

Milan VANDER WEE-LEONARD, Benjamin ÉLIAS^a^aUCLouvain, IMCN, MOST, Place Louis Pasteur 1/L4.01.02,

1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

benjamin.elias@uclouvain.be

Conversion de l'énergie solaire : des complexes d'iridium super oxydants à l'attaque des halogénures aqueux

Cet article est inspiré de la thèse de l'auteur, supervisée par le Professeur Benjamin Élias.

Résumé

En photochimie, l'émergence de l'iridium a connu un succès notable dès les années 2000. Grâce à leurs propriétés photochimiques remarquables et modulables, les complexes à base d'iridium se sont révélés être des candidats prometteurs pour diverses applications répondant aux enjeux sociétaux. Les défis actuels qui nous préoccupent sont de différentes natures et intimement liés : environnement, santé, justice sociale... La problématique environnementale n'est plus à expliquer. Cependant, des solutions sont toujours recherchées, comme le stockage des énergies renouvelables intermittentes, venant du soleil par exemple. Les photosensibilisateurs d'iridium sont des molécules qui peuvent atteindre ces objectifs. Cet article aborde la synthèse d'une nouvelle famille de complexes bis-tridentats d'iridium (III) non-cyclométalés, présentant un fort pouvoir photo-oxydant. L'objectif visait le développement de photocatalyseurs capables d'oxyder les chlorures dans l'eau sous une impulsion lumineuse afin de stocker l'énergie du soleil avec un anion abondant sur notre

planète. Cette réactivité inédite a été prouvée sans ambiguïté par différentes méthodes spectroscopiques résolues ou non dans le temps. Une partie de ces résultats a été publiée dans le *Journal of the American Chemical Society* [1].

Solar energy conversion: ultra oxidizing iridium photosensitizers to tackle aqueous halides

Abstract

In photochemistry, the emergence of iridium has enjoyed notable success since the 2000s. Thanks to their tunable photochemical properties, iridium-based complexes have proved to be promising candidates for a variety of applications addressing societal challenges. The challenges we face today are diverse and interrelated: environment, health, social justice... The environmental issue needs no further explanation. However, solutions are still being sought, such as the storage of intermittent renewable energies, from the sun for example. Iridium photosensitizers are molecules that can meet these objectives. This article discusses the

synthesis of a new family of non-cyclometalated iridium (III) bis-tridentate complexes, with strong photo-oxidizing properties. The aim was to develop photocatalysts capable of oxidizing chlorides in water under a light pulse, to store the sun's energy with an anion abundant on our planet. This unprecedented reactivity has been unambiguously demonstrated by various steady-state and transient spectroscopic methods. Some of these results were published in the Journal of the American Chemical Society [1].

Keywords

*Photo-Oxydation des Halogénures – Transfert d'Électron – Analyses de Stern-Volmer – Conversion d'Énergie – Cage-Escape
Halide Photo-Oxidation – Electron Transfer – Stern-Volmer Analysis – Energy Conversion – Cage-Escape*

1. Contexte de l'étude

1.1. Faire face au problème de la demande mondiale en énergie

La population mondiale est en continuelle augmentation et a récemment dépassé les 8 milliards d'habitants. Cette croissance constante requiert de plus en plus de quantités d'énergie. Parmi toutes les sources d'énergie disponibles sur Terre, les plus exploitées sont les sources d'énergie fossiles [2]. Outre l'épuisement inéluctable de ces ressources, leurs exploitations excessives ont mené à des conséquences désastreuses, comme nous pouvons le constater chaque année entre les inondations dévastatrices et les feux de forêts persistants. Selon le rapport spécial de 2018 du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) [3], si d'ici 2030, les émissions globales de GES ne diminuent pas d'environ 45 % comparé à 2010, la température moyenne de la planète augmentera de plus de 1,5°C. D'après son dernier rapport de 2017-2023 [4], les efforts actuels ne permettront pas d'atteindre cet objectif... Cela aura un impact négatif significatif sur les secteurs de la santé, de l'agriculture, de l'approvisionnement en eau...

Le besoin de développer de nouvelles technologies utilisant des sources d'énergie propres et renouvelables est donc primordial. Alors que des sources renouvelables d'électricité comme la géothermie ou l'hydro-électrique sont aussi fiables que les sources fossiles ou nucléaires, certaines sont plus imprévisibles et ne peuvent fournir de l'énergie sur demande car elles sont intermittentes. L'énergie solaire en est un exemple. Actuellement, cette source représente 5 % de l'électricité produite dans le monde selon l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) [5]. L'AIE prévoit que cette proportion pourrait presque quadrupler d'ici 2040. Si tel est le cas, le stockage à bas coût de l'énergie solaire deviendra un enjeu majeur pour maintenir une stabilité du réseau électrique. En effet, le pic de production ne correspond pas aux pics de consommation.

De manière intéressante, une liaison chimique représente le plus petit volume dans lequel des électrons peuvent être « stockés », et ce sur le long terme [6]. L'exemple le plus commun est l'essence qui possède une très haute densité énergétique (~35 MJ/L). Dans le mix énergétique du futur, l'utilisation de sources carbonées est vouée à disparaître. Une alternative est l'hydrogène moléculaire qui, avec sa densité de 9,17 MJ/L à 700 bars, est une cible prometteuse pour le stockage d'énergie à grande échelle et à long terme. De plus, les technologies permettant l'exploitation de l'hydrogène pour en extraire de l'énergie, comme les piles à combustibles (PAC), sont déjà disponibles et utilisées couramment. Les recherches actuelles résident surtout dans le processus de production d'hydrogène [7].

1.2. L'arc-en-ciel de la production d'hydrogène

L'hydrogène étant depuis longtemps indispensable au fonctionnement de l'industrie, une pléthore de méthodes de production a été inventée (Figure 1). Chaque méthode s'est vu attribuer une couleur pour aboutir à un arc-en-ciel [8]. Le choix des processus industriels les plus respectueux de l'environnement repose sur trois axes : (i) l'exploitation de ressources en atomes désirés non-fossiles, (ii) l'utilisation de sources renouvelables d'énergies (EnR) et (iii), la

production de substances non toxiques et utiles. Pour la production de l'hydrogène moléculaire, le premier critère mène au choix de l'eau comme source d'atomes d'hydrogène. Évidemment, des enjeux sociétaux majeurs de l'exploitation de l'eau sont à prendre en compte mais ne seront pas abordés dans ce manuscrit. Les deux autres critères impliquent le choix de l'électrolyse de l'eau avec de l'électricité provenant d'EnR. Les hydrogènes vert et jaune sont donc les meilleurs candidats.

Cependant, ces voies de synthèse impliquent plusieurs étapes menant à un rendement faible. Pour l'hydrogène jaune, de la captation d'un photon à la formation d'un demi équivalent de H_2 , en passant par des panneaux photovoltaïques et un électrolyseur, un rendement de seulement

10 % est obtenu. De plus, la fabrication de ces technologies est également énergivore et polluante. Afin de pallier ce souci, il est possible de transiter du photon à l'hydrogène sans passage par le vecteur énergétique de l'électricité, c'est la photoproduction d'hydrogène [9].

1.3. La photoproduction d'hydrogène

1.3.1. La photolyse de l'eau

Dans certains processus, tels que la photosynthèse, la lumière est utilisée pour extraire des électrons de l'eau, provoquant ainsi son oxydation et la production d'oxygène. La plupart des organismes utilisent ensuite ces électrons pour réduire le dioxyde de carbone en sucres, protéines, lipides... Cependant, certains micro-organismes, tels que

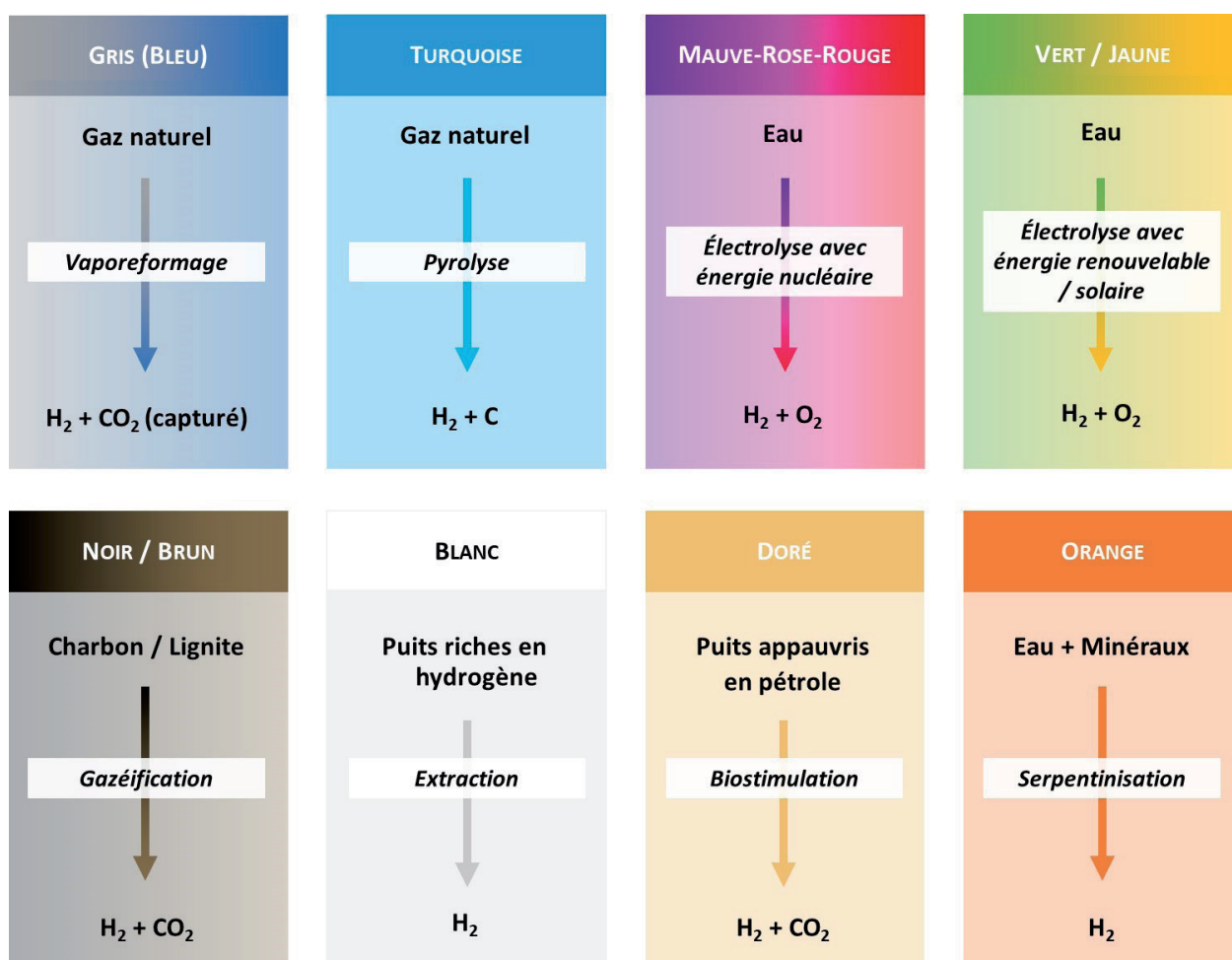


Figure 1. Arc-en-ciel des méthodes de production de l'hydrogène

les cyanobactéries et les micro-algues, peuvent, dans des conditions très strictes, effectuer une photosynthèse de l'hydrogène par réduction de protons [10]. La compréhension et l'imitation de ces processus biologiques constituent les bases du domaine de recherche connu sous le nom de photosynthèse artificielle [11]. Le processus de photolyse de l'eau en hydrogène et oxygène en est un exemple (Équation 1 - Figure 2).



La photolyse de l'eau en phase homogène est un système catalytique complexe. Un catalyseur oxyde deux molécules d'eau pour former une molécule d'oxygène et libérer quatre protons tout en extrayant quatre électrons. Ces électrons, au cours de transferts successifs, atteignent un autre catalyseur qui réduit les quatre protons pour produire deux molécules d'hydrogène. Il est important de noter que cette réaction de scission est endergonique et nécessite une activation par la lumière. À cet effet, quatre photons $h\nu$ sont absorbés successivement par une antenne, provoquant une séparation de charges (quatre trous h^+ sur un donneur et quatre électrons e^- sur

un accepteur). Cet ensemble antenne-donneur-accepteur est relié par un pont électronique et porte le nom de photosensibilisateur (PS) car il rend le système rédox sensible aux photons.

