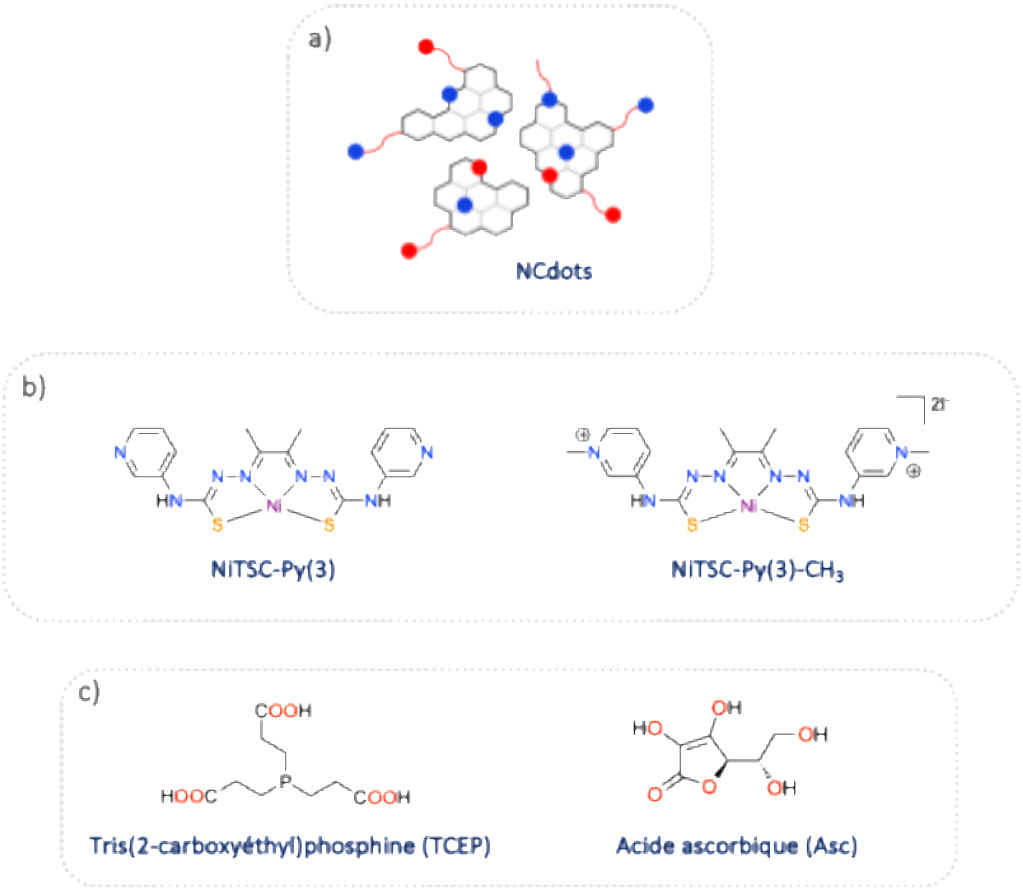


Figure 4.19. Représentations simplifiés des NCdots (a), structures chimiques des catalyseurs nickel (b) et du donneur sacrificiel d'électrons (c)[90,82,101,94].

Le système photocatalytique utilisé est identique à celui décrit dans les travaux portant sur une série de complexes de nickel à ligand thiosemicarbazones comme catalyseurs associés aux NCdots comme photosensibilisateur[90]. Concrètement, ce système associe un mélange de TCEP/Asc à 0,1 M chacun (1:1) en tant que donneur sacrificiel d'électrons (SED), à pH 5, sous irradiation d'une LED blanche, en présence de 10 mg de NCdots et de 50 nmol de catalyseurs de nickel (Figure 4.19).

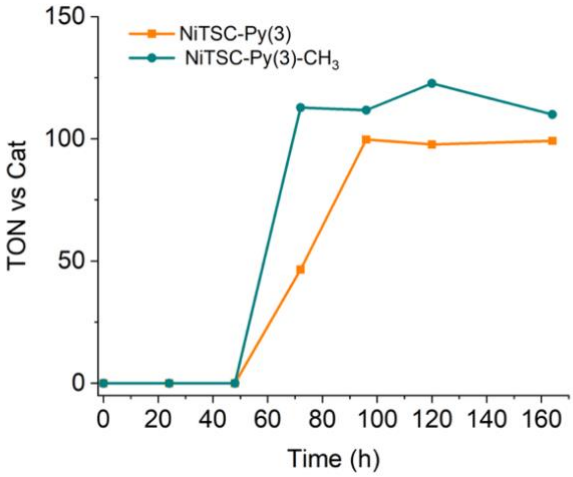


Figure 4.20. Courbes de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdots avec 50 nmol de catalyseurs de nickel : NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5.

Dans cette nouvelle série de complexes de nickel, le catalyseur le plus performant s'est avéré être le complexe **NiTSC-Py(3)-CH_3** (Figure 4.20 et 4.21). Ce système a atteint un plateau après 72 heures d'irradiation pour le complexe méthylé (**NiTSC-Py(3)-CH_3**) contre 96 heures pour le complexe non méthylé (**NiTSC-Py(3)**). Ces durées sont jusqu'à trois fois supérieures à celles observées pour la première série de complexes de nickel, qui atteignaient leur plateau après seulement 30 heures, mais restent en-deçà des valeurs obtenues pour le complexe **NiTSC-$PO(OEt)_2$** (environ 124 heures).

Le catalyseur **NiTSC-Py(3)-CH_3** a démontré une excellente stabilité, avec une valeur de TON_{Ni} de 123, et s'est distingué par la meilleure efficacité globale pour la production photo-induite d'hydrogène (Figure 4.20) comparé aux résultats obtenus avec le complexe analogue non-méthylé **NiTSC-Py(3)** qui présente une valeur de TON_{Ni} de 99. Par ailleurs, la production d'hydrogène obtenue avec **NiTSC-Py(3)-CH_3** est environ deux fois supérieure à celle du complexe parent **NiTSC-(p)-OCH_3** (TON_{Ni} = 55) dans des conditions similaires.

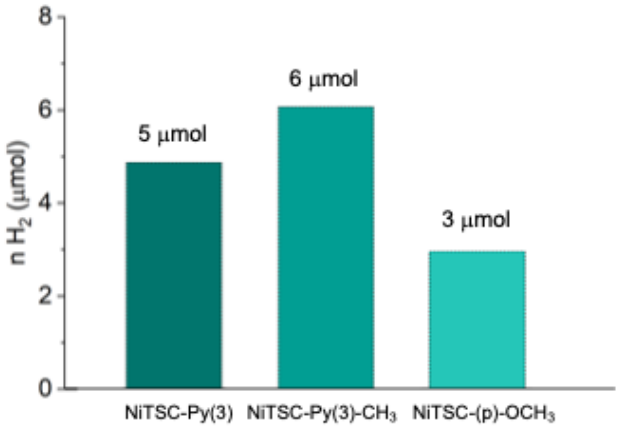


Figure 4.21. Production photocatalytique d'hydrogène (µmol H_2) sous irradiation de 10 mg de NCdots en présence de 50 nmol de catalyseurs au nickel dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[90].

Il semblerait que les modulations chimiques réalisées sur le ligand thiosemicarbazone aient permis d'améliorer de manière significative les performances en production photocatalytique d'hydrogène du système de référence. Néanmoins, il est à noter que les performances affichées par le complexe méthylé, **NiTSC-Py(3)-CH_3** bien que surpassant celles de **NiTSC-(p)OCH_3** (TON_{Ni} = 55) restent moindres comparées à celles de la famille de complexes **NiTSC-$PO(OR)_2$** (TON_{Ni} = 172 et 291) ou bien inférieures à celles du meilleur système photocatalytique à base de complexe de cobalt thiosemicarbazone (TON_{Co} = 570)[9194].

Tableau 4.9. Résumé des meilleures données photocatalytiques recueillies pour la série de catalyseur de nickel.

Complexes	TON_{Ni}	Quantité $H_{2\ (\mu mol)}$
NiTSC-Py(3)	99	4,88
NiTSC-Py(3)-CH_3	123	6,13
NiTSC-(p)-OCH_3	55	2,75

La faisabilité thermodynamique de la réaction étudiée a été évaluée en utilisant les valeurs de potentiels rédox de l'ensemble des catalyseurs au nickel et du photosensibilisateur NCdot (Tableau 4.10). Les valeurs des bandes de valence (VB) et de conduction (CB) des nanoparticules de carbone dopées à l'azote avaient été déterminées dans une étude précédente[82]. Les potentiels rédox des catalyseurs de nickel ont été mesurés par voltammétrie cyclique dans du DMF anhydre. À partir de ces valeurs, les forces motrices ΔG(PS/Cat) ont été calculées et ont toutes conduit à des valeurs négatives démontrant la faisabilité du transfert

électronique à partir des NCdots vers les catalyseurs de nickel thiosemicarbazone, ce qui est en accord avec les activités photocatalytiques observées dans la section précédente. D'après les données recueillies, il est donc confirmé que la réaction de photoproduction d'hydrogène est thermodynamiquement favorable pour tous les catalyseurs employés dans les systèmes à l'étude.

Tableau 4.10. Potentiels rédox (V *vs.* NHE) du photosensibilisateur et des catalyseurs de nickel, avec les forces motrices thermodynamiques des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat), ΔG_2 (PS/Cat) et ΔG_3 (PS/Cat) (eV)[90].

Composés	E_{VB}[a]	E_{CB}[b]	$E_{0\text{-}0}$[c]			
NCdot	1,01	- 2,13	3,14			
	$E^1_{1/2}$[d]	$E^2_{1/2}$[d]	$E^3_{1/2}$[d]	ΔG_1 (PS/Cat)	ΔG_2 (PS/Cat)	ΔG_3 (PS/Cat)
NiTSC-Py(3)	-0,90	-1,55		-1,23	-0,58	
NiTSC-Py(3)-CH_3	-0,64	-1,19	-1,70	-1,49	-0.94	-0,43
NiTSC-(p)-OCH_3	-0,94	-1,57		-1,19	-0,56	

[a] Potentiel d'oxydation mesuré par voltammétrie cyclique et référencé par rapport à NHE [90]. [b] Valeurs calculées comme la différence entre les potentiels d'oxydation et l'énergie de la bande interdite optique $E_{0\text{-}0}$ (eV)[90]. [c] Valeurs de $E_{0\text{-}0}$ calculées à partir de l'intersection entre les spectres d'absorption et d'émission normalisés[90]. [d] Potentiels de réduction mesurés par voltammétrie cyclique et référencés à l'électrode normale à hydrogène (NHE).

Les constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) et de *quenching* de fluoresence (K_Q) ont été calculées en utilisant les spectres d'émissions des complexes de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 (Figure SE-4.8 à SE-4.11), et les données rapportées dans la littérature pour l'acide ascorbique. Ces résultats sont résumés et présentés dans le Tableau 4.11[82,90]. Pour tous les catalyseurs, la constante K_{sv} est supérieure (K_{sv} = 21 026 et 41 294) à celle de l'acide ascorbique (K_{sv} = 13,8) et les constantes de *quenching* de tous les catalyseurs ($K_Q = 2{,}0 \times 10^{12}$ et $3{,}9 \times 10^{12}$) sont supérieures à celle de l'agent donneur d'électrons ($K_Q = 1{,}3 \times 10^{9}$). Par conséquent, les électrons se déplacent de l'acide ascorbique vers la bande de conduction (CB) des NCDots par un processus de *quenching* réductif, étant donné que la concentration en SED est bien supérieure à celle des catalyseurs. Le processus de transfert électronique impliquant le donneur sacrificiel d'électrons, le photosensibilisateur et le catalyseur est donc similaire à ce qui a été observé avec la série de complexes NiTSC-$PO(OR)_2$ en présence de NCdots.

Tableau 4.11. Constante de Stern-Volmer (K_{sv}) et constante de *quenching* (K_Q) de tous les catalyseurs à base de nickel[90].

Catalyseurs	K_{sv} [M^{-1}]	$K_Q = K_{sv}/\tau$ [$M^{-1}s^{-1}$]
NiTSC-Py(3)	21 026	$2{,}0 \times 10^{12}$
NiTSC-Py(3)-CH_3	41 294	$3{,}9 \times 10^{12}$
NiTSC-(p)-OCH_3	11 726	$1{,}1 \times 10^{12}$
Asc	13,8	$1{,}3 \times 10^{9}$

Ceci nous amène à proposer un mécanisme réactionnel pour la production photocatalytique d'hydrogène par les complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 qui est similaire à celui déterminé pour la série de complexes NiTSC-$PO(OR)_2$[90]. Sous irradiation par lumière visible, l'excitation des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots) provoque un transfert d'électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB). Le trou formé dans la bande de valence est comblé par un électron provenant du donneur sacrificiel d'électrons via un processus de *quenching* réducteur. Les électrons photo-générés sont ensuite transférés au catalyseur où ils participent à des étapes successives de réduction et de protonation, menant à la production d'hydrogène décrit sur la Figure 4.22[90].

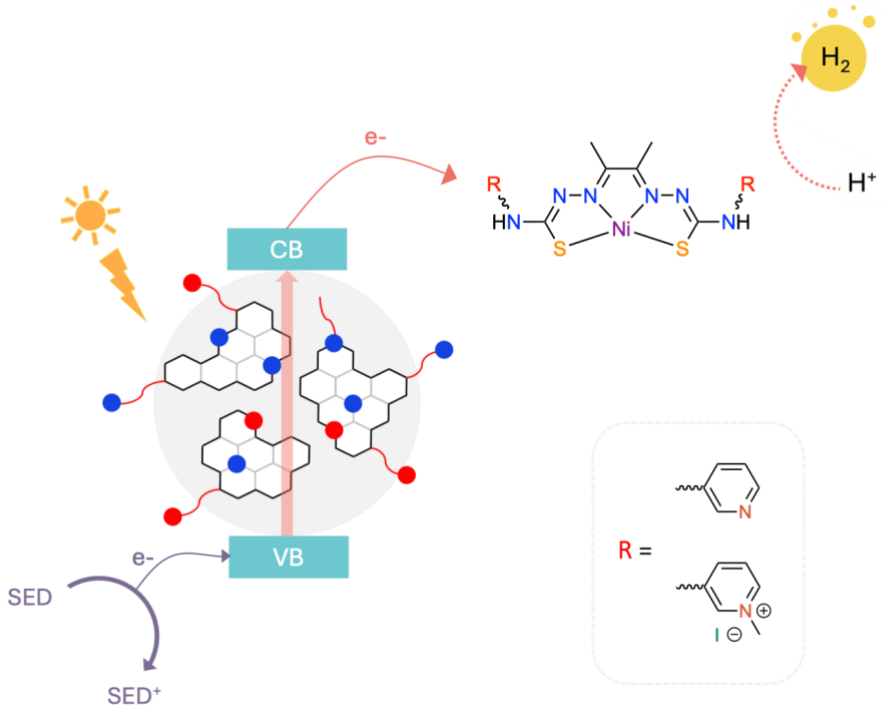


Figure 4.22. Représentation schématique du mécanisme de réaction de photoproduction d'hydrogène des complexes de nickel en présence de NCdots[90].

4.8. Études préliminaires de photoproduction pour le complexe NiTSC-Py(3)

Des études préliminaires ont été menées pour explorer la possibilité d'un transfert d'électrons ou d'un phénomène de *quenching* entre le catalyseur à base de pyridine NiTSC-Py(3) et trois porphyrines métalliques : Zn-COOH, Zn-Py(4)-CH_3 et Sn-Py(4) (Figure 4.23). En suivant un protocole établi par le groupe de Coutsolelos, nous avons réalisé des mesures de spectres d'émission et nous avons calculé les valeurs de force motrice[85].

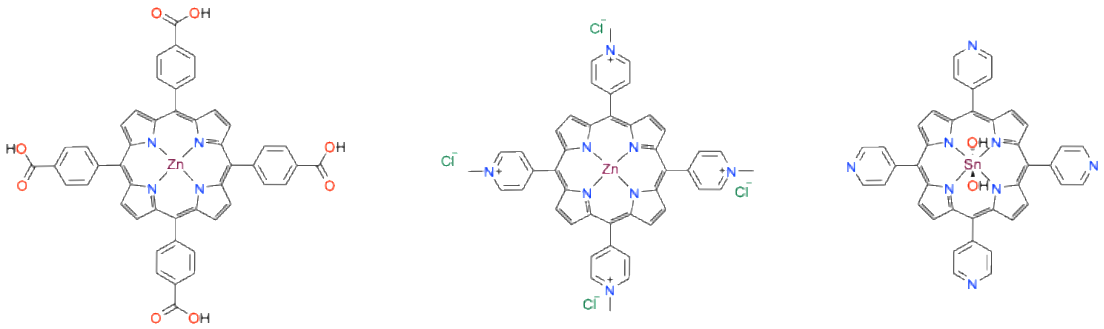


Figure 4.23. Structures moléculaires des porphyrines de zinc et d'étain sélectionnées pour la construction de dyades inorganiques[123].

Les spectres d'émission ont été obtenus en suivant un protocole adapté de celui décrit dans la littérature par le groupe de Coutsolelos et qui nous a servi de référence expérimentale. Les spectres d'absorption UV-visible et d'émission ont été enregistrés dans une solution acétonitrile/eau (1:1) contenant 50 µM de porphyrine[123]. Les bandes Q, localisées autour de 550 et 560 nm, ont été identifiées à partir des spectres UV-vis des porphyrines (Figure SE-4.7 a). Ces deux bandes ont ensuite servi de référence pour l'acquisition des spectres d'émission (Figure 4.24 et Figure SE-4.7 a). Lors de l'ajout progressif du complexe NiTSC-Py(3) à la solution, une diminution de l'intensité d'émission a été constatée, proportionnelle à la concentration de complexe ajouté. Ces observations indiquent une interaction directe entre les photosensibilisateurs à base de porphyrine et le catalyseur.

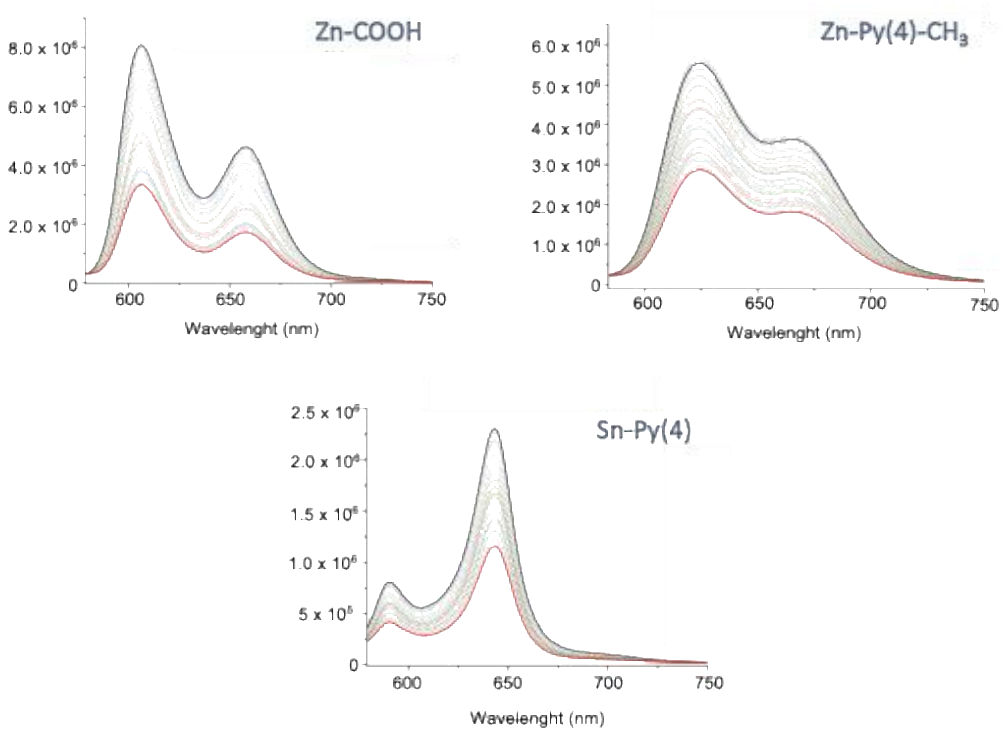


Figure 4.24. Spectres d'émission de Zn-COOH, Zn-Py(4)-CH_3 et Sn-Py(4) dans CH_3CN/H_2O 1:1 après ajout progressivedu catalyseur NiTSC-Py(3) (1 à 30 équivalents) [123].

Pour calculer les forces motrices (ΔG) entre les photosensibilisateurs (PS) et le catalyseur (Cat), les potentiels rédox des porphyrines ainsi que les énergies $E_{0\text{-}0}$ ont été obtenus en suivant la méthodologie rapportée par le groupe de Coutsolelos[85]. Ces valeurs permettent d'évaluer les interactions thermodynamiquement possibles entre les états réduits (Ps^-) et excités (Ps*) des porphyrines et le catalyseur. Les potentiels rédox du complexe NiTSC-Py(3), utilisés pour ces calculs, ont été décrits précédemment dans ce chapitre.

Les forces motrices ΔG(PS/Cat) calculées révèlent que deux complexes, Zn-COOH et Zn-Py(4)-CH_3, pourraient permettre un transfert d'électrons efficace vers le catalyseur (Tableau 4.11). En particulier, seules les porphyrines de zinc présentent des conditions thermodynamiquement favorables pour un *quenching* réducteur (Figure 4.25), avec des valeurs de ΔG_1(Ps/Cat) de -0,39 V et -0,01 V pour Zn-COOH et Zn-Py(4)-CH_3 respectivement. Concernant le *quenching* oxydant, seule la porphyrine Zn-COOH est thermodynamiquement favorable, avec une valeur de ΔG_2(Ps/Cat) de -0,18 V (Tableau 4.11). Ces résultats indiquent que l'énergie requise pour initier le transfert d'électrons entre le photosensibilisateur et le catalyseur est favorable dans les deux cas pour Zn-COOH, faisant de cette porphyrine un candidat prometteur. En revanche, bien que potentiellement réactive, la porphyrine d'étain n'affiche pas des conditions aussi propices selon les calculs de force motrice. Ces résultats

préliminaires sont encourageants pour la construction d'une dyade inorganique combinant le complexe NiTSC-Py(3) avec le photosensibilisateur Zn-COOH.

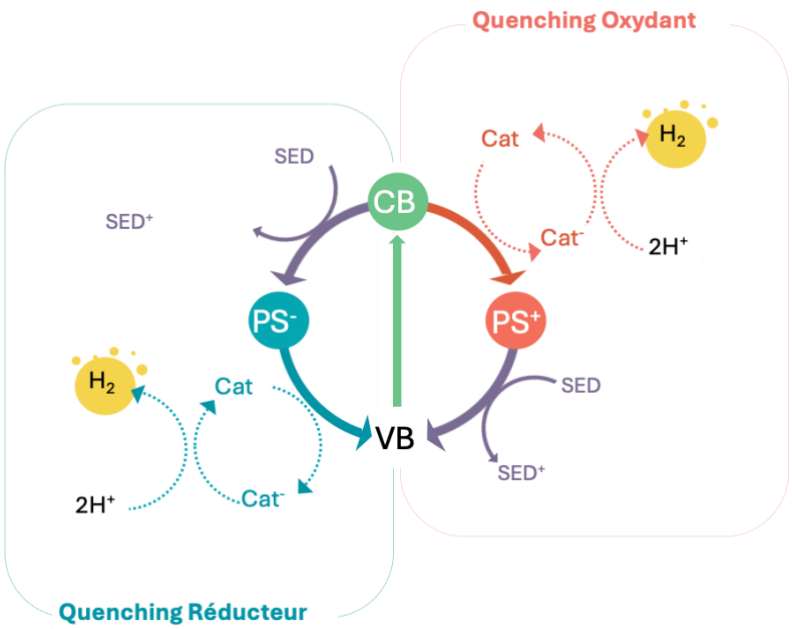


Figure 4.25. Représentation schématique des deux mécanismes possibles menant à la photoproduction d'hydrogène et impliquant le catalyseur NiTSC-Py(3) en présence de photosensibilisateur Zn-COOH.

Tableau 4.12. Calculs des potentiels rédox estimés pour les états excités singulet et triplet des porphyrines de zinc et d'étain et des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat) et ΔG_2 (PS/Cat) (eV)[123].

					Quenching réducteur		*Quenching* oxydant		
		E_{00} ($^1Ps^*$)	E_{00} ($^3Ps^*$)	E (Ps/Ps^-)	E' ($^1Ps^*/Ps^-$)	E' ($^3Ps^*/Ps^-$)	E' ($Ps^+/^1Ps^*$)	E' ($Ps^+/^3Ps^*$)	E (Ps^+/Ps)
Zn-Py(4)-CH_3		2,01	1,63	-0,91	1,10	0,72	-0,85	-0,37	1,16
	ΔG_1(PS/Cat)			-0,01			0,05	0,53	
	ΔG_2(PS/Cat)			0,64			0,70	1,18	
Zn-COOH		2,06	1,60	-1,29	0,77	0,31	-1,08	-0,62	0,98
	ΔG_1(PS/Cat)			-0,39			-0,18	0,28	
	ΔG_2(PS/Cat)			0,26			0,47	0,93	
Sn-Py(4)		2,08	1,66	-0,56	1,52	1,1	-0,82	-0,40	1,26
	ΔG_1(PS/Cat)			0,34			0,08	0,50	
	ΔG_2(PS/Cat)			0,99			0,73	1,15	

Complexe	$Ni^{II}L/Ni^{I}L^{\bullet-}$	$Ni^{II}L^{\bullet-}/Ni^{I}L^{2-}$
NiTSC-Py(3)	-0,90	-1,55

Les données électrochimiques mesurées par rapport à la référence $Fc^{+/0}$ dans le DMF ont été converties pour les référencer par rapport l'électrode normale à hydrogène (NHE) en ajoutant 600 mV. E_{00} ($^1Ps^*$) est la transition zéro-zéro de l'état excité singulet en eV, estimée à partir de l'intersection des spectres d'absorption et d'émission. E_{00} ($^3Ps^*$) correspond à la transition zéro-zéro de l'état excité triplet en eV, trouvée dans la littérature pour chaque porphyrine. Le potentiel d'oxydation du premier état excité (E' (Ps^+/Ps^*)) et le potentiel de réduction (E' (Ps^*/Ps^-)), des états singulet et triplet ont été calculés selon $E'(Ps^+/Ps^*) = E_{ox} - E_{00}$ et $E'(Ps^*/Ps^-) = E_{red} + E_{00}$[123].

4.9. Conclusions et perspectives

Les travaux présentés dans ce chapitre marquent une avancée significative dans l'utilisation de complexes moléculaires à base de nickel, équipés de ligands thiosemicarbazones non innocents pour la production électrocatalytique et photocatalytique d'hydrogène. Les analyses électrochimiques et les expériences d'électrocatalyse ont mis en évidence les performances prometteuses des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3.

Comparé au complexe de référence NiTSC-(p)-OCH_3, le complexe NiTSC-Py(3)-CH_3 s'est distingué par des valeur améliorées de TOF et de rendement faradique, bien qu'aucune amélioration significative de la valeur de TON n'ait été observée. En revanche, le complexe NiTSC-Py(3) a montré des performances moindres en termes de production d'hydrogène. Les études de photocatalyse utilisant les NCdots comme photosensibilisateurs ont cependant révélé une augmentation des performances photocatalytiques pour les deux complexes, avec des résultats particulièrement encourageants pour NiTSC-Py(3)-CH_3, et qui sont attribués à une meilleure solubilité en milieu aqueux.

Les études préliminaires sur les interactions entre un catalyseur à base de pyridine et des photosensibilisateurs à base de porphyrine ont également démontré qu'un transfert d'électrons efficace est possible avec le complexe NiTSC-Py(3). Cela ouvre la voie à une prochaine étape : le couplage de ce complexe avec le photosensibilisateur Zn-COOH pour former une dyade inorganique. En parallèle, il sera intéressant d'étudier l'interaction du catalyseur NiTSC-Py(3)-CH_3 avec les mêmes photosensibilisateurs afin de comparer leurs performances respectives. L'ajout du groupe méthyle sur la pyridine étant susceptible d'empêcher la formation de la dyade, une efficacité photocatalytique moindre pourrait être attendue.

Chapitre 5

Conclusion générale et perspectives

5.1. Présentation du projet de thèse

La conception d'une dyade constituait un des objectifs initiaux de mon sujet de recherche qui était axé sur le développement de stratégies de synthèse de ces architectures supramoléculaires. La dyade visée devait être constituée d'un catalyseur à base de nickel et de ligands thiosemicarbazone non-innocents (Cat), qui serait relié par l'intermédiaire d'un connecteur (*linker*) à un photosensibilisateur (Ps) dérivé d'un colorant. Ce photosensibilisateur aurait les propriétés rédox adaptées à la réduction du catalyseur, favorisant ainsi la conversion des protons en hydrogène. La régénération du photosensibilisateur serait assurée par la présence d'un donneur sacrificiel d'électrons (D) (Figure 5.2).

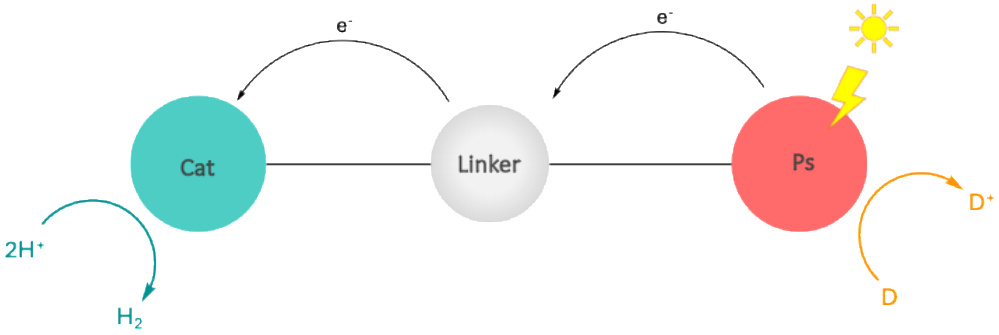


Figure 5.1. Schéma du système photocatalytique prévu dans ce travail de thèse.

Deux stratégies ont été explorées pour la conception de cette dyade et ainsi établir le couplage covalent avec le photosensibilisateur comme indiqué dans la Figure 5.1 : la première consistait à relier le photosensibilisateur au catalyseur via le « pont » du ligand thiosemicarbazone (TSC) tandis que la seconde devait utiliser des modifications sur les groupements phényls des « bras » de ce même ligand (Figure 5.2).

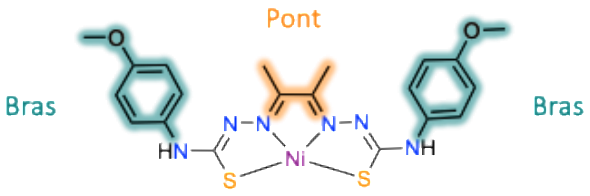


Figure 5.2. Représentation schématique des complexes de nickel et de thiosemicarbazone.

5.1.1. Dyade via le pont

Le premier pont envisagé devait être constitué d'une pyrrolidine (Figure 5.3), intégrant un atome d'azote permettant l'ajout d'un linker et/ou d'une fonction destinée à greffer le chromophore préalablement choisi pour ses propriétés rédox et sa voie de synthèse rapide comme décrit au Chapitre 3.

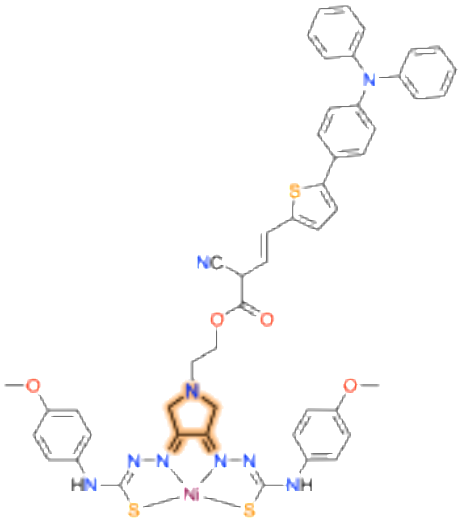


Figure 5.3. Structure proposée pour la dyade couplée au photosensibilisateur par le pont du ligand TSC via une pyrrolidine.

Lors des premiers essais de synthèse réalisés à partir de l'acide tartrique, nous avons réussi à synthétiser et à caractériser les produits des deux premières étapes (Figure 5.4). Cependant, le produit attendu lors de la dernière étape n'a pas pu être isolé, purifié ou analysé. Malgré l'application de trois protocoles de synthèse distincts utilisant différents réactifs oxydants, aucune amélioration n'a pu être observée et nous avons alors supposé que le produit obtenu était volatile, ce qui rendait son isolement et son analyse particulièrement difficiles. Face à cette contrainte, nous avons décidé de poursuivre directement avec l'étape suivante : la formation du ligand sans isoler l'intermédiaire synthétique issu de la dernière étape.

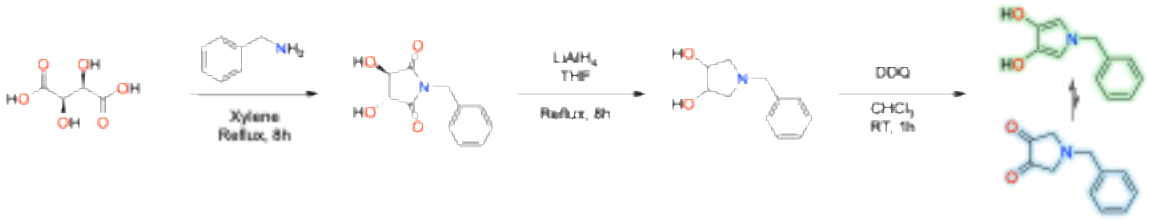


Figure 5.4. Voie de synthèse pour la formation du pont avec la fonction pyrrolidine.