Le premier exemple de photolyse de l'eau a été décrit en 1972 par Honda et Fujishima [12]. Cette étude repose sur (i) une anode photosensibilisée (photo-anode) constituée d'oxyde de titane pour l'oxydation de l'eau et (ii) une cathode en platine pour la réduction des protons. Néanmoins, l'écart énergétique trop important entre les bandes de valence et de conduction nécessite l'utilisation de lumière ultraviolette de haute énergie (3,2 eV). L'usage de ce type de lumière est un inconvénient car il est peu abondant à la surface terrestre et qu'il implique l'utilisation de verrerie en quartz.

1.3.2. La photosensibilisation

Parmi les différentes longueurs d'onde disponibles dans le spectre d'irradiance solaire à la surface terrestre, les lumières visible et infrarouge sont bien plus abondantes [13]. En effet, le passage du spectre extraterrestre à travers l'atmosphère réduit drastiquement la quantité d'UV grâce

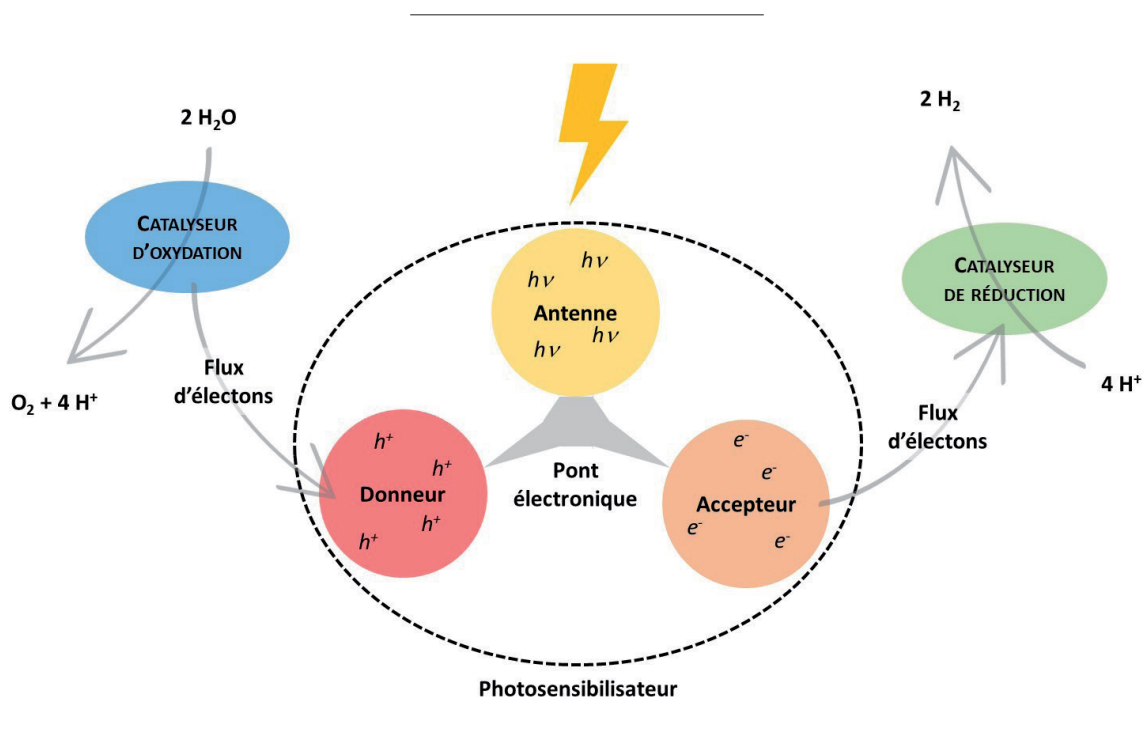


Figure 2. Représentation schématique de la photolyse de l'eau en phase homogène

à l’ozone stratosphérique. Le spectre visible est lui, légèrement réfléchi, diffusé, et absorbé par l’ozone. Enfin, une large partie des IR sont absorbés par l’oxygène, l’eau et le dioxyde de carbone. Ces derniers sont néanmoins les plus abondants à la surface des océans. En revanche, ils ne sont cependant pas une cible de choix pour la photosensibilisation. Il y a deux raisons à ce constat : (i) les IR ne pénètrent pas profondément l’eau, limitant les applications de photolyse de l’eau, et (ii), l’énergie des photons correspondants sont de tellement basses énergies qu’il est nécessaire de développer des photocatalyseurs capables d’absorber plusieurs photons, c’est l’absorption multiphotonique [14-16]. La lumière visible est donc bien le meilleur candidat pour la photoproduction d’hydrogène.

Le photolyseur de Fujishima et Honda doit donc être photosensibilisé à la lumière visible via des molécules absorbant cette lumière. Il faut attendre 1991 et le génie réuni de Grätzel et O’Regan pour découvrir les cellules solaires à pigments photosensibles (*Dye-Sensitized Solar Cell* ou *DSSC*) (Figure 3A) [17]. Les *DSSC* produisent un photocourant grâce à des photosensibilisateurs ancrés sur l’anode et à un médiateur rédox en solution permettant les transferts de charges nécessaires pour boucler le circuit.

Si le couple rédox iodure/triiodure est remplacé

d’oxydation (comme pour la photolyse de l’eau), il est alors possible de stocker l’énergie des photons au sein de liaisons chimiques plutôt qu’un courant. Un tel système est une cellule solaire électrochimique à pigments photosensibles (*Dye-Sensitized Photo-Electrosynthesis Cell* ou *DSPEC*) (Figure 3B) [18-19].

Malgré ces avancées technologiques, la photolyse de l’eau reste limitée par une barrière cinétique : les processus de réduction et d’oxydation sont multi-électroniques. Par conséquent, l’efficacité du procédé repose sur l’emploi de catalyseurs particuliers capables de stocker plusieurs électrons [20]. Pour éviter la conception de composés capables de tels phénomènes, une autre réaction d’oxydation doit être envisagée, la réaction de réduction des protons étant nécessaire à la photoproduction d’hydrogène. La photolyse d’acides halohydriques (HX où X = Cl⁻, Br⁻ ou I⁻) est une bien meilleure cible dans ce domaine car c’est un processus à seulement deux électrons (Équation 2) [21]. La réaction inverse libère une grande quantité d’énergie, l’hydrogène et l’halogène peuvent donc être stockés et utilisés par la suite dans une PAC (pile à combustibles) pour libérer de l’énergie électrique [22] ou utilisés comme réactifs pour des réactions à haute valeur ajoutée.

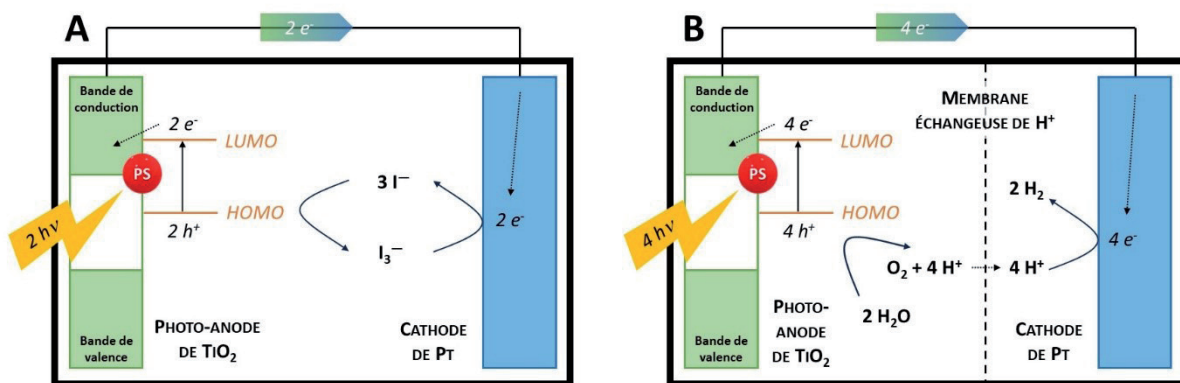


Figure 3. Représentation schématique des (A) DSSC et (B) DSPEC

1.3.3. La photo-oxydation des halogénures

Bien que cinétiquement plus favorable, la réaction d'oxydation de l'halogénure est thermodynamiquement demandante [23-26]. Les potentiels correspondants suivent les tendances périodiques. Parmi la série des halogénures, l'iodure a l'affinité électronique la plus faible et est donc le plus facilement oxydable dans les solutions aqueuses à 1,35 V vs ENH (électrode normale à hydrogène). Ensuite, les potentiels des bromures et chlorures s'envolent car leurs charges de plus en plus concentrées structurent un réseau de molécules d'eau autour d'eux. Ils s'oxydent respectivement à 1,96 et 2,43 V vs ENH.

Des équilibres impliquant l'espèce oxydée sont possibles en milieu aqueux. Bien que les constantes d'équilibre soient en faveur de l'atome d'halogène, en milieu concentré en halogénures, du dihalogène, du dihalogénure et du trihalogénure peuvent être formés étant donné la cinétique très favorable des réactions impliquées (Équations 3 et 4). Ce sont donc ces espèces qu'il faudra repérer spectroscopiquement pour prouver un transfert d'électron [27-31].



Récemment, un complexe d'iridium tris-bidentat étant coordonné à quatre atomes d'azote et deux de carbone, l'Ir-bpph (Figure 4A), a montré des propriétés intéressantes dans le domaine de la photo-oxydation des halogénures [32]. Ce photosensibilisateur, grâce à une *ILCT* (transfert de charge intraligand), absorbe des longueurs d'onde allant de l'UV jusqu'au vert (à plus de 500 nm) et autorise donc des applications en conversion de l'énergie solaire. Cette absorption est semblable à celle du complexe bien connu $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ mais grâce à une conception particulière des ligands, un pouvoir photo-oxydant de 1,76 V vs ENH est atteint, alors que le $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ est limité à 1,1 V vs ENH. Ce haut potentiel est adapté pour l'oxydation photo-induite des iodures dans l'eau, mais pas des bromures et chlorures. Cependant, l'iode est peu abondant par rapport aux autres halogènes [33]. De plus, le complexe étant monochargé, sa solubilité reste limitée en milieu aqueux. D'autres composés, comme l'Ir-TAPHAT [34] avec un E_{red}^* de 2,09 V vs ENH (Figure 4B) et le Fe-phtmeimb [35] avec un E_{red}^* de 1,60 V vs ENH (Figure 4C) ont été exploités pour photo-oxyder des halogénures dans des mélanges 50:50 eau/acétonitrile. Les rendements en *cage-escape* (efficacité avec laquelle la paire de radicaux formés est scindée pour entreprendre une suite réactionnelle) étaient très faibles pour le

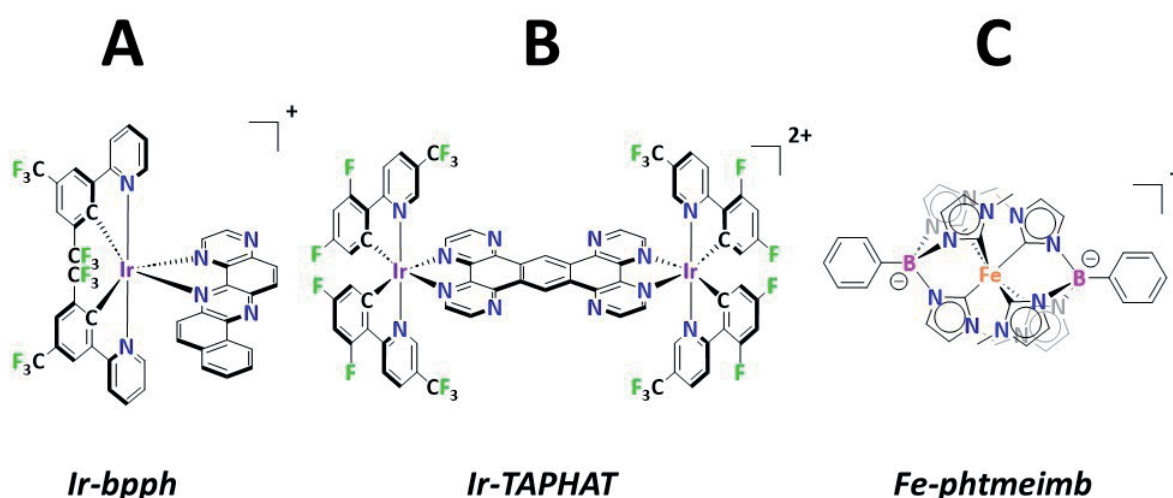


Figure 4. Structures des complexes photo-oxydant des halogénures

cas des chlorures, 4 et 0 % respectivement pour l'Ir-TAPHAT et le Fe-phthmeimb. Ces multiples exemples montrent les limitations atteintes dans le domaine de la photolyse de HX, et surtout de l'acide chlorhydrique en milieu aqueux. Il y a donc un besoin de développement de matériel photo-oxydant dans l'eau sous lumière visible pour convertir l'énergie solaire. Nous décrivons un exemple inédit dans les résultats de cet article.

2. Stratégie de la recherche

Afin de parvenir à photo-oxyder les chlorures en milieu aqueux, il faut concevoir des photosensibilisateurs photo-oxydants puissants dont les potentiels de réduction à l'état excité atteignent les 2,5 V vs ENH. Évidemment, atteindre de tels potentiels ne doit pas se faire au détriment de l'absorption dans le visible du photosensibilisateur. Dans un cas idéal, celle-ci doit même être optimisée pour couvrir un maximum du spectre visible. Finalement, ces composés doivent être solubles dans l'eau.

Les complexes de métaux de transition ont indiscutablement fait leurs preuves et remplissent, au moins partiellement, les critères cités précédemment [36]. Ces composés sont largement utilisés en chimie et en technologie [37] en raison de leur réactivité variable, de leur stabilité thermique, de leurs propriétés catalytiques, magnétiques et électroniques, ainsi que de leurs applications dans les matériaux, l'optique, la biomédecine et le stockage d'énergie. Ils sont polyvalents et jouent un rôle clé dans la conception de matériaux avancés, l'amélioration des processus chimiques et le développement de nouvelles technologies.

Parmi l'abondance de complexes existants, il y a lieu de réaliser un tri pour sélectionner les meilleurs candidats au vu des applications en photo-oxydation visées [38-47]. Les complexes d'osmium, de cuivre et de fer sont peu oxydants et ne sont donc pas adaptés pour la photo-oxydation d'espèces tels que les chlorures. Le rhodium serait un bon candidat mais son prix est malheureusement très élevé. Les complexes de

ruthénium et d'iridium représentent des candidats intéressants car ils possèdent généralement des temps de vie de l'état excité compatibles avec des processus de transfert d'électron et possèdent également des potentiels d'oxydation très positifs. Les complexes d'iridium possèdent des avantages considérables par rapport aux complexes de ruthénium, à savoir : ils sont davantage photostables et leurs caractéristiques spectroscopiques et photorédox sont plus facilement modulables [48-49]. Cette souplesse aboutit à cette large gamme de potentiels accessibles.

Les complexes d'iridium les plus oxydants n'ont toujours pas fait l'objet de recherches intenses dans les domaines visés : les iridium (III) portant des ligands de type terpyridine (tpy). Ce type de composés s'oxyde à plus de 2,6 V vs ENH. En effet, sans liaison Ir-C, la densité électronique autour du centre métallique est assez faible avec des azotes coordinants, ce qui résulte en de hauts potentiels d'oxydation.

Le peu d'intérêt pour ces photosensibilisateurs réside principalement dans deux raisons : (i) l'absorption dans le visible de ces composés est inexistante et peu convaincante dans l'UV ($\lambda_{\text{max abs}} = 374 \text{ nm}$; $\epsilon = 1300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et (ii) les conditions de synthèse pour les obtenir ne sont pas attrayantes (températures élevées et rendements faibles).

Le premier inconvénient est critique pour les applications souhaitées et il est indispensable d'absorber raisonnablement au moins de la lumière bleue. Des stratégies de modifications de ligands ont donc été développées pour résoudre cela [50] :

- (i) Ajouter des groupes fonctionnels : donneurs ou capteurs ;
- (ii) Étendre la conjugaison des systèmes π : systèmes polycycliques soudés ou liés ;
- (iii) Modifier la nature même des ligands : hétéro-atomes, taille des cycles ou liaisons cyclométalées ;
- (iv) Ajouter des chromophores organiques : coumarine, pyrène, etc.

Pour les Ir-tpy, lorsque les terpyridines sont substituées en position 4' (*para*), les propriétés d'absorption de lumière sont drastiquement influencées et améliorées. L'étude approfondie de ces composés représente donc une étape importante dans la mise au point de dispositifs capables de réaliser la photolyse de HX en phase homogène aqueuse à l'aide de lumière visible et sans donneur sacrificiel d'électron. Le développement d'un tel système serait une innovation dans ce domaine et un nouveau pas vers des applications à long terme.

En premier lieu, notre stratégie a été de développer une série de trois ligands différents d'un point de vue électronique avec : (i) une pyridine en position

4' pour appauvrir la terpyridine en électrons et rendre les complexes plus photo-oxydants, (ii) un anisole (méthoxybenzène) en position 4' pour améliorer l'absorption des complexes et, (iii) un toluène en position 4' pour obtenir des complexes intermédiaires non protonables référencés dans la littérature. Ceux-ci ont mené à un panel de six complexes tricationiques distincts dont certains sont inédits (Figure 5A). Ensuite, au vu des résultats encourageants avec cette première série de complexes et leur comportement particulier en milieu acide, un nouveau complexe pentacationique (Figure 5B) a été pensé pour aller encore plus haut sur l'échelle de la photo-oxydation en atteignant les chlorures aqueux.

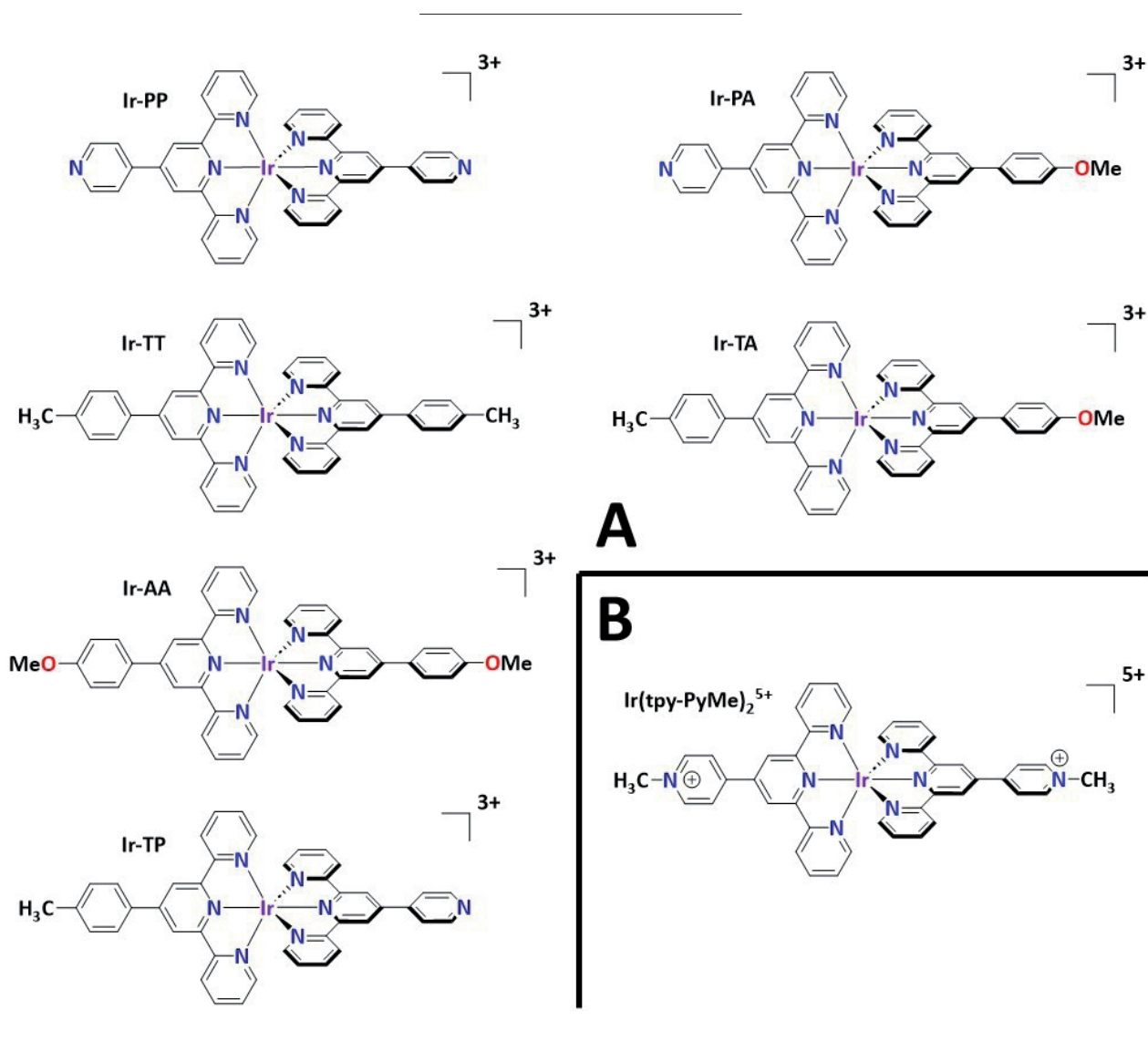


Figure 5. Structure des Ir-tpy pour la photo-oxydation des halogénures aqueux

3. Résultats et discussions

3.1. À propos des six complexes tricationiques

3.1.1. Synthèse, photophysique et électrochimie

La synthèse des trois ligands s'est faite selon une procédure moderne de Kröhnke (Figure 6) [51]. La complexation de ces ligands sur l'iridium se fait en deux étapes à partir d'un sel adéquat d'iridium. Le choix de ce sel est d'importance capitale. Nous avons pu constater que la conversion était moindre, voire nulle, lors de réactions avec du trichlorure d'iridium (III). Lorsque la réaction s'était produite, une purification sur colonne chromatographique laborieuse était alors nécessaire pour aboutir à un rendement médiocre. En revanche, en utilisant un sel activé, l'hexachloroiridate (III) d'ammonium, aucune purification n'a été nécessaire et des rendements excellents de plus de 60 % ont été obtenus. Les intermédiaires monosubstitués sont engagés bruts dans la seconde étape. Les durées et températures de complexation ont également été optimisées. Cela était indispensable pour éviter la formation d'un complexe homoleptique lorsqu'un hétéroleptique était désiré. Les complexes souhaités sont obtenus sous contre-anions hexafluorophosphates, ion inerte permettant la

solubilisation dans les solvants organiques. Au vu des applications d'oxydation visées, il n'a pas été envisagé de convertir ces composés en sels d'halogénures pour les rendre solubles dans l'eau. Une dissolution préalable dans l'acétonitrile suivie d'une dilution dans l'eau pour passer sous les 1 %vol a été préférée. La réactivité est dès lors considérée en milieu aqueux.