Deux stratégies ont alors été explorées. La première consistait à utiliser de l'hydrazine pour réagir sur le pont supposé, dans le but de générer un pont apte à l'ajout de bras fonctionnels (fonction NCS)[71]. Cependant, cette approche n'a pas conduit à l'obtention du ligand attendu. La seconde stratégie visait à ajouter des bras fonctionnels contenant des groupes NH_2, qui avaient été préalablement synthétisés. Toutefois, cette approche n'a pas non plus abouti à la formation du ligand souhaité (Figure 5.5).

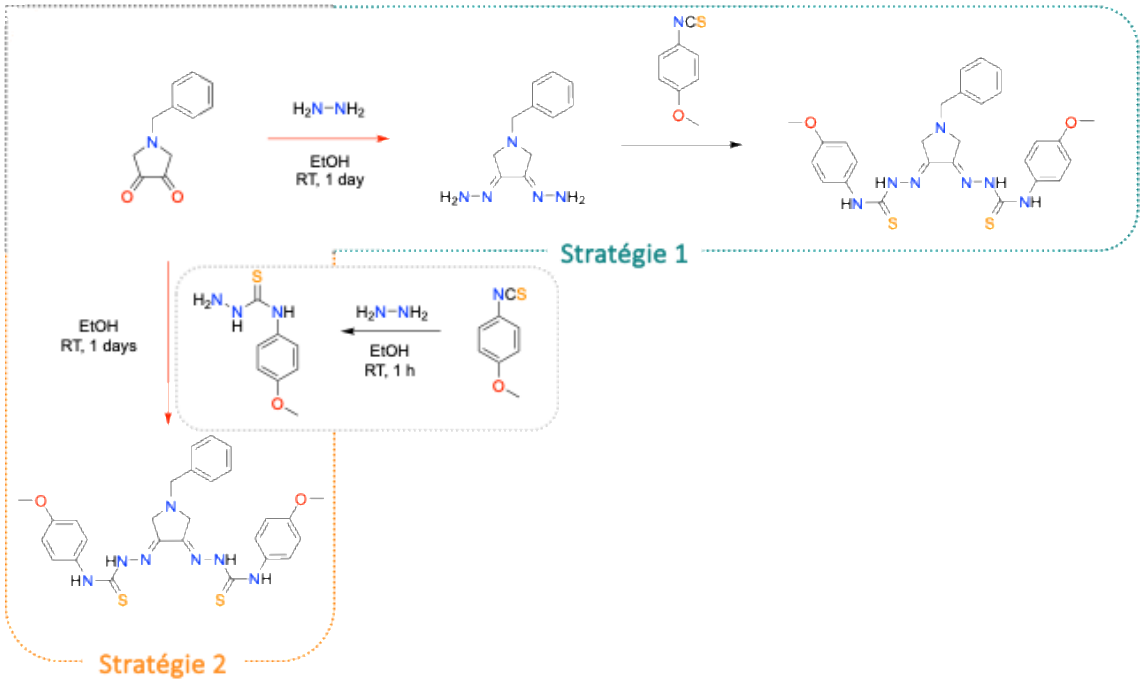


Figure 5.5. Stratégie de synthèse proposée pour l'obtention du ligand avec la fonction pyrrolidine.

Les premiers essais ont été effectués avec la benzylamine pour former le pont dès la première étape de la stratégie de synthèse (Figure 5.4). Par la suite, la 2-chloroéthylamine aurait été envisagée en remplacement de la benzylamine si les résultats préliminaires avaient été concluants, afin d'établir une liaison avec le photosensibilisateur dès cette même étape. (Figure 5.6).

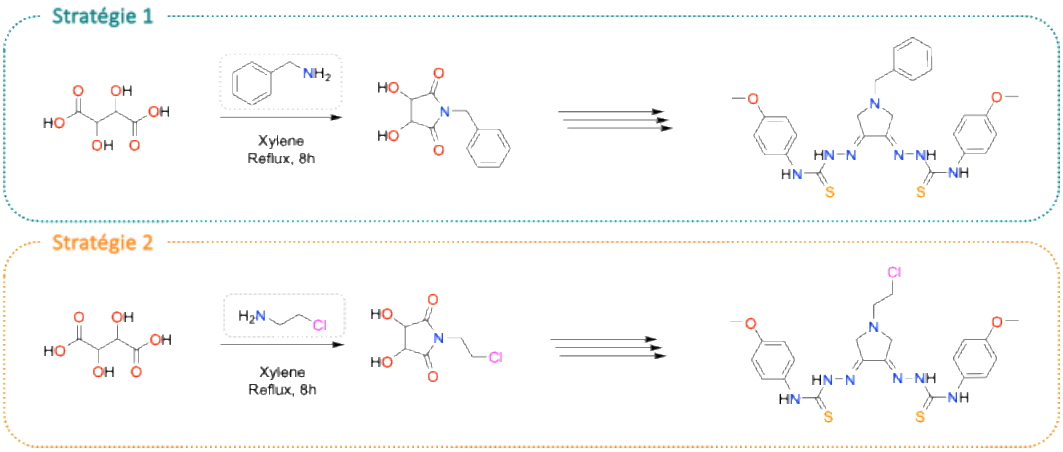


Figure 5.6. Stratégie de synthèse proposé pour l'obtention du ligand avec la fonction pyrrolidine.

Après de nombreux essais infructueux, une seconde hypothèse a émergé : le produit de l'étape 3 pourrait exister sous une forme conjuguée comme indiqué en vert sur la Figure 5.4 et serait non réactif dans les conditions d'expérience alors que le produit ciblé était celui indiqué en bleu sur la Figure 5.4. Face à cet obstacle, nous avons adopté une nouvelle stratégie de synthèse de la dyade, modifiant cette fois la structure chimique du pont du ligand TSC afin de permettre son couplage avec le photosensibilisateur.

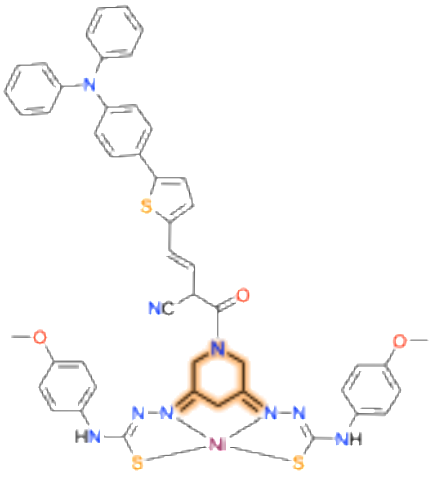


Figure 5.7. Structure proposée pour la dyade couplée au photosensibilisateur couplant le ligand TSC par le pont via une pipéridine-3,5-dione.

Nous avons développé une nouvelle stratégie de synthèse en utilisant un pont commercial, la pipéridine-3,5-dione hydrochloride et présentant des caractéristiques similaires à celles du pont décrit dans la section précédente (Figure 5.7). Cependant, la formation de cette dyade n'a pas pu être réalisée. Les premières tentatives de synthèse ont révélé un manque de réactivité du précurseur commercial, limitant ainsi la progression de cette approche. Comme avec le pont précédent, deux stratégies de synthèse ont été testées, sans succès (Figure 5.8)[71].

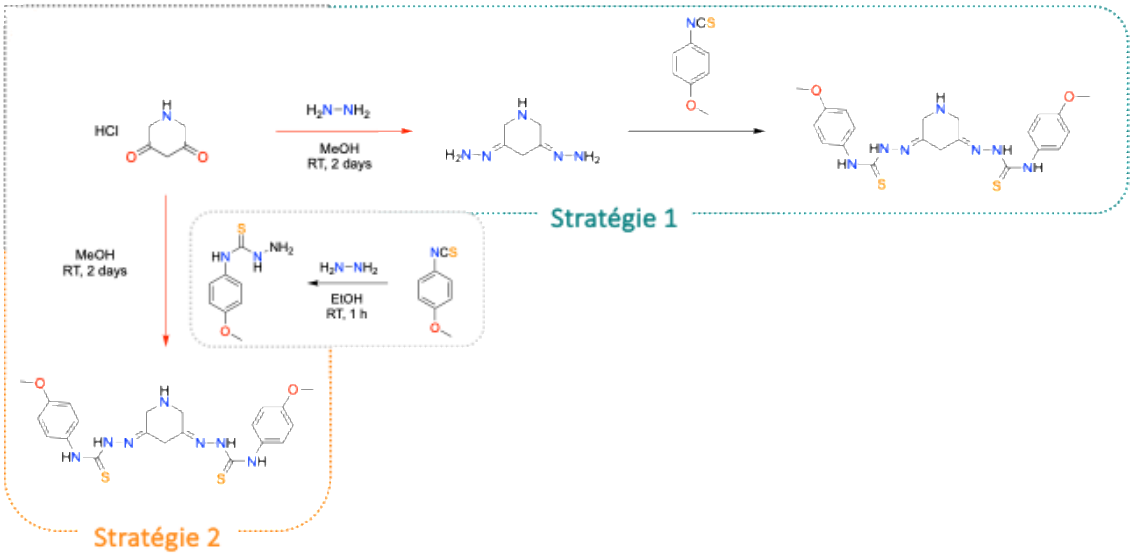


Figure 5.8. Voie de synthèse proposé pour l'obtention du ligand avec le pont via une pipéridine-3,5-dione.

5.1.2. Dyade via les bras

Face aux difficultés rencontrées pour établir une connexion directe via le pont du ligand TSC, nous avons opté pour une modification des cycles phényls du ligand afin de faciliter leur association avec le photosensibilisateur. Pour ce faire, deux stratégies de synthèse ont été développées : la première reposait sur l'utilisation d'une fonction pipérazine pour relier le photosensibilisateur et conférer une rigidité accrue à la structure chimique de la dyade tandis que la seconde prévoyait une liaison directe par une fonction amine.

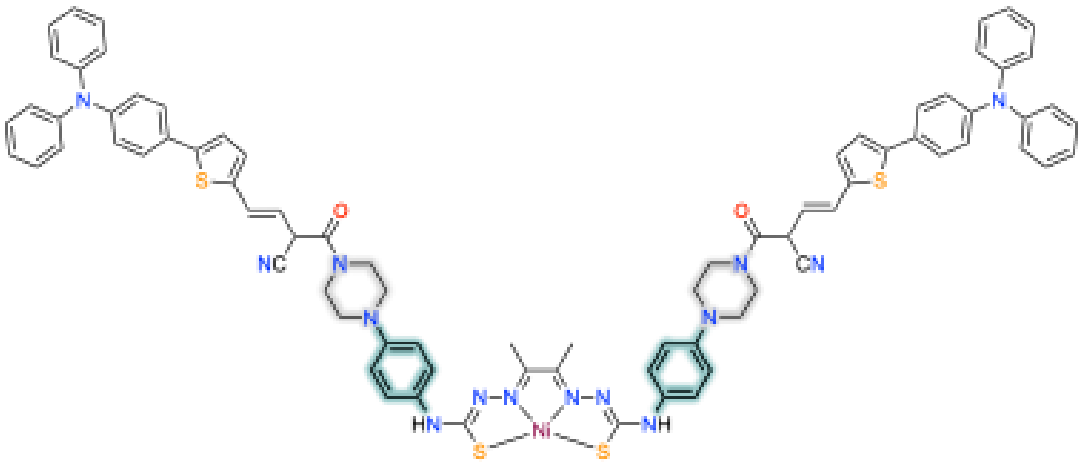


Figure 5.9. Structure proposée pour une dyade couplant le ligand TSC au photosensibilisateur par les bras via un linker pipérazine.

L'objectif principal de cette dyade était de coupler le catalyseur au photosensibilisateur via un linker, tel que la pipérazine, pour améliorer la stabilité et l'efficacité du transfert d'électrons (Figure 5.9). Plusieurs approches ont été explorées, mais sans résultats concluants. La première stratégie suivait le schéma illustré dans la Figure 5.10 et consistait en la formation des bras avec le photosensibilisateur, suivie de la synthèse du ligand et de sa métallation[71]. En réponse aux limitations rencontrées, une seconde stratégie pourrait être envisagée pour la suite de ces travaux : la synthèse d'un complexe possédant directement les fonctions pipérazine sur les bras, suivie d'un couplage peptidique avec le photosensibilisateur.

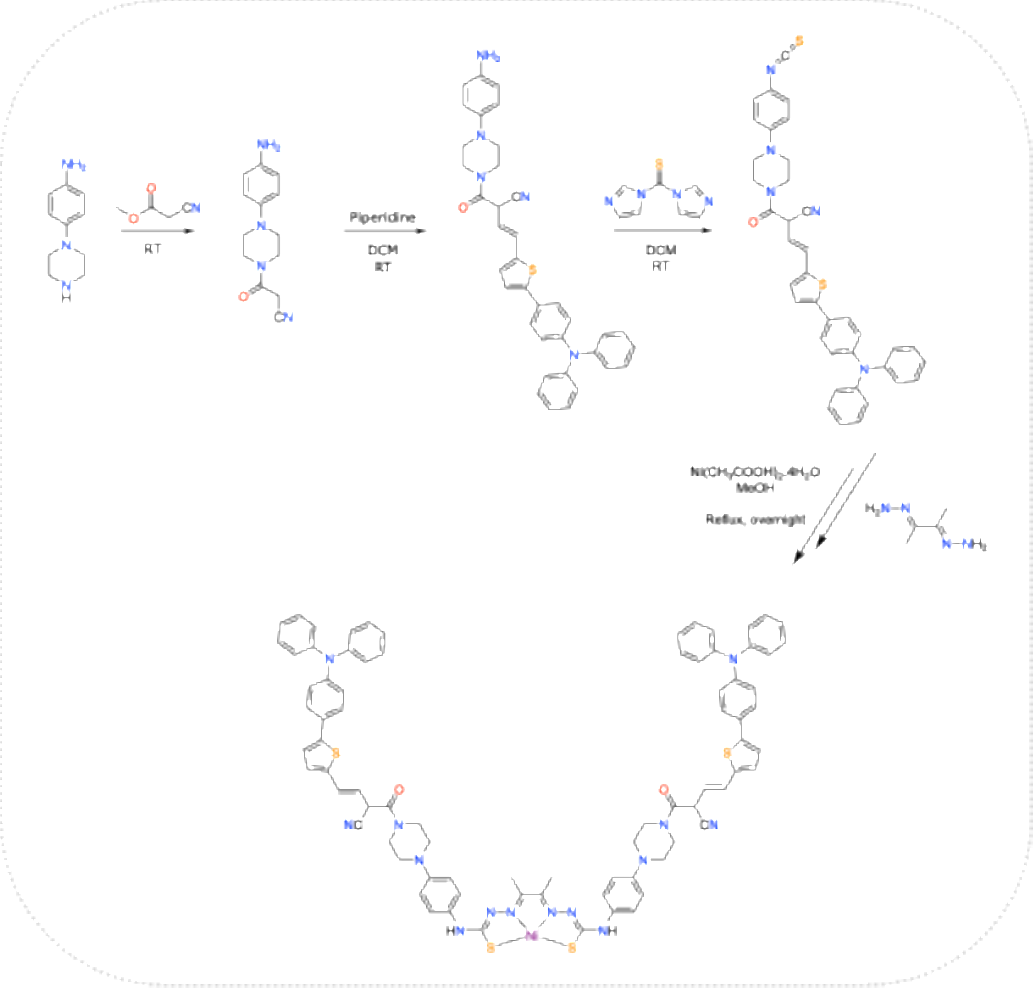


Figure 5.10. Voie de synthèse proposée pour l'obtention de la dyade couplant le ligand TSC au photosensibilisateur par les bras via un linker pipérazine.

L'une des autres dyades envisagées résultait du greffage du complexe ayant des fonctions NH_2 sur les bras afin de pouvoir réaliser son couplage peptidique avec le photosensibilisateur ayant les fonctions COOH. Afin de pouvoir synthétiser le complexe, nous sommes parties de la phenylenediamine commerciale (Figure 5.11).

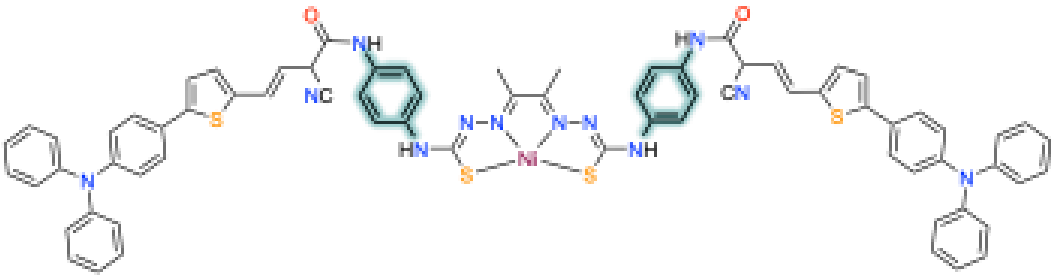


Figure 5.11. Structure proposée pour une dyade couplant le ligand TSC au photosensibilisateur par les bras via une fonction amine.

Pour obtenir le complexe NiTSC-NH_2 (Figure 5.12), une déprotection des groupes Boc (tert-butyloxycarbonyle) du complexe NiTSC-NH-Boc avec l'acide trifluoroacétique (TFA) a été effectuée. Le complexe NiTSC-NH-Boc a été obtenu par métallation du ligand avec $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ à reflux. Le ligand a été obtenu par une réaction de condensation entre un composé hydrazone et avec la fonction isothiocyanate. Enfin, l'amine protégée a été préparée à partir de *p*-phénylènediamine par réaction avec le dicarbonate de di-tert-butyle (Boc_2O) en présence de $NaHCO_3$ dans un mélange THF/eau.

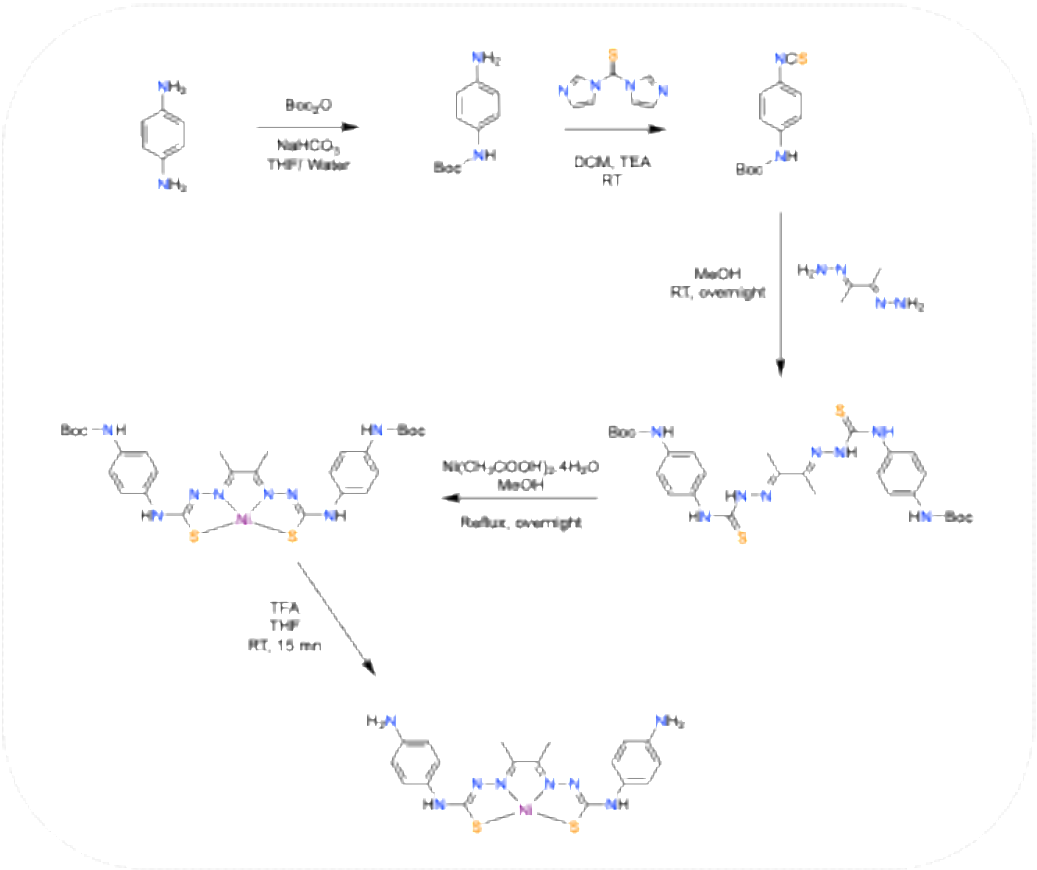


Figure 5.12. Voie de synthèse proposée pour l'obtention de la dyade couplant le ligand TSC au photosensbilisateur par les bras via une fonction amine.

Le complexe NiTSC-NH_2 a été synthétisé, mais le produit obtenu n'était pas suffisamment pur. Malgré cela, une tentative de couplage avec un photosensibilisateur portant une fonction chlorure d'acyle a été réalisée, sans succès encore (Figure 5.13). Cette synthèse de dyade n'ayant pas été concluante, une approche alternative, consistant à effectuer un couplage peptidique entre le catalyseur et le photosensibilisateur, aurait probablement été plus adaptée. Il serait pertinent de reprendre cette voie de synthèse en utilisant un catalyseur purifié et en appliquant un protocole spécifique de couplage peptidique pour améliorer les chances de succès.

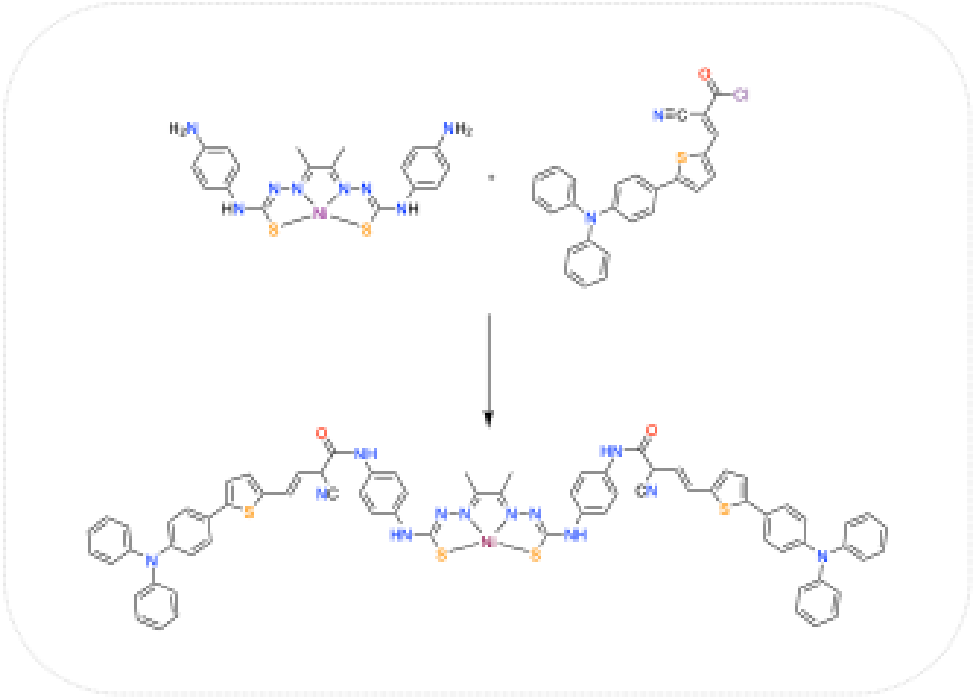


Figure 5.13. Stratégie de synthèse proposé pour l'obtention de la dyade couplant le ligand TSC au photosensibilisateur par les bras via une fonction amine.

5.1.3. Ouverture et perspectives

La conception et la synthèse de dyades pour la production d'hydrogène photo-induite s'inscrivait dans les objectifs initiaux de ce projet de thèse. L'idée principale reposait sur la création d'un système où un catalyseur à base de métal de transition serait relié de manière covalente à un photosensibilisateur. Le photosensibilisateur, choisi pour ses propriétés redox adaptées, aurait eu pour fonction d'injecter des électrons au catalyseur afin de permettre la réduction des protons en hydrogène, tandis qu'un donneur sacrificiel d'électrons (SED) aurait assuré la régénération du photosensibilisateur.

Deux stratégies principales avaient été envisagées pour obtenir cette dyade : la modification et l'utilisation du « pont » du ligand rédox actif pour relier directement le photosensibilisateur au catalyseur et la modification des fonctions phényls des « bras » du complexe pour établir cette liaison. Bien que prometteuses, ces approches n'ont pas abouti à la formation des composés moléculaires attendus en raison de divers obstacles rencontrés lors des protocoles de synthèse.

Dans la première stratégie, le pont initialement envisagé était constitué d'une pyrrolidine intégrant un atome d'azote pour faciliter l'ajout d'un linker ou d'un photosensibilisateur. Cependant, malgré la réussite des étapes initiales de synthèse, le produit intermédiaire final n'a pas pu être ni isolé ni caractérisé, probablement en raison de sa volatilité. Une deuxième tentative, utilisant un pont commercial (pipéridine-3,5-dione hydrochloride), n'a pas non plus abouti en raison d'un manque de réactivité du précurseur.

Face aux difficultés rencontrées, une seconde stratégie a été explorée, reposant sur la modification directe des bras phényliques du complexe. Deux alternatives ont été développées : l'utilisation de fonctions pipérazine pour conférer une rigidité à la structure chimique de la dyade et l'intégration de fonctions amine pour une liaison directe avec le photosensibilisateur. Cependant, aucune de ces tentatives n'a pas mené à des résultats concluants.

5.2. Analyse des travaux réalisés

Ce travail de thèse a ainsi exploré le développement et l'évaluation de complexes catalytiques pour la production d'hydrogène, avec un accent particulier sur la transition vers des systèmes plus durables et respectueux de l'environnement. Les complexes de nickel et de cobalt à base de ligands thiosemicarbazone non-innocents, NiTSC-R et CoTSC-R, présentaient des performances électrocatalytiques comparables aux meilleurs catalyseurs moléculaires rapportés dans la littérature pour la réduction des protons en hydrogène, soulignant leur potentiel dans des applications dans le domaine de la production d'hydrogène[]. Par la suite, un complexe de nickel thiosemicarbazone (TSC) avait été testé en catalyse photoinduite et associé avec un photosensibilisateur à base d'iridium, permettant de valider ses propriétés intéressantes en termes d'efficacité photocatalytique et de stabilité. Cependant, l'utilisation de métaux nobles, coûteux et rares, a motivé une transition vers des photosensibilisateurs plus pérennes. Ainsi, l'intégration de matériaux sans métaux nobles, faciles à synthétiser et issus de précurseurs abondants, tels que les nanoparticules de carbone (Cdots) et nanoparticules de carbone dopé à l'azote (NCdots), a été explorée[101].

5.2.1. Photocatalyse en présence de NCdots.

L'utilisation des NCdots comme photosensibilisateurs a permis d'explorer les performances des complexes NiTSC-R et CoTSC-R en photocatalyse, notamment en milieu aqueux. Les résultats ont révélé des variations notables entre les performances photocatalytiques et électrocatalytiques, sans établir, pour autant, de corrélation claire entre les propriétés électroniques des substituants des groupes phényls du ligand TSC et l'efficacité catalytique des complexes[90,91]. Les complexes CoTSC-R se sont ainsi montrés supérieurs à leurs analogues NiTSC-R, avec une augmentation significative des valeurs de nombre et de fréquence de cycle catalytique (TON et de TOF), soulignant leur potentiel en catalyse photo-induite. Par ailleurs, les performances en photocatalyse semblent fortement influencées par la solubilité des complexes. A titre d'exemple, le complexe NiTSC-$PO(OH)_2$ a présenté une efficacité accrue en photocatalyse, malgré des performances limitées en électrocatalyse. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la solubilité et des interactions possibles entre le photosensibilisateur et le catalyseur dans les systèmes photocatalytiques, ouvrant la voie à des optimisations pour des applications en milieu aqueux.

5.2.2. Système hybride pour la production d'hydrogène photoinduite

Le développement d'un système hybride pour la catalyse photo-induite de la réduction des protons en hydrogène avait été envisagé comme une étape clé pour améliorer les performances globales des complexes de nickel. Le système envisagé visait à intégrer le complexe NiTSC-PO(OH)$_2$, doté de fonctions de greffage, sur un matériau semi-conducteur pour permettre une meilleure synergie avec un photosensibilisateur qui serait été également muni de fonctions de greffage. L'objectif principal de cette approche était d'obtenir des performances photocatalytiques supérieures à celles des systèmes multi-composants. Bien que cette approche prometteuse n'ait pu être intégralement réalisée dans le cadre de ce travail de thèse, nos premiers résultats nous encouragent à considérer la conception du système hybride comme une perspective intéressante pour optimiser l'efficacité des systèmes photocatalytiques dans de futurs travaux.

5.2.2.1. Conclusions

Deux nouveaux complexes de nickel NiTSC-PO(OEt)$_2$ et NiTSC-PO(OH)$_2$ ont été développés, chacun présentant des caractéristiques spécifiques pour la production d'hydrogène. Le premier complexe a montré des performances prometteuses en électrocatalyse, tandis que le second, doté d'une meilleure solubilité en milieu aqueux grâce à ses fonctions acides phosphoniques, a permis une production électrocatalytique d'hydrogène en milieu aqueux. Cette avancée représente une étape importante vers des procédés plus durables, marqués par l'affranchissement de l'utilisation de solvants organiques et une réduction significative de l'empreinte carbone. Par ailleurs, des résultats encourageants ont été obtenus lors des premiers tests photocatalytiques de ces complexes associés à des nanoparticules de carbone, NCdots, utilisés comme photosensibilisateurs. Le complexe portant des fonctions acides phosphoniques a présenté des performances photocatalytiques nettement supérieures à celles de son homologue phosphonates de di-éthyl, soulignant l'importance de la solubilité en milieu aqueux dans l'efficacité globale du système de photocatalyse.

5.2.2.2. Perspectives

Les perspectives pour le développement d'un système hybride de photoproduction d'hydrogène avec un complexe de nickel à base de ligands thiocarbazones se concentrent sur la conception d'une architecture reliant un photosensibilisateur et un catalyseur via du TiO_2, un matériau abondant offrant d'excellentes propriétés de transfert de charge. Ce système viserait

à une photocatalyse hétérogène robuste et efficace. À ce jour, un complexe portant des fonctions -$PO(OH)_2$ et un photosensibilisateur doté de fonctions -COOH ont été synthétisés, mais la construction complète du système reste à réaliser. Les prochains travaux porteront sur la mise en place et les tests de ce système, accompagnés d'une optimisation des paramètres expérimentaux tels que le choix du solvant, la concentration du donneur sacrificiel d'électrons (SED) et le pH.

Des modifications structurales sont également envisagées pour améliorer les performances catalytiques. On peut ainsi envisager l'ajout de groupements hydrophiles afin d'augmenter la solubilité en milieu aqueux ou l'augmentation du nombre d'insaturations de type π sur le photosensibilisateur qui pourraient optimiser la force motrice nécessaire au transfert d'électrons, tandis que l'intégration de groupements électroattracteurs sur les groupements phényls de la partie non greffée du complexe au TiO_2 pourrait renforcer son activité catalytique.

Ce système hybride offre plusieurs avantages majeurs : une large gamme d'optimisations possibles, de bonnes propriétés de transfert de charge intrinsèques grâce au TiO_2 et des opportunités de modifications structurales pour améliorer les performances.

5.2.3. Système supramoléculaire pour la production d'hydrogène photoinduite

Dans le cadre de ces travaux de thèse, le développement d'un système supramoléculaire pour la photoproduction d'hydrogène repose sur l'intégration directe des photosensibilisateurs au catalyseur, permettant ainsi des transferts d'électrons efficaces entre les deux entités. Un tel assemblage vise à améliorer l'efficacité globale du système en minimisant les étapes intermédiaires et les pertes énergétiques associées. Pour cela, l'ajout de fonctions pyridine, comportant un atome d'azote capable de se lier de manière covalente au centre métallique des photosensibilisateurs, constitue une stratégie intéressante. Ce design moléculaire renforcerait l'interaction entre le photosensibilisateur et le catalyseur et pourrait ainsi permettre l'optimisation des performances photocatalytiques en production d'hydrogène.

5.2.3.1. Conclusions

Dans cette thèse, le développement de systèmes supramoléculaires pour la photoproduction d'hydrogène a permis d'explorer les activités catalytiques des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. Le complexe NiTSC-Py(3) s'est distingué par de bonnes performances en électrocatalyse, caractérisées par une faible surtension, ainsi que par des

résultats encourageants en photocatalyse lorsqu'il est associé aux NCdots. Par ailleurs, la synthèse du complexe méthylé NiTSC-Py(3)-CH_3 a permis d'évaluer ses performances en photocatalyse pour comparaison avec le catalyseur non-méthylé avant intégration avec des photosensibilisateurs porphyriniques. Toutefois, la méthylation va limiter la formation d'une liaison covalente labile entre le catalyseur et le photosensibilisateur, ce qui influencerait les transferts d'électrons et les performances catalytiques globales. Ces travaux ouvrent des perspectives pour optimiser les interactions supramoléculaires et explorer des modifications structurales pour améliorer les systèmes de production d'hydrogène.

5.2.3.2. Perspectives

Les perspectives pour le développement du système supramoléculaire pour la photoproduction d'hydrogène avec NiTSC-Py(3) reposent sur plusieurs axes prometteurs. La synthèse des complexes NiTSC-Py(2) et NiTSC-Py(4) ouvrira la voie à des études approfondies en électrocatalyse, en photocatalyse bimoléculaire et à la construction de dyades inorganiques intégrant des porphyrines. Ces systèmes seront testés en suivant le protocole établi par nos collaborateurs, avec une optimisation possible des paramètres expérimentaux tels que le choix du solvant, le pH et les concentrations en composants (Cat/Ps). Par ailleurs, il serait pertinent d'explorer d'autres porphyrines, en faisant varier leurs substituants et le type de centres métalliques, pour évaluer leur impact sur les performances catalytiques.

5.3. Conclusion générale et perspectives

L'objectif initial de ces travaux de recherche était de développer des dyades en intégrant une liaison directe entre un ou plusieurs photosensibilisateurs et un catalyseur de nickel basé sur un ligand thiosemicarbazone. Cependant, malgré l'exploration de nombreuses stratégies de conception et de synthèse, il a été nécessaire d'adapter notre approche vers des systèmes photocatalytiques légèrement différents de ceux visés originellement.