Pour obtenir des informations sur les énergies des orbitales frontières, les caractéristiques électrochimiques des Ir-tpy ont été relevées par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile. Les potentiels d'oxydation étant supérieurs à 2,2 V vs ENH, ils n'ont pas pu être déterminés. Les potentiels de réduction sont tous proches de -0,5 V vs ENH. De façon surprenante, les substituants en position 4' de la terpyridine ne semblent pas avoir une influence majeure sur les potentiels de réduction des complexes. Nous concluons donc que ces vagues de réduction, et donc la localisation des LUMOs, se situent sur la partie terpyridine des ligands. Cette interprétation peut également être faite grâce à des modèles théoriques de simulation [52]. De plus, la plupart des vagues montre une certaine irréversibilité, probablement issue d'une adsorption des complexes hautement chargés sur l'électrode de travail [53]. Par rapport à des complexes classiques,

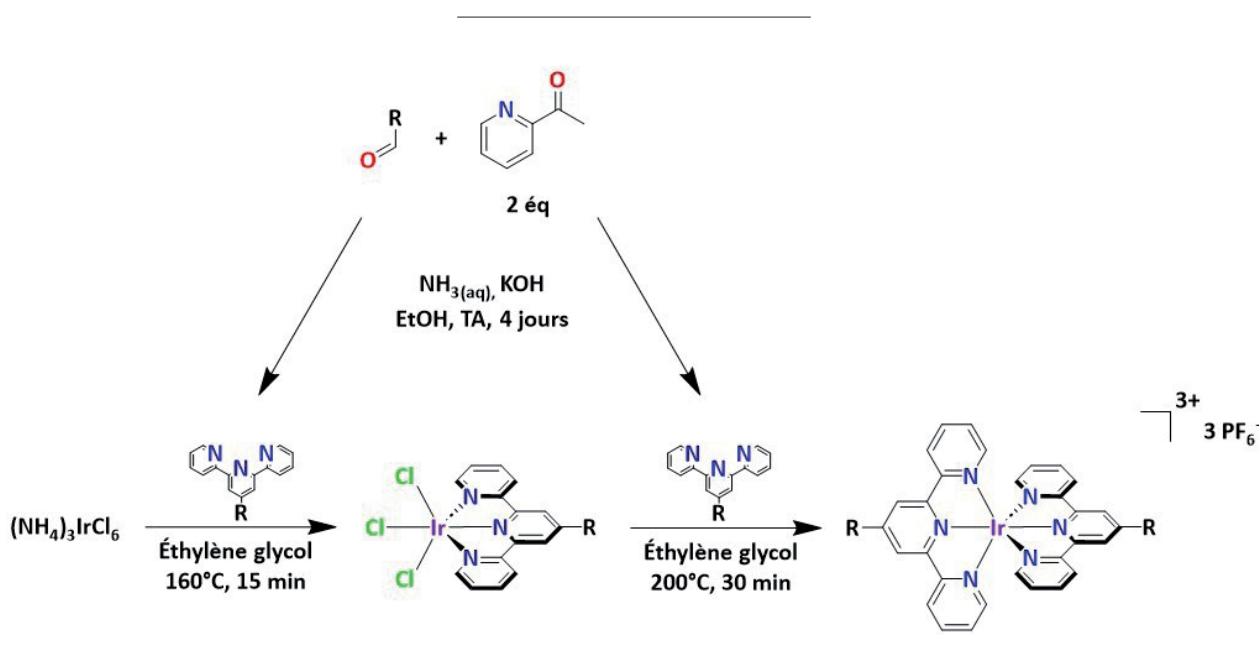


Figure 6. Voie de synthèse optimisée des Ir-tpy

comme le $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ou $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$, ces complexes sont donc d'excellents oxydants et a fortiori, de potentiels bons photo-oxydants.

Les spectres d'absorption des six composés ont été relevés dans l'eau à température ambiante (Figure 7 – lignes pleines). Les profils des spectres sont caractérisés par des coefficients d'extinction molaires de 10^4 - $10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, typiques de transitions majoritairement centrées sur les ligands (*LC*) [54]. Les maxima d'absorption de plus basse énergie diffèrent distinctement dans la série en fonction de la nature du groupe en position 4'. Lorsque la position 4' des ligands tpy n'est pas substituée, le complexe résultant, $\text{Ir}(\text{tpy})_2^{3+}$, possède un ϵ très faible ($10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et n'absorbe pas dans le visible. Notre nouvelle série de complexes substitués en position 4' absorbe beaucoup plus, et dans le visible. L'ajout de ces groupements a, dans tous les cas, amélioré l'absorption des Ir-tpy. On remarque que plus les terpyridines sont enrichies par des groupements électrodonneurs ($A > T > P$), plus les complexes correspondants présentent des spectres bathochromes, autrement dit vers des basses énergies, et hyperchromes, autrement dit vers des hauts coefficients d'absorption molaires. Une suite logique d'aptitude à absorber la lumière

est donc observée comme suit : $\text{Ir-AA} > \text{Ir-TA} > \text{Ir-PA} > \text{Ir-TT} > \text{Ir-TP} > \text{Ir-PP}$.

Les spectres d'émission des six composés ont été relevés dans l'eau à température ambiante (Figure 7 - tirets). En excitant à 400 nm (lumière visible), trois profils différents selon le substituant en position 4' sont observés. Les trois complexes portant des anisoles montrent des spectres très semblables, non-résolus, larges et centrés sur 555 nm. L'Ir-PP montre un spectre bien résolu de haute énergie centré sur 500 nm. Enfin, les émissions des deux derniers complexes sont résolues mais dans une moindre mesure que pour l'Ir-PP. Ces derniers sont centrés autour de 520 nm. Le complexe non-substitué, $\text{Ir}(\text{tpy})_2^{3+}$, possède un profil d'émission semblable à l'Ir-PP. Ces observations peuvent être expliquées de différentes manières [55-56]. Premièrement, si l'émission est de plus basse énergie, c'est certainement que l'état excité situé sur la terpyridine est plus stabilisé. Il en résulte donc que les complexes avec des anisoles sont plus « stabilisants » que l'Ir-PP qui se comporte comme le complexe non-substitué en termes d'émission. Le groupement pyridinyle ne permet donc pas de délocaliser l'état excité comme le fait le tolyle ou l'anisolyle. La littérature explique cela par un

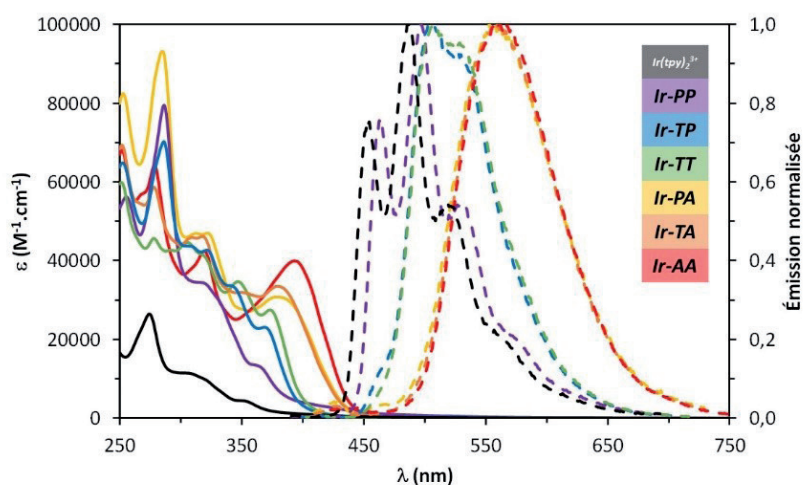


Figure 7. Spectres d'absorption UV-visible et d'émission des Ir-tpy dans l'eau à température ambiante (dans l'acétonitrile pour l' $\text{Ir}(\text{tpy})_2^{3+}$)

angle dièdre entre la terpyridine et son substituant plus ou moins favorable. Ensuite, l'émission moins résolue peut provenir de l'intervention à la luminescence totale du complexe d'un nouvel état excité accessible de type transfert de charge (CT), ce qui est en accord avec les spectres d'absorption pour les trois complexes concernés. En effet, ces complexes auront certainement plus tendance à transférer une charge d'une localisation à une autre grâce à la densité électronique augmentée par l'anisole.

Les temps de vie associés à ces états excités sont de très longues durées, bien plus que pour $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\tau_{\text{Ar}} = 1,1 \mu\text{s}$) ou $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ ($\tau_{\text{Ar}} = 0,3 \mu\text{s}$), même sous air (Figure 8). Ces valeurs élevées sont d'importance capitale en chimie photorédox. En effet, plus ces durées moyennes à l'état excité sont longues, plus l'état excité a l'occasion de rencontrer le réactif nécessaire à la photoréaction. Selon Einstein, la distance parcourue peut être décrite en fonction du temps de vie, du rayon du soluté, de la viscosité dynamique du solvant et de constantes (Équation 5) [57].

$$d = \sqrt{\frac{k_B \cdot T \cdot \tau}{3\pi \cdot \eta \cdot r}} \quad \text{Équation 5}$$

Les émissions fournissent également une information sur l'énergie stockée par l'état excité (E_{00}) [58]. Ces valeurs, associées aux potentiels de réduction (Équation 6) nous procurent les pouvoirs photo-oxydants, soit $E_{\text{réd}}^*$ (abscisses de la Figure 9). Les potentiels de réduction à l'état excité s'étendent sur une gamme très large de 600 mV. Ces différences entre les composés trouvent leurs origines principalement dans l'énergie stockée à l'état excité, les potentiels de réduction à l'état fondamental étant assez proches. En mettant en relation les $E_{\text{réd}}^*$ avec les potentiels d'oxydation mono-électronique des halogénures aqueux, $E_{\text{X}^{\cdot-}/\text{X}^-}$, nous faisons le constat que tous les photosensibilisateurs peuvent théoriquement photo-oxyder les iodures, trois peuvent atteindre les bromures mais aucun les chlorures. Par l'ajout de chromophores en position 4' des terpyridines, nous avons ainsi diminué le pouvoir photo-oxydant au profit de l'efficacité d'absorption dans tous les cas, sauf un, l'Ir-PP, pour lequel les deux aspects ont été améliorés. Il est important de noter qu'une suite logique est observable dans ces $E_{\text{réd}}^*$: plus il y a de groupements électrodonneurs en position 4', moins le composé est photo-oxydant. On observe également que, pour la gamme développée, les coefficients d'absorption molaires des transitions de plus basse énergie

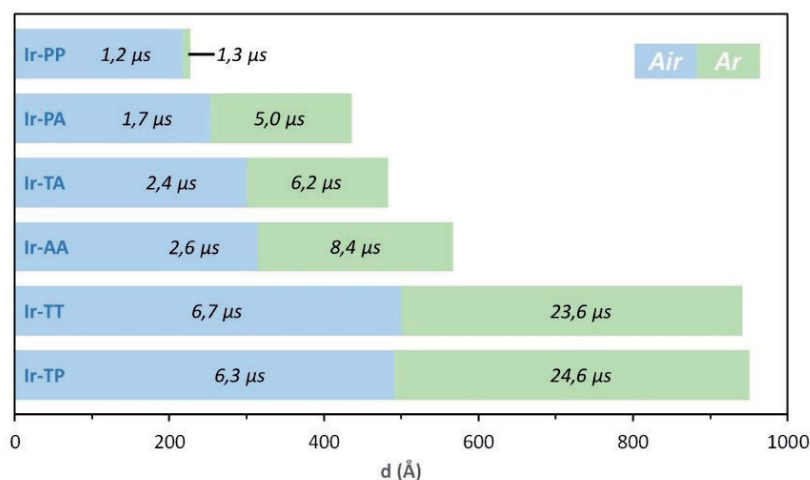


Figure 8. Temps de vie et distance parcourue moyenne à l'état excité des complexes dans l'eau sous air et argon à température ambiante ($r \approx 10 \text{ \AA}$)

(ordonnées de la Figure 9) sont directement proportionnels, et opposés, aux pouvoirs photo-oxydants.

$$E_{red}^* = E_{red} + E_{00} \quad \text{Équation 6}$$

Ces résultats préliminaires étaient très encourageants pour photolyser HX et donc de photoproduire de l'hydrogène sans donneur sacrificiel d'électron en phase homogène. Les six complexes ont donc été étudiés en présence d'iodures et bromures.

3.1.2. Études cinétiques : analyses de Stern-Volmer

Par des expériences de Stern-Volmer (Encart n°1) [59], des désactivations efficaces de l'état excité ont été confirmées pour les six complexes en présence de concentrations croissantes en iodures, pour les trois complexes les plus photo-oxydants en présence de bromures (Ir-PP > Ir-TP > Ir-TT), et pour aucun en présence de chlorures. Comme mentionné dans l'introduction, peu d'exemples existent à ce jour concernant la photo-oxydation aqueuse des bromures et aucun pour les chlorures.