La première stratégie alternative a consisté à utiliser des matériaux comme photosensibilisateurs, en s'affranchissant des composés à base de métaux nobles. Ces systèmes ont montré des résultats encourageants, ouvrant la voie à des solutions plus durables.

La deuxième approche a porté sur la conception d'un système hybride pour la réduction photoinduite des protons en hydrogène. À ce jour, les différents composants de ce système ont été synthétisés et caractérisés. Les complexes obtenus ont révélé de bonnes performances en électrocatalyse dans le DMF et l'un d'eux s'est particulièrement démarqué grâce à sa réactivité en milieu aqueux dûe à la présence de fonctions acides phosphoniques. Ce complexe a démontré une production électrocatalytique d'hydrogène efficace en milieu aqueux et des performances accrues en photoproduction.

Enfin, la troisième stratégie, la plus proche du projet initial, repose sur la conception d'une dyade inorganique impliquant une liaison entre l'azote du ligand pyridine du catalyseur et le centre métallique de porphyrines. Cette approche a conduit à la synthèse de deux nouveaux complexes de nickel. Ces derniers ont montré des performances photocatalytiques remarquables lorsqu'ils sont associés aux matériaux NCdots, surpassant celles du complexe de référence. Ces résultats sont particulièrement encourageants en vue des tests futurs avec des photosensibilisateurs basés sur des porphyrines de zinc et d'étain, qui pourraient encore améliorer les performances des systèmes photocatalytiques.

Chapitre 6

Section expérimentale

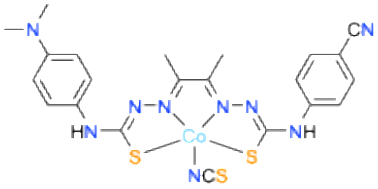
6.1.1. Synthèse des complexes de cobalt

General procedure:



In a methanol solution, 1 equivalent of the corresponding ligand was added to 1.5 equivalents of $Co(NCS)_2$, and the mixture was refluxed for 6 hours. After cooling the reaction to 0 °C using a water bath, water was added to the reaction mixture. The resulting mixture was filtered, and the solid was washed with cold water and cold methanol. The desired compound was then purified by neutral alumina (Al_2O_3) column chromatography. The CoTSC-OCH_3 complex was synthesized following literature procedures[71].

2-(4-(dimethylaminophenylthiosemicarbazone), 3-(4-(cyanophenylthiosemicarbazone) butane cobalt - **CoTSC-N(CH_3)$_2$CN(NCS)**



For the synthesis of 2-(4-(dimethylaminophenyl)thiosemicarbazone), 3-(4-(cyanophenyl)thiosemicarbazone) butane cobalt (CoTSC-($N(CH_3)_2$)CN), a reaction mixture of 2-(4-(dimethylaminophenyl)thiosemicarbazone), 3-(4-(cyanophenyl)thiosemicarbazone) butane (0.088 mmol, 40 mg) in 3 mL methanol and $Co(NCS)_2$ (0.106 mmol, 19 mg) in 2 mL methanol was refluxed. The product was purified by elution through an alumina column using a solvent

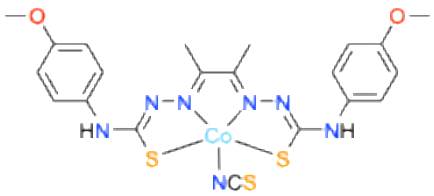
system of dichloromethane/ethanol/triethylamine (97:2:1). A dark brown solid (13 mg, 26%) was obtained after filtration and washing with two portions of methanol.

^{1}H NMR (400 MHz, DMF- d_7): δ= 10.49 (s broad, 2H; NH), 7.83 (m, 4H; o-CH), 6.90 (m, 4H; m-CH), 4.00 (s broad, 6H; -N(CH_3)$_2$), 2.58 ppm (s, 6H; -CH_3).

FT-IR: ῦ= 2098 cm^{-1} (-N=C=S), 1503 cm^{-1} (N-H), 1446 cm^{-1} (N-N-C-N-H), 1219 cm^{-1} (-HCN-(CH3)2), 1173 cm^{-1} (N-N), 819 cm^{-1} (-N=C=S), 606 cm^{-1} (C-S).

HR ESI-MS: [M-NCS^-]$^+$ calculated for $C_{21}H_{22}N_8S_2Co$: 509.0735, observed: 509.0740.

2,3-di(4-(methoxyphenylthiosemicarbazone) butane cobalt - CoTSC-OCH$_3$(NCS)



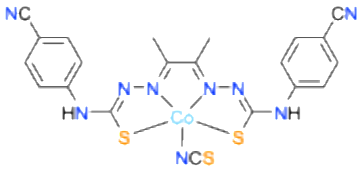
A solution of 2,3-di(4-(methoxyphenylthiosemicarbazone) butane (0.090 mmol, 40 mg) in 3 ml methanol and Co(NCS)$_2$ (0.107 mmol, 19 mg) in 2 ml methanol was refluxed. The product was isolated with alumina column eluting with dichloromethane/ethanol 3%. A dark brown solid (27 mg, 53 %) was obtained after filtration and washing with two portions of methanol.

^{1}H NMR (400 MHz, DMF- d_7): δ= 10.43 (s, 2H; NH), 7.95 (d, 2J= 8.5 Hz, 4H; o-CH), 7.13 (d, 2J= 8.5 Hz, 4H; m-CH), 3.89 (s, 6H; O-CH_3), 2.23 ppm (s, 6H; -CH_3).

FT-IR: ῦ= 2095 cm^{-1} (-N=C=S), 1503 cm^{-1} (N-H), 1452 cm^{-1} (N-N-C-N-H), 1217 cm^{-1} (-HC-N-(CH_3)$_2$), 1171 cm^{-1} (N-N), 824 cm^{-1} (-N=C=S), 606 cm^{-1} (C-S).

HR ESI-MS: [M + (M-NCS^-)$^+$ calculated for $C_{41}H_{44}N_{13}S_5Co_2$: 1060.0901, observed: 1060.0897.

2,3-di(4-(cyanophenylthiosemicarbazone) butane cobalt - CoTSC-CN(NCS)



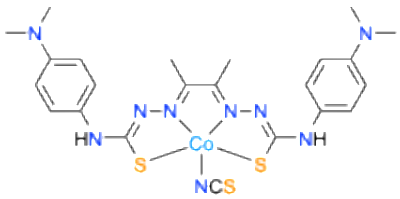
A solution of 2,3-di(4-(cyanophenylthiosemicarbazone) butane (0.092 mmol, 40 mg) in 3 ml methanol and $Co(NCS)_2$ (0.105 mmol, 20 mg) in 2 ml methanol was refluxed. Alumina column with dichloromethane/methanol 2% eluent was used to isolate the product. A dark brown solid (18mg, 37 %) was obtained after filtration and washing with two portions of methanol.

^{1}H NMR (400 MHz, DMF- d_7): δ= 10.70 (s, 2H; NH), 8.05 (d, 2J= 8.5 Hz, 4H; o-CH), 7.80 (d, 2J= 8.6 Hz, 4H; m-CH), 2.15 ppm (s, 6H; $-CH_3$).

FT-IR: ṽ= 2099 cm^{-1} (-N=C=S), 1506 cm^{-1} (N-H), 1446 cm^{-1} (N-N-C-N-H), 1220 cm^{-1} (-HC-N-(CH3)2), 1173 cm^{-1} (N-N), 835 cm^{-1} (-N=C=S), 608 cm^{-1} (C-S).

HR ESI-MS: $[M\text{-}NCS^-]^+$ calculated for $C_{20}H_{16}N_8S_2Co$: 491.0266, observed: 491.0263.

2,3-di(4-(dimethylaminophenylthiosemicarbazone) butane cobalt - **CoTSC-N(CH$_3$)$_2$(NCS)**



A solution of 2,3-di(4-(dimethylaminophenylthiosemicarbazone) butane (0.085 mmol, 40 mg) in 3 ml methanol and $Co(NCS)_2$ (0.102 mmol, 18 mg) in 2 ml methanol was refluxed . Alumina column with dichloromethane/trimethylamine 1% as eluent was used to isolate the product. A dark brown solid (21 mg, 43 %) was obtained after filtration and washing with two portions of methanol.

^{1}H NMR (400 MHz, DMF-d_7): δ= 10.40 (s, 2H; NH), 7.65 (d, 2J= 8.3 Hz, 4H; o-CH), 6.82 (d, 2J= 8 Hz, 4H; m-CH), 4.20 (s broad, 12H; $-N(CH_3)_2$), 2.56 ppm (s, 6H; $-CH_3$).

FT-IR: ṽ= 2065 cm^{-1} (-N=C=S) ,1516 cm^{-1} (N-H), 1452 cm^{-1} (N-N-C-N-H), 1219 cm^{-1} (-HC-N$(CH_3)_2$), 1167 cm^{-1} (N-N), 820 cm^{-1} (-N=C=S), 611 cm^{-1} (C-S).

HR ESI-MS: $[M\text{-}NCS^-]^+$ calculated for $C_{22}H_{28}N_8S_2Co$: 527.1205, observed: 527.1216.

6.1.2. Expériences de spectroscopie d'émission des complexes de cobalt

Des expériences de spectroscopie d'émission des NCdots en présence de différentes concentrations du catalyseur au cobalt ont été réalisées. Les expériences d'émission ont été effectuées avec une quantité constante de NCdots en présence de diverses concentrations de

catalyseurs au cobalt, en utilisant de l'eau comme solvant. Chaque catalyseur a été dissous dans une solution concentrée de DMSO, à partir de laquelle différentes quantités de catalyseurs ont été ajoutées, y compris la concentration utilisée pour les expériences photocatalytiques. Ensuite, les spectres d'émission ont été enregistrés après une excitation à 340 nm, et dans tous les cas, l'intensité d'émission a significativement diminué, jusqu'à plus de 95 %. Les constantes de Stern-Volmer et de *quenching* ont été calculées conformément à la littérature, les courbes de régression ont été générées (Figures S2.1-S2.8) et les valeurs de l'acide ascorbique ont été obtenues dans la littérature[82].

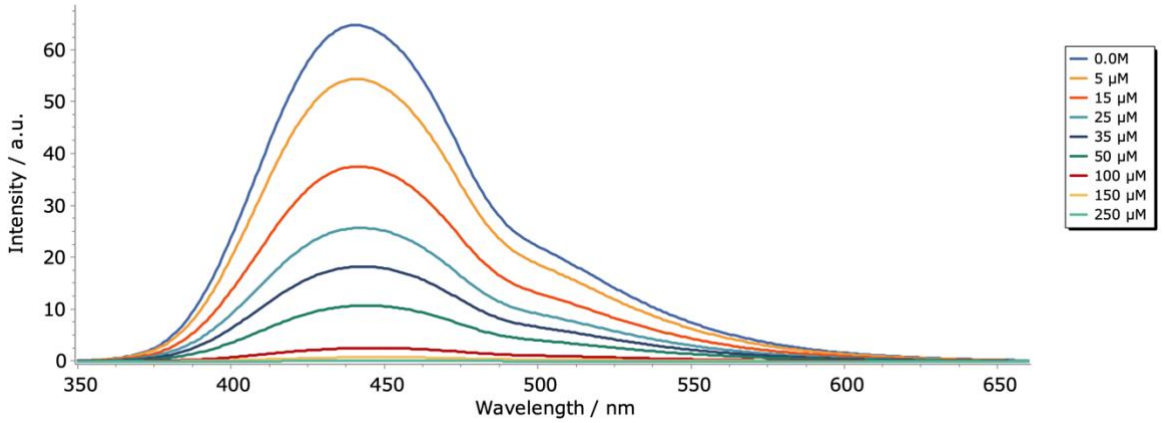


Figure SE-2.1. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur CoTSC-N$(CH_3)_2$CN(NCS).

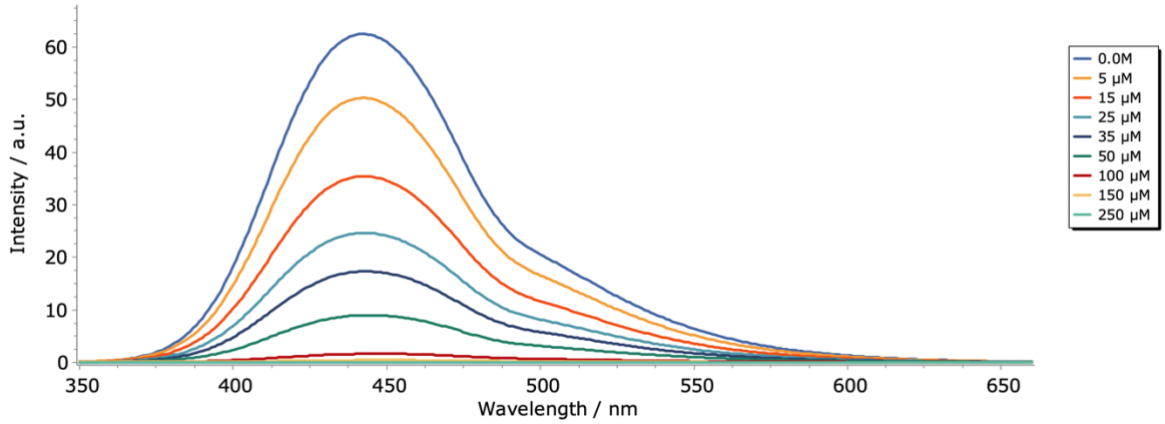


Figure SE-2.2. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur CoTSC-OCH_3(NCS).

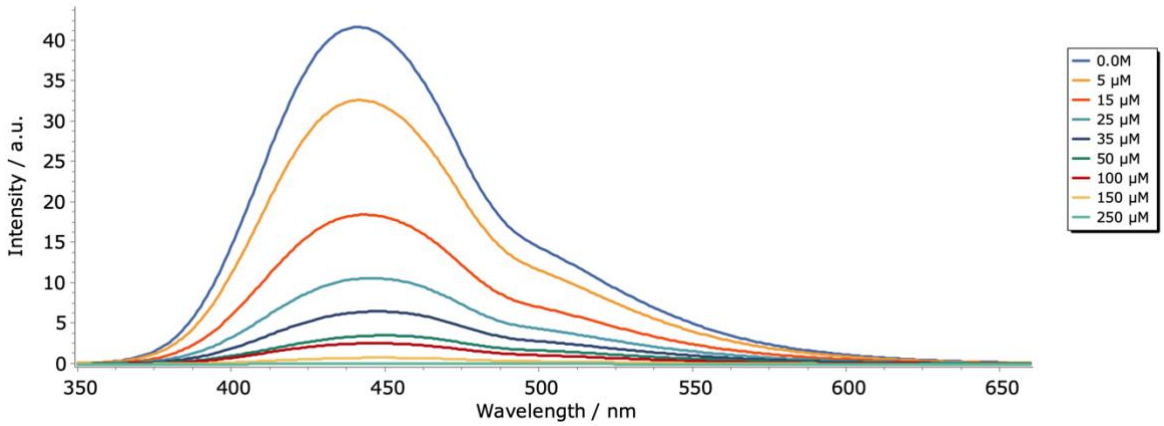


Figure SE-2.3. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur CoTSC-CN(NCS).

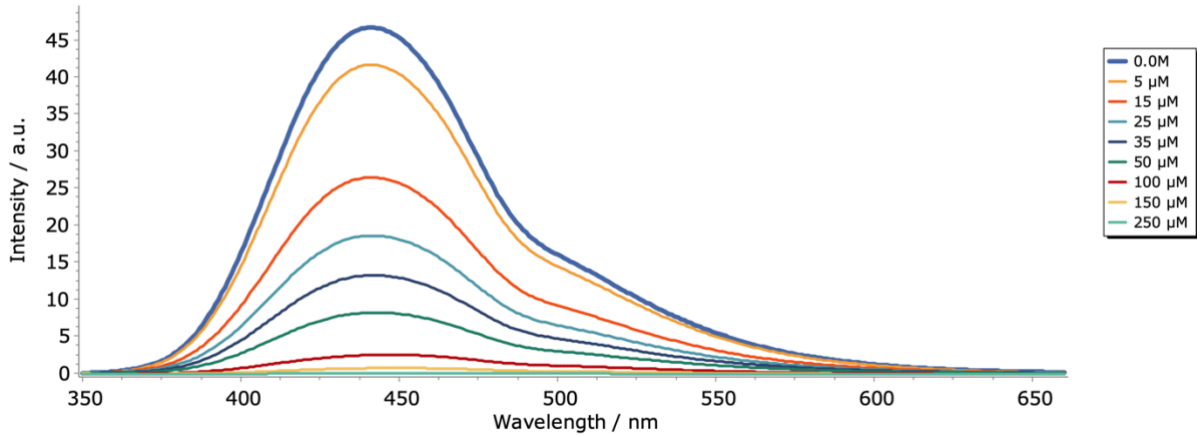


Figure SE-2.4. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur CoTSC-N(CH_3)$_2$(NCS).

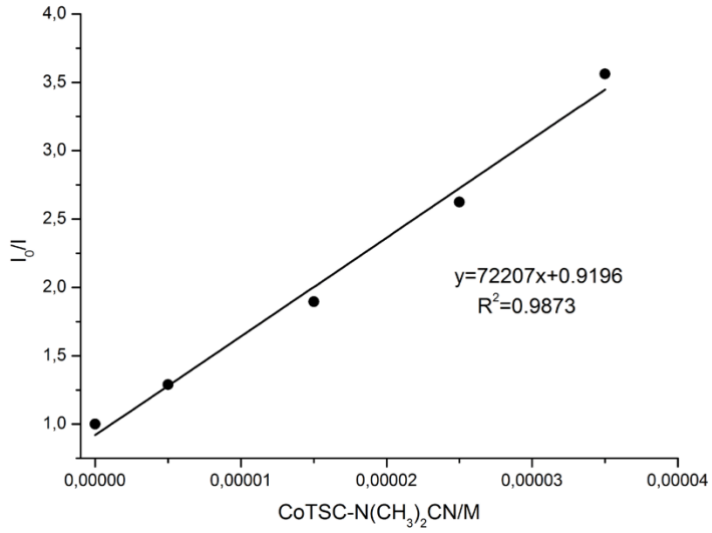


Figure SE-2.5. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur CoTSC-N(CH₃)₂CN(NCS).

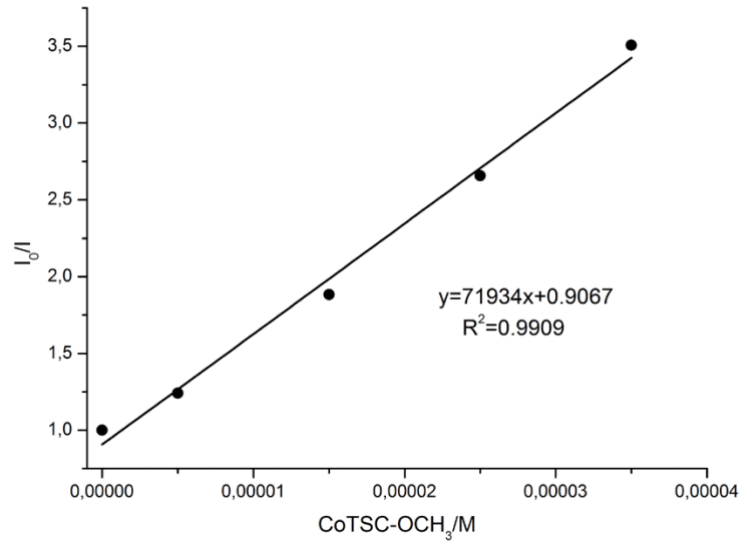


Figure SE-2.6. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur CoTSC-OCH₃(NCS).

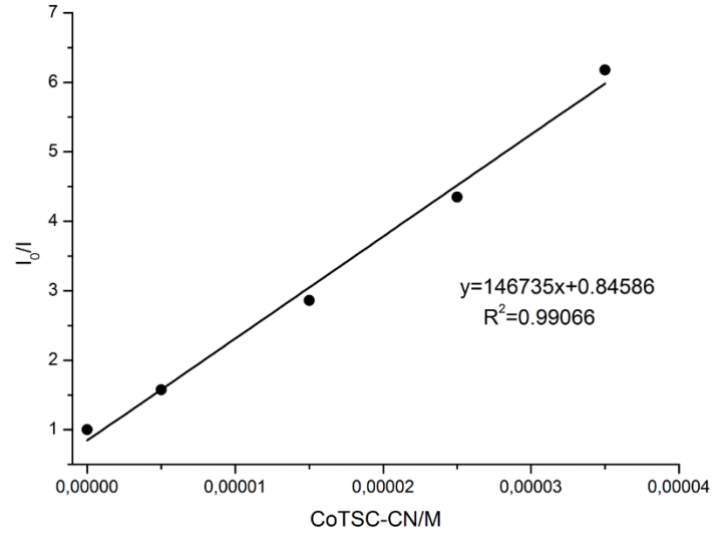


Figure SE-2.7. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur CoTSC-CN(NCS).

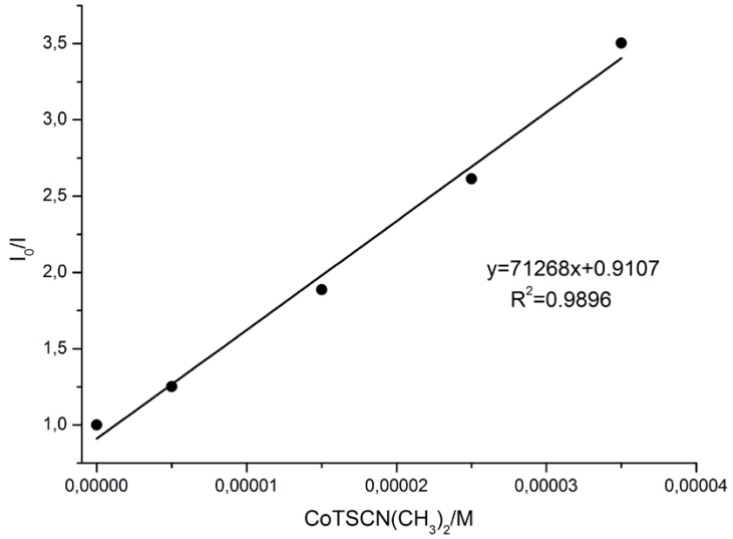
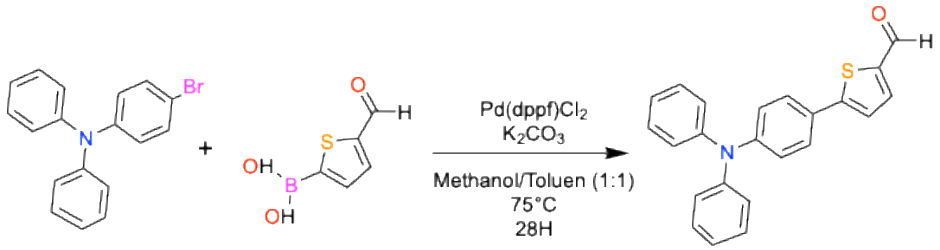


Figure SE-2.8. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur CoTSC-N$(CH_3)_2$(NCS).

6.2.1. Synthèses

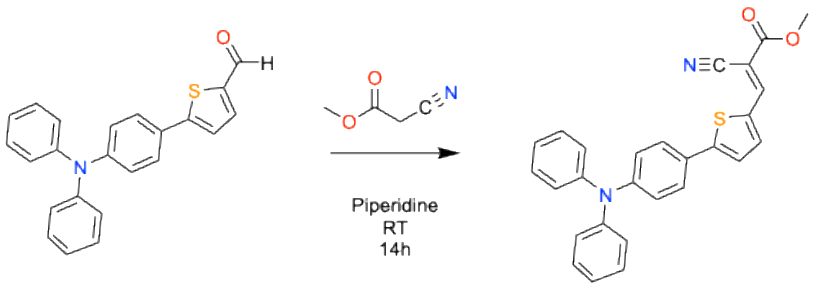
6.2.1.1. Photosensibilisateur

5-(4-(diphenylamine)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde



The product was synthesized following the protocol described in literature[112].

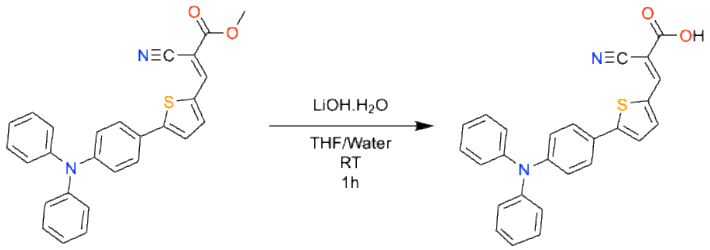
Methyl (E)-2-cyano-3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)acrylate



A mixture of 5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (177 mg, 0.33 mmol, 1 equiv.), methyl 2-cyanoacetate (29.30 µL, 0.33 mmol, 1 equiv.) in $CHCl_3$ dry (15mnL) in the presence of piperidine (179 µL, 1.82 mmol, 5 equiv.). Reaction at room temperature for 14 hours. After addition of CH_2Cl_2, the solution was washed with 1M HCl, dried over $MgSO_4$ and evaporated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a mixture of pentane : AcOEt (8:2) as eluent to obtain a red-orange powder[113].

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.27 (s, 1H), 7.73 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.16-7.07 (m, 6H), 7.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H, OMe).

3-(5-(4-(Diphenylamino)styryl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic Acid



The methyl (E) -2-cyano-3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)acrylate was dissolved in a 1:1 mixture of THF and water. A solution of LiOH in water was then added dropwise, and the reaction was allowed to proceed at room temperature for one hour. The resulting mixture was poured into a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$, and the aqueous layer was extracted with dichloromethane. The combined aqueous phases were subsequently acidified by the addition of 1 M HCl until an acidic pH was achieved, followed by extraction of the target product with dichloromethane. The organic layers were washed with brine, dried over $MgSO_4$, and filtered.

ESI-MS: $[M+H]^+$ calculated for $C_{26}H_{18}N_2O_2S$: 423.1162, observed: 423.1156.

6.2.1.2. Catalyseurs

Diethyl(4-aminophenyl)phosphonate

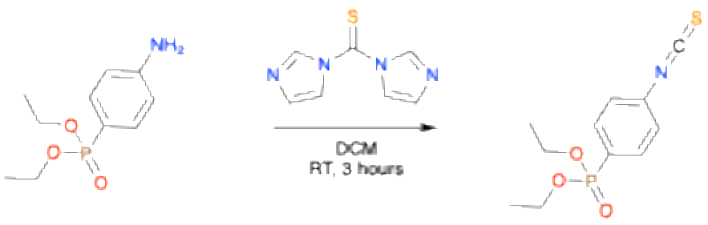


The product was synthesized following the protocol described in literature[114].

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.62 - 7.55(dd, J = 12.8, 8.5 Hz, 2H, H_{ar}), 6.72 - 6.68 (dd, J = 8.5, 3.6 Hz, 2H, H_{ar}), 4.11- 4.01(m, 4H, O-$\underline{CH_2}$-CH_3), 1.32 – 1.28 (td, J = 7.1, 0.6 Hz, 6H, O-CH_2-$\underline{CH_3}$)

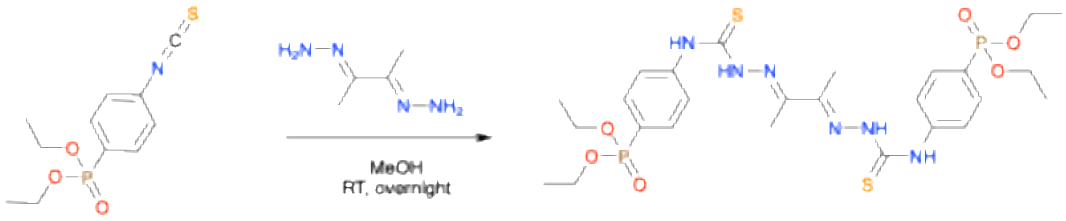
^{31}P NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$) δ = 21.00

diethyl(4-isothiocyanatephenyl)phosphonate



1,1-thiocarbonyldiimidazole (372.85 mg, 2.09 mmol, 1.2 equiv.) was dissolved in dichloromethane. To this solution, a solution of 1 equivalent diethyl(4-aminophenyl)phosphonate (399.6 mg, 1.74 mmol, 1 equiv.) and triethylamine (245 µl, 1.74 mmol, 1 equiv.) in dichloromethane was added dropwise. After completion of the reaction monitored by TLC, the organic compounds were concentrated in vacuum. This product was used without any further purification[124].

2,3-di(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane



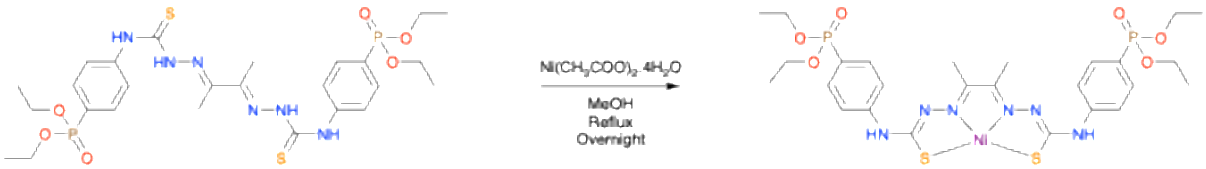
In a methanol solution containing 1 equivalent of butan-2,3-dihydrazone (99.5 mg, 0.87 mmol), a solution of 2 equivalents of diethyl(4-isothiocyanate)phosphonate (472.9 mg, 1,74 mmol) in methanol is added. After addition, the mixture was heated at reflux overnight. The heater was removed, and the mixture was allowed to cool down to room temperature, then a water bath is used to cool the mixture down to 0°C. A precipitate formed. The solid obtained after filtration is washed with two portions of ethanol and used without any further purification[71].

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ= 10.07 (s, 2H, NH), 9.33 (s, 2H, NH), 7.07 – 7.02 (m, 4H, H_{ar}), 6.93 – 6.86 (m, 4H, H_{ar}), 3.27 – 3.17 (m, 8H, O-$\underline{CH_2}$-CH_3), 1.54 (s, 6H, CH_3), 0.44 (t, J = 7.0 Hz, 12H, O-CH_2-$\underline{CH_3}$).

^{31}P NMR (162 MHz, DMSO-d_6) δ= 17.88

ESI-MS: $[M+H]^+$ calculated for $C_{26}H_{38}N_6O_6P_2S_2$: 655.1697, observed: 655.1697.

Nickel 2,3-bis(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane – **NiTSC-PO(OEt)$_2$**



A suspension of 2,3-di(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane ligand (572.5 mg, 0.87 mmol) in methanol (10 mL) was prepared. To this, $Ni(CH_3CO_2)_2{\cdot}(H_2O)_4$ (318.52 mg, 1.28 mmol, 1.2 equiv.) was added. The resulting suspension was stirred at reflux overnight. Subsequently, 1 equivalent of triethylamine was introduced, followed by the addition of water to precipitate the product. After refrigeration overnight, the precipitate was filtered and washed with water. The crude product was purified by column chromatography on alumina, using a DCM/5% MeOH mixture as eluent, yielding a dark-brown powder with a 49% yield. Suitable single crystals for X-ray crystallography were obtained by slow evaporation from a hot DMF solution[71].

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 10.29 (s, 2H, NH), 7.75 (dd, *J* = 8.8, 3.4 Hz, 4H, H_{ar}), 7.62 (dd, *J* = 12.6, 8.4 Hz, 4H, H_{ar}), 4.02 – 3.92 (m, 8H, O-$\underline{CH_2}$-CH_3), 2.11 (s, 6Hn CH_3), 1.21 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H, O-CH_2-$\underline{CH_3}$).

^{31}P NMR (162 MHz, DMSO-d_6) δ 18.20 .

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ = 173.59 (C, C-S), 160.85 (C, C=N), 143.54-143.51 (C^{IV}, C^{Ar}-NH, J=3.6 Hz), 132.24-132.16 (CH, C^{Ar}, J=10.75 Hz), 122.39-120.86 (C^{IV}, C^{Ar}-P, J=191.44 Hz), 119.37-119.25 (CH, C^{Ar}, J=14.69 Hz), 61.48-61.44 (CH_2, J=5.38 Hz), 16.18-16.13 (CH_3, J=5.98 Hz), 14.86 (CH_3).

ESI-MS: $[M+H]^+$ calculated for $C_{26}H_{36}NiN_6O_6P_2S_2$: 711.0894, observed: 711.0892

Nickel 2,3-bis(4-phosphonic-phenylthiosemicarbazone)butane - **NiTSC-PO(OH)$_2$**



40 equivalents of tribromométhylsilane (TBMS) (785.037 µL, 6 mmol) was added dropwise to a solution of Nickel Nickel 2,3-bis(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (107.00 mg, 0.15 mmol) in dichloromethane at 0°C. After stirring overnight at room

temperature, the reaction monitored by NMR analysis, the volatiles were evaporated and MeOH was added to the crude product (5 times) and then evaporated. The product was obtained without further purification [115].

^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ= 10.13 (s, 2H, NH), 7.65 (dd, J = 8.7, 3.0 Hz, 4H, H_{ar}), 7.58 (dd, J = 12.4, 8.2 Hz, 4H, H_{ar}), 2.09 (s, 6H, CH_3).

^{31}P NMR (121 MHz, DMSO-d_6) δ= 12.92 .

ESI-MS: $[M+H]^+$ calculated for $C_{18}H_{20}N_6NiO_6P_2S$: 600.9787, observed: 600.9789

6.2.1. RMN

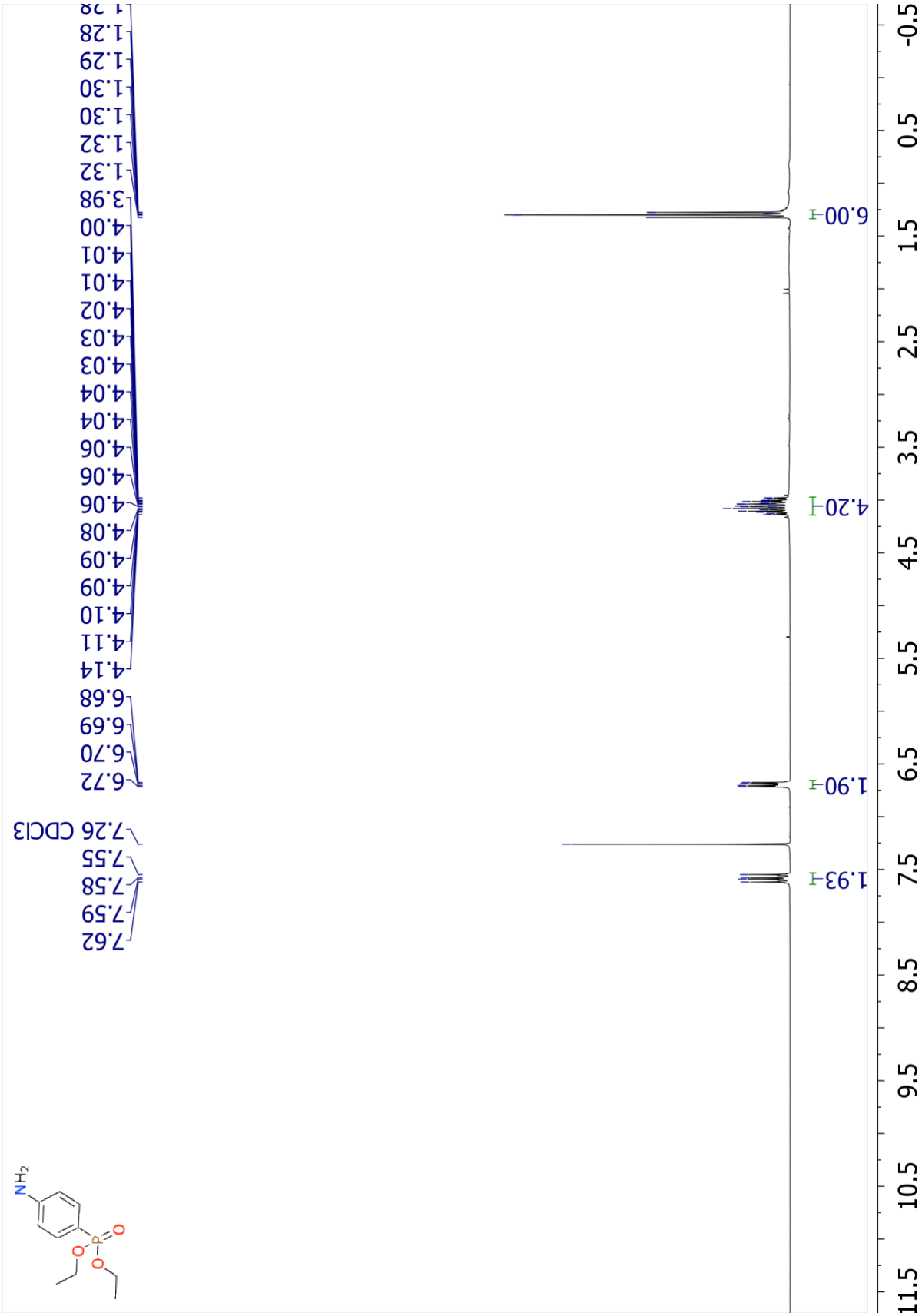


Figure SE-3.1. RMN ^{1}H de Diethyl(4-aminophenyl)phosphonate (300 mHz, $CDCl_3$).

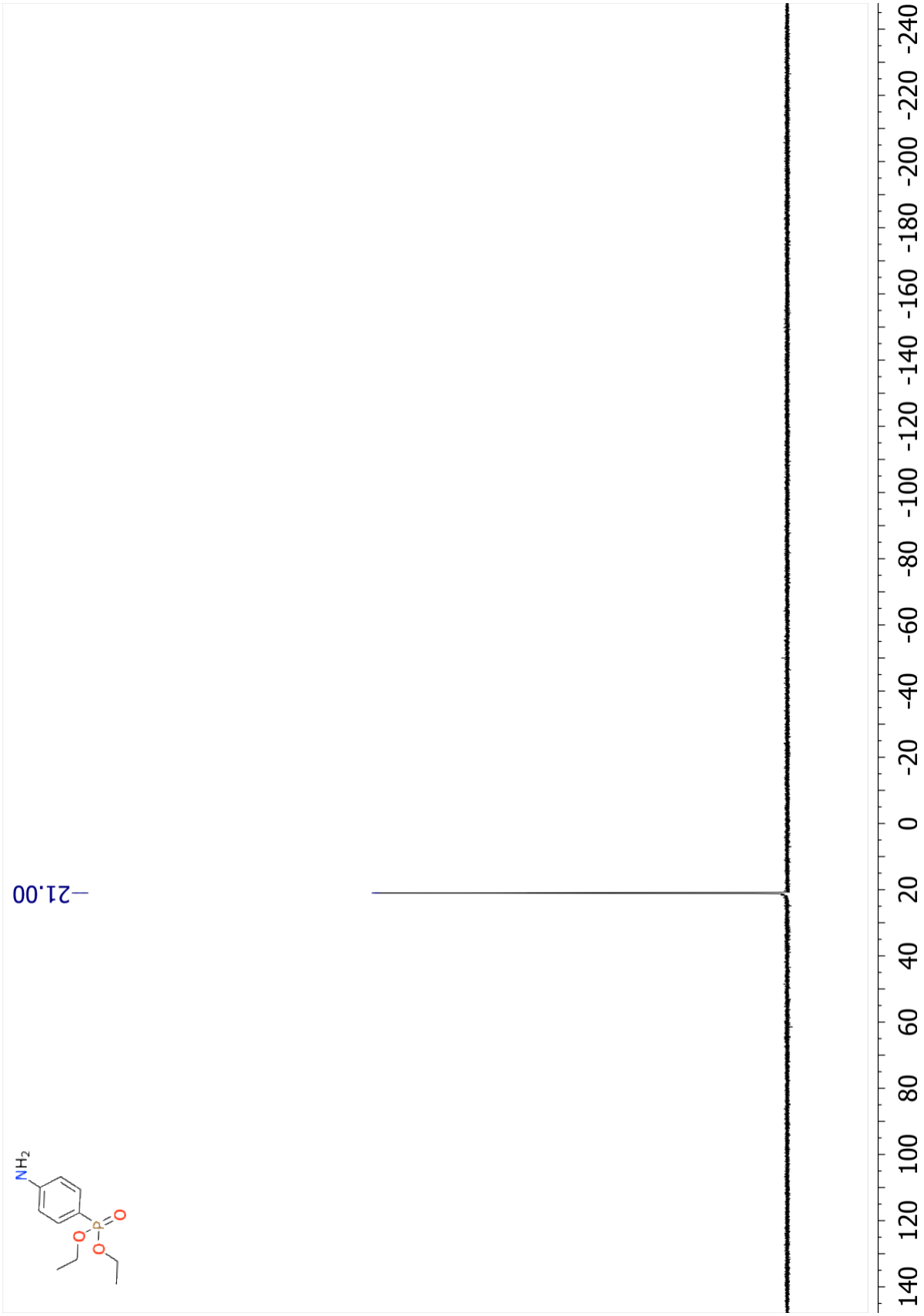


Figure SE-3.2. RMN ^{31}P de Diethyl(4-aminophenyl)phosphonate (121,5 mHz, $CDCl_3$).

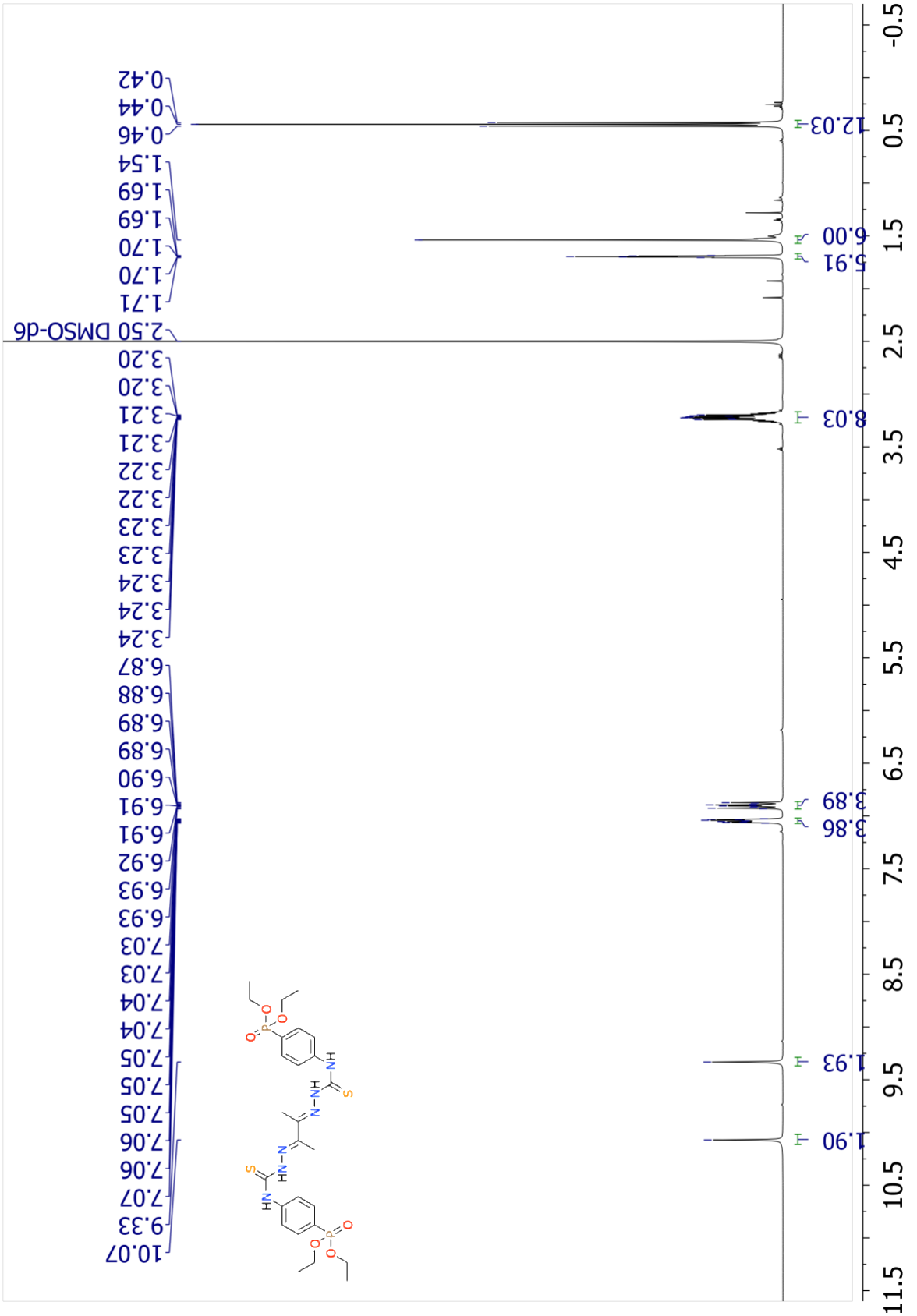


Figure SE-3.3. RMN ^{1}H de 2,3-di(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (400 mHz, DMSO-d_6).

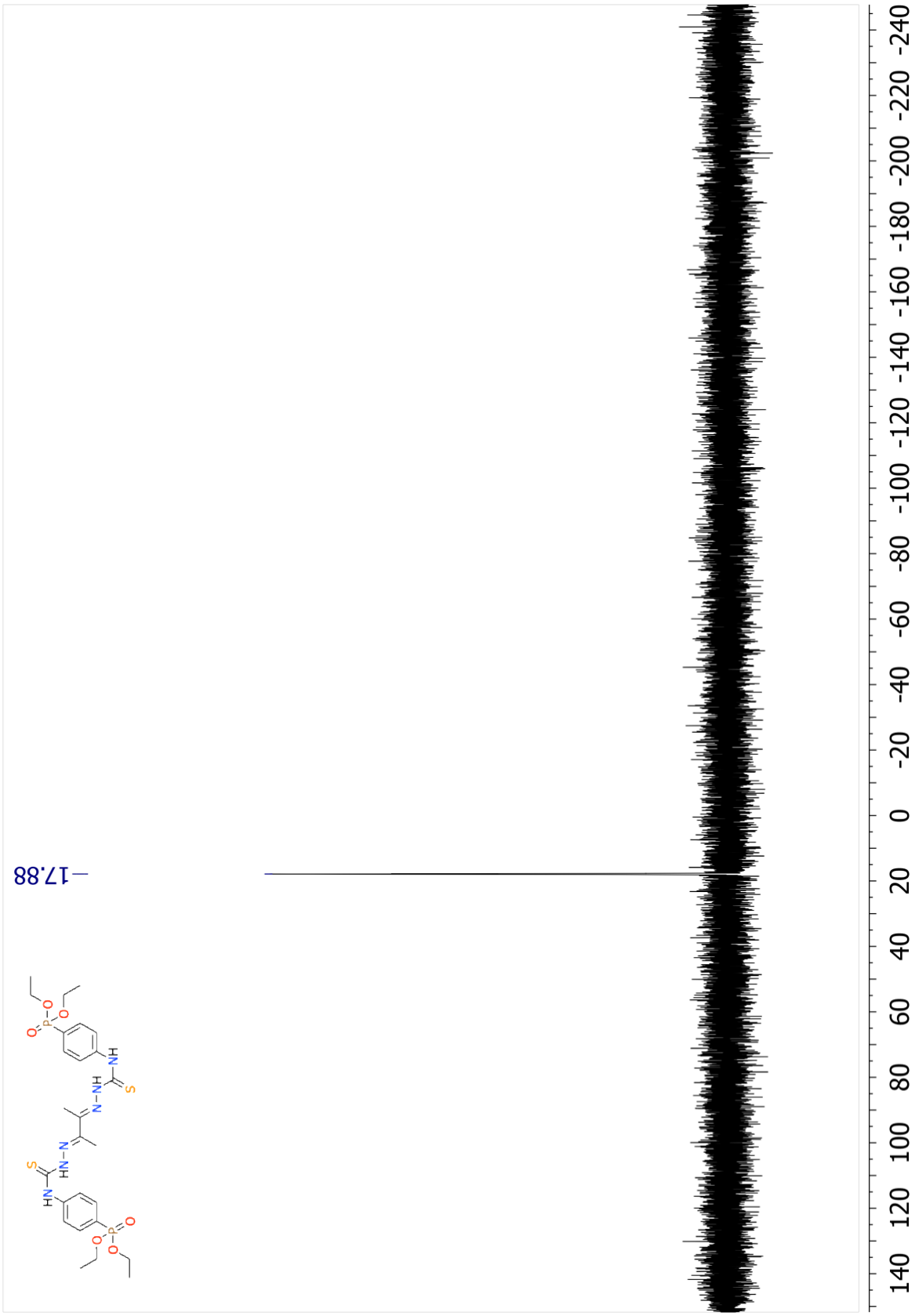


Figure SE-3.4. RMN ^{31}P de 2,3-di(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (162 mHz, DMSO-d_6).

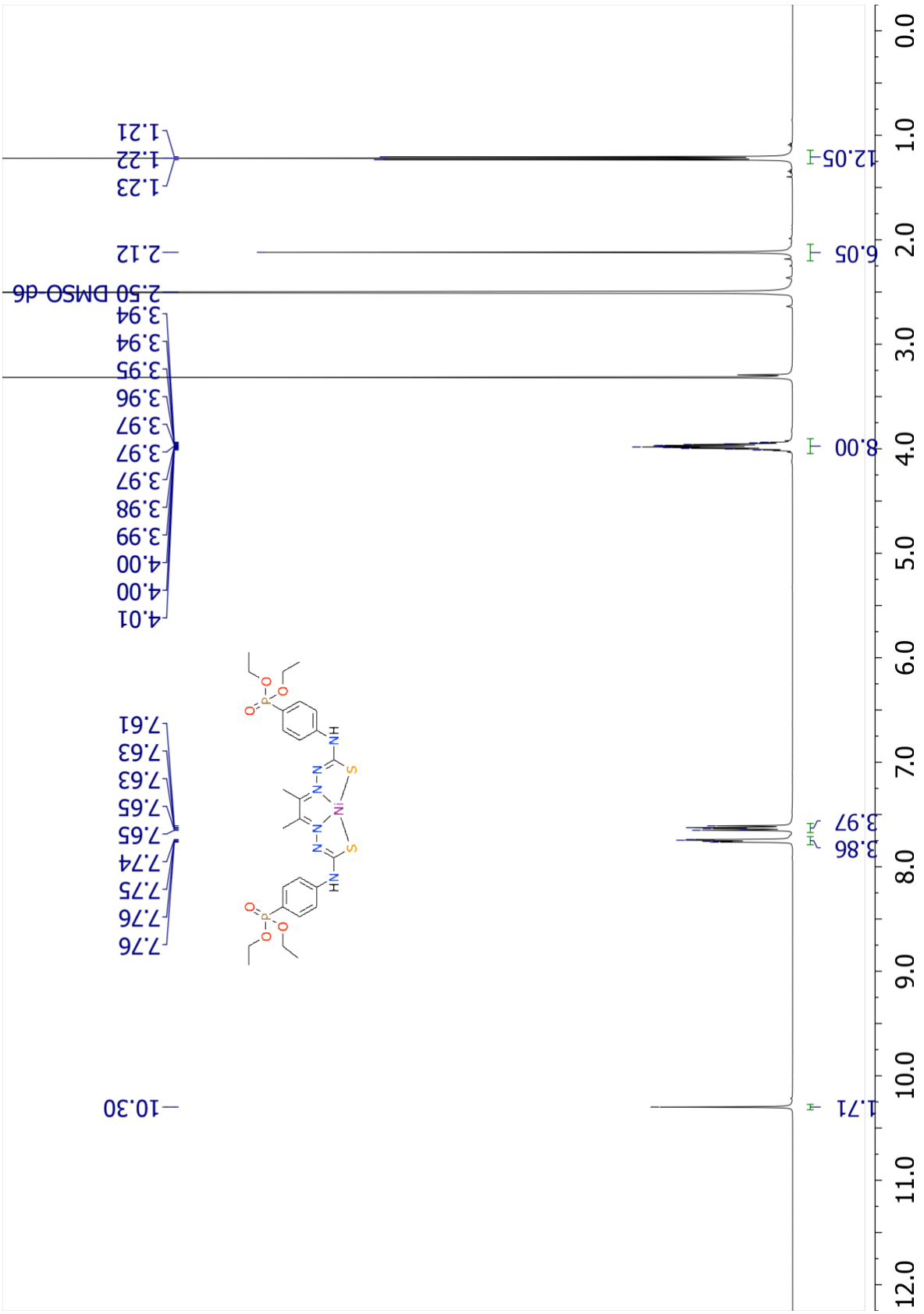


Figure SE-3.5. RMN ^{1}H de Nickel 2,3-bis(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (500 mHz, DMSO-d_6).

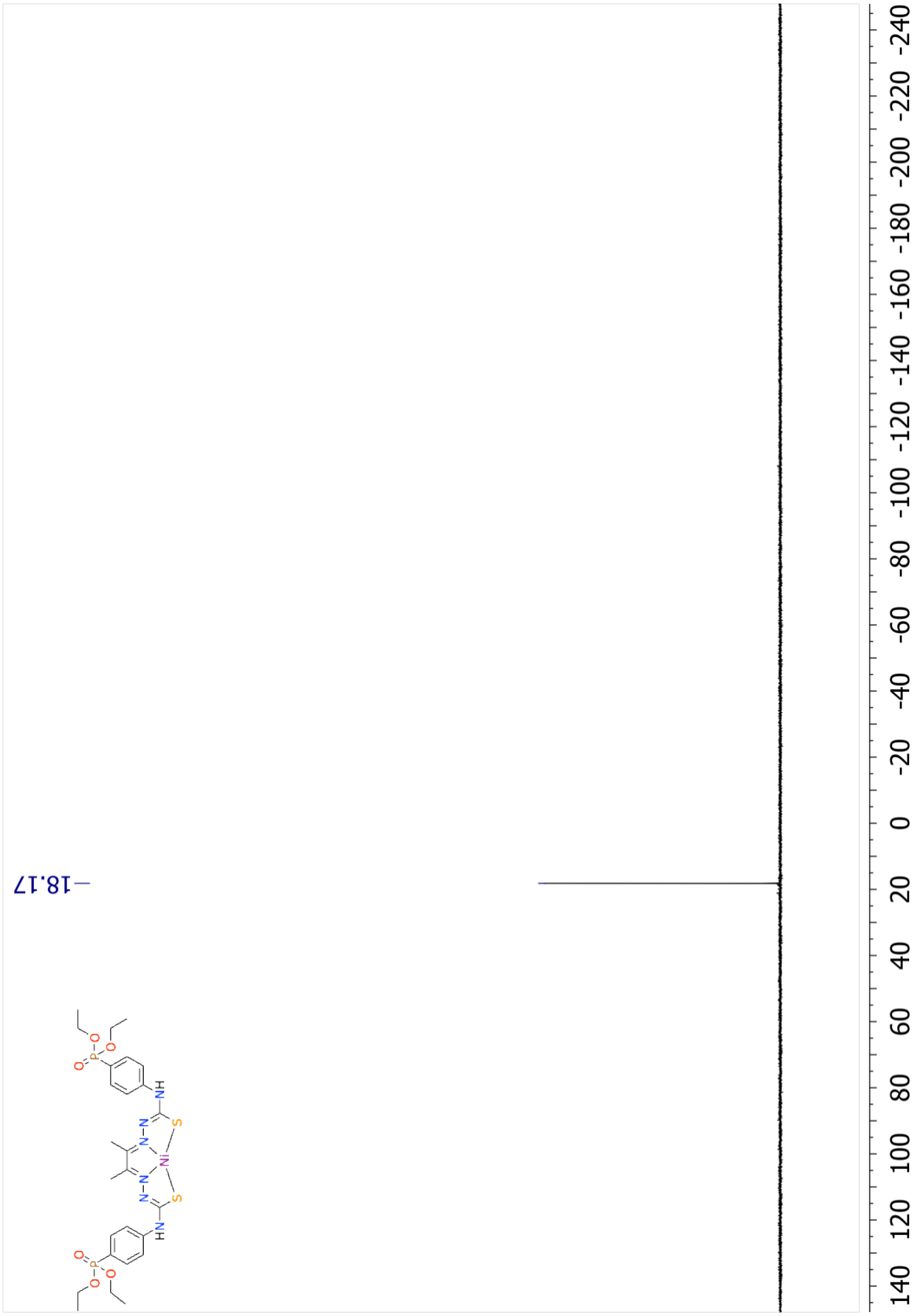


Figure SE-3.6. RMN ^{31}P de Nickel 2,3-bis(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (162 mHz, DMSO-d_6).

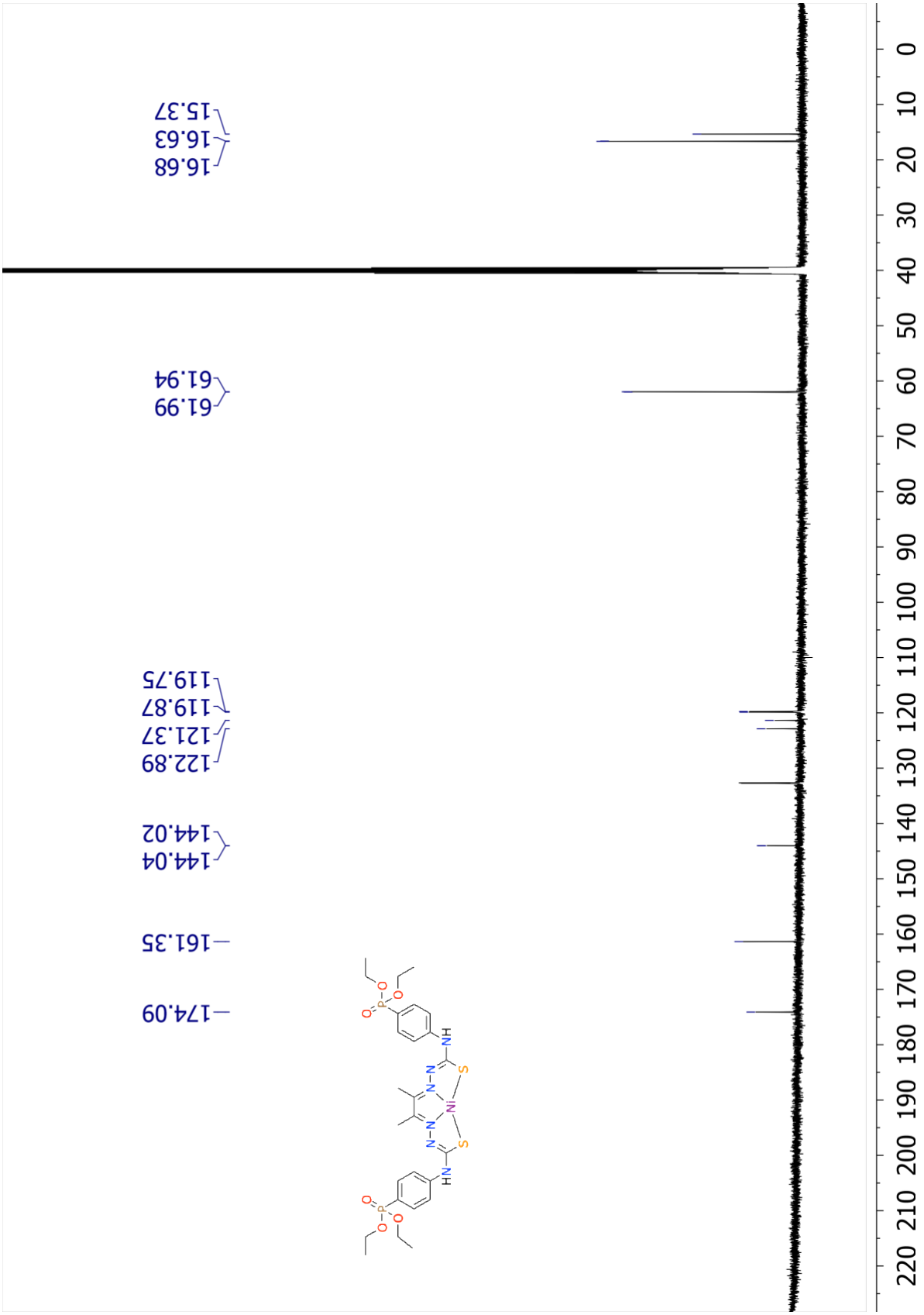


Figure SE-3.7. RMN ^{13}C de Nickel 2,3-bis(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (125 mHz, DMSO-d_6).

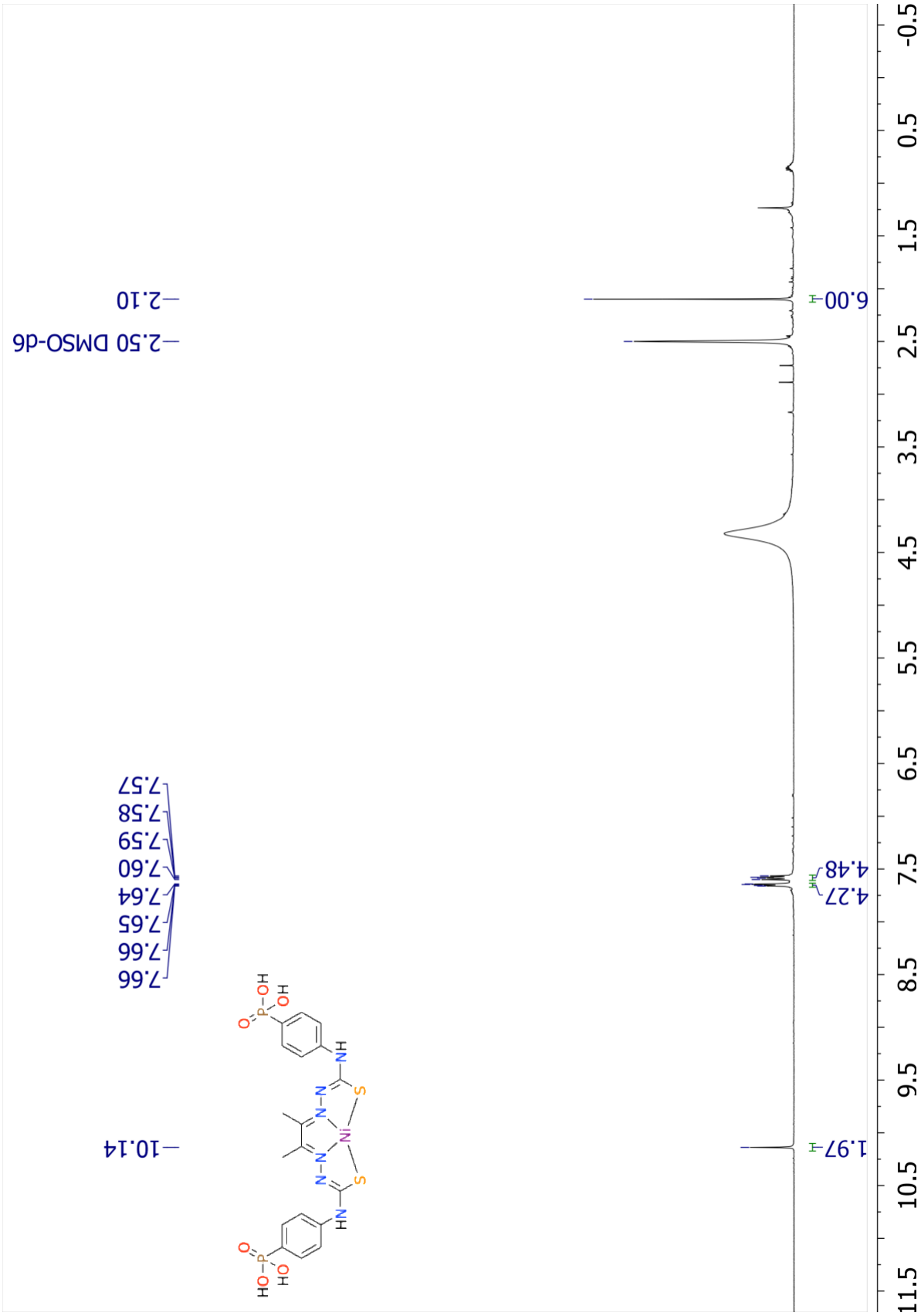


Figure SE-3.8. RMN 1H de Nickel 2,3-bis(4-phosphonic-phenylthiosemicarbazone)butane (600 mHz, DMSO-d_6).

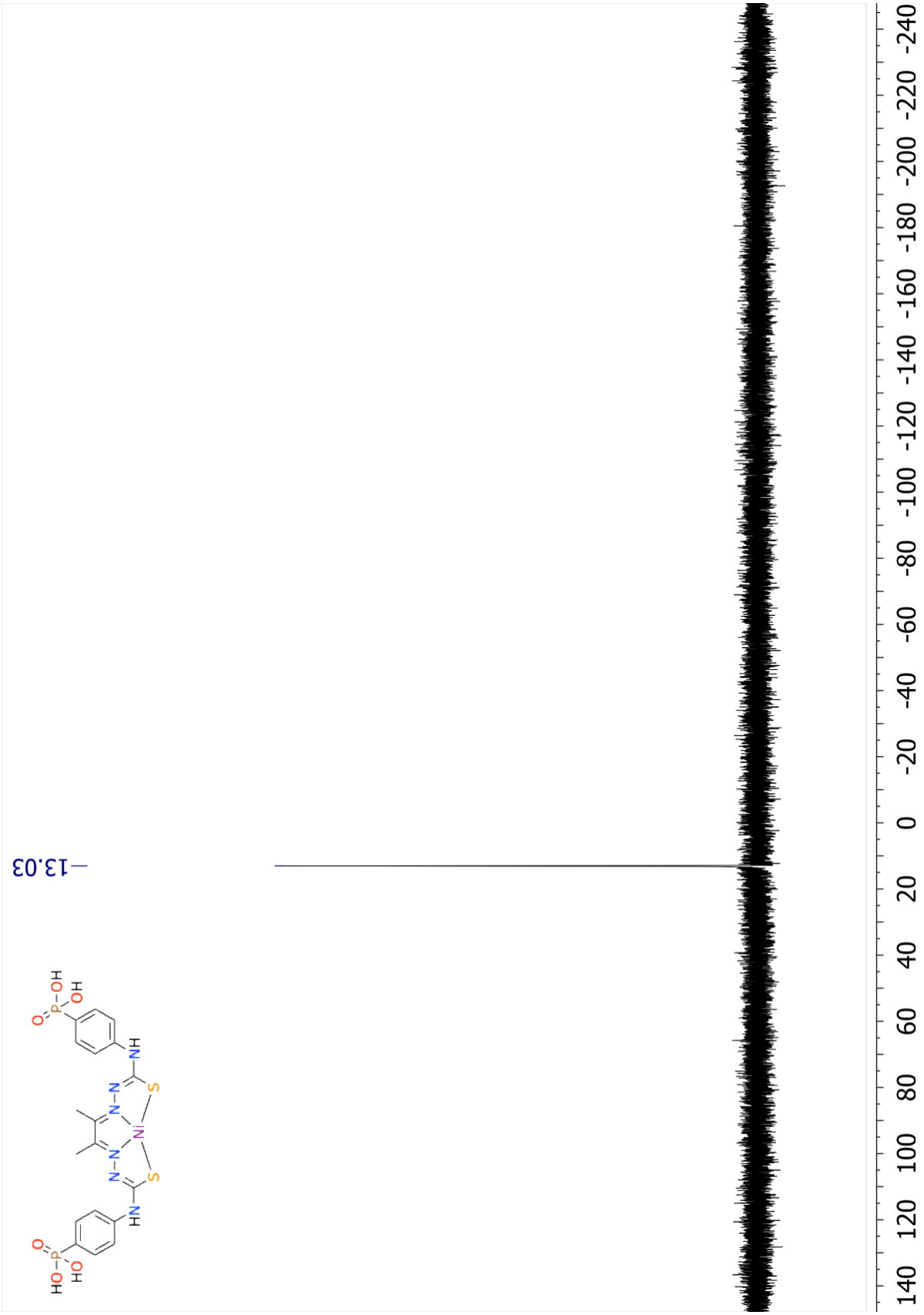


Figure SE-3.9. RMN ^{31}P de Nickel 2,3-bis(4-phosphonic-phenylthiosemicarbazone)butane (121 mHz, DMSO-d_6).