Cette tendance cinétique, coïncidant avec les valeurs thermodynamiques, fournit le premier faisceau d'indices de l'existence d'un transfert d'électron photo-induit. Les relations linéaires obtenues en émission stationnaire, couplées à une stabilité des spectres d'absorption, indiquent que le processus est gouverné par un mécanisme d'inhibition dynamique. Excepté deux, toutes les valeurs des constantes cinétiques sont supérieures à la limite de diffusion (Figure 10) [60]. Les photosensibilisateurs étant trois fois positifs et les halogénures une fois négatifs, une interaction forte entre eux permet ce léger dépassement de k_q . Les deux valeurs inférieures, celles correspondant à l'inhibition des états excités des Ir-TP et Ir-TT par les bromures, sont plus faibles car les forces motrices le sont, respectivement 40 et 20 meV. Tandis que le couple Ir-PP*/Br⁻ présente une force motrice de 300 meV et donc un k_q élevé limité par k_d . Cette évolution laisse présager d'un processus photorédox régit par la théorie de Marcus (Encart n°2) [61-62]. Dans la gamme des iodures, cette évolution est moins évidente mais comme le transfert d'électron se trouve dans la zone contrôlée par la diffusion, il est difficile d'en tirer des conclusions.

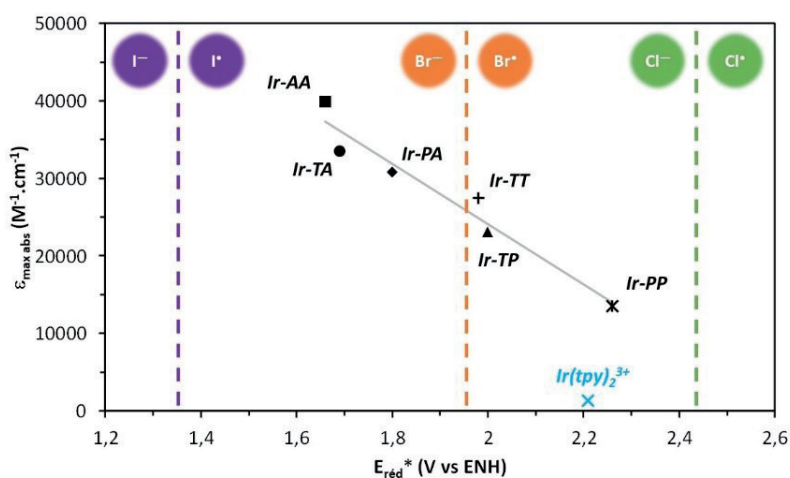


Figure 9. Coefficients molaires d'absorption des transitions de plus basse énergie des Ir-tpy vis-à-vis de leurs potentiels de réduction à l'état excité et des potentiels d'oxydation des halogénures dans l'eau

L'analyse de Stern-Volmer

Pour prouver qu'un photosensibilisateur à l'état excité est désactivé par un inhibiteur et qu'il y a donc une interaction entre les deux, une expérience de Stern-Volmer est très utile. Par la mesure de l'évolution du temps de vie à l'état excité du photosensibilisateur (τ_0/τ) en fonction de la concentration en inhibiteur ($[Q]$), une constante cinétique de désactivation dynamique (k_d) est obtenue selon l'équation suivante :

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_d \tau_0 [Q]$$

La valeur de cette constante nous renseigne sur la vitesse de l'interaction entre les espèces. Si cette valeur approche la constante cinétique de diffusion, le processus est efficace et limité par la vitesse de diffusion en solution. Cette constante est donnée par l'équation de Stokes-Einstein-Smoluchowski simplifiée où η est la viscosité dynamique du solvant :

$$k_d = \frac{8000RT}{3\eta}$$

La théorie de Marcus

Cette théorie permet de lier les grandeurs de la thermodynamique à celles de la cinétique pour une réaction de transfert d'électron. En régime dit « normal », plus la thermodynamique du transfert d'électron est favorable, plus la cinétique le sera également. Il est donc possible, avec les constantes cinétiques déterminées par des analyses de Stern-Volmer, de prouver que l'interaction entre deux espèces passe effectivement par un transfert d'électron. La cinétique de ce processus est cependant limitée par la diffusion et on peut donc observer un plateau pour les valeurs de constantes cinétiques. Enfin, la théorie de Marcus va même plus loin en prédisant un régime où la thermodynamique est tellement favorisée que la cinétique ne l'est plus, c'est le régime « inverse ». Ces différentes situations peuvent être visualisées sur un diagramme de Rehm-Weller.

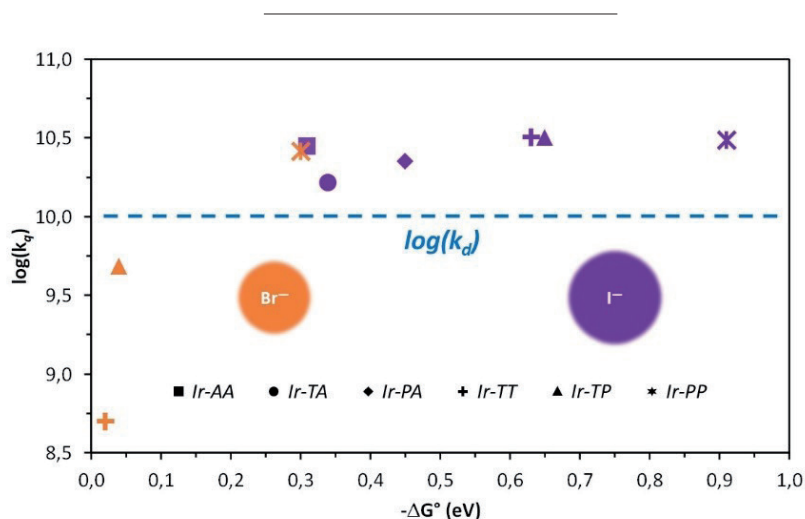


Figure 10. Diagramme de Rehm-Weller des transferts d'électron photo-induits entre les halogénures et les Ir-tpy dans l'eau vis-à-vis de la limite de diffusion ($r_{Ir} \approx 10 \text{ \AA}$ et $r_{X^-} \approx 2 \text{ \AA}$)

3.1.3. Exploration des propriétés en milieu acide

En vue d'applications où ces composés participeraient à la photolyse d'acides, il faut évaluer leur capacité à résister à de bas pH. Tous nos candidats résistent à un pH = 1. Durant cette exploration, un complexe a montré un comportement inattendu qui a attiré toute notre attention : l'Ir-PP.

Lors d'un titrage par de l'acide sulfurique suivi par spectroscopie stationnaire, l'intensité d'émission a évolué de façon inattendue (Figure 11) alors que les spectres d'absorption sont invariables. Jusqu'à un pH = 4, celle-ci n'est pas modifiée. Ensuite, elle diminue jusqu'à un pH = 2, indiquant probablement la protonation des pyridines libres. Cependant, un plateau n'est pas obtenu après cela et l'intensité d'émission augmente sans atteindre de maximum dans la gamme de pH accessible en milieu aqueux. Nous avons alors supposé qu'une seule pyridine en position 4' avait été protonée autour d'un pH = 3 et que la seconde se protonait autour d'un pH = 1. Comme une valeur plateau n'a pas été atteinte dans ces conditions, nous nous sommes écartés de la théorie de Brønsted [63] pour continuer le titrage acide avec la fonction d'acidité d'Hammett H_0 (Encart n°3) [64-66].

La fonction d'acidité de Hammett

Hammett a développé une théorie pour travailler dans des acides ou bases concentrés. Celle-ci explique que, lorsque la proportion d'acide (ou de base) devient très importante dans l'eau, ce n'est plus l'ion hydronium (ou hydroxyde) qui est l'acide actif (ou la base active) mais un ion directement lié à la nature de l'acide (ou de la base). Dans le cas du H_2SO_4 , ce serait donc $H_3SO_4^+$, bien plus acide que H_3O^+ . Comme ce cation est plus acide, il existe une autre échelle pour définir l'acidité : H_0 (H_- pour les bases). H_0 dépend de la fraction molaire en acide dans l'eau et de la température. Pour un mélange eau-acide ayant une fraction molaire en acide donnée, H_0 est calculé en déterminant un rapport de concentrations d'anilines protonées ou non dans ce mélange. Il est alors possible de tracer des courbes pour chaque acide. Ces courbes sont utilisées pour préparer les mélanges désirés. Alors que cette théorie permet de descendre à un $H_0 = -12$ pour l'acide sulfurique, il est possible de descendre jusque -63 avec l'hélonium (HeH^+).

Le titrage a donc été réalisé pour l'Ir-PP avec des fractions molaires croissantes en acide sulfurique (H_0 décroissant) (Figure 12). Nous avons constaté que, de manière spectaculaire,

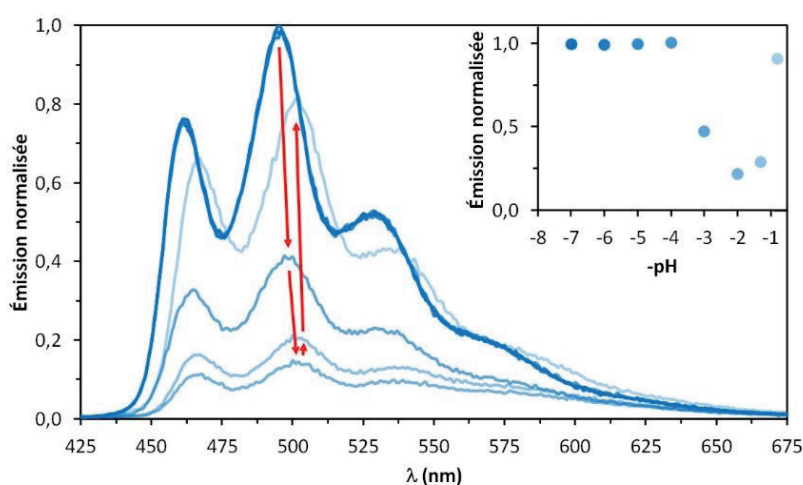


Figure 11. Titrage de Ir-PP (7 μ M) dans l'eau par H_2SO_4 suivi par émission à température ambiante

l'intensité de photoluminescence explosait alors que les spectres d'absorption sont invariables. Alors que l'intensité d'émission avait septuplé, le temps de vie à l'état excité était désormais de 5,8 μs sous air (1,2 μs initialement). Il faut mettre en évidence que la presque invariance dans les spectres d'émission et d'absorption nous fait penser que les orbitales frontières impliquées dans les processus photorédox (*HOMO* et *LUMO*) ne sont pas impactées par l'acidité plus ou moins grande du milieu. Nous faisons la supposition que cette variation d'intensité de photoluminescence est d'origine multifactorielle. Tout d'abord, le changement de contre-anions, dû à la présence de sulfates en milieu aqueux, a pu influencer la photophysique du complexe. Aussi, la viscosité croissante doit également jouer un rôle dans l'intensité de la luminescence.

Nous n'avons pas pu rationaliser ces observations mais nous avons tenté une analyse de Stern-Volmer au H_0 proposant l'émission la plus intense : -7,46 ($\sim 40\%$ mol H_2SO_4). Avec des chlorures, jusqu'ici jamais oxydés en milieu aqueux, nous avons observé une nette extinction de la luminescence avec un k_q de $1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Cela peut sembler faible mais la limite de diffusion dans l'acide sulfurique est de l'ordre du $10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous sommes donc en présence d'une désactivation dynamique efficace non limitée par la diffusion.

Bien que ce résultat préliminaire soit encourageant, il nous a été impossible de prouver la présence d'un

transfert d'électron entre un complexe protoné et les chlorures. En outre, travailler dans l'acide sulfurique est inenvisageable pour les applications visées. C'est pourquoi nous avons conçu un photosensibilisateur, qui, en milieu neutre, mime la structure de l'Ir-PP en milieu acide grâce à des pyridines méthylées en position 4' des terpyridines (Figure 5B).

3.2. À propos du complexe pentacationique

3.2.1. Synthèse, photophysique et électrochimie

La synthèse s'est déroulée en trois étapes avec un rendement global de 13 % à grande échelle : (i) la procédure de Kröhnke modifiée précédemment décrite pour obtenir une quaterpyridine (qtpy), (ii) une méthylation pour donner le ligand tpy-PyMe [67] et, (iii) une complexation avec un sel d'iridium approprié pour donner le complexe homoleptique d'intérêt.