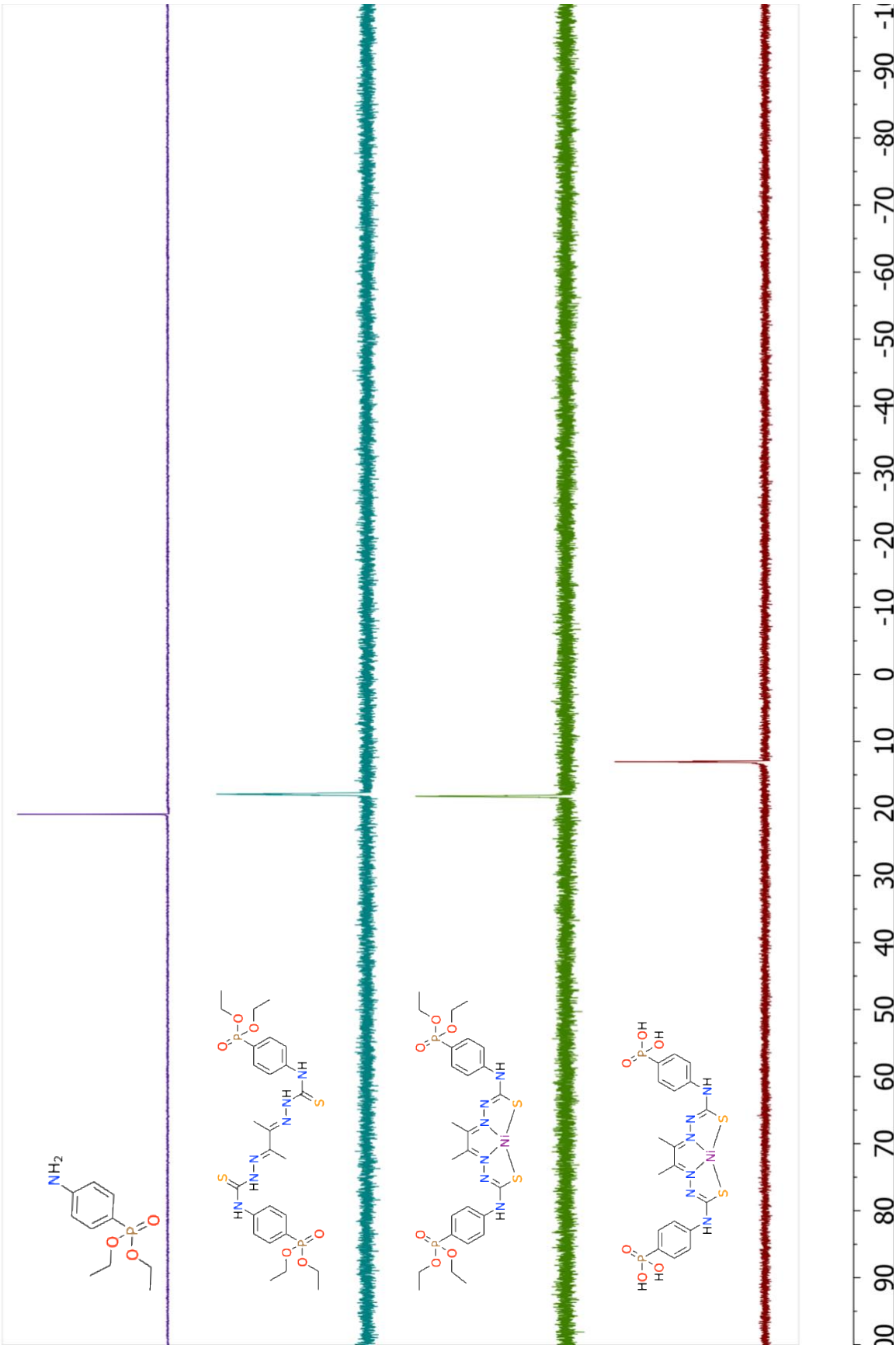


Figure SE-3.10. Suivi du déplacement de ^{31}P.

Tableau SE-3.1. Données cristallographiques, détails de la collecte des données et paramètres de raffinement de la structure pour NiTSC-PO(OEt)$_2$.

Identification code	NiTSCPOOEt2
Empirical formula	$C_{28.5}H_{41.5}N_{7.5}NiO_{7.5}P_2S_2$
Formula weight	793.96
Temperature/K	295
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	8.5014(3)
b/Å	12.6867(4)
c/Å	19.5907(6)
α/°	89.022(3)
β/°	83.023(3)
γ/°	89.415(3)
Volume/Å^3	2096.93(12)
Z	2
ρ_{calc}g/cm^3	1.257
μ/mm^{-1}	2.730
F(000)	830.0
Crystal size/mm^3	0.16 × 0.16 × 0.02
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2Θ range for data collection/°	8.262 to 144.566
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	17948
Independent reflections	8068 [R_{int} = 0.0339, R_{sigma} = 0.0421]
Data/restraints/parameters	8068/50/494
Goodness-of-fit on F^2	1.057
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0681, wR_2 = 0.1991
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0849, wR_2 = 0.2192
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.89/-0.54

6.2.2. Électrochimie

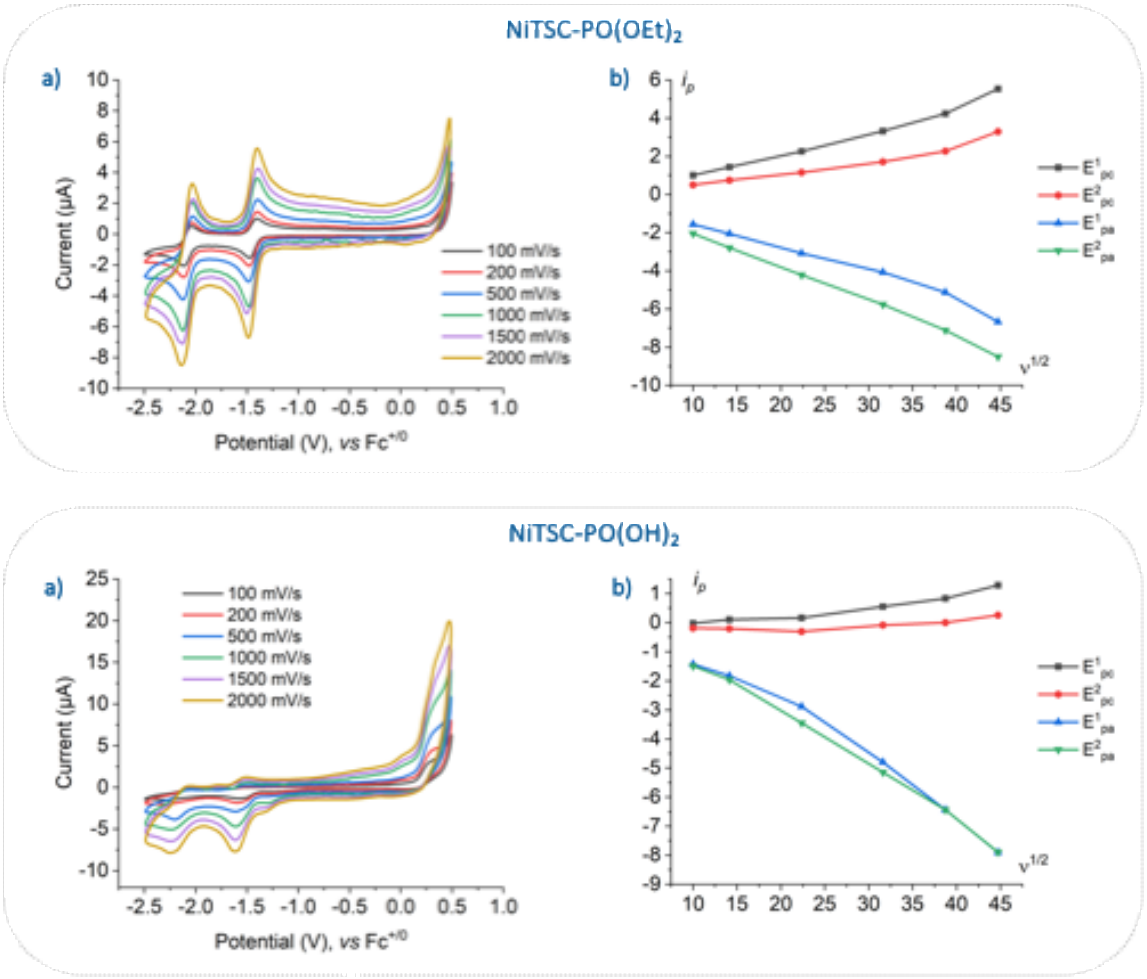


Figure SE- 3.11. Voltammétrie cycliques de complexes de 1 mM de NiTSC-PO(OR)$_2$ sur une électrode en carbone vitreux stationnaire à différentes vitesses de balayage (v, V/s) dans le DMF avec 0,1 M NBu_4PF_6 comme électrolyte support **(a)**. Tracé linéaire de i_p *vs.* $v^{1/2}$ pour les ondes anodiques et cathodiques des deux processus **(b)**.

6.2.3. Expériences de spectroscopie d'émission des complexes de nickel

Des expériences de spectroscopie d'émission des NCdots en présence de différentes concentrations du catalyseur au nickel ont été réalisées. Les expériences d'émission ont été effectuées avec une quantité constante de NCdots en présence de diverses concentrations de catalyseurs au nickel, en utilisant de l'eau comme solvant. Chaque catalyseur a été dissous dans une solution concentrée de DMSO, à partir de laquelle différentes quantités de catalyseurs ont été ajoutées, y compris la concentration utilisée pour les expériences photocatalytiques. Ensuite, les spectres d'émission ont été enregistrés après une excitation à 340 nm, et dans tous

les cas, l'intensité d'émission a significativement diminué, jusqu'à plus de 95 %. Les constantes de Stern-Volmer et de *quenching* ont été calculées conformément à la littérature, les courbes de régression ont été générées (Figures S3.12-S3.13) et les valeurs de l'acide ascorbique ont été obtenues dans la littérature[82].

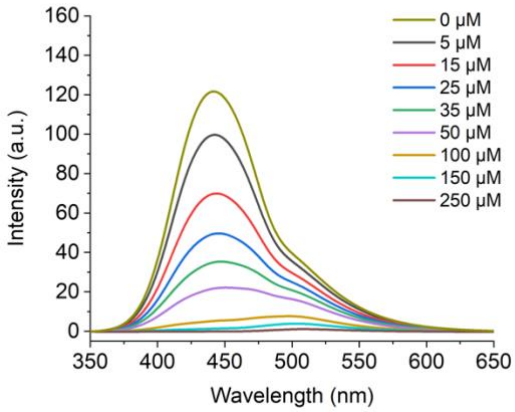


Figure SE-3.12. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur NiTSC-PO(OEt)$_2$.

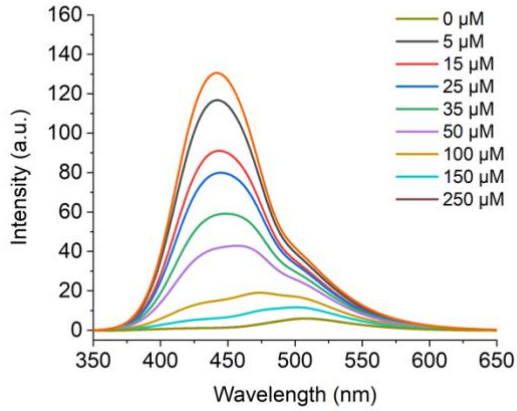


Figure SE-3.13. Spctres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur NiTSC-PO(OH)$_2$.

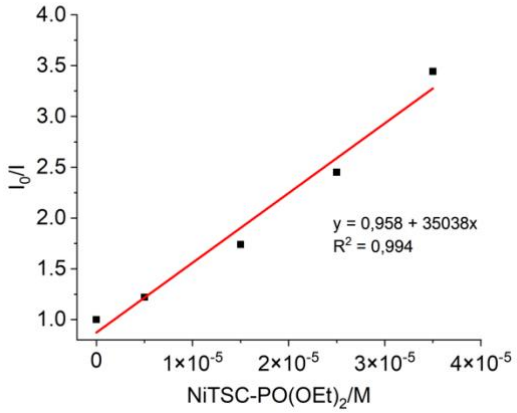


Figure SE-3.14. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur NiTSC-PO(OEt)$_2$.

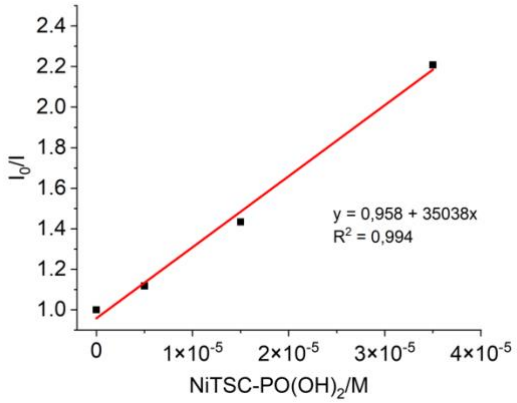
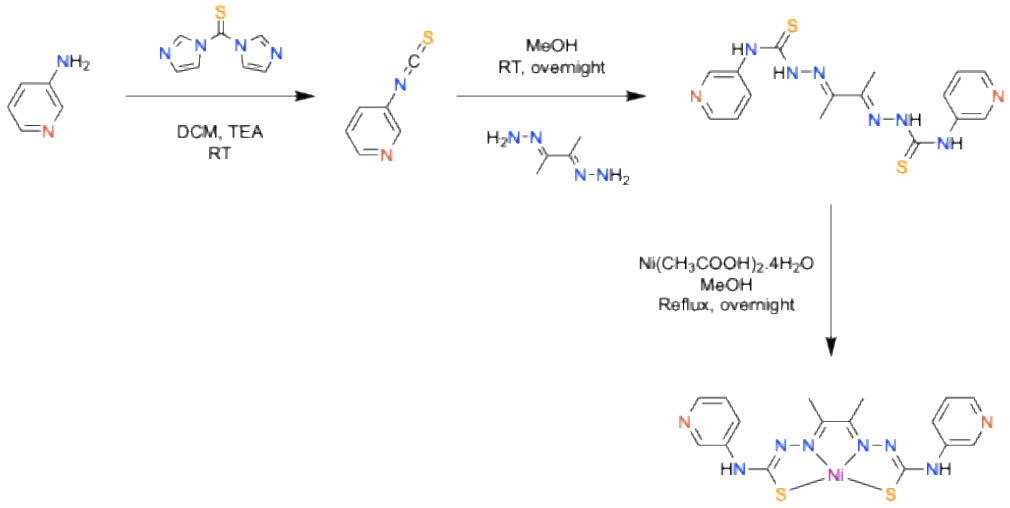
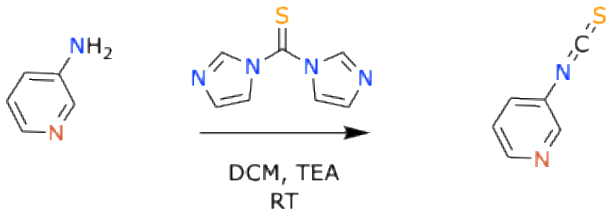


Figure SE-3.15. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur NiTSC-PO(OH)$_2$.

6.3.1. Synthèses

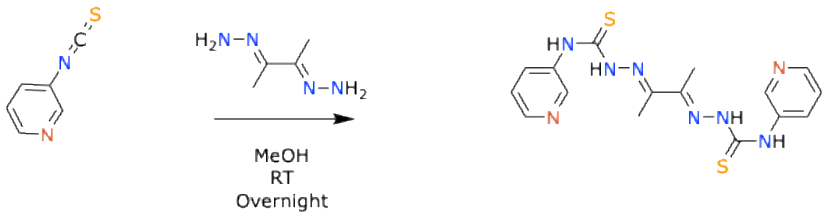


3-isothiocyanatopirydine



A solution of 2 equivalents of 3-isothiocyanatopyridine (952.9 mg, 7.00 mmol) in methanol was added to a methanol solution containing 1 equivalent of butan-2,3-dihydrazone (399.40 mg, 3.50 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature. The progress of the reaction was monitored by TLC during four hours. After completion, the mixture was cooled to 0°C using an ice-water bath, resulting in the formation of a precipitate. The solid obtained was filtered, washed with water, and used without further purification[124].

2,3-di(3-pyridinethiosemicarbazone) butane

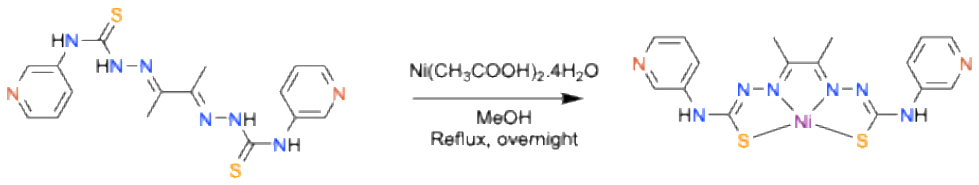


A solution of 2 equivalents of 3-isothiocyanatopyridine (952.9 mg, 7.00 mmol) in methanol was added to a methanol solution containing 1 equivalent of butan-2,3-dihydrazone (399.40 mg, 3.50 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature. The progress of the reaction was monitored by TLC during four hours. After completion, the mixture was cooled to 0°C using an ice-water bath, resulting in the formation of a precipitate. The solid obtained was filtered, washed with water, and used without further purification[71].

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.86 (s, 2H, NH), 10.08 (s, 2H, NH), 8.67 – 8.64 (m, 2H, Py), 8.41 (dd, *J*= 4.7, 1.5 Hz, 2H, Py), 7.98 (ddd, *J*= 8.2, 2.6, 1.6 Hz, 2H, Py), 7.42 (ddd, *J*= 8.1, 4.7, 0.8 Hz, 2H, Py), 2.35 (s, 6H, CH_3).

ESI-MS: $[M+H]^+$ calculated for $C_{16}H_{18}N_8S_2$: 387;1169, observed: 387.1164.

Nickel 2,3-bis(3-pyridinethiosemicarbazone)butane – NiTSC-Py(3)



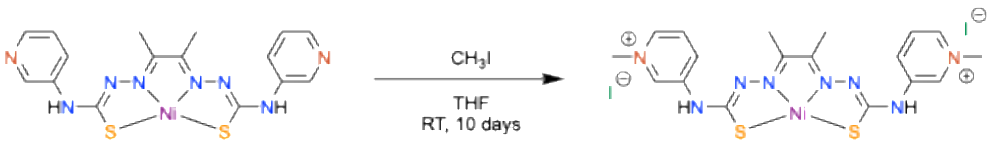
A suspension of 2,3-di(3-pyridinethiosemicarbazone) butane (572.5 mg, 1.48 mmol) in methanol (10 ml) with 10 equivalent of acetic acid (888 µL, 14.81 mmol), wad added 0.90 equivalent of $Ni(CH_3CO_2)_2(H_2O)_4$ (331,73 mg, 1,33 mmol) was added dropwise. The resulting suspension was stirred at reflux overnight. Subsequently, 12 equivalent of triethylamine was introduced, followed by the addition of water to precipitate the product. After refrigeration overnight, the precipitate was filtered and washed with water. The crude product was purified by column chromatography on alumina, using a THF/5% MeOH mixture as eluent, yielding a dark green-brown powder with a 9 % yield with 54 mg[71].

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.22 (s, 2H, NH), 8.74 (d, *J*= 2.6 Hz, 2H, Py), 8.20 (dd, *J*= 4.7, 1.5 Hz, 2H, Py), 8.02 (ddd, *J*= 8.5, 2.7, 1.5 Hz, 2H, Py), 7.33 (dd, *J*= 8.4, 4.7 Hz, 2H, Py), 2.09 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO-d_6) δ = 174.22 (C-C-S), 159.20 (C, C=N), 143.28 (CH, C^{Ar}-N, Py), 141.36 (CH, C^{Ar}-N, Py), 136.61 (C^{IV}, C^{Ar}-NH) , 126.44 (CH, C^{Ar}), 122.85 (CH, C^{Ar}), , 13.95 (CH_3).

ESI-MS: $[M+H]^+$ calculated for $C_{16}H_{16}N_8NiS_2$: 443.0366, observed: 443.0367.

Nickel 2,3-bis(3-methylpyridiniumthiosemicarbazone)butane – **NiTSC-Py(3)-CH$_3$**



A solution of Nickel 2,3-bis(3-pyridinethiosemicarbazone)butane (100 mg, 0,22 mmol) in 5 mL in THF was combined with 5 mL of iodomethane. The reaction mixture was stirred at room temperature for 10 days. After this period, 20 mL of diethyl ether was added to induce precipitation. The resulting solid was filtered and washed four times with diethyl ether. The product was used without further purification.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 10.98 (s, 2H, NH), 9.08 – 9.03 (m, 2H, Py), 8.58 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, Py), 8.48 – 8.41 (m, 2H, Py), 7.99 (dd, *J* = 8.8, 5.9 Hz, 2H, Py), 4.32 (s, 6H, CH_3), 2.18 (s, 6H, CH_3).

ESI-MS: C^{2+} calculated for $C_{18}H_{22}N_8NiS_2^{2+}$: 236,0276, observed: 236.0076

6.3.2. RMN

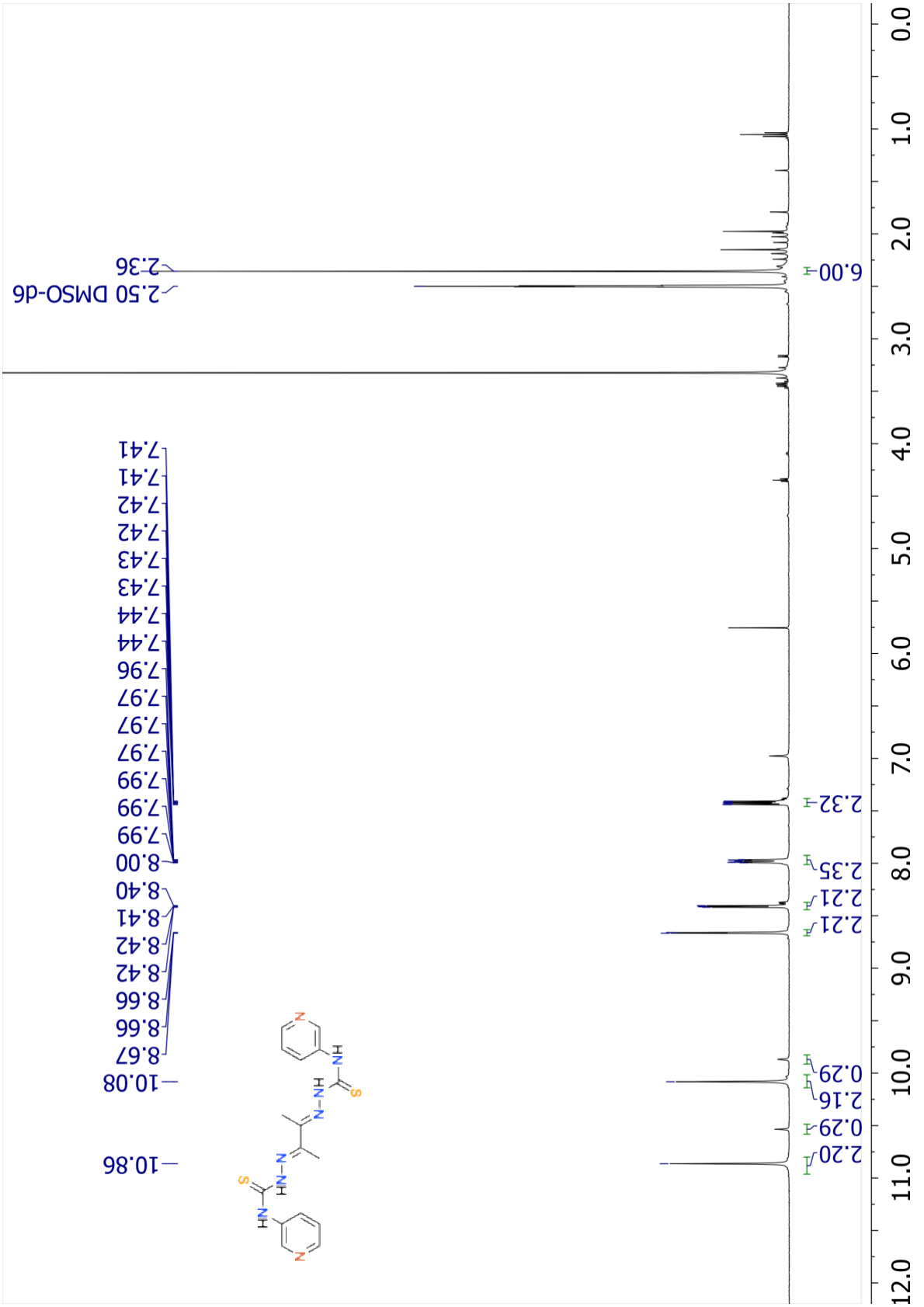


Figure SE-4.1. RMN ^{1}H de 2,3-di(3-pyridinethiosemicarbazone) butane (400 mHz, DMSO-d_6).

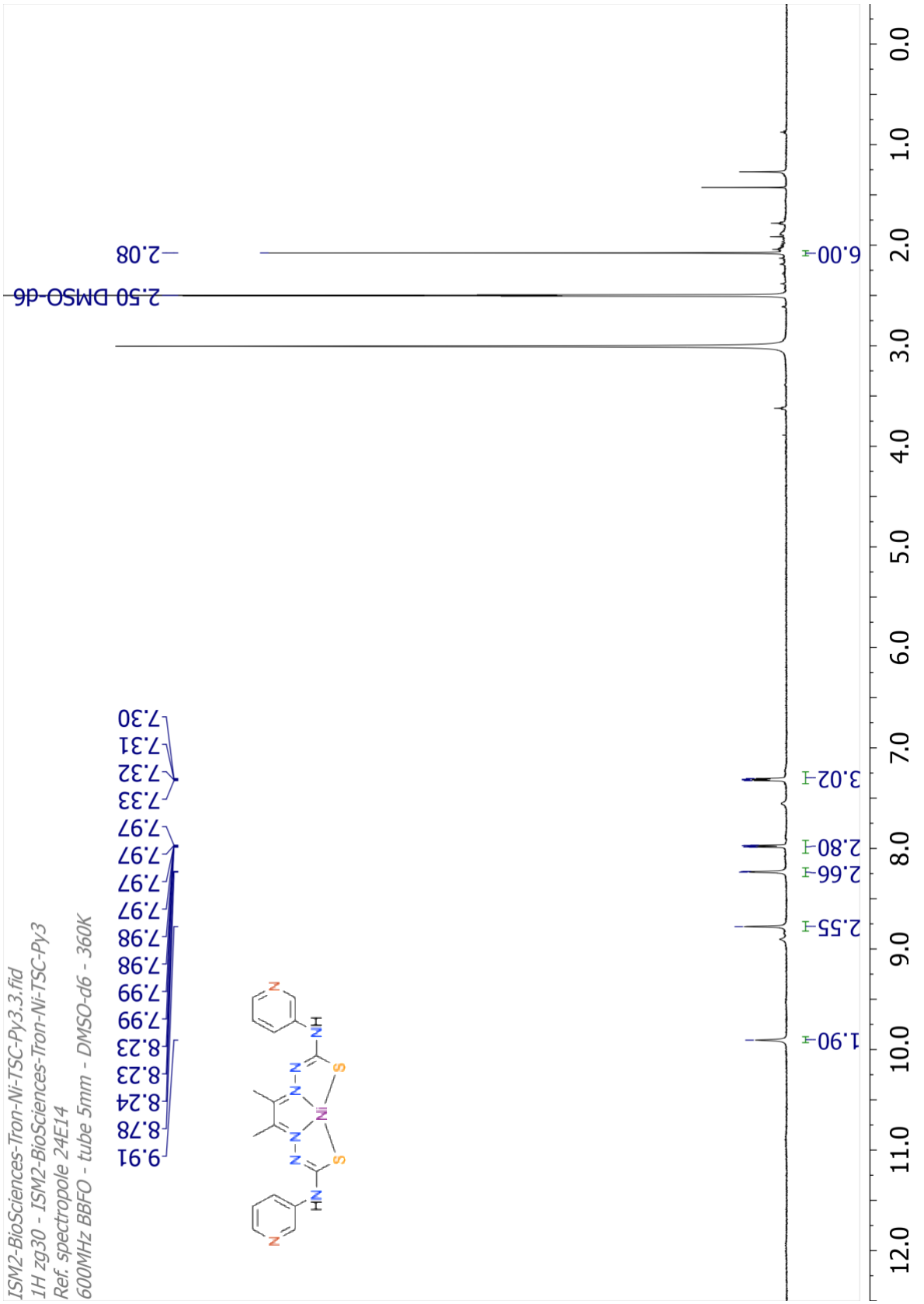


Figure SE-4.2. RMN ^{1}H de Nickel 2,3-bis(3-pyridinethiosemicarbazone)butane (600 mHz, DMSO-d_6).

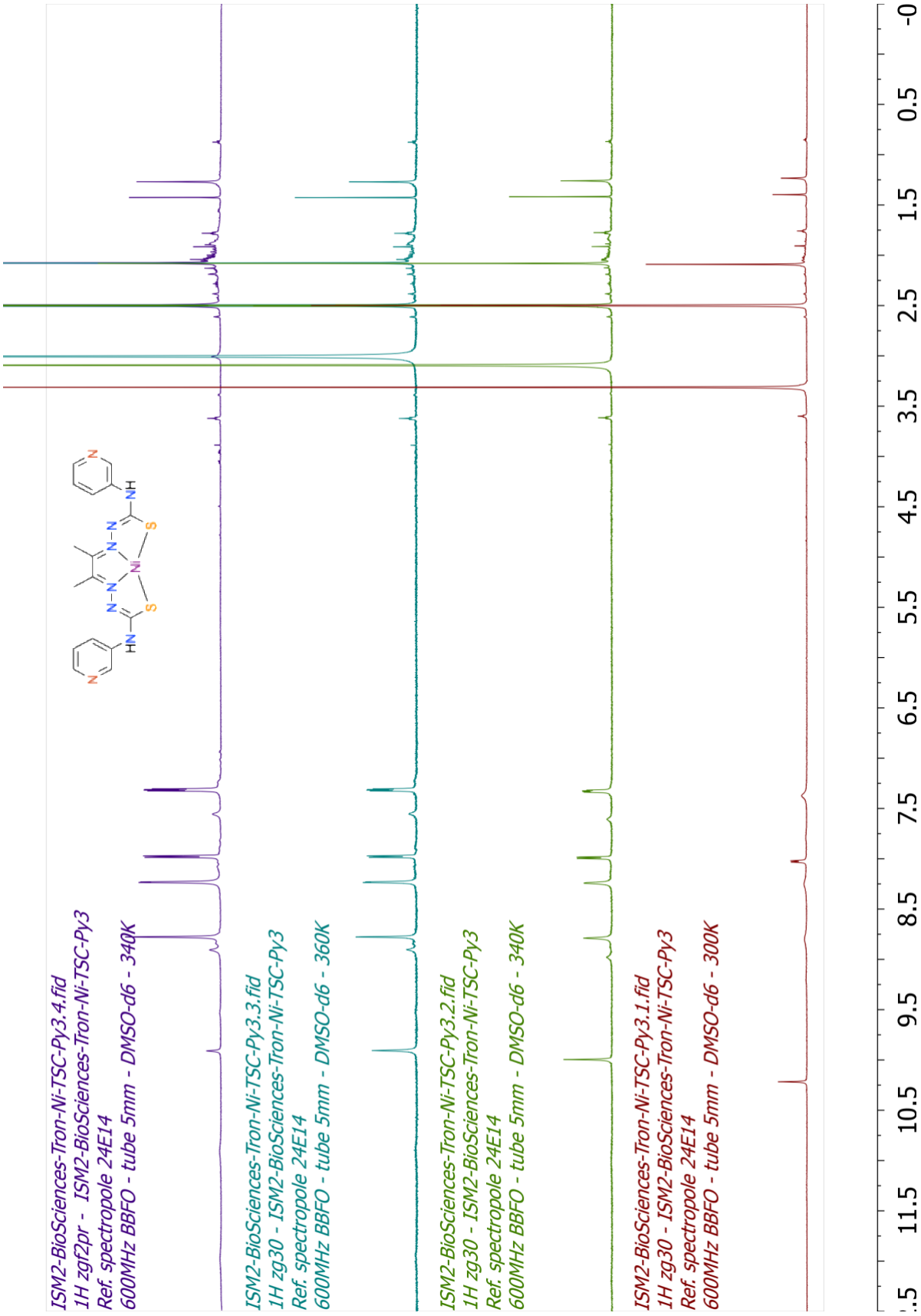


Figure SE-4.3. RMN ^{1}H de Nickel 2,3-bis(3-pyridinethiosemicarbazone)butane.