La photophysique (Figure 13) de ce complexe présente des similitudes avec les composés tricationiques. Le spectre d'absorption (en ligne turquoise pleine) présente des bandes d'absorption distinctes avec des coefficients d'absorption significatifs à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm. Au-delà de cette longueur d'onde, on observe une bande d'absorption de moindre énergie avec un épaulement. Sur la base des caractéristiques spectrales, de comparaisons avec les complexes

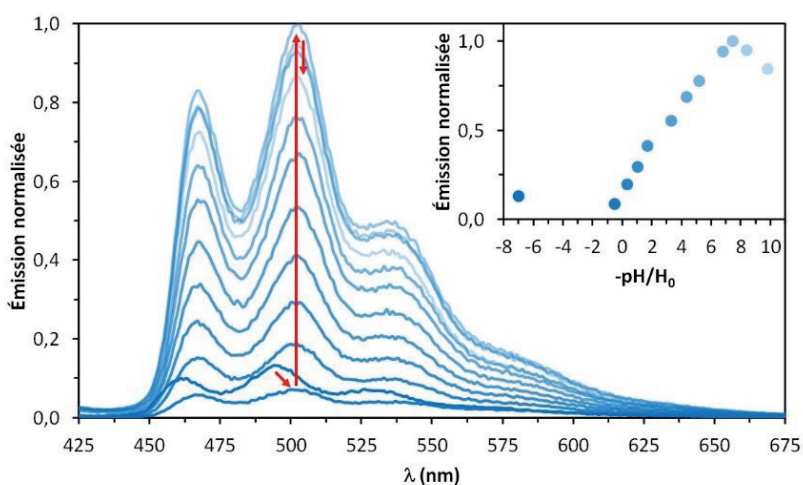


Figure 12. Titration Hammett de Ir-PP (7 μM) dans l'eau par H_2SO_4 suivie par émission à température ambiante

tricationiques et des coefficients d'extinction molaires, nous attribuons les bandes d'absorption à haute énergie principalement à des transitions *LC*, tandis que la bande à plus faible énergie est attribuée à des transitions dominantes *CT*. En introduisant une pyridine méthylée en position 4' du ligand terpyridine, nous avons augmenté, par un facteur de dix, le coefficient d'absorption molaire de la transition de plus faible énergie par rapport à la référence $\text{Ir}(\text{tpy})_2^{3+}$ (en noir).

Le spectre d'émission (en tirets turquoise) du photosensibilisateur présente une structure vibronique de haute énergie bien résolue. Cette observation peut être attribuée à une *LC* prédominante. En outre, ce nouveau composé présente une longue durée de vie de l'état excité de 1,3 μs dans l'eau et sous air, ce qui est suffisant pour un transfert d'électron photo-induit.

Un pouvoir photo-oxydant de 2,49 V vs ENH a été calculé (Équation 2). Cette valeur est importante et confirme la faisabilité d'une photo-oxydation des chlorures dans des conditions aqueuses avec une force motrice de 60 meV. En comparaison avec le complexe $\text{Ir}(\text{tpy})_2^{3+}$, qui présente un potentiel de réduction à l'état excité de 2,18 V, notre nouveau photosensibilisateur démontre une amélioration substantielle du pouvoir photo-oxydant tout en améliorant également ses propriétés d'absorption.

3.2.2. Études cinétiques : analyses de Stern-Volmer

Des expériences d'extinction de l'état excité ont été réalisées dans l'eau en utilisant des sels de potassium comme inhibiteurs. L'extinction de l'état excité a été suivie par photoluminescence résolue dans le temps qui a montré une diminution drastique de la durée de vie de l'état excité lors de l'ajout d'halogénures. En utilisant l'équation de Stern-Volmer, une relation linéaire a été obtenue à partir de laquelle une constante cinétique de *quenching* de $5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été déterminée pour la désactivation du nouveau photosensibilisateur excité par du KCl. Étant donné que l'amplitude initiale de l'intensité de photoluminescence est restée inchangée, la relation linéaire observée entre la durée de vie de l'état excité et la concentration en chlorures indique que le processus d'inhibition est uniquement régi par un mécanisme dynamique. Des expériences similaires ont été réalisées avec du KBr et du KI et ont donné respectivement des constantes de vitesse d'extinction de 5,7 et 6,2 $\times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Sur la Figure 14, les constantes cinétiques ont été comparées aux forces motrices selon la théorie de Marcus. Elles correspondent à la tendance attendue en région normale sur la base des potentiels de réduction à un électron des halogénures dans l'eau. De plus, nous avons remarqué qu'elles étaient systématiquement

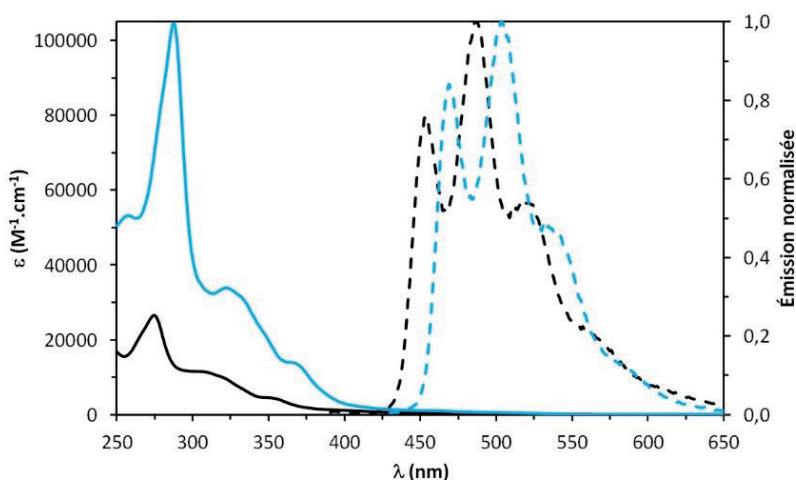


Figure 13. Spectres d'absorption UV-vis (lignes pleines) et d'émission à température ambiante (tirets) des complexes $\text{Ir}(\text{tpy})_2^{3+}$ (noir) dans l'acétonitrile et $\text{Ir}(\text{tpy-PyMe})_2^{5+}$ (turquoise) dans l'eau

légèrement supérieures à la constante de diffusion dans l'eau à 20°C pour ces espèces. Ceci découle probablement des interactions fortes entre les espèces dues aux charges opposées et élevées.

Afin de prouver la possibilité du concept de *HX splitting* pour ce photosensibilisateur d'iridium, une analyse de Stern-Volmer avec du HCl a été faite dans les mêmes conditions. Remarquablement, nous avons obtenu une constante cinétique très similaire de $4,7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cela met en évidence la possibilité de travailler en milieu acide avec ce complexe, sans affecter la cinétique du processus.

3.2.3. Investigations mécanistiques : absorption transitoire, spectro-électrochimie et cage-escape

Étant donné que les expériences de Stern-Volmer ne sont pas des preuves d'un transfert d'électron et que la théorie de Marcus n'en est qu'une preuve indirecte, nous nous sommes tournés vers la spectroscopie d'absorption transitoire à la nanoseconde. Le spectre d'absorption de l'état excité a d'abord été enregistré dans l'eau purgée à l'argon (Figure 15A). Le spectre de l'état excité présentait d'intenses caractéristiques positives sur l'ensemble du spectre visible [68-70]. Des expériences similaires ont ensuite été réalisées en présence de HCl. Ceci a révélé l'apparition d'une

nouvelle espèce, comme le complexe monoréduit (voir ci-après), avec un temps de vie d'environ 160 μs dans ces conditions (Figure 15B). Pour confirmer notre hypothèse, les mesures ont été répétées en utilisant de l'acide ascorbique, un agent réducteur bien connu. Le spectre différence obtenu présentait des caractéristiques identiques, corroborant ainsi notre hypothèse initiale de transfert d'électron. Des spectres similaires ont également été obtenus avec les trois halogénures, confirmant le processus de transfert d'électron à l'état excité.

La formation d'un complexe monoréduit a également été confirmée par spectro-électrochimie, où l'apparition d'une bande d'absorption avec un maximum centré à 400 nm a été observée lorsque le potentiel a été progressivement déplacé négativement (Figure 16). Des pics moins intenses apparaissent également vers 500 nm et ne correspondent pas aux observations faites en absorption transitoire. Nous attribuons cela aux vagues de réductions qui se chevauchent franchement pour ce composé. De plus, une fois l'échantillon oxydé après la réduction, le spectre initial est récupéré. Cette mesure montre la stabilité rédox de notre nouveau complexe.

Cet ensemble de données prouve sans ambiguïté l'existence d'un transfert d'électron à l'état excité depuis les halogénures vers le photosensibilisateur

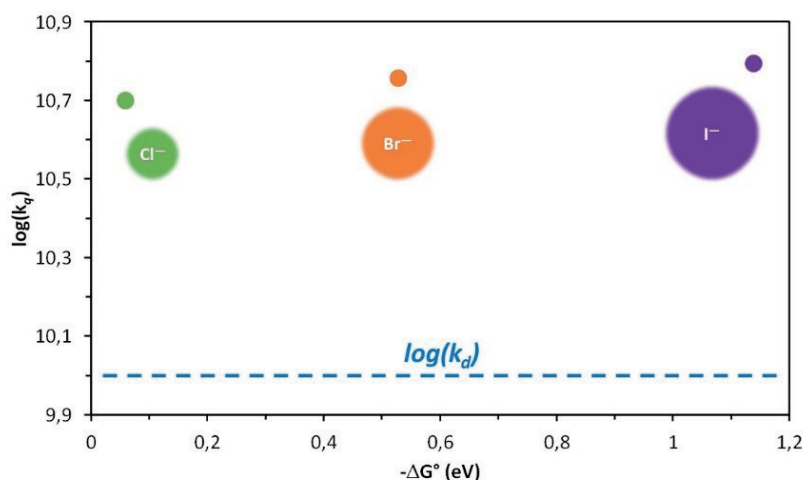


Figure 14. Diagramme de Rehm-Weller des transferts d'électron photo-induits entre les halogénures et le complexe excité $\text{Ir}(\text{tpy-PyMe})_2^{5+}$ dans l'eau vis-à-vis de la limite de diffusion ($r_{\text{Ir}} \approx 10 \text{ \AA}$ et $r_{\text{X}^-} \approx 2 \text{ \AA}$)

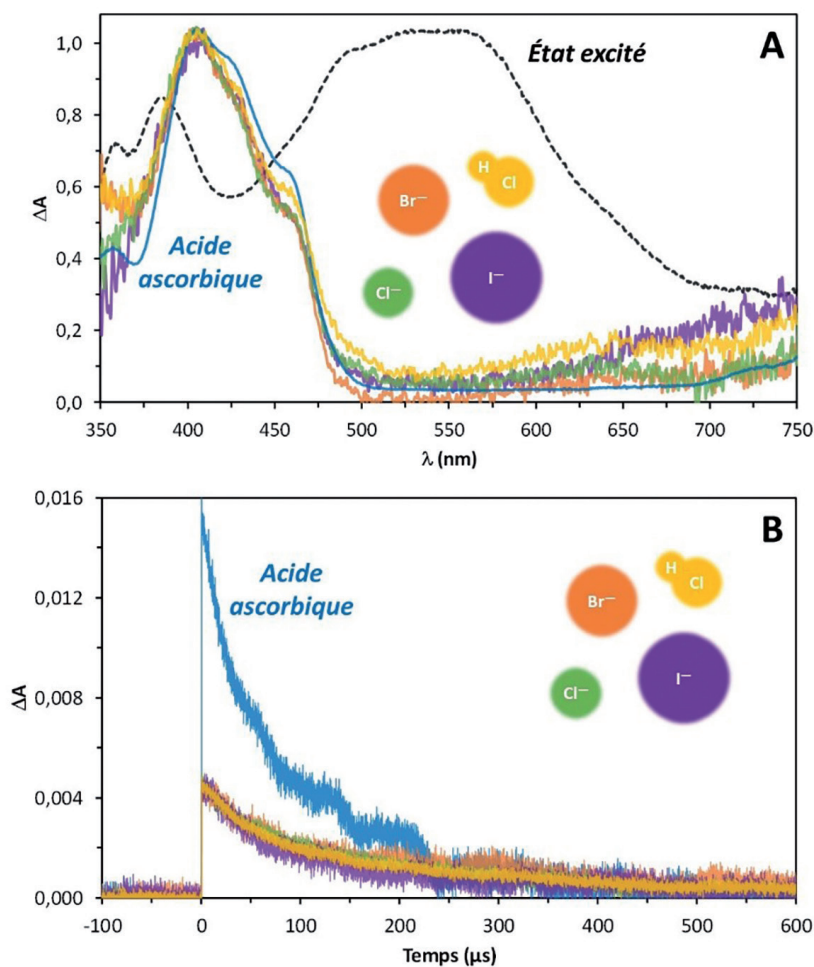


Figure 15. (A) Mesures spectrales normalisées à 50 ns en absorption transitoire du complexe $\text{Ir}(\text{tpy-PyMe})_2^{5+}$ excité à 355 nm en présence ou non de donneurs d'électron dans l'eau ($A_{\text{exc}} \approx 0,3 - 0,5$ et $C_{\text{donneur}} \approx 400$ mM) et (B) mesures cinétiques à 410 nm associées