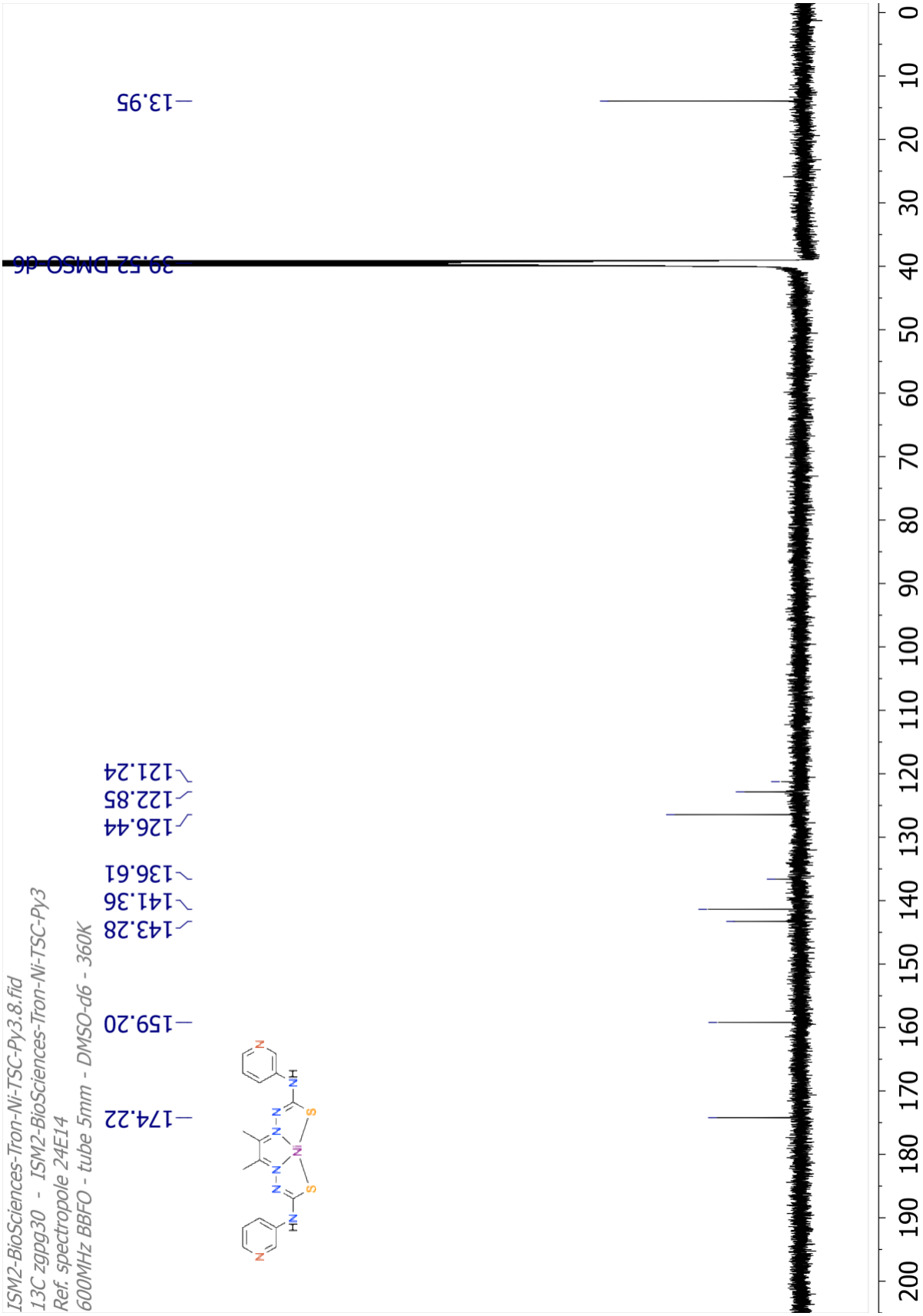


Figure SE-4.4. RMN ^{13}C de Nickel 2,3-bis(3-pyridinethiosemicarbazone)butane (150 mHz, DMSO-d_6).

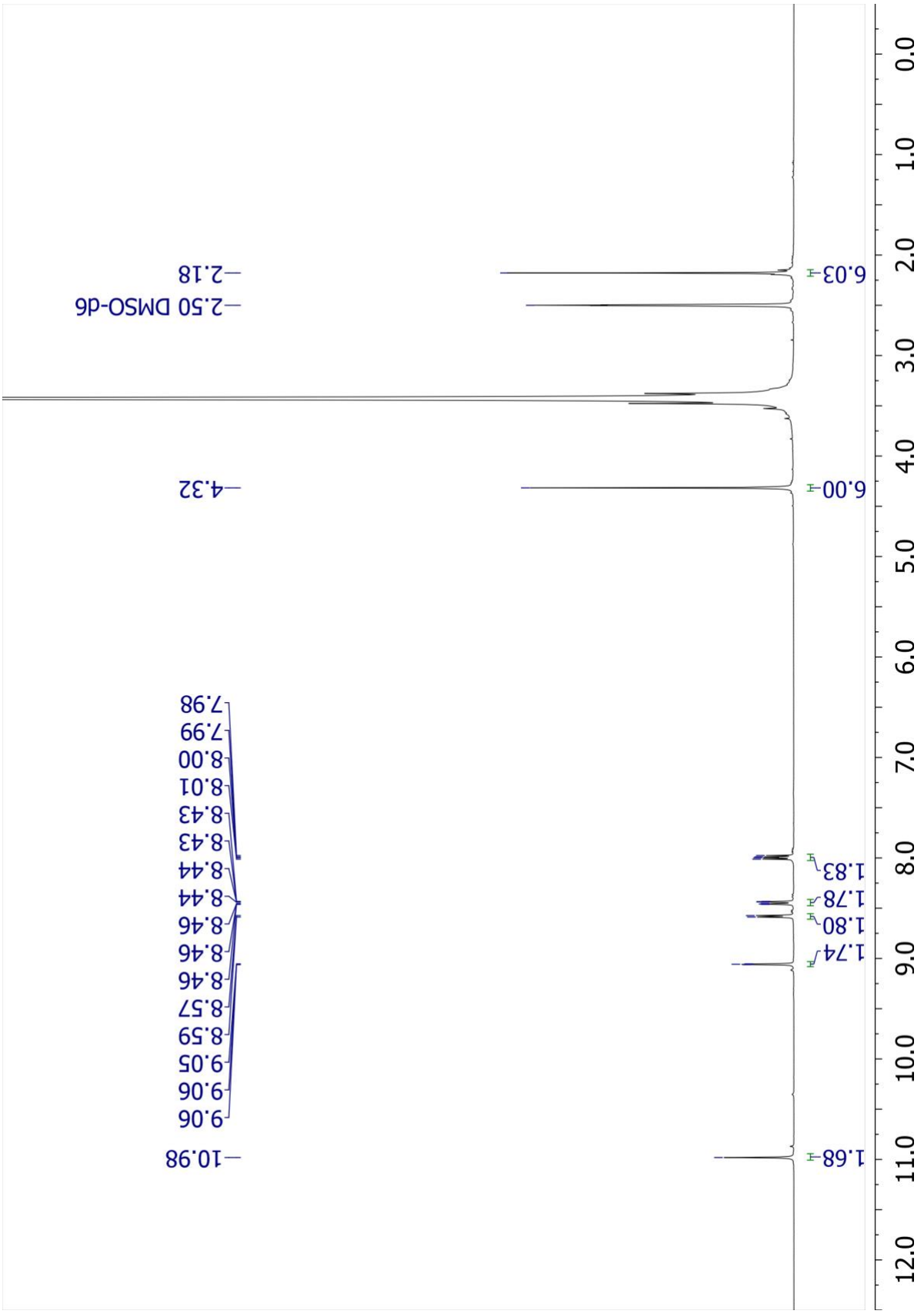


Figure SE-4.5. RMN ^{1}H de Nickel 2,3-bis(3-methylpyridiniumthiosemicarbazone)butane (400 mHz, DMSO-d_6).

6.3.3. Électrochimie

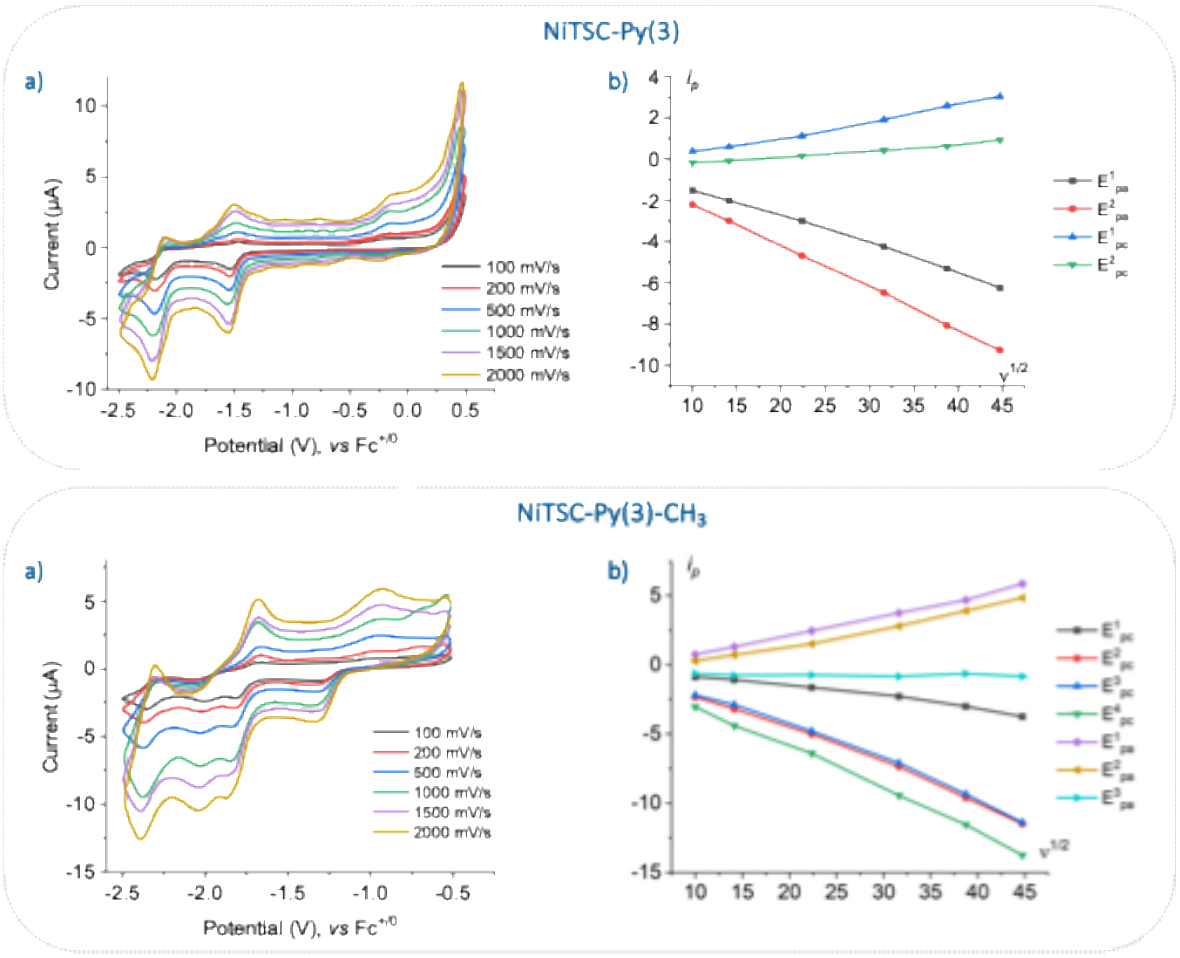


Figure SE-4.6. Voltammétries cycliques de complexes de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 à 1 mM sur une électrode en carbone vitreux stationnaire à différentes vitesses de balayage (v, V/s) dans le DMF avec 0,1 M NBu_4PF_6 comme électrolyte support **(a)**. Tracé linéaire de i_p *vs.* $v^{1/2}$ pour les ondes anodiques et cathodiques des deux processus **(b)**.

6.3.4. Mesures de spectroscopie UV-visible et d'émission des photosensibilisateur de porphyrine

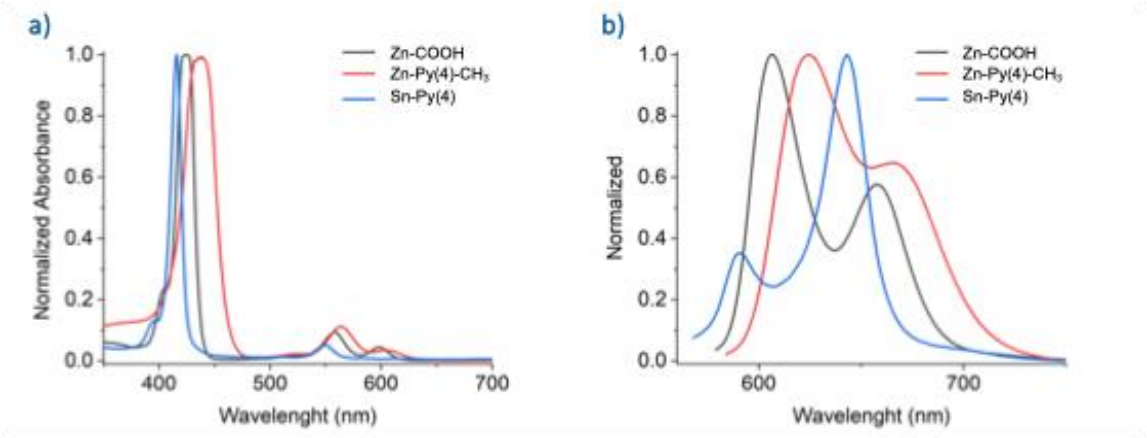


Figure SE-4.7. Spectres d'absorption UV-visible des porphyrines Zn-COOH (en noir), Zn-Py(4)-CH_3 (en rouge) et Zn-Py(4) (en bleu) dissoutes dans une solution 1:1 CH_3CN/H_2O **(a)**. Spectres d'émission des porphyrines dans une solution 1:1 CH_3CN/H_2O. Noir : Zn-COOH (λ_{ex} = 558 nm), Rouge : Zn-Py(4)-CH_3 (λ_{ex} = 558 nm) et Bleu : Sn-Py(4) (λ_{ex} = 550nm) **(b)**.

6.3.5. Expériences de spectroscopie d'émission des complexes de nickel

Des expériences de spectroscopie d'émission des NCdots en présence de différentes concentrations du catalyseur au nickel ont été réalisées. Les expériences d'émission ont été effectuées avec une quantité constante de NCdots en présence de diverses concentrations de catalyseurs au nickel, en utilisant de l'eau comme solvant. Chaque catalyseur a été dissous dans une solution concentrée de DMSO, à partir de laquelle différentes quantités de catalyseurs ont été ajoutées, y compris la concentration utilisée pour les expériences photocatalytiques. Ensuite, les spectres d'émission ont été enregistrés après une excitation à 340 nm, et dans tous les cas, l'intensité d'émission a significativement diminué, jusqu'à plus de 95 %. Les constantes de Stern-Volmer et de *quenching* ont été calculées conformément à la littérature, les courbes de régression ont été générées (Figures S2.1-S2.8) et les valeurs de l'acide ascorbique ont été obtenues dans la littérature[82].

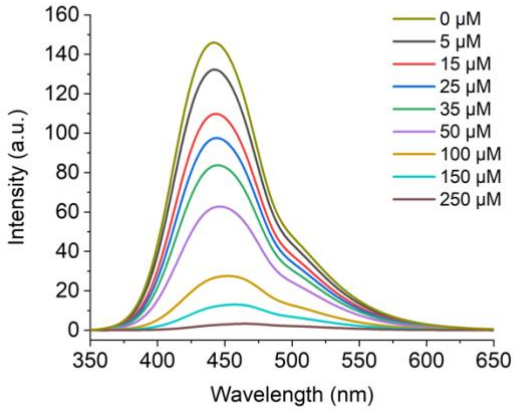


Figure SE-4.8. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur NiTSC-Py(3).

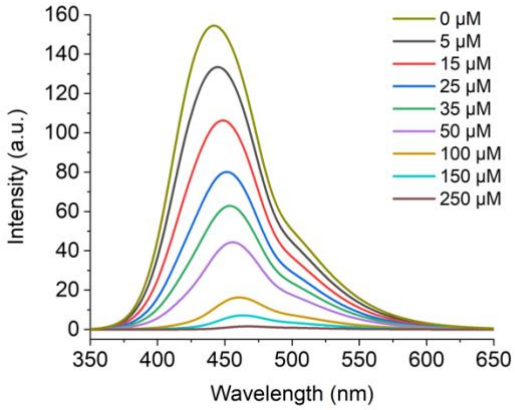


Figure SE-4.9. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur NiTSC-Py(3)-CH_3.

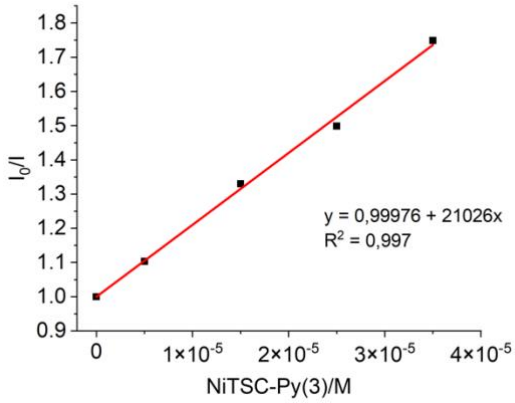


Figure SE-4.10. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur NiTSC-Py(3).

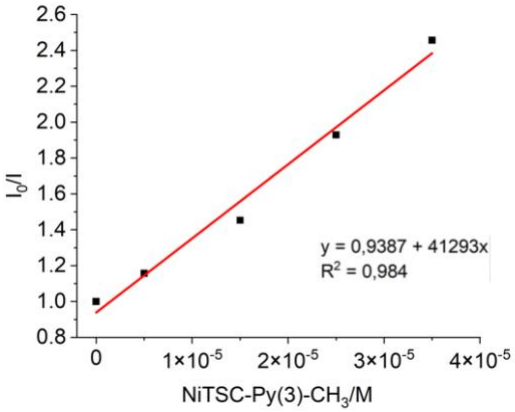


Figure SE-4.11. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur NiTSC-Py(3)-CH_3.

6.4. Matériels

Les spectres de RMN ^{1}H ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Avance III nanobay à 300, 400, 500 et 600 MHz. Les déplacements chimiques pour les spectres ^{1}H RMN sont référencés par rapport au TMS ou au solvant résiduel.

Les analyses ESI-MS ont été réalisées sur un spectromètre SYNAPT G2 HDMS (Waters) équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique API assistée pneumatiquement. Les échantillons ont été ionisés en mode *electrospray* négatif dans les conditions suivantes : tension *electrospray* : -2.27 kV ; tension d'orifice : -20 V ; débit du gaz de nébulisation (azote) : 100 L/h et/ou en mode electrospray positif dans les conditions suivantes : tension *electrospray* : 2.80 kV ; tension d'orifice : 50 V ; débit du gaz de nébulisation (azote) : 100 L/h. Les spectres de masse haute résolution (HRMS) ont été obtenus avec un spectromètre QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX) équipé d'une source API assistée pneumatiquement. Les échantillons étaient préparés dans un mélange méthanol/acétate d'ammonium ou méthanol 3 mM. Les résultats ont été validés par trois mesures.

Les spectres UV-Vis ont été enregistrés sur un spectromètre Cary 50 (Vzrizn) et Lambda 650 (PerkinElmer)

La spectroscopie de fluorescence a été réalisée à l'aide d'un fluorimètre HORIBA Jobin Yvon FluoroMax-4

Des cristaux adaptés à l'analyse cristallographique ont été mesurés sur un diffractomètre Rigaku Oxford Diffraction SuperNova à température ambiante avec un rayonnement CuKα (l = 1,54184 Å). La collecte et la réduction des données ainsi que la correction ABSPACK multiscan ont été réalisées avec CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction). Les structures ont été résolues par méthodes directes avec SHELXT et affinées par moindres carrés matriciels avec SHELXL.

La caractérisation magnétique a été réalisée à l'aide d'un magnétomètre SQUID conventionnel MPMS-XL de Quantum Design, fonctionnant à des champs magnétiques allant jusqu'à 5 T et des températures jusqu'à 2 K. Les échantillons (poudre) ont été placés dans des

manchons en polypropylène scellés pour éliminer au maximum le dioxygène, qui génère un signal autour de 50 K (transition antiferromagnétique). La contribution diamagnétique du support d'échantillon a été soustraite. Pour éviter les effets dépendants du champ (tels que les impuretés ferromagnétiques), la dépendance en température de la susceptibilité a été enregistrée pour trois champs magnétiques : 0,1, 1 et 4 T.

Les expériences de voltammétrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat Origaflex OGF01, utilisant un système à trois électrodes : une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode et une électrode de référence Leakless (Ag/AgCl).

Les expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé ont été menées dans une cellule à deux compartiments. L'électrode de travail utilisée était un bain de mercure, séparé de la contre-électrode (fil de platine enroulé) par un verre fritté poreux. Les solutions d'électrolyse ont été purgées à l'azote pendant au moins 45 minutes avant l'électrolyse et agitées tout au long de l'expérience. Pendant l'électrolyse, la cellule était continuellement purgée à l'azote (5 mL/min) et le gaz émis était analysé toutes les dix minutes à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Shimadzu GC-2010 Pro.

Les expériences de photocatalyse ont été réalisées en prélevant 100 µl du mélange réactionnel, agité en continu et irradié à l'aide d'une lampe LED blanche de 100 W. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un chromatographe Shimadzu GC 2010 Plus, équipé d'un détecteur TCD et d'une colonne tamis moléculaire 5Å (30 m – 0,53 mm), afin de mesurer la quantité d'H_2 produite. Celle-ci a été quantifiée à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Références

(1) Michaelides, E. E. A New Model for the Lifetime of Fossil Fuel Resources. *Nat. Resour. Res.* 2017, *26* (2), 161–175. https://doi.org/10.1007/s11053-016-9307-2.

(2) Calvin, K.; Dasgupta, D.; Krinner, G.; Mukherji, A.; Thorne, P. W.; Trisos, C.; Romero, J.; Aldunce, P.; Barrett, K.; Blanco, G.; Cheung, W. W. L.; Connors, S.; Denton, F.; Diongue-Niang, A.; Dodman, D.; Garschagen, M.; Geden, O.; Hayward, B.; Jones, C.; Jotzo, F.; Krug, T.; Lasco, R.; Lee, Y.-Y.; Masson-Delmotte, V.; Meinshausen, M.; Mintenbeck, K.; Mokssit, A.; Otto, F. E. L.; Pathak, M.; Pirani, A.; Poloczanska, E.; Pörtner, H.-O.; Revi, A.; Roberts, D. C.; Roy, J.; Ruane, A. C.; Skea, J.; Shukla, P. R.; Slade, R.; Slangen, A.; Sokona, Y.; Sörensson, A. A.; Tignor, M.; Van Vuuren, D.; Wei, Y.-M.; Winkler, H.; Zhai, P.; Zommers, Z.; Hourcade, J.-C.; Johnson, F. X.; Pachauri, S.; Simpson, N. P.; Singh, C.; Thomas, A.; Totin, E.; Arias, P.; Bustamante, M.; Elgizouli, I.; Flato, G.; Howden, M.; Méndez-Vallejo, C.; Pereira, J. J.; Pichs-Madruga, R.; Rose, S. K.; Saheb, Y.; Sánchez Rodríguez, R.; Ürge-Vorsatz, D.; Xiao, C.; Yassaa, N.; Alegría, A.; Armour, K.; Bednar-Friedl, B.; Blok, K.; Cissé, G.; Dentener, F.; Eriksen, S.; Fischer, E.; Garner, G.; Guivarch, C.; Haasnoot, M.; Hansen, G.; Hauser, M.; Hawkins, E.; Hermans, T.; Kopp, R.; Leprince-Ringuet, N.; Lewis, J.; Ley, D.; Ludden, C.; Niamir, L.; Nicholls, Z.; Some, S.; Szopa, S.; Trewin, B.; Van Der Wijst, K.-I.; Winter, G.; Witting, M.; Birt, A.; Ha, M.; Romero, J.; Kim, J.; Haites, E. F.; Jung, Y.; Stavins, R.; Birt, A.; Ha, M.; Orendain, D. J. A.; Ignon, L.; Park, S.; Park, Y.; Reisinger, A.; Cammaramo, D.; Fischlin, A.; Fuglestvedt, J. S.; Hansen, G.; Ludden, C.; Masson-Delmotte, V.; Matthews, J. B. R.; Mintenbeck, K.; Pirani, A.; Poloczanska, E.; Leprince-Ringuet, N.; Péan, C. *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (Eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.*, First.; Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023. https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.

(3) Prévot, M. S.; Finelli, V.; Carrier, X.; Deplano, G.; Cavallo, M.; Quadrelli, E. A.; Michel, J.; Pietraru, M.-H.; Camp, C.; Forghieri, G.; Gagliardi, A.; Seidel, S.; Missemer, A.; Reuillard, B.; Centrella, B.; Bordiga, S.; Salamanca González, M. G.; Artero, V.; Birkelbach, K. V. A.; Von Wolff, N. An Anthropocene-Framed Transdisciplinary Dialog at the Chemistry-Energy Nexus. *Chem. Sci.* 2024, *15* (24), 9054–9086. https://doi.org/10.1039/D4SC00099D.

(4) Panigrahy, B.; Narayan, K.; Ramachandra Rao, B. Green Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Renewable Energy Perspective. *Mater. Today Proc.* 2022, *67*, 1310–1314. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.254.

(5) Sealy, C. The Problem with Platinum. *Mater. Today* 2008, *11* (12), 65–68. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70254-2.

(6) Thoi, V. S.; Sun, Y.; Long, J. R.; Chang, C. J. Complexes of Earth-Abundant Metals for Catalytic Electrochemical Hydrogen Generation under Aqueous Conditions. *Chem Soc Rev* 2013, *42* (6), 2388–2400. https://doi.org/10.1039/C2CS35272A.

(7) Andreiadis, E. S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Artero, V. Artificial Photosynthesis: From Molecular Catalysts for Light-driven Water Splitting to

Photoelectrochemical Cells. *Photochem. Photobiol.* 2011, *87* (5), 946–964. https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.00966.x.

(8) Stephenson, M.; Stickland, L. H. Hydrogenase: A Bacterial Enzyme Activating Molecular Hydrogen: The Properties of the Enzyme. *Biochem. J.* 1931, *25* (1), 205–214. https://doi.org/10.1042/bj0250205.

(9) Lubitz, W.; Ogata, H.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. Hydrogenases. *Chem. Rev.* 2014, *114* (8), 4081–4148. https://doi.org/10.1021/cr4005814.

(10) Vignais, P. Classification and Phylogeny of Hydrogenases. *FEMS Microbiol. Rev.* 2001, *25* (4), 455–501. https://doi.org/10.1016/S0168-6445(01)00063-8.

(11) Vignais, P. M.; Billoud, B. Occurrence, Classification, and Biological Function of Hydrogenases: An Overview. *Chem. Rev.* 2007, *107* (10), 4206–4272. https://doi.org/10.1021/cr050196r.

(12) Thauer, R. K.; Kaster, A.-K.; Goenrich, M.; Schick, M.; Hiromoto, T.; Shima, S. Hydrogenases from Methanogenic Archaea, Nickel, a Novel Cofactor, and H_2 Storage. *Annu. Rev. Biochem.* 2010, *79* (1), 507–536. https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.030508.152103.

(13) Tamagnini, P.; Axelsson, R.; Lindberg, P.; Oxelfelt, F.; Wünschiers, R.; Lindblad, P. Hydrogenases and Hydrogen Metabolism of Cyanobacteria. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 2002, *66* (1), 1–20. https://doi.org/10.1128/MMBR.66.1.1-20.2002.

(14) Tamagnini, P.; Leitão, E.; Oliveira, P.; Ferreira, D.; Pinto, F.; Harris, D. J.; Heidorn, T.; Lindblad, P. Cyanobacterial Hydrogenases: Diversity, Regulation and Applications. *FEMS Microbiol. Rev.* 2007, *31* (6), 692–720. https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2007.00085.x.

(15) Fontecilla-Camps, J. C.; Volbeda, A.; Cavazza, C.; Nicolet, Y. Structure/Function Relationships of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases. *Chem. Rev.* 2007, *107* (10), 4273–4303. https://doi.org/10.1021/cr050195z.

(16) Fontecilla-Camps, J. C.; Amara, P.; Cavazza, C.; Nicolet, Y.; Volbeda, A. Structure–Function Relationships of Anaerobic Gas-Processing Metalloenzymes. *Nature* 2009, *460* (7257), 814–822. https://doi.org/10.1038/nature08299.

(17) Bagley, K. A.; Van Garderen, C. J.; Chen, M.; Woodruff, W. H.; Duin, E. C.; Albracht, S. P. J. Infrared Studies on the Interaction of Carbon Monoxide with Divalent Nickel in Hydrogenase from Chromatium Vinosum. *Biochemistry* 1994, *33* (31), 9229–9236. https://doi.org/10.1021/bi00197a026.

(18) Bagley, K. A.; Duin, E. C.; Roseboom, W.; Albracht, S. P. J.; Woodruff, W. H. Infrared-Detectable Group Senses Changes in Charge Density on the Nickel Center in Hydrogenase from Chromatium Vinosum. *Biochemistry* 1995, *34* (16), 5527–5535. https://doi.org/10.1021/bi00016a026.

(19) Van Der Spek, T. M.; Arendsen, A. F.; Happe, R. P.; Yun, S.; Bagley, K. A.; Stufkens, D. J.; Hagen, W. R.; Albracht, S. P. J. Similarities in the Architecture of the Active Sites of Ni-Hydrogenases and Fe-Hydrogenases Detected by Means of Infrared Spectroscopy. *Eur. J. Biochem.* 1996, *237* (3), 629–634. https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1996.0629p.x.

(20) Happe, R. P.; Roseboom, W.; Pierik, A. J.; Albracht, S. P. J.; Bagley, K. A. Biological Activition of Hydrogen. *Nature* 1997, *385* (6612), 126–126. https://doi.org/10.1038/385126a0.

(21) Volbeda, A.; Garcin, E.; Piras, C.; De Lacey, A. L.; Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. Structure of the [NiFe] Hydrogenase Active Site: Evidence for Biologically Uncommon Fe Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118* (51), 12989–12996. https://doi.org/10.1021/ja962270g.

(22) Volbeda, A.; Charon, M.-H.; Piras, C.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. Crystal Structure of the Nickel–Iron Hydrogenase from Desulfovibrio Gigas. *Nature* 1995, *373* (6515), 580–587. https://doi.org/10.1038/373580a0.

(23) Lyon, E. J.; Shima, S.; Boecher, R.; Thauer, R. K.; Grevels, F.-W.; Bill, E.; Roseboom, W.; Albracht, S. P. J. Carbon Monoxide as an Intrinsic Ligand to Iron in the Active Site of the Iron–Sulfur-Cluster-Free Hydrogenase H_2-Forming Methylenetetrahydromethanopterin Dehydrogenase As Revealed by Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126* (43), 14239–14248. https://doi.org/10.1021/ja046818s.

(24) Lyon, E. J.; Shima, S.; Buurman, G.; Chowdhuri, S.; Batschauer, A.; Steinbach, K.; Thauer, R. K. UV-A/Blue-light Inactivation of the 'Metal-free' Hydrogenase (Hmd) from Methanogenic Archaea: The Enzyme Contains Functional Iron after All. *Eur. J. Biochem.* 2004, *271* (1), 195–204. https://doi.org/10.1046/j.1432-1033.2003.03920.x.

(25) Shima, S.; Lyon, E. J.; Thauer, R. K.; Mienert, B.; Bill, E. Mössbauer Studies of the Iron–Sulfur Cluster-Free Hydrogenase: The Electronic State of the Mononuclear Fe Active Site. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127* (29), 10430–10435. https://doi.org/10.1021/ja051895o.

(26) Shima, S.; Lyon, E. J.; Sordel-Klippert, M.; Kauß, M.; Kahnt, J.; Thauer, R. K.; Steinbach, K.; Xie, X.; Verdier, L.; Griesinger, C. The Cofactor of the Iron–Sulfur Cluster Free Hydrogenase Hmd: Structure of the Light-Inactivation Product. *Angew. Chem.* 2004, *116* (19), 2601–2605. https://doi.org/10.1002/ange.200353763.

(27) Cammack, R. Hydrogenase Sophistication. *Nature* 1999, *397* (6716), 214–215. https://doi.org/10.1038/16601.

(28) Tai, H.; Hirota, S. Mechanism and Application of the Catalytic Reaction of [NiFe] Hydrogenase: Recent Developments. *ChemBioChem* 2020, *21* (11), 1573–1581. https://doi.org/10.1002/cbic.202000058.

(29) Roberts, L. M.; Lindahl, P. A. Stoichiometric Reductive Titrations of Desulfovibrio Gigas Hydrogenase. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117* (9), 2565–2572. https://doi.org/10.1021/ja00114a020.

(30) Brecht, M.; Van Gastel, M.; Buhrke, T.; Friedrich, B.; Lubitz, W. Direct Detection of a Hydrogen Ligand in the [NiFe] Center of the Regulatory H_2-Sensing Hydrogenase from *Ralstonia e Utropha* in Its Reduced State by HYSCORE and ENDOR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125* (43), 13075–13083. https://doi.org/10.1021/ja036624x.

(31) Foerster, S.; Gastel, M. V.; Brecht, M.; Lubitz, W. An Orientation-Selected ENDOR and HYSCORE Study of the Ni-C Active State of Desulfovibrio Vulgaris Miyazaki F Hydrogenase. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* 2005, *10* (1), 51–62.

https://doi.org/10.1007/s00775-004-0613-5.

(32) Simmons, T. R.; Berggren, G.; Bacchi, M.; Fontecave, M.; Artero, V. Mimicking Hydrogenases: From Biomimetics to Artificial Enzymes. *Coord. Chem. Rev.* 2014, *270–271*, 127–150. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.12.018.

(33) Engbers, S.; Van Langevelde, P. H.; Hetterscheid, D. G. H.; Klein, J. E. M. N. Discussing the Terms Biomimetic and Bioinspired within Bioinorganic Chemistry. *Inorg. Chem.* 2024, acs.inorgchem.4c01070. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01070.

(34) Tard, C.; Pickett, C. J. Structural and Functional Analogues of the Active Sites of the [Fe]-, [NiFe]-, and [FeFe]-Hydrogenases. *Chem. Rev.* 2009, *109* (6), 2245–2274. https://doi.org/10.1021/cr800542q.

(35) Canaguier, S.; Artero, V.; Fontecave, M. Modelling NiFe Hydrogenases: Nickel-Based Electrocatalysts for Hydrogen Production. *Dalton Trans* 2008, No. 3, 315–325. https://doi.org/10.1039/B713567J.

(36) Li, Z.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. Dithiolato-Bridged Dinuclear Iron–Nickel Complexes [Fe(CO) $_2$ (CN) $_2$ (μ-SCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ S)Ni(S $_2$ CNR $_2$)] $^-$ Modeling the Active Site of [NiFe] Hydrogenase. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127* (25), 8950–8951. https://doi.org/10.1021/ja051590+.

(37) Zhu, W.; Marr, A. C.; Wang, Q.; Neese, F.; Spencer, D. J. E.; Blake, A. J.; Cooke, P. A.; Wilson, C.; Schröder, M. Modulation of the Electronic Structure and the Ni–Fe Distance in Heterobimetallic Models for the Active Site in [NiFe]Hydrogenase. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005, *102* (51), 18280–18285. https://doi.org/10.1073/pnas.0505779102.

(38) Verhagen, J. A. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E. Synthesis and Characterisation of New Nickel-Iron Complexes with an S $_4$ Coordination Environment around the Nickel Centre. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, *2003* (21), 3968–3974. https://doi.org/10.1002/ejic.200300285.

(39) Oudart, Y.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. [Ni(Xbsms)Ru(CO) $_2$ Cl $_2$]: A Bioinspired Nickel–Ruthenium Functional Model of [NiFe] Hydrogenase. *Inorg. Chem.* 2006, *45* (11), 4334–4336. https://doi.org/10.1021/ic060510f.

(40) Oudart, Y.; Artero, V.; Pécaut, J.; Lebrun, C.; Fontecave, M. Dinuclear Nickel–Ruthenium Complexes as Functional Bio-Inspired Models of [NiFe] Hydrogenases. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, *2007* (18), 2613–2626. https://doi.org/10.1002/ejic.200700067.

(41) Barton, B. E.; Whaley, C. M.; Rauchfuss, T. B.; Gray, D. L. Nickel−Iron Dithiolato Hydrides Relevant to the [NiFe]-Hydrogenase Active Site. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131* (20), 6942–6943. https://doi.org/10.1021/ja902570u.

(42) Barton, B. E.; Rauchfuss, T. B. Hydride-Containing Models for the Active Site of the Nickel−Iron Hydrogenases. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132* (42), 14877–14885. https://doi.org/10.1021/ja105312p.

(43) Canaguier, S.; Field, M.; Oudart, Y.; Pécaut, J.; Fontecave, M.; Artero, V. A Structural and Functional Mimic of the Active Site of NiFe Hydrogenases. *Chem. Commun.* 2010, *46* (32), 5876. https://doi.org/10.1039/c001675f.

(44) Weber, K.; Krämer, T.; Shafaat, H. S.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Van Gastel, M.; Neese, F.; Lubitz, W. A Functional [NiFe]-Hydrogenase Model Compound That Undergoes

Biologically Relevant Reversible Thiolate Protonation. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134* (51), 20745–20755. https://doi.org/10.1021/ja309563p.

(45) Fourmond, V.; Canaguier, S.; Golly, B.; Field, M. J.; Fontecave, M.; Artero, V. A Nickel–Manganese Catalyst as a Biomimic of the Active Site of NiFe Hydrogenases: A Combined Electrocatalytical and DFT Mechanistic Study. *Energy Environ. Sci.* 2011, *4* (7), 2417. https://doi.org/10.1039/c0ee00736f.

(46) Song, L.-C.; Li, J.-P.; Xie, Z.-J.; Song, H.-B. Synthesis, Structural Characterization, and Electrochemical Properties of Dinuclear Ni/Mn Model Complexes for the Active Site of [NiFe]-Hydrogenases. *Inorg. Chem.* 2013, *52* (19), 11618–11626. https://doi.org/10.1021/ic401978h.

(47) Ogo, S.; Kishima, T.; Yatabe, T.; Miyazawa, K.; Yamasaki, R.; Matsumoto, T.; Ando, T.; Kikkawa, M.; Isegawa, M.; Yoon, K.-S.; Hayami, S. [NiFe], [FeFe], and [Fe] Hydrogenase Models from Isomers. *Sci. Adv.* 2020, *6* (24), eaaz8181. https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz8181.

(48) Ogo, S.; Ichikawa, K.; Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Kusaka, K.; Ohhara, T. A Functional [NiFe]Hydrogenase Mimic That Catalyzes Electron and Hydride Transfer from H_2. *Science* 2013, *339* (6120), 682–684. https://doi.org/10.1126/science.1231345.

(49) Brazzolotto, D.; Gennari, M.; Queyriaux, N.; Simmons, T. R.; Pécaut, J.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Orio, M.; Artero, V.; Duboc, C. Nickel-Centred Proton Reduction Catalysis in a Model of [NiFe] Hydrogenase. *Nat. Chem.* 2016, *8* (11), 1054–1060. https://doi.org/10.1038/nchem.2575.

(50) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron(0) Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118* (16), 3982–3983. https://doi.org/10.1021/ja954326x.

(51) Graham, D. J.; Nocera, D. G. Electrocatalytic H_2 Evolution by Proton-Gated Hangman Iron Porphyrins. *Organometallics* 2014, *33* (18), 4994–5001. https://doi.org/10.1021/om500300e.

(52) Rana, A.; Mondal, B.; Sen, P.; Dey, S.; Dey, A. Activating Fe(I) Porphyrins for the Hydrogen Evolution Reaction Using Second-Sphere Proton Transfer Residues. *Inorg. Chem.* 2017, *56* (4), 1783–1793. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01707.

(53) Razavet, M.; Artero, V.; Fontecave, M. Proton Electroreduction Catalyzed by Cobaloximes: Functional Models for Hydrogenases.

(54) Connolly, P.; Espenson, J. H. Cobalt-Catalyzed Evolution of Molecular Hydrogen. *Inorg. Chem.* 1986, *25* (16), 2684–2688. https://doi.org/10.1021/ic00236a006.

(55) Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. Cobalt and Nickel Diimine-Dioxime Complexes as Molecular Electrocatalysts for Hydrogen Evolution with Low Overvoltages. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2009, *106* (49), 20627–20632. https://doi.org/10.1073/pnas.0907775106.

(56) McCrory, C. C. L.; Uyeda, C.; Peters, J. C. Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Acidic Water with Molecular Cobalt Tetraazamacrocycles. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134* (6), 3164–3170. https://doi.org/10.1021/ja210661k.

(57) Queyriaux, N.; Giannoudis, E.; Windle, C. D.; Roy, S.; Pécaut, J.; Coutsolelos, A. G.; Artero,

V.; Chavarot-Kerlidou, M. A Noble Metal-Free Photocatalytic System Based on a Novel Cobalt Tetrapyridyl Catalyst for Hydrogen Production in Fully Aqueous Medium. *Sustain. Energy Fuels* 2018, *2* (3), 553–557. https://doi.org/10.1039/C7SE00428A.

(58) Fisher, B. J.; Eisenberg, R. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Using Macrocycles of Nickel and Cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, *102* (24), 7361–7363. https://doi.org/10.1021/ja00544a035.

(59) Schulte, G.; Luo, X.; Crabtree, R. H.; Zimmer, M. Functional Modeling of Ni,Fe Hydrogenases: A Nickel Complex in an *N,O,S* Environment. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, *30* (2), 193–194. https://doi.org/10.1002/anie.199101931.

(60) Sellmann, D.; Geipel, F.; Moll, M. [Ni(NHPnPr3)(`S3')], the First Nickel Thiolate Complex Modeling the Nickel Cysteinate Site and Reactivity of [NiFe] Hydrogenase. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39* (3), 561–563. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<561::AID-ANIE561>3.0.CO;2-3.

(61) Sellmann, D.; Prakash, R.; Heinemann, F. W. Activation of H_2 and CO by Sulfur-Rich Nickel Model Complexes for [NiFe] Hydrogenases and CO Dehydrogenases. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, *2004* (9), 1847–1858. https://doi.org/10.1002/ejic.200300786.

(62) James, T. L.; Cai, L.; Muetterties, M. C.; Holm, R. H. Dihydrogen Evolution by Protonation Reactions of Nickel(I). *Inorg. Chem.* 1996, *35* (14), 4148–4161. https://doi.org/10.1021/ic960216v.

(63) Henderson, R. A. Protonation Mechanisms of Nickel Complexes Relevant to Industrial and Biological Catalysis. *J. Chem. Res.* 2002, *2002* (9), 407–411. https://doi.org/10.3184/030823402103172554.

(64) Wilson, A. D.; Newell, R. H.; McNevin, M. J.; Muckerman, J. T.; Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. Hydrogen Oxidation and Production Using Nickel-Based Molecular Catalysts with Positioned Proton Relays. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128* (1), 358–366. https://doi.org/10.1021/ja056442y.

(65) Wilson, A. D.; Shoemaker, R. K.; Miedaner, A.; Muckerman, J. T.; DuBois, D. L.; DuBois, M. R. Nature of Hydrogen Interactions with Ni(II) Complexes Containing Cyclic Phosphine Ligands with Pendant Nitrogen Bases. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2007, *104* (17), 6951–6956. https://doi.org/10.1073/pnas.0608928104.

(66) DuBois, D. L.; Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R. A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency above 100,000 S^{-1} for H_2 Production. *Science* 2011, *333* (6044), 863–866. https://doi.org/10.1126/science.1205864.

(67) Haddad, A. Z.; Garabato, B. D.; Kozlowski, P. M.; Buchanan, R. M.; Grapperhaus, C. A. Beyond Metal-Hydrides: Non-Transition-Metal and Metal-Free Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, *138* (25), 7844–7847. https://doi.org/10.1021/jacs.6b04441.

(68) Calvary, C. A.; Hietsoi, O.; Strain, J. M.; Mashuta, M. S.; Spurgeon, J. M.; Buchanan, R. M.; Grapperhaus, C. A. Synthesis, Characterization, and HER Activity of Pendant Diamine Derivatives of NiATSM. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019, *2019* (33), 3782–3790. https://doi.org/10.1002/ejic.201900721.

(69) Calvary, C. A.; Hietsoi, O.; Hofsommer, D. T.; Brun, H. C.; Costello, A. M.; Mashuta, M. S.;

Spurgeon, J. M.; Buchanan, R. M.; Grapperhaus, C. A. Copper Bis(Thiosemicarbazone) Complexes with Pendent Polyamines: Effects of Proton Relays and Charged Moieties on Electrocatalytic HER. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021* (3), 267–275. https://doi.org/10.1002/ejic.202000774.

(70) Gupta, A. J.; Vishnosky, N. S.; Hietsoi, O.; Losovyj, Y.; Strain, J.; Spurgeon, J.; Mashuta, M. S.; Jain, R.; Buchanan, R. M.; Gupta, G.; Grapperhaus, C. A. Effect of Stacking Interactions on the Translation of Structurally Related Bis(Thiosemicarbazonato)Nickel(II) HER Catalysts to Modified Electrode Surfaces. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (18), 12025–12039. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01209.

(71) Straistari, T.; Fize, J.; Shova, S.; Réglier, M.; Artero, V.; Orio, M. A Thiosemicarbazone–Nickel(II) Complex as Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ChemCatChem* **2017**, *9* (12), 2262–2268. https://doi.org/10.1002/cctc.201600967.

(72) Barrozo, A.; Orio, M. Unraveling the Catalytic Mechanisms of H_2 Production with Thiosemicarbazone Nickel Complexes. *RSC Adv.* **2021**, *11* (9), 5232–5238. https://doi.org/10.1039/D0RA10212A.

(73) Straistari, T.; Hardré, R.; Fize, J.; Shova, S.; Giorgi, M.; Réglier, M.; Artero, V.; Orio, M. Hydrogen Evolution Reactions Catalyzed by a Bis(Thiosemicarbazone) Cobalt Complex: An Experimental and Theoretical Study. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (35), 8779–8786. https://doi.org/10.1002/chem.201801155.

(74) Straistari, T.; Hardré, R.; Massin, J.; Attolini, M.; Faure, B.; Giorgi, M.; Réglier, M.; Orio, M. Influence of the Metal Ion on the Electrocatalytic Hydrogen Production by a Thiosemicarbazone Palladium Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (20–21), 2259–2266. https://doi.org/10.1002/ejic.201800120.

(75) Papadakis, M.; Barrozo, A.; Straistari, T.; Queyriaux, N.; Putri, A.; Fize, J.; Giorgi, M.; Réglier, M.; Massin, J.; Hardré, R.; Orio, M. Ligand-Based Electronic Effects on the Electrocatalytic Hydrogen Production by Thiosemicarbazone Nickel Complexes. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (16), 5064–5073. https://doi.org/10.1039/C9DT04775A.

(76) Papadakis, M.; Mehrez, J.; Wehrung, I.; Delmotte, L.; Giorgi, M.; Hardré, R.; Orio, M. Stereochemical Tailoring of Nickel-based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *ChemCatChem* **2024**, e202400426. https://doi.org/10.1002/cctc.202400426.

(77) Papadakis, M.; Barrozo, A.; Delmotte, L.; Straistari, T.; Shova, S.; Réglier, M.; Krewald, V.; Bertaina, S.; Hardré, R.; Orio, M. How Metal Nuclearity Impacts Electrocatalytic H2 Production in Thiocarbohydrazone-Based Complexes. *Inorganics* **2023**, *11* (4), 149. https://doi.org/10.3390/inorganics11040149.

(78) Mertens, R.; Liese, A. Biotechnological Applications of Hydrogenases. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2004**, *15* (4), 343–348. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2004.06.010.

(79) Ihara, M.; Nishihara, H.; Yoon, K.; Lenz, O.; Friedrich, B.; Nakamoto, H.; Kojima, K.; Honma, D.; Kamachi, T.; Okura, I. Light-driven Hydrogen Production by a Hybrid Complex of a [NiFe]-Hydrogenase and the Cyanobacterial Photosystem I. *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82* (3), 676–682. https://doi.org/10.1562/2006-01-16-RA-778.

(80) Reisner, E.; Powell, D. J.; Cavazza, C.; Fontecilla-Camps, J. C.; Armstrong, F. A. Visible Light-Driven H_2 Production by Hydrogenases Attached to Dye-Sensitized TiO_2 Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (51), 18457–18466.

https://doi.org/10.1021/ja907923r.

(81) Reisner, E.; Fontecilla-Camps, J. C.; Armstrong, F. A. Catalytic Electrochemistry of a [NiFeSe]-Hydrogenase on TiO2 and Demonstration of Its Suitability for Visible-Light Driven H $_2$ Production. *Chem Commun* 2009, No. 5, 550–552. https://doi.org/10.1039/B817371K.

(82) Ladomenou, K.; Landrou, G.; Charalambidis, G.; Nikoloudakis, E.; Coutsolelos, A. G. Carbon Dots for Photocatalytic H $_2$ Production in Aqueous Media with Molecular Co Catalysts. *Sustain. Energy Fuels* 2021, *5* (2), 449–458. https://doi.org/10.1039/D0SE01630F.

(83) Fihri, A.; Artero, V.; Razavet, M.; Baffert, C.; Leibl, W.; Fontecave, M. Cobaloxime-Based Photocatalytic Devices for Hydrogen Production. *Angew. Chem.* 2008, *120* (3), 574–577. https://doi.org/10.1002/ange.200702953.

(84) Zhang, P.; Jacques, P.-A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Wang, M.; Sun, L.; Fontecave, M.; Artero, V. Phosphine Coordination to a Cobalt Diimine–Dioxime Catalyst Increases Stability during Light-Driven H $_2$ Production. *Inorg. Chem.* 2012, *51* (4), 2115–2120. https://doi.org/10.1021/ic2019132.

(85) Giannoudis, E.; Benazzi, E.; Karlsson, J.; Copley, G.; Panagiotakis, S.; Landrou, G.; Angaridis, P.; Nikolaou, V.; Matthaiaki, C.; Charalambidis, G.; Gibson, E. A.; Coutsolelos, A. G. Photosensitizers for H $_2$ Evolution Based on Charged or Neutral Zn and Sn Porphyrins. *Inorg. Chem.* 2020, *59* (3), 1611–1621. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01838.

(86) Fihri, A.; Artero, V.; Pereira, A.; Fontecave, M. Efficient H2-Producing Photocatalytic Systems Based on Cyclometalated Iridium- and Tricarbonylrhenium-Diimine Photosensitizers and Cobaloxime Catalysts. *Dalton Trans.* 2008, No. 41, 5567. https://doi.org/10.1039/b812605b.

(87) Lakadamyali, F.; Reisner, E. Photocatalytic H2 Evolution from Neutral Water with a Molecular Cobalt Catalyst on a Dye-Sensitised TiO2 Nanoparticle. *Chem. Commun.* 2011, *47* (6), 1695. https://doi.org/10.1039/c0cc04658b.

(88) Jiang, W.-X.; Xie, Z.-L.; Zhan, S.-Z. A Photocatalytic System with a Bis(Thiosemicarbazonato)-nickel over CdS Nanorods for Hydrogen Evolution from Water under Visible Light. *Inorg. Chem. Commun.* 2019, *102*, 5–9. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.027.

(89) Bourguignon, C.; Moinel, A.; Huet, A.; Kervella, Y.; Windle, C. D.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M.; Demadrille, R. Photoelectrochemical Hydrogen Production by a Cobalt Tetrapyridyl Catalyst Using Push–Pull Dye-Sensitized NiO Photocathodes. *Adv. Energy Sustain. Res.* 2023, *4* (12), 2300095. https://doi.org/10.1002/aesr.202300095.

(90) Ladomenou, K.; Papadakis, M.; Landrou, G.; Giorgi, M.; Drivas, C.; Kennou, S.; Hardré, R.; Massin, J.; Coutsolelos, A. G.; Orio, M. Nickel Complexes and Carbon Dots for Efficient Light-Driven Hydrogen Production. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021, *2021* (30), 3097–3103. https://doi.org/10.1002/ejic.202100449.

(91) Papadakis, M.; Landrou, G.; Poisson, M.; Delmotte, L.; Achileos, K.; Bertaina, S.; Hardré, R.; Ladomenou, K.; Coutsolelos, A. G.; Orio, M. A Series of Cobalt Bis(Thiosemicarbazone) Catalysts for Effective Photocatalytic Hydrogen Evolution

Reaction. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023, *26* (35), e202300352. https://doi.org/10.1002/ejic.202300352.

(92) Hagberg, D. P.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Nonomura, K.; Qin, P.; Boschloo, G.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells. *J. Org. Chem.* 2007, *72* (25), 9550–9556. https://doi.org/10.1021/jo701592x.

(93) Peiris, S.; De Silva, H. B.; Ranasinghe, K. N.; Bandara, S. V.; Perera, I. R. Recent Development and Future Prospects of TiO_2 Photocatalysis. *J. Chin. Chem. Soc.* 2021, *68* (5), 738–769. https://doi.org/10.1002/jccs.202000465.

(94) Kluwer, A. M.; Kapre, R.; Hartl, F.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Brouwer, A. M.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. Self-Assembled Biomimetic [2Fe2S]-Hydrogenase-Based Photocatalyst for Molecular Hydrogen Evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2009, *106* (26), 10460–10465. https://doi.org/10.1073/pnas.0809666106.

(95) Martindale, B. C. M.; Hutton, G. A. M.; Caputo, C. A.; Reisner, E. Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, *137* (18), 6018–6025. https://doi.org/10.1021/jacs.5b01650.

(96) Hutton, G. A. M.; Martindale, B. C. M.; Reisner, E. Carbon Dots as Photosensitisers for Solar-Driven Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2017, *46* (20), 6111–6123. https://doi.org/10.1039/C7CS00235A.

(97) Martindale, B. C. M.; Joliat, E.; Bachmann, C.; Alberto, R.; Reisner, E. Clean Donor Oxidation Enhances the H_2 Evolution Activity of a Carbon Quantum Dot–Molecular Catalyst Photosystem. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, *55* (32), 9402–9406. https://doi.org/10.1002/anie.201604355.

(98) Bachmann, C.; Guttentag, M.; Spingler, B.; Alberto, R. 3d Element Complexes of Pentadentate Bipyridine-Pyridine-Based Ligand Scaffolds: Structures and Photocatalytic Activities. *Inorg. Chem.* 2013, *52* (10), 6055–6061. https://doi.org/10.1021/ic4004017.

(99) Joliat, E.; Schnidrig, S.; Probst, B.; Bachmann, C.; Spingler, B.; Baldridge, K. K.; Von Rohr, F.; Schilling, A.; Alberto, R. Cobalt Complexes of Tetradentate, Bipyridine-Based Macrocycles: Their Structures, Properties and Photocatalytic Proton Reduction. *Dalton Trans.* 2016, *45* (4), 1737–1745. https://doi.org/10.1039/C5DT04426J.

(100) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandstätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R. Photocatalytic H_2 Production with a Rhenium/Cobalt System in Water under Acidic Conditions. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, *2012* (1), 59–64. https://doi.org/10.1002/ejic.201100883.

(101) Georgiopoulou, Z.; Verykios, A.; Ladomenou, K.; Maskanaki, K.; Chatzigiannakis, G.; Armadorou, K.-K.; Palilis, L. C.; Chroneos, A.; Evangelou, E. K.; Gardelis, S.; Yusoff, Abd. R. B. M.; Coutsolelos, A. G.; Aidinis, K.; Vasilopoulou, M.; Soultati, A. Carbon Nanodots as Electron Transport Materials in Organic Light Emitting Diodes and Solar Cells. *Nanomaterials* 2022, *13* (1), 169. https://doi.org/10.3390/nano13010169.

(102) Ahmed, M. E.; Dey, A. Recent Developments in Bioinspired Modelling of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases. *Curr. Opin. Electrochem.* 2019, *15*, 155–164. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.009.

(103) O'Regan, B.; Gratzelt, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Ti02 Films. 1991, *353*.

(104) Nazeeruddin, Md. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells: A Brief Overview. *Sol. Energy* 2011, *85* (6), 1172–1178. https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.018.

(105) Straistari, T.; Hardré, R.; Fize, J.; Shova, S.; Giorgi, M.; Réglier, M.; Artero, V.; Orio, M. Hydrogen Evolution Reactions Catalyzed by a Bis(Thiosemicarbazone) Cobalt Complex: An Experimental and Theoretical Study. *Chem. – Eur. J.* 2018, *24* (35), 8779–8786. https://doi.org/10.1002/chem.201801155.

(106) Lim, B.; Nah, Y.-C.; Hwang, J.-T.; Ghim, J.; Vak, D.; Yun, J.-M.; Kim, D.-Y. Synthesis of Novel Arylamine Containing Perfluorocyclobutane and Its Electrochromic Properties. *J. Mater. Chem.* 2009, *19* (16), 2380. https://doi.org/10.1039/b817303f.

(107) Marinado, T.; Nonomura, K.; Nissfolk, J.; Karlsson, Martin. K.; Hagberg, D. P.; Sun, L.; Mori, S.; Hagfeldt, A. How the Nature of Triphenylamine-Polyene Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells Affects the Open-Circuit Voltage and Electron Lifetimes. *Langmuir* 2010, *26* (4), 2592–2598. https://doi.org/10.1021/la902897z.

(108) Liang, M.; Chen, J. Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* 2013, *42* (8), 3453. https://doi.org/10.1039/c3cs35372a.

(109) Massin, J.; Ducasse, L.; Abbas, M.; Hirsch, L.; Toupance, T.; Olivier, C. Molecular Engineering of Carbazole-Fluorene Sensitizers for High Open-Circuit Voltage DSSCs: Synthesis and Performance Comparison with Iodine and Cobalt Electrolytes. *Dyes Pigments* 2015, *118*, 76–87. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.02.020.

(110) Massin, J.; Bräutigam, M.; Kaeffer, N.; Queyriaux, N.; Field, M. J.; Schacher, F. H.; Popp, J.; Chavarot-Kerlidou, M.; Dietzek, B.; Artero, V. Dye-Sensitized PS- *b* -P2VP-Templated Nickel Oxide Films for Photoelectrochemical Applications. *Interface Focus* 2015, *5* (3), 20140083. https://doi.org/10.1098/rsfs.2014.0083.

(111) Kaeffer, N.; Massin, J.; Lebrun, C.; Renault, O.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. Covalent Design for Dye-Sensitized H2-Evolving Photocathodes Based on a Cobalt Diimine–Dioxime Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, *138* (38), 12308–12311. https://doi.org/10.1021/jacs.6b05865.

(112) Huang, J.; He, B.; Zhang, Z.; Li, Y.; Kang, M.; Wang, Y.; Li, K.; Wang, D.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission Luminogens Married to 2D Black Phosphorus Nanosheets for Highly Efficient Multimodal Theranostics. *Adv. Mater.* 2020, *32* (37), 2003382. https://doi.org/10.1002/adma.202003382.

(113) Labrunie, A.; Gorenflot, J.; Babics, M.; Alévêque, O.; Dabos-Seignon, S.; Balawi, A. H.; Kan, Z.; Wohlfahrt, M.; Levillain, E.; Hudhomme, P.; Beaujuge, P. M.; Laquai, F.; Cabanetos, C.; Blanchard, P. Triphenylamine-Based Push–Pull σ–C_{60} Dyad As Photoactive Molecular Material for Single-Component Organic Solar Cells: Synthesis, Characterizations, and Photophysical Properties. *Chem. Mater.* 2018, *30* (10), 3474–3485. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01117.

(114) Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Moghadam, K. R.; Motavalli, S. First Reusable Ligand-Free Palladium Catalyzed C–P Bond Formation of Aryl Halides with Trialkylphosphites in Neat Water. *RSC Adv* 2014, *4* (99), 55732–55737. https://doi.org/10.1039/C4RA07680J.

(115) Garofalo, A.; Parat, A.; Bordeianu, C.; Ghobril, C.; Kueny-Stotz, M.; Walter, A.; Jouhannaud, J.; Begin-Colin, S.; Felder-Flesch, D. Efficient Synthesis of Small-Sized Phosphonated Dendrons: Potential Organic Coatings of Iron Oxide Nanoparticles. *New J. Chem.* 2014, *38* (11), 5226–5239. https://doi.org/10.1039/C4NJ00654B.

(116) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* 2018, *95* (2), 197–206. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361.

(117) Fourmond, V.; Jacques, P.-A.; Fontecave, M.; Artero, V. H_2 Evolution and Molecular Electrocatalysts: Determination of Overpotentials and Effect of Homoconjugation. *Inorg. Chem.* 2010, *49* (22), 10338–10347. https://doi.org/10.1021/ic101187v.

(118) Artero, V.; Saveant, J.-M. Toward the Rational Benchmarking of Homogeneous H_2 -Evolving Catalysts. *Energy Env. Sci* 2014, *7* (11), 3808–3814. https://doi.org/10.1039/C4EE01709A.

(119) Coutard, N.; Kaeffer, N.; Artero, V. Molecular Engineered Nanomaterials for Catalytic Hydrogen Evolution and Oxidation. *Chem. Commun.* 2016, *52* (95), 13728–13748. https://doi.org/10.1039/C6CC06311J.

(120) Stangel, C.; Schubert, C.; Kuhri, S.; Rotas, G.; Margraf, J. T.; Regulska, E.; Clark, T.; Torres, T.; Tagmatarchis, N.; Coutsolelos, A. G.; Guldi, D. M. Tuning the Reorganization Energy of Electron Transfer in Supramolecular Ensembles – Metalloporphyrin, Oligophenylenevinylenes, and Fullerene – and the Impact on Electron Transfer Kinetics. *Nanoscale* 2015, *7* (6), 2597–2608. https://doi.org/10.1039/C4NR05165C.

(121) Stangel, C.; Charisiadis, A.; Zervaki, G. E.; Nikolaou, V.; Charalambidis, G.; Kahnt, A.; Rotas, G.; Tagmatarchis, N.; Coutsolelos, A. G. Case Study for Artificial Photosynthesis: Noncovalent Interactions between C_{60} -Dipyridyl and Zinc Porphyrin Dimer. *J. Phys. Chem. C* 2017, *121* (9), 4850–4858. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11863.

(122) Stangel, C.; Plass, F.; Charisiadis, A.; Giannoudis, E.; Chararalambidis, G.; Karikis, K.; Rotas, G.; Zervaki, G. E.; Lathiotakis, N. N.; Tagmatarchis, N.; Kahnt, A.; Coutsolelos, A. G. Interfacing Tetrapyridyl-C_{60} with Porphyrin Dimers *via* π-Conjugated Bridges: Artificial Photosynthetic Systems with Ultrafast Charge Separation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, *20* (33), 21269–21279. https://doi.org/10.1039/C8CP03172J.

(123) Giannoudis, E.; Benazzi, E.; Karlsson, J.; Copley, G.; Landrou, G.; Angaridis, P.; Nikolaou, V.; Charalambidis, G.; Gibson, E. A.; Coutsolelos, A. G. Photosensitizers for H2 Evolution Based on Charged or Neutral Zn and Sn Porphyrins.

(124) Berglund, M.; Dalence-Guzmán, M. F.; Skogvall, S.; Sterner, O. SAR Studies of Capsazepinoid Bronchodilators 3: The Thiourea Part (Coupling Region) and the 2-(4-Chlorophenyl)Ethyl Moiety (C-Region). *Bioorg. Med. Chem.* 2008, *16* (5), 2529–2540. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.11.056.