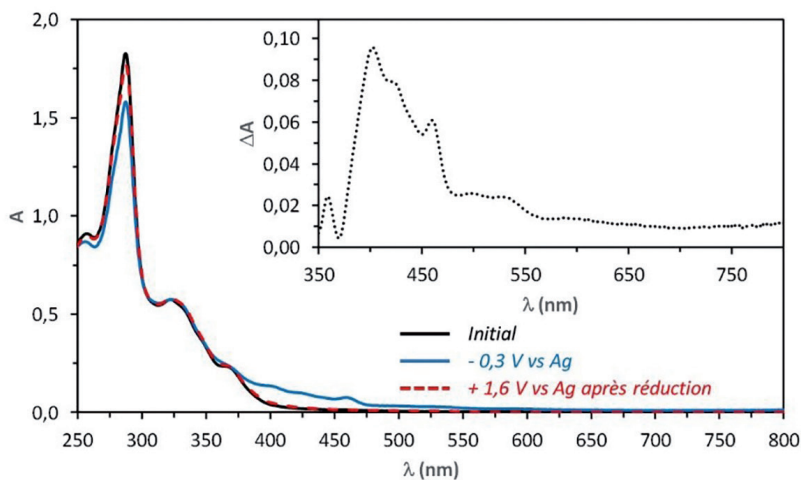


Figure 16. Spectro-électrochimie du complexe $\text{Ir}(\text{tpy-PyMe})_2^{5+}$ (800 μ M) enregistrée avec 0,3 M de TBAPF₆ dans l'acétonitrile anhydre (insert : différence entre les courbes bleue et noire)

excité. Bien que l'atome d'halogène X ne puisse être observé dans la fenêtre spectrale étudiée, X₂^{•-} présente parfois des caractéristiques d'absorption appréciables dans le visible. Dans le cas de l'iode principalement : à 385 et 750 nm. Nous observons bien un léger signal à 750 nm pour la mesure en présence de KI, ce qui est une nouvelle preuve que nous avons photo-oxydé les iodures en milieu aqueux. Celui à 385 nm ne peut être observé en raison de la présence du monoréduit. Nous ne pouvons pas faire ce constat pour les bromures et chlorures mais la signature du complexe monoréduit nous laisse supposer que les photo-oxydations ont bien eu lieu.

Pour quantifier l'efficacité de ces processus, les rendements en *cage-escape* ont été quantifiés par spectroscopie d'absorption transitoire (Équation 7) en utilisant la connaissance de la contribution respective du photosensibilisateur réducteur de Ir (De de 15000 M⁻¹.cm⁻¹ à 410 nm) et du X₂^{•-} à la longueur d'onde étudiée [71-78]. Ceux-ci étaient de 4 % pour chaque halogénure. Ces rendements sont faibles par rapport aux valeurs enregistrées dans des solvants organiques pour les photosensibilisateurs où X₂^{•-} a été clairement observé. Les valeurs typiques varient de 25 à 96 %. Les rendements sont toutefois conformes aux faibles rendements de *cage-escape* récemment obtenus avec des complexes de fer ou dinucléaires

d'iridium pour l'oxydation des halogénures dans les mélanges acétonitrile/eau. Les solvants organiques semblent donc plus enclins à séparer la paire de radicaux formés après la photoréaction que l'eau. Nous supposons que le réseau de ponts hydrogène encage efficacement la paire radicalaire, ce qui rend le transfert d'électron en retour prédominant.

$$\phi_{CE} = \frac{\Delta A_{PS} - \Delta \epsilon_{r\acute{e}f} \cdot (1 - 10^{-A_{r\acute{e}f}(\lambda_{exc})})}{\Delta A_{r\acute{e}f} \cdot \Delta \epsilon_{PS} - (1 - 10^{-A_{PS}(\lambda_{exc})}) \cdot (\%PL \text{ inhib\acute{e}e})}$$

Équation 7

3.2.4. Vérification de la stabilité photorédox : photolyse

Enfin, nous avons voulu étudier la stabilité du photosensibilisateur monoréduit. Nous n'avons pas réussi à photo-accumuler celui-ci avec des halogénures comme donneurs d'électron. Cela est probablement dû à la nature non sacrificielle des halogénures lors de leur oxydation ou à la formation de X₂, théoriquement capable d'oxyder le photosensibilisateur réducteur. Nous avons donc décidé d'étudier la stabilité du photosensibilisateur monoréduit en présence de triéthylamine (TEA) comme réactif sacrificiel. La Figure 17 illustre les spectres UV-vis de cette expérience. La solution initiale (en noir) a été soumise à une irradiation de 355 nm sous argon. Après une irradiation de

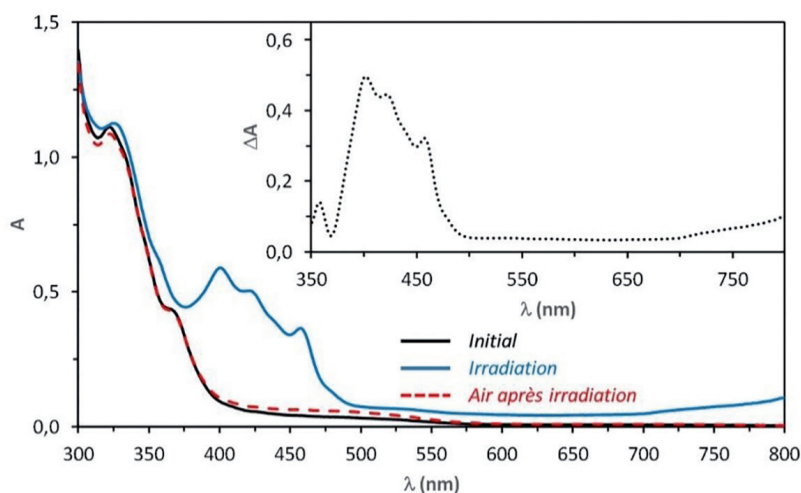


Figure 17. Photolyse à 355 nm du complexe Ir(tpy-PyMe)₂⁵⁺ (30 µM) en présence de TEA (300 µM) dans l'eau (insert : différence entre les courbes bleue et noire)

5 ou 10 minutes (en bleu), les spectres obtenus restent identiques, ce qui indique que la réaction est terminée et que le spectre obtenu correspond au photosensibilisateur monoréduit. De plus, le processus présente une réversibilité complète lors de l'exposition à l'air (en tirets rouges), soulignant l'excellente photostabilité du complexe dans le stockage des électrons et donc sa promesse en tant que photosensibilisateur efficace pour des applications dans la catalyse réductrice et la production de carburants solaires. Le spectre différence représenté dans l'insert corrobore les données d'absorption transitoire et de spectro-électrochimie, confirmant une nouvelle fois la présence d'un transfert d'électron.

4. Conclusions et perspectives

Une gamme de complexes Ir-tpy, dont certains inédits, a été synthétisée via une procédure de synthèse courte et efficace. Ces photosensibilisateurs ont montré des absorptions drastiquement augmentées vis-à-vis d'un composé de référence non substitué. Grâce à des luminescences à haute énergie, il en résulte des espèces assez photo-oxydantes pour la photo-oxydation des halogénures aqueux. Le *quenching* de l'état excité du photosensibilisateur par des iodures et bromures a été investigué par des méthodes spectroscopiques. Les constantes cinétiques correspondant à ces processus semblent limitées par la diffusion (k_q de l'ordre du $10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette probable photo-oxydation des bromures aqueux est une rareté intéressante dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire. Une exploration du comportement des photosensibilisateurs en milieu acide a démontré qu'une photo-oxydation des chlorures étaient possibles pour un complexe particulier. Compte tenu de son potentiel, ce composé a été adapté dans sa structure afin d'atteindre le sommet de la photo-oxydation des halogénures pour donner l'Ir(tpy-PyMe)₂⁵⁺. Ce composé a montré une absorption significativement améliorée par rapport à son homologue non substitué, ce qui a entraîné une émission à haute énergie et la formation d'une espèce hautement photo-oxydante. Le *quenching* de l'état excité du

photosensibilisateur par de multiples donneurs d'électron a été étudié à l'aide de techniques spectroscopiques résolues dans le temps. Les constantes cinétiques associées correspondent à un processus limité par la diffusion ($k_q = 4,7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec l'acide chlorhydrique). Des expériences de spectro-électrochimie couplées à des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire dans la nanoseconde en présence de chlorures, de bromures, d'iodures ou d'acide ascorbique ont confirmé l'existence d'un transfert d'électron photo-induit. L'expérience a également été menée avec de l'acide chlorhydrique, prouvant la robustesse de notre système pour les applications visées. Les rendements de *cage-escape* étaient faibles (4 %), mais la photo-oxydation des chlorures et bromures dans l'eau représente une nouveauté passionnante dans le domaine de la conversion de l'énergie pour la formation de combustibles solaires. Une expérience de photolyse a démontré que le nouveau complexe d'iridium présentait une grande stabilité photorédox, ce qui est crucial pour la production de combustibles solaires. Compte tenu de son potentiel, ce composé pourrait également être utilisé dans d'autres applications telles que la purification de l'eau [79] ou les traitements anticancéreux ciblant les dommages oxydatifs de l'ADN dans les tumeurs hypoxiques [80-82].

Remerciements

Les auteurs remercient le F.R.S.-FNRS (bourses U.N021.21 et FRIA) et l'UCLouvain pour le support financier. M. Vander Wee - Léonard remercie également L. Troian-Gautier pour ses conseils scientifiques.