Figures

Chapitre 1 : Introduction

Figure 1.1. Réactions chimiques simplifiées (une seule réaction représentative possible est présentée) associées aux synthèses d'hydrogène actuelles basées sur les combustibles fossiles et prévues, avec des émissions de CO_2 diminuant du haut vers le bas et le schéma de "couleur" correspondant utilisé dans la littérature.(CCS : *Carbon Capture and Storage*, capture et stockage de carbone, WGSR : *water–gas shift reaction*, réaction du gaz à l'eau)[3]. 3

Figure 1.2. Vues schématiques des sites actifs des hydrogénases [NiFe] (à gauche), [FeFe] (au centre) et [Fe] seul (à droite)[9]. 6

Figure 1.3. Structures schématique des hydrogénases [NiFe] et [FeFe] indiquant la chaîne de transfert d'électrons (via des centres fer-soufre), ainsi que les voies de transfert pour le dihydrogène et les ions H^+ [9]. 6

Figure 1.4. Cycle catalytique proposé de l'hydrogénase [NiFe][9]. 7

Figure 1.5. Structure du site actif dans l'état Ni-R (PDB ID : 4U9H). Les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre, d'hydrogène, de nickel et de fer sont représentés respectivement par des sphères grises, bleues, rouges, jaunes, cyan, vertes et roses[28]. 8

Figure 1.6. Schéma illustrant la relation entre les concepts de bio-inspiration et de biomimétisme accompagnés de leur définition pour ces travaux de thèse[33]. 10

Figure 1.7. Exemples de structures biomimétiques du site actif de l'hydrogénase [NiFe] présentant des motifs $[Ni(\mu\text{-}SR)_2Fe]$[36–38]. 11

Figure 1.8. Exemples de mimétiques structuraux du site actif de l'hydrogénase [NiFe] comportant des centres métalliques Ni(II) et Ru(II)[35,39,40]. 12

Figure 1.9. Exemples de complexes catalytiques à base de nickel et de fer mis au point comme mimes du site actif de l'hydrogénase [NiFe][41–44]. 12

Figure 1.10. Complexes catalytiques contenant du nickel et du manganèse rapportés comme modèles du site actif de l'hydrogénase [NiFe][45,45]. 13

Figure 1.11. Modèle d'hydrogénase [NiFe] sous ses formes déprotonée et protonée (tracé pointillé en rouge)[44]. 13

Figure 1.12. Complexes de nickel-fer coordonnant des ligands contenant du phosphore liés au centre à fer sous leur forme intermédiaire hydrure (tracé pointillé en rouge)[46,47]. 14

Figure 1.13. Structure du catalyseur mimant l'état Ni-R de l'enzyme [NiFe][48]. 14

Figure 1.14. Exemples de catalyseurs à base de porphyrine de fer actifs pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER)[49–51]. 16

Figure 1.15. Complexes de cobalt rapportés comme catalyseurs efficaces pour la réaction de production d'hydrogène[52,55,56,54]. 17

Figure 1.16. Complexes de nickel macrocycliques rapportés comme catalyseurs pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER)[57]. 18

Figure 1.17. Structures des complexes de nickel à ligands soufrés[58–60]. 18

Figure 1.18. Complexes de nickel avec des ligands phosphines[61,62]. 19

Figure 1.19. Complexes de nickel avec des ligands phosphines et structure du complexe de référence du groupe de DuBois[63–65]. 19

Figure 1.20. Structures des catalyseurs de zinc, nickel et cuivre à base de thiosemicarbazone[66–69]. 20

Figure 1.21. Structures des catalyseurs de nickel, cobalt et palladium à base de ligands thiosemicarbazones[70,72,73]. 21

Figure 1.22. Structures des catalyseurs de nickel à base de thiosemicarbazone avec différents substituants en R_1 et R_2 [74]. 21

Figure 1.23. Structures des catalyseurs de nickel actifs pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER) à base de thiosemicarbazone avec différentes positions des groupes -OCH_3[75]. 22

Figure 1.24. Structure de complexe trinucléaire à base de nickel et de ligand thiocarbohydrazone, (Ni_3L_2)[76]. 23

Figure 1.25. Représentation schématique de la chaîne photosynthétique dans la photosynthèse oxygénique[7]. 24

Figure 1.26. Structure du système de photoproduction d'hydrogène basé sur un matériau, le TiO_2, utilisant une hydrogénase immobilisée en surface comme catalyseur et un complexe de ruthénium fonctionnalisé comme unité photosensible[7,79]. 25

Figure 1.27. Structure des photosensibilisateurs à base de ruthénium $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ **(a)** et d'iridium $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ **(b)** utilisés en production d'hydrogène induite par la lumière[7,81]. 26

Figure 1.28. Structure des catalyseurs cobaloximes actifs en production d'hydrogène induite par la lumière[82]. 27

Figure 1.29. Structure des catalyseurs cobalt diimine-dioxime actifs dans la production d'hydrogène induite par la lumière[83]. 27

Figure 1.30. Structure du catalyseur NiTSC-OMe actif en production d'hydrogène induite par la lumière[]. 28

Figure 1.31. Structures moléculaires des catalyseurs de types cobaloximes **(a)** et des photosensibilisateurs à base de porphyrines de Zn et Sn utilisés pour la production photo-induite d'hydrogène **(b)**[84]. 29

Figure 1.32. Structures des systèmes supramoléculaires à base de cobaloximes pour la production d'hydrogène induite par la lumière[82,85]. 30

Figure 1.33. Structure du système photocatalytique hydride pour la production d'hydrogène composé de TiO_2 et d'un catayseur cobaloxime immobilisé en surface[7,86]. 31

Figure 1.34. Représentation schématique du système combinant nanobatônnet de CdS et complexe de nickel pour la photoproduction d'hydrogène[87]. 32

Figure 1.35. Structures des photosensibilisateurs organiques dit « Push-Pull » **(a)** et **(c)** ainsi que du catalyseur au colbalt **(b)**[88]. 32

Figure 1.36. Représentation schématique des mécanismes possibles de production photo-induite d'hydrogène. 33

Figure 1.37. Structures des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots) **(a)** et des complexes de nickel à ligands thiosemicarbazones **(b)**[89]. 34

Figure 1.38. Nouvelle famille de complexes de nickel à ligands thiosemicarbazones fonctionalisés (R = H ou R = éthyl). 35

Figure 1.39. Dyades inorganiques proposées et utilisant les fonctions pyridines des catalyseurs. 35

Chapitre 2 : Système photocatlytique à base d'un matériau sans métal noble

Figure 2.1. Structures chimiques du catalyseur de nickel **(a)**, des photosensibilisateurs **(b)** et du donneur sacrificiel d'électrons **(c)**[81] . 39

Figure 2.2. Production d'hydrogène sous irradiation visible de solutions (4:1 CH_3CN/H_2O) contenant Ps1 (5×10^{-4} M), NiTSC-(p)-OCH_3 (5×10^{-8} M), et TEA [5% (v/v)] à pH = 10. Régénération de Ps1 et NiTSC-(p)-OCH_3 (ligne pointillée rouge). Régénération de Ps1 ou NiTSC-(p)-OCH_3 (ligne pointillée bleue)[81]. 40

Figure 2.3. Représentation simplifié des Cdots **(a)**, structure chimique du catalyseur moléculaires NiP **(b)** et catalyseurs de cobalt 1–3 **(c)**[94–96]. 41

Figure 2.4. Système de donneurs d'électrons utilisés dans les systèmes photocatalytiques à base de **Cdots**[95,96]. 42

Figure 2.5. Procédure de synthèse pour la préparation des nanoparticules de carbone (Cdots) et des nanoparticules de carbone dopées à l'azote (NCdots)[81]. 43

Figure 2.6. Représentations simplifiés des nanoparticules de carbone **(a)**, structures chimiques des catalyseurs de cobalt CatCo(III) 1-3 utilisés **(b)**[81]. 44

Figure 2.7. Représentations simplifiés des nanoparticules de carbone **(a)**, structures chimiques des catalyseurs de nickel **(b)** et du donneur sacrificiel d'électrons **(c)**[70,74,89]. 45

Figure 2.8. Courbes de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdot avec 50 nmol de catalyseurs au nickel : NiTSC-$N(CH_3)_2$, NiTSC-$N(CH_3)_2CN$, NiTSC-SCH_3, NiTSC-OCH_3, NiTSC-CN, NiTSC-H. Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[89]. 46

Figure 2.9. Représentation schématique du mécanisme de réaction de photoproduction d'hydrogène des complexes de nickel en présence de NCdots[89]. 49

Figure 2.10. Représentations simplifiés des nanoparticules de carbone **(a)**, structures chimiques des catalyseurs de cobalt **(b)** et des donneurs sacrificiels d'électrons **(c)**[90]. 50

Figure 2.11. Dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour CoTSC-$N(CH_3)_2CN(NCS)$, CoTSC-$OCH_3(NCS)$, CoTSC-CN(NCS) et CoTSC-$N(CH_3)_2(NCS)$[90]. 52

Figure 2.12. Structure des complexes de cobalt di-nucléaires[72]. 53

Figure 2.13. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM de la série de complexes CoTSC-R(NCS) dans le DMF[90]. 53

Figure 2.14. Voltammétrie cyclique d'une solution à 1 mM des complexes CoTSC-R(NCS) dans du DMF sur une électrode en carbone vitreux stationnaire à 500 mV/s[90]. 54

Figure 2.15. Graphiques de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdots avec différentes quantités (20–200 nmol) de catalyseur CoTSC-$N(CH_3)_2CN(NCS)$. Toutes les expériences photocatalytiques ont été menées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[90]. 56

Figure 2.16. Courbes de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdots avec 150 nmol de catalyseurs de cobalt : CoTSC-$N(CH_3)_2CN(NCS)$, CoTSC-$OCH_3(NCS)$, CoTSC-CN(NCS) et CoTSC-$N(CH_3)_2(NCS)$. Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[90]. 57

Figure 2.17. Production photocatalytique d'hydrogène (µmol H_2) sous irradiation de 10 mg de NCdots en présence de 150 nmol de catalyseurs au cobalt dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[90]. 58

Figure 2.18. Représentation schématique du mécanisme de réaction de photoproduction d'hydrogène des complexes de cobalt en présence de NCdots[90]. 61

Chapitre 3 : Vers une électrocatalyse en milieu aqueux

Figure 3.1. Schéma du système photocatalytique. 65

Figure 3.2. Principes de fonctionnement et diagramme des niveaux d'énergie d'une cellule solaire sensibilisée par colorant[103]. 66

Figure 3.3. Catalyseurs de nickel à base de ligands TSC rédox actifs. $R_1 = R_2$ = SMe, OCH_3, CN, $N(CH_3)_2$, H, R_1 = CN, $R_2 = N(CH_3)_2$ [74]. 66

Figure 3.4. Représentation schématique d'un colorant organique « Push-Pull »[91]. 67

Figure 3.5. Système photocatalytique composé d'un complexe de nickel à base de ligand TSC, associé à un photosensibilisateur de type « Push-Pull », les deux étant greffés au matériau semi-conducteur TiO_2. 68

Figure 3.6. Photosensibilisateur cible, acide triarylamine-thiophene-cyano-acetique[91]. 69

Figure 3.7. Protocole synthèse du photosensibilisateur[111,110]. 69

Figure 3.8. Complexes de nickel à base de ligands thiosemicarbazones avec R = Et et H. 70

Figure 3.9. Protocole de synthèse du complexe NiTSC-$PO(OEt)_2$. 71

Figure 3.10. Structure à l'état solide du complexe NiTSC-PO(OEt)$_2$ obtenu diffraction des rayons X. 71

Figure 3.11. Protocole de synthèse du complexe NiTSC-PO(OH)$_2$. 72

Figure 3.12. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM du complexe NiTSC-PO(OEt)$_2$ dans le DMF en l'absence (tracé noir) et en présence d'ajouts successifs de TFA (tracés rouge et bleu) **(a)**. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM de complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ dans le DMF en l'absence de TFA (tracé noir), en présence de TFA (tracés rouge et bleu) et en présence de TEA (tracé vert) **(b)**. 73

Figure 3.13. Schéma d'une cellule électrochimique **(a)**. Exemple d'une voltammétrie cyclique (CV) **(b)**[115]. 74

Figure 3.14. Voltammétries cycliques des complexes NiTSC-PO(OEt)$_2$ et NiTSC-PO(OH)$_2$. Conditions : concentration de 1 mM en complexe avec une électrode stationnaire de carbone vitreux (1 mm) dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en utilisant une vitesse de balayage de 500 mV·s^{-1}. 75

Figure 3.15. Voltammétries cycliques en l'absence (noir) et en présence (rouge) d'une source de protons (acide triofluoroacétique, TFA) **(a)**. Détermination graphique du potentiel catalytique à mi-vague $E1/2Cat$ **(b)**. 77

Figure 3.16. Voltammétries cycliques successives enregistrés avec une électrode de travail en carbone vitreux d'une solution de 1 mM de complexes NiTSC-PO(OR)$_2$ dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) avec une concentration croissante de TFA. Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} **(a)** et **(b)**. Voltammétries cycliques successives enregistrés sur une électrode de travail en carbone vitreux d'une solution de 1 mM de complexes NiTSC-PO(OR)$_2$ dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) avec 100 mM de TFA en utilisant six vitesses de balayage différentes **(c)**. 78

Figure 3.17. Voltammétries cycliques successives enregistrées après électrocatalyse de NiTSC-PO(OR)$_2$, sans lavage de l'électrode en carbone vitreux et après immersion dans une nouvelle solution de DMF (0,1 M NBu_4PF_6, tracé noir) et en présence de 50 mM (ligne rouge) et 100 mM de TFA (tracé bleu). Vitesse de balayage : 500 mV/s. 79

Figure 3.18. Mécanismes catalytiques proposés par calculs DFT pour la conversion des protons en hydrogène avec la série de complexes NiTSC-R[71]. 82

Figure 3.19. Voltammétries cycliques successives enregistrées à différentes vitesses de balayages avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail d'une solution 1 mM du complexe NiTSC-PO(OH)$_2$ dans un tampon acétate 0,1M à pH = 4,9. 83

Figure 3.20. Coulométries et quantités d'hydrogène produite de la série NiTSC-PO(OR)$_2$ lors d'expériences d'électrolyse à 1,7 V *vs*. $Fc^{+/0}$ en utilisant une électrode de travail à mercure. La solution électrolytique contient 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le DMF, 100 mM de TFA et 1 mM de NiTSC-PO(OR)$_2$. Le tracé en pointillé noir correspond à une expérience de contrôle avec une solution ne contenant que 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le DMF et 100 mM de TFA en l'absence de tout composé NiTSC-PO(OR)$_2$. 85

Figure 3.21. Graphe de Tafel : comparaison des performances en production électrocatalytique d'hydrogène de NiTSC-PO(OEt)$_2$ et NiTSC-PO(OH)$_2$ dans la littérature incluant $Fe^{II}TPP$ (solvant DMF, source de protons Et_3NH^+)[118,49], $Co^{II}(dmgH)_2py$ (Solvant DMF, source de protons Et_3NH^+)[118,119], $[Ni^{II}(P^{Ph}{}_2N^{C6H4X}{}_2)_2]^{2+}$ avec X=$CH_2P(O)(OEt)_2$ (solvant MeCN, source de protons $DMFH^+$)[65,118], NiTSC-(p)-OCH_3 (solvant DMF, source de protons TFA)[74]. 88

Figure 3.22. Coulométries et quantités d'hydrogène produite de NiTSC-PO(OH)$_2$ lors d'expériences d'électrolyse à 1,9 V *vs*. $Fc^{+/0}$ en utilisant une électrode de travail à mercure. La solution électrolytique contient 1 mM de NiTSC-PO(OH)$_2$ dans un tampon acétate 0,1M à pH = 4. Le tracé en pointillé noir correspond à une expérience de contrôle avec une solution de tampon acétate 0,1 M à pH = 4,9 en l'absence de tout composé NiTSC-PO(OH)$_2$. 90

Figure 3.23. Représentations simplifiés des NCdots **(a)**, structures chimiques des catalyseurs de nickel **(b)** et des donneurs sacrificiels d'électrons **(c)**. 91

Figure 3.24. Courbes de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdots avec 50 nmol de catalyseurs de nickel : NiTSC-PO(OEt)$_2$ et NiTSC-PO(OH)$_2$. Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5. 92

Figure 3.25. Production photocatalytique d'hydrogène (µmol H_2) sous irradiation de 10 mg de NCdots en présence de 50 nmol de catalyseurs au nickel dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5. 93

Figure 3.26. Représentation schématique du mécanisme de réaction de photoproduction d'hydrogène des complexes de nickel en présence de NCdots. 95

Chapitre 4 : Vers une construction d'une dyade inorganique

Figure 4.1. Structure moléculaire du système photocatalytique supramoléculaire[93]. 100

Figure 4.2. Structures moléculaires des catalyseurs de types cobaloximes et des photosensibilisateurs à base de porphyrines de zinc et d'étain utilisés pour la photoproduction d'hydrogène[84]. 101

Figure 4.3. Représentation des dyades avec des fonctions pyridines en différentes positions sur des catalyseurs à nickel. 101

Figure 4.4. Protocole de synthèse générale des complexes NiTSC-Py(2), NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(4). 102

Figure 4.5. Protocole de synthèse du complexe NiTSC-Py(3). 103

Figure 4.6. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM de complexe NiTSC-Py(3) dans le DMF en l'absence de TFA (tracé noir), en présence de TFA (tracés rouge et bleu) et en présence de TEA (tracés vert et jaune) **(a)**. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,05 mM de complexe NiTSC-Py(3) dans le DMF en l'absence de TFA (tracé noir), en présence de TFA (tracés rouge et bleu) et en présence de LiOH (tracé vert et jaune) **(b)**. 104

Figure 4.7. Voltammétrie cyclique du complexe NiTSC-Py(3). Conditions : concentration de 1 mM en complexe avec une électrode stationnaire de carbone vitreux (1 mm) dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en utilisant une vitesse de balayage de 500 $mV \cdot s^{-1}$. 105

Figure 4.8. Voltammétries cycliques successives enregistrées avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail d'une solution 1 mM des complexes NiTSC-Py(3) dans DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en présence de quantités croissantes de TFA. Vitesse de balayage : 200 $mV.s^{-1}$ **(a)** et **(b)**. Voltammétries cycliques successives enregistrées avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail d'une solution 1 mM des complexes NiTSC-Py(3) dans DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en présence de 100 mM de TFA à différentes vitesses de balayage **(c)**. 107

Figure 4.9. Voltammétrie cycliques successives enregistrées après électrocatalyse du complexe NiTSC-Py(3), sans lavage de l'électrode en carbone vitreux et après immersion dans une nouvelle solution de DMF (0,1 M NBu_4PF_6, tracé noir) et en présence de 50 mM (tracé rouge) et 100 mM de TFA (tracé bleu). Vitesse de balayage : 500 mV/s. 108

Figure 3.18. Mécanismes catalytiques proposés par calculs DFT pour la conversion des protons en hydrogène avec la série de complexes NiTSC-R[71]. 110

Figure 4.11. Protocole de synthèse du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3. 111

Figure 4.12. Spectres d'absorption électronique de solutions à 0,10 mM de complexe NiTSC-Py(3)-CH_3 dans le DMF en l'absence de TFA (tracé noir), en présence de TFA (tracés rouge et bleu) et en présence de TEA (tracés vert et jaune) 112

Figure 4.13. Voltammétries cycliques des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. Conditions : concentration de 1 mM en complexe avec une électrode stationnaire de carbone vitreux (1 mm) dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en utilisant une vitesse de balayage de 500 $mV \cdot s^{-1}$. 113

Figure 4.14. Voltammétries cycliques du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3. Conditions : concentration de 1 mM en complexe avec une électrode stationnaire de carbone vitreux (1 mm) dans le DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en utilisant une vitesse de balayage de 500 $mV \cdot s^{-1}$. 114

Figure 4.15. Voltammétries cycliques successives enregistrées avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail d'une solution 1 mM des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 dans DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en présence de quantités croissantes de TFA. Vitesse de balayage : 200 $mV.s^{-1}$ **(a)** et **(b)**. Voltammétries cycliques successives de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 dans DMF (0,1 M NBu_4PF_6) en présence de 100mM de TFA, à différentes vitesses de balayages **(c)**. 116

Figure 4.16. Voltammétries cycliques successives enregistrées après électrocatalyse du complexe NiTSC-Py(3)-CH_3, sans lavage de l'électrode en carbone vitreux et après immersion dans une nouvelle solution de DMF (0,1 M NBu_4PF_6, tracé noir) et en présence de 50 mM (tracé rouge) et 100 mM de TFA (tracé bleu). Vitesse de balayage : 500 mV/s. 117

Figure 4.17. Coulométrie et quantité d'hydrogène produite pour les complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 lors d'expériences d'électrolyse à -1,7 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour NiTSC-Py(3) et à -1,8 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour NiTSC-Py(3)-CH_3 en utilisant une électrode de travail à mercure. La solution électrolytique contient 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le DMF, 100 mM de TFA et 1 mM de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. Le tracé en pointillé noir correspond à une expérience de contrôle avec une solution ne contenant que 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le DMF et 100 mM de TFA en l'absence de tout composé NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. 118

Figure 4.18. Graphe de Tafel : comparaison des performances en production électrocatalytique d'hydrogène de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 dans le solvant DMF en présence de 1M d'acide trifluoroacétique (TFA) avec d'autres catalyseurs décrits dans la littérature incluant $Fe^{II}TPP$ (solvant DMF, source de protons Et_3NH^+)[118,49], $Co^{II}(dmgH)_2py$ (Solvant DMF, source de protons Et_3NH^+)[118,119], $[Ni^{II}(P^{Ph}{}_2N^{C6H4X}{}_2)_2]^{2+}$ avec X=$CH_2P(O)(OEt)_2$ (solvant MeCN, source de protons $DMFH^+$)[65,118], NiTSC-(p)-OCH_3 (solvant DMF, source de protons TFA)[74]. 121

Figure 4.19. Représentations simplifiés des NCdots **(a)**, structures chimiques des catalyseurs nickel **(b)** et du donneur sacrificiel d'électrons **(c)**[89,81,100,94]. 122

Figure 4.20. Courbes de production photocatalytique d'hydrogène pour 10 mg de NCdots avec 50 nmol de catalyseurs de nickel : NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3. Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5. 123

Figure 4.21. Production photocatalytique d'hydrogène (µmol H_2) sous irradiation de 10 mg de NCdots en présence de 50 nmol de catalyseurs au nickel dans une solution aqueuse de TCEP/Asc (1:1) à 0,1 M et à pH = 5[89]. 124

Figure 4.22. Représentation schématique du mécanisme de réaction de photoproduction d'hydrogène des complexes de nickel en présence de NCdots[89]. 126

Figure 4.23. Structures moléculaires des porphyrines de zinc et d'étain sélectionnées pour la construction de dyades inorganiques[123]. 127

Figure 4.24. Spectres d'émission de Zn-COOH, Zn-Py(4)-CH_3 et Sn-Py(4) dans CH_3CN/H_2O 1:1 après ajout progressivedu catalyseur NiTSC-Py(3) (1 à 30 équivalents) [123]. 128

Figure 4.25. Représentation schématique des deux mécanismes possibles menant à la photoproduction d'hydrogène et impliquant le catalyseur **NiTSC-Py(3)** en présence de photosensibilisateur **Zn-COOH**. 129

Chapitre 5 : Conclusion générale et perspectives

Figure 5.1. Schéma du système photocatalytique prévu dans ce travail de thèse. 134

Figure 5.2. Représentation schématique des complexes de nickel et de thiosemicarbazone. 134

Figure 5.3. Structure proposée pour la dyade couplée au photosensibilisateur par le pont du ligand TSC via une pyrrolidine. 135

Figure 5.4. Voie de synthèse pour la formation du pont avec la fonction pyrrolidine. 135

Figure 5.5. Stratégie de synthèse proposée pour l'obtention du ligand avec la fonction pyrrolidine. 136

Figure 5.6. Stratégie de synthèse proposé pour l'obtention du ligand avec la fonction pyrrolidine. 137

Figure 5.7. Structure proposée pour la dyade couplée au photosensibilisateur couplant le ligand TSC par le pont via une pipéridine-3,5-dione. 137

Figure 5.8. Voie de synthèse proposé pour l'obtention du ligand avec le pont via une pipéridine-3,5-dione. 138

Figure 5.9. Structure proposée pour une dyade couplant le ligand TSC au photosensibilisateur par les bras via un linker pipérazine. 138

Figure 5.10. Voie de synthèse proposée pour l'obtention de la dyade couplant le ligand TSC au photosensibilisateur par les bras via un linker pipérazine. 139

Figure 5.11. Structure proposée pour une dyade couplant le ligand TSC au photosensibilisateur par les bras via une fonction amine. 140

Figure 5.12. Voie de synthèse proposée pour l'obtention de la dyade couplant le ligand TSC au photosensbilisateur par les bras via une fonction amine. 140

Figure 5.13. Stratégie de synthèse proposé pour l'obtention de la dyade couplant le ligand TSC au photosensibilisateur par les bras via une fonction amine. 141

Chapitre 6 : Section expérimentale

Chapitre 2

Figure SE-2.1. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur CoTSC-N$(CH_3)_2$CN(NCS). 153

Figure SE-2.2. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur CoTSC-OCH_3(NCS). 153

Figure SE-2.3. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur CoTSC-CN(NCS). 154

Figure SE-2.4. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur CoTSC-N$(CH_3)_2$(NCS). 154

Figure SE-2.5. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur CoTSC-N$(CH_3)_2$CN(NCS). 155

Figure SE-2.6. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur CoTSC-OCH_3(NCS). 155

Figure SE-2.7. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur CoTSC-CN(NCS). 156

Figure SE-2.8. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur CoTSC-N$(CH_3)_2$(NCS). 156

Chapitre 3

Figure SE-3.1. RMN ^{1}H de Diethyl(4-aminophenyl)phosphonate (300 mHz, $CDCl_3$). 162

Figure SE-3.2. RMN ^{31}P de Diethyl(4-aminophenyl)phosphonate (121,5 mHz, $CDCl_3$). 163

Figure SE-3.3. RMN ^{1}H de 2,3-di(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (400 mHz, DMSO-d_6). 164

Figure SE-3.4. RMN ^{31}P de 2,3-di(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (162 mHz, DMSO-d_6). 165

Figure SE-3.5. RMN ^{1}H de Nickel 2,3-bis(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (500 mHz, DMSO-d_6). 166

Figure SE-3.6. RMN ^{31}P de Nickel 2,3-bis(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (162 mHz, DMSO-d_6). 167

Figure SE-3.7. RMN ^{13}C de Nickel 2,3-bis(4-diethylphosphonatephenylthiosemicarbazone)butane (125 mHz, DMSO-d_6). 168

Figure SE-3.8. RMN 1H de Nickel 2,3-bis(4-phosphonic-phenylthiosemicarbazone)butane (600 mHz, DMSO-d_6). 169

Figure SE-3.9. RMN ^{31}P de Nickel 2,3-bis(4-phosphonic-phenylthiosemicarbazone)butane (121 mHz, DMSO-d_6). 170

Figure SE-3.10. Suivi du déplacement de ^{31}P. 171

Figure SE- 3.11. Voltammétrie cycliques de complexes de 1 mM de NiTSC-$PO(OR)_2$ sur une électrode en carbone vitreux stationnaire à différentes vitesses de balayage (v, V/s) dans le DMF avec 0,1 M NBu_4PF_6 comme électrolyte support **(a)**. Tracé linéaire de i_p *vs.* $v^{1/2}$ pour les ondes anodiques et cathodiques des deux processus **(b)**. 173

Figure SE-3.12. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur NiTSC-$PO(OEt)_2$. 174

Figure SE-3.13. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur NiTSC-$PO(OH)_2$. 174

Figure SE-3.14. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur NiTSC-$PO(OEt)_2$. 175

Figure SE-3.15. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur NiTSC-$PO(OH)_2$. 175

Chapitre 4

Figure SE-4.1. RMN ^{1}H de 2,3-di(3-pyridinethiosemicarbazone) butane (400 mHz, DMSO-d_6). 179

Figure SE-4.2. RMN ^{1}H de Nickel 2,3-bis(3-pyridinethiosemicarbazone)butane (600 mHz, DMSO-d_6). 180

Figure SE-4.3. RMN ^{1}H de Nickel 2,3-bis(3-pyridinethiosemicarbazone)butane. 181

Figure SE-4.4. RMN ^{13}C de Nickel 2,3-bis(3-pyridinethiosemicarbazone)butane (150 mHz, DMSO-d_6). 182

Figure SE-4.5. RMN ^{1}H de Nickel 2,3-bis(3-methylpyridiniumthiosemicarbazone)butane (400 mHz, DMSO-d_6). 183

Figure SE-4.6. Voltammétries cycliques de complexes de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 à 1 mM sur une électrode en carbone vitreux stationnaire à différentes vitesses de balayage (v, V/s) dans le DMF avec 0,1 M NBu_4PF_6 comme électrolyte support **(a)**. Tracé linéaire de i_p *vs.* $v^{1/2}$ pour les ondes anodiques et cathodiques des deux processus **(b)**. 184

Figure SE-4.7. Spectres d'absorption UV-visible des porphyrines Zn-COOH (en noir), Zn-Py(4)-CH_3 (en rouge) et Zn-Py(4) (en bleu) dissoutes dans une solution 1:1 CH_3CN/H_2O **(a)**. Spectres d'émission des porphyrines dans une solution 1:1 CH_3CN/H_2O. Noir : Zn-COOH (λ_{ex} = 558 nm), Rouge : Zn-Py(4)-CH_3 (λ_{ex} = 558 nm) et Bleu : Sn-Py(4) (λ_{ex} = 550nm) **(b)**. 185

Figure SE-4.8. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur NiTSC-Py(3). 186

Figure SE-4.9. Spectres d'émission dans l'eau enregistrés avec une concentration croissante du catalyseur NiTSC-Py(3)-CH_3. 186

Figure SE-4.10. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur NiTSC-Py(3). 187

Figure SE-4.11. Graphiques de Stern-Volmer du *quenching* de l'émission des NCdots avec le catalyseur NiTSC-Py(3)-CH_3. 187

Tableaux

Chapitre 2 : Système photocatalytique à base d'un matériau sans métal noble

Tableau 2.1. Potentiels rédox (V *vs.* NHE) du photosensibilisateur et des catalyseurs de nickel, avec les forces motrices thermodynamiques des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat) et ΔG_2 (PS/Cat) (eV)[93]. 47

Tableau 2.2. Constante de Stern-Volmer (K_{sv}) et constante de *quenching* (K_Q) de tous les catalyseurs à base de nickel[93]. 48

Tableau 2.3. Principales caractéristiques des spectres d'absorption électronique de la série CoTSC-R(NCS) dans le DMF[108]. 54

Tableau 2.4. Données électrochimiques pour la série de complexes CoTSC-R(NCS). Les potentiels sont en V *vs.* $Fc^{+/0}$ [108]. 55

Tableau 2.5. Résumé des meilleures données photocatalytiques recueillies pour chaque catalyseur de cobalt[108]. 58

Tableau 2.6. Potentiels rédox (V *vs.* NHE) du photosensibilisateur et des catalyseurs de cobalt, avec les forces motrices thermodynamiques des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat) et ΔG_2 (PS/Cat) (eV)[108]. 59

Tableau 2.7. Constante de Stern-Volmer (K_{sv}) et constante de *quenching* (K_Q) de tous les catalyseurs à base de cobalt[108]. 60

Chapitre 3 : Vers une électrocatalyse en milieu aqueux

Tableau 3.1. Données expérimentales pour les propriétés spectrales et électrochimiques du colorant[95] et du complexe parent[73]. Les données UV-vis sélectionnées (longueur d'onde λ (nm), coefficient d'extinction ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)), $E_{0\text{-}0}$ (eV) et le potentiel d'oxydation (V *vs*. NHE) pour les composants ciblés ainsi que les processus de transfert d'électrons pertinents (PS*: état excité du PS; PS^+: formes oxydée; V *vs*. NHE). 70

Tableau 3.2. Principales caractéristiques des spectres d'absorption électronique de NiTSC-$PO(OR)_2$ et NiTSC-(p)-OCH_3 dans le DMF[73]. 72

Tableau 3.3. Comparaison des données électrochimiques des complexes NiTSC-$PO(OR)_2$ et NiTSC-(p)-OCH_3 complexes[73]. 76

Tableau 3.4. Comparaison des données électrocatalytiques des complexes NiTSC-$PO(OR)_2$ et NiTSC-(p)-OCH_3[73]. 80

Tableau 3.5. Quantité totale d'hydrogène produite, valeurs de TON et de rendement faradique (FY) pour les complexes NiTSC-$PO(OR)_2$ et NiTSC-(p)-OCH_3 lors des expériences d'électrolyse à -1,7 V *vs*. $Fc^{+/0}$ [73]. 86

Tableau 3.6. Valeurs de TOF calculées pour les complexes NiTSC-$PO(OR)_2$ et NiTSC-(p)-OCH_3[73]. 87

Tableau 3.7. Valeurs de TOF calculées pour le complexe NiTSC-$PO(OH)_2$ en milieu organique et aqueux. 89

Tableau 3.8. Résumé des meilleures données photocatalytiques recueillies pour la série de catalyseurs de nickel[93]. 92

Tableau 3.9. Potentiels rédox (V *vs.* NHE) du photosensibilisateur et des catalyseurs de nickel, avec les forces motrices thermodynamiques des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat) et ΔG_2 (PS/Cat) (eV)[93]. 94

Chapitre 4 : Vers une construction d'une dyade inorganique

Tableau 4.1. Principales caractéristiques des spectres d'absorption électronique de NiTSC-Py(3) et NiTSC-(p)-OCH_3 [78] dans le DMF. 103

Tableau 4.2. Comparaison des données électrochimiques des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-(p)-OCH_3[73]. 105

Tableau 4.3. Comparaison des données électrocatalytiques des complexes NiTSC-Py(3) et NiTSC-(p)-OCH_3[78]. 109

Tableau 4.4. Principales caractéristiques des spectres d'absorption électronique de NiTSC-Py(3) et NiTSC-Py(3)-CH_3 dans le DMF[78]. 112

Tableau 4.5. Détail des données électrochimiques du complexe NiTSC- Py(3)-CH_3. 113

Tableau 4.6. Comparaison des données électrocatalytiques des complexes NiTSC-Py(3), NiTSC-Py(3)-CH_3 et NiTSC-(p)-OCH_3[78]. 117

Tableau 4.7. Quantité totale d'hydrogène produite, valeurs de TON et de rendement faradique (FY) pour les complexes NiTSC-Py(3), NiTSC-Py(3)-CH_3 et NiTSC-(p)-OCH_3 lors des expériences d'électrolyse à -1,7 V *vs.* $Fc^{+/0}$ pour NiTSC-Py(3) et NiTSC-(p)-OCH_3 et -1,8 V *vs.* $Fc^{+/0}$ NiTSC-Py(3)-CH_3[73]. 119

Tableau 4.8. Valeurs de TOF calculées pour les complexes NiTSC-Py(3), NiTSC-Py(3)-CH_3 et NiTSC-(p)-OCH_3[73]. 120

Tableau 4.9. Résumé des meilleures données photocatalytiques recueillies pour la série de catalyseur de nickel. 124

Tableau 4.10. Potentiels rédox (V *vs.* NHE) du photosensibilisateur et des catalyseurs de nickel, avec les forces motrices thermodynamiques des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat), ΔG_2 (PS/Cat) et ΔG_3 (PS/Cat) (eV)[93]. 125

Tableau 4.11. Constante de Stern-Volmer (K_{sv}) et constante de *quenching* (K_Q) de tous les catalyseurs à base de nickel[93]. 126

Tableau 4.12. Calculs des potentiels rédox estimés pour les états excités singulet et triplet des porphyrines de zinc et d'étain et des processus de transfert d'électrons ΔG_1 (PS/Cat) et ΔG_2 (PS/Cat) (eV)[129]. 130

Équations

Chapitre 1 : Introduction

Équation 1.1. 4

$$2\ H_2O_{(liq)} \longrightarrow 2\ H_{2\ (gaz)} + O_{2\ (gaz)}$$

Équation 1.2. 5

$$H_2\ (\rightleftharpoons H^+ + H^-) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e\text{-}$$

Équation 1.3. 5

$$H_2 + HDO \rightleftharpoons HD + H_2O$$

Équation 1.4. 5

$$H_2 + DDO \rightleftharpoons HD + HDO$$

Équation 1.5. 5

$$HD + DDO \rightleftharpoons DD + HDO$$

Chapitre 2 : Système photocatlytique à base d'un matériau sans métal noble

Équation 2.1. 56

$$\mathrm{TON} = \frac{n_{\text{Hydrogène produit}}}{n_{\text{Catalyseur}}}$$

Équation 2.2. 57

$$\text{Taux évolution } H_2 = \frac{n_{H_2}}{m_{\text{Ncdot}} \times t}$$

Chapitre 3 : Vers une électrocatalyse en milieu aqueux

Équation 3.1. 80

$$\eta = E_{1/2}^{cat} - E_{1/2}^{T}$$

Équation 3.2. 80

$$E_{1/2}^{T} = E_{H^+/H_2}^{0} - \left(2{,}303\ \frac{RT}{F}\right) \times pK_a + \varepsilon_D - \left(\frac{RT}{2F}\right) \times \ln\left(\frac{C_0}{C_{H_2}^0}\right)$$

Équation 3.3. 84

$$\mathrm{TON} = \frac{n_{\text{Hydrogène produit}}}{n_{\text{Catalyseur}}}$$

Équation 3.4. 85

$$FY = \frac{n_{\text{Hydrogène produit}}}{n_{\text{Hydrogène théorique}}}$$

Équation 3.5. 85

$$n_{\text{Hydrogène théorique}} = \frac{Q}{2 \times F}$$

Équation 3.6. 87

$$TOF = \frac{i_{el}^2 (1 + \exp\left[\frac{F}{RT} \times (E_{appl} - E_{1/2}^{Cat})\right])}{F^2 A^2 D_{cat} [Cat]^2}$$

Équation 3.7. 87

$$i_{el} = \frac{Q_{el}.FY}{t}$$

Équation 3.8. 87

$$i_p = 0.446 FA[Cat]\sqrt{\frac{FvD_{cat}}{RT}}$$

Équation 3.9. 87

$$TOF = \frac{TOF_{Max}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT} \times (E_{appl} - E_{1/2}^{Cat})\right]}$$

Équation 3.10. 88

$$TOF = \frac{TOF_{Max}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT} \times (E_{H^+/H_2}^{0,app} - \eta - E_{1/2}^{Cat})\right]}$$