Références

- [1] M. Vander Wee-Léonard, B. Elias, L. Troian-Gautier, Photoinduced One-Electron Chloride Oxidation in Water Using a Pentacationic Ir(III) Photosensitizer, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 11031-11035
- [2] Energy Institute of BP, *Statistical Review of World Energy*, **2023**
- [3] GIEC, *Rapport spécial sur la hausse de 1,5 °C*, **2018**
- [4] GIEC, *Rapport de synthèse*, **2023**
- [5] Agence Internationale de l'Énergie, *Electricity Information*, **2023**
- [6] A. Jackson, *Environmental Science: The Natural Environment and Human Impact*, **2000**
- [7] Agence Internationale de l'Énergie, *Global Hydrogen Review*, **2023**
- [8] E. Hand, Hidden Hydrogen: Does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel?, *Nature* **2023**, 379, 630-636
- [9] C. Konstantinos, Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply, *ChemCatChem* **2017**, 9, 1523-1544
- [10] W. Khetkorn, R. Rastogi, Microalgal Hydrogen Production: a Review, *Bioresour. Technol.* **2017**, 243, 1194-1206
- [11] B. Zhang, Artificial Photosynthesis: Opportunities and Challenges of Molecular Catalysts, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 2216-2264
- [12] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* **1972**, 238, 37-38
- [13] J. Muaddi, M. Jamal, Solar spectrum at depth in water, *Renew. Energy* **1991**, 1, 31-35
- [14] M. Göppert-Mayer, Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen, *Ann. Phys.* **1931**, 401, 273-294
- [15] W. Kaiser, C. Garrett, Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 229-231
- [16] M. Pawlicki, H. Collins, R. Denning, H. Anderson, Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3244-3266
- [17] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renew. Sust. Energy. Rev.* **2017**, 68, 234-246
- [18] S. Zhang, H. Ye, J. Hua, H. Tian, Recent advances in dye-sensitized Photoelectrochemical cells for water splitting, *EnergyChem* **2019**, 1, 100015
- [19] S. Baiju, U. Masuda, S. Datta, K. Tarefder, J. Chaturvedi, S. Ramakrishna, L.N. Tripathi, Photo-electrochemical green-hydrogen generation: Fundamentals and recent developments, *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, 51, 779-808
- [20] H. Ooka, K. Hashimoto, R. Nakamura, Design Strategy of Multi-electron Transfer Catalysts Based on a Bioinformatic Analysis of Oxygen Evolution and Reduction Enzymes, *Mol. Inform.* **2018**, 37, 1700139
- [21] Y.-J. Yuan, Z.-T. Yu, D.-Q. Chen, Z.-G. Zou, Metal-complex chromophores for solar hydrogen generation, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 603-631
- [22] G. Soloveichik, Flow Batteries: Current Status and Trends, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11533-11558
- [23] L. Troian-Gautier, M. Turlington, S. Wehlin, A. Maurer, M. Brady, W. Swords, G. Meyer, Halide Photoredox Chemistry, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 4628-4683
- [24] P. Atkins, L. Jones, I. Laverman, *Principes de chimie*, **2017**
- [25] G. Boschloo, A. Hagfeldt, Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1819-1826
- [26] D. Armstrong, R. Huie, W. Koppenol, S. Lymar, G. Merényia, P. Neta, B. Ruscic, D. Stanbury, S. Steenken, P. Wardman, Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 9, 1-4
- [27] L. Grossweiner, M. Matheson, The Kinetics of the Dihalide Ions from the Flash Photolysis of Aqueous Alkali Halide Solutions, *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 1089-1095
- [28] M. Matheson, W. Mulac, J. Rabani, Formation of the Hydrated Electron in the Flash Photolysis of Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2613-2617
- [29] R. Devonshire, J. Weiss, Nature of the Transient Species in the Photochemistry of Negative Ions in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3815-3820
- [30] W. Gabes, D. Stufkens, Electronic Absorption Spectra of Symmetrical and Asymmetrical Trihalide Ions, *Spectrochim. Acta A-M* **1974**
- [31] T. Wang, M. Kelley, J. Cooper, R. Beckwith, D. Margerum, Equilibrium, Kinetic, and Uv-Spectral Characteristics of Aqueous Bromine Chloride, Bromine, and Chlorine Species, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5872-5878
- [32] R. Bevenmaegie, S. Wehlin, E. Piechota, M. Abraham, C. Philouze, G. Meyer, B. Elias, L. Troian-Gautier, Improved Visible Light Absorption of Potent Iridium(III) Photo-oxidants for Excited-State Electron Transfer Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 2732-2737
- [33] P.L. Clay, *Halogen Abundances and Isotopes*, **2021**
- [34] S. De Kreijger, B. Elias, L. Troian-Gautier, Chloride, Bromide, and Iodide Photooxidation in Acetonitrile/Water Mixtures Using Binuclear Iridium(III) Photosensitizers, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 16196-16202
- [35] S. De Kreijger, A. Ripak, B. Elias, L. Troian-Gautier, Investigation of the Excited-State Electron Transfer and Cage Escape Yields Between Halides and a Fe(III) Photosensitizer, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 10286-10292
- [36] V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Overview and General Concepts*, **2007**
- [37] J. Malinowski, D. Zych, D. Jacewicz, B. Gawdzik, J. Drzeżdżon, Application of Coordination Compounds with Transition Metal Ions in the Chemical Industry: A Review, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 5443
- [38] E. Figgemeier, L. Merz, B. Hermann, Y. Zimmermann, C. E. Housecroft, H.-J. Güntherodt, E. Constable, Self-Assembled Monolayers of Ruthenium and Osmium Bis-Terpyridine Complexes: Insights of the Structure and Interaction Energies by Combining Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemistry, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1157-1162
- [39] E. Constable, E. Figgemeier, C. Housecroft, J. Olsson, Y. Zimmermann, Electrochemical probing of ground state electronic interactions in polynuclear complexes of a new heteroditopic ligand, *Dalton Trans.* **2004**, 1918-1927
- [40] M. Ruthkosky, F. Castellano, G. Meyer, Photodriven Electron and Energy Transfer from Copper Phenanthroline Excited States, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6406-6412
- [41] B.-T. Ahn, D. McMillin, Studies of photoinduced electron transfer from bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I), *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2253-2258
- [42] C. Minozzi, A. Caron, J.-C. Grenier-Petel, J. Santandrea, S. Collins, Heteroleptic Copper(I)-Based Complexes for Photocatalysis: Combinatorial Assembly, Discovery, and Optimization, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 5477-5481
- [43] B. Michelet, C. Deldaele, S. Kajouj, C. Moucheron, G. Evano, A General Copper Catalyst for Photoredox Transformations of Organic Halides, *Org. Lett.* **2017**, 19, 3576-3579
- [44] L. Lindh, P. Chäbera, N. Rosemann, J. Uhlig, K. Wärnmark, A. Yartsev, V. Sundström, P. Persson, Photophysics and Photochemistry of Iron Carbene Complexes for Solar Energy Conversion and Photocatalysis, *Catalysts* **2020**, 10, 315
- [45] M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, U. Maeder, A. Von Zelewsky, Absorption spectra, electrochemical behavior, luminescence spectra, and excited-state lifetimes of mixed-ligand ortho-metalated rhodium(III) complexes, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1323-1327

- [46] H. Liang, T. Hao, C. Yin, X. Yang, H. Fu, X. Zheng, R. Li, D. Xiao, H. Chen, Cyclometalated Rhodium(III) Complexes Based on Substituted 2-Phenylpyridine Ligands: Synthesis, Structures, Photophysics, Electrochemistry, and DNA-Binding Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 4149-4157
- [47] S. Bhat, V. Revankar, R. Pinjari, S. Naveen, N. Lokanath, V. Kumbar, K. Bhate, D. Kokarea, Phosphorescent cyclometalated iridium(III) complexes: synthesis, photophysics, DNA interaction, cellular internalization, and cytotoxic activity, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 42, 16846-16854
- [48] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium*, **2007**
- [49] C. Lentz, L. Marcéls, L. Troian-Gautier, K. Robeyns, Emilie Cauët, B. Elias, Excited-state behavior and photoinduced electron transfer of pH-sensitive Ir(III) complexes with cyclometallation (C/N-) ratios between 0/6 and 3/3, *J. Photochem. Photobiol. A* **2021**, 405, 112957
- [50] R. Bevernaegie, S. Wehlin, B. Elias, L. Troian-Gautier, A Roadmap Towards Visible Light Mediated Electron Transfer Chemistry with Iridium(III) Complexes, *ChemPhotoChem* **2021**, 5, 217-234
- [51] J. Wang, G. Hanan, A Facile Route to Sterically Hindered and Non-Hindered 4'-Aryl-2,2':6',2''-Terpyridines, *Synlett* **2005**, 8, 1251-1254
- [52] B. Liu, S. Monro, Z. Li, M. Javed, D. Ramirez, C. Cameron, K. Colón, J. Roque, S. Kilina, J. Tian, S. McFarland, W. Sun, New Class of Homoleptic and Heteroleptic Bis(terpyridine) Iridium(III) Complexes with Strong Photodynamic Therapy Effects, *ACS Appl. Bio Materials* **2019**, 2, 2964-2977
- [53] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197-206
- [54] D. Goldstein, Y. Cheng, T. Schmidt, M. Bhadbhade, P. Thordarson, Photophysical properties of a new series of water soluble iridium bisterpyridine complexes functionalised at the 4' position, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2053-2061
- [55] J.-P. Collin, I. Dixon, J.-P. Sauvage, J. Williams, F. Barigelletti, L. Flamigni, Synthesis and Photophysical Properties of Iridium(III) Bisterpyridine and Its Homologues: a Family of Complexes with a Long-Lived Excited State, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5009-5016
- [56] M. Licini, J. Gareth Williams, Iridium(III) bis-terpyridine complexes displaying long-lived pH sensitive luminescence, *Chem. Commun.* **1999**, 1943-1944
- [57] A. Einstein, Über die von der Molekular kinetischen Theorie der Wärme Geforderte Bewegung von in Ruhenden Flüssigkeiten Suspendierten Teilchen, *Ann. Phys.* **1905**, 322, 549-560
- [58] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, **2001**
- [59] O. Stern, M. Volmer, Über die Abklingzeit der Fluoreszenz, *Physik. Zeitschr.* **1919**, 20, 183-188
- [60] M. von Smoluchowski, Study of a Mathematical Theory of the Coagulation Kinetics of Colloidal Solutions, *Z. Phys. Chem.* **1917**, 19, 129-135
- [61] E. Piechota, Introduction to Electron Transfer: Theoretical Foundations and Pedagogical Examples, *J. Chem. Educ.* **2019**, 96, 2450-2466
- [62] R. Marcus, On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer I, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966-978
- [63] J.N. Brønsted, Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1923**, 42, 718-728
- [64] L.P. Hammett, A.J. Deyrup, A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 2721-2739
- [65] E.V. Anslyn, D.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, **2006**
- [66] S.G. Lias, J.F. Liebman, R.D. Levin, Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules; Heats of Formation of Protonated Molecules, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 695-808
- [67] M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and electrochemical properties, and H₂-evolving activity of a new [PtCl(terpyridine)]⁺ derivative with viologen-like redox properties, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4903-4911
- [68] B. Liu, M. Javed, S. Kilina, W. Sun, Synthesis, Photophysics, and Reverse Saturable Absorption of trans-Bis-cyclometalated Iridium(III) Complexes (C^NC)Ir(R-tpy)⁺ (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridine) with Broadband Excited-State Absorption, *Inorg. Chem.* **2020**, 2, 2964-2977
- [69] M. Olumba, R. O'Donnell, T. Rohrabough, T. Teets, Triplet-Triplet Energy Transfer in Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with Pyrene-Substituted Isocyanides, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 13702-13711
- [70] M. Olumba, R. O'Donnell, T. Rohrabough, T. Teets, Panchromatic Excited-State Absorption in Bis-Cyclometalated Iridium Isocyanide Complexes, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 19344-19353
- [71] A. Ripak, S. De Kreijger, R. Sampaio, C. Vincent, É. Cauët, I. Jabin, U. Tambar, B. Elias, L. Troian-Gautier, Photosensitized activation of diazonium derivatives for C-B bond formation, *Chem. Catal.* **2023**, 3, 100490
- [72] A. Ripak, S. De Kreijger, B. Elias, L. Troian-Gautier, A protocol for determining cage-escape yields using nanosecond transient absorption spectroscopy, *STAR Protocols* **2023**, 4, 102312
- [73] J. Lorand, *The Cage Effect*, **1972**
- [74] E. Rabinowitsch, W. Wood, The collision mechanism and the primary photochemical process in solutions, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 1381-1387
- [75] R. Lyon, D. Levy, Demonstration of the "Cage" Effect, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4290
- [76] D. Braden, E. Parrack, D. Tyler, Solvent cage effects, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 211, 279-294
- [77] A. Marton, C. Clark, R. Srinivasan, R. Freundlich, A. Narducci Sarjeant, G. Meyer, Static and Dynamic Quenching of Ru(II) Polypyridyl Excited States by Iodide, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 362-369
- [78] L. Troian-Gautier, E. Beauvilliers, W. Swords, G. Meyer, Redox Active Ion-Paired Excited States Undergo Dynamic Electron Transfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 16815-16826
- [79] K. Zhang, K. Parker, Halogen Radical Oxidants in Natural and Engineered Aquatic Systems, *Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52, 9579-9594
- [80] A. Jacques, A. Kirsch-De Mesmaeker, B. Elias, Selective DNA Purine Base Photooxidation by Bis-terdentate Iridium(III) Polypyridyl and Cyclometalated Complexes, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1507-1512
- [81] R. Bevernaegie, L. Marcéls, B. Laramée-Milette, J. De Winter, K. Robeyns, P. Gerbaux, G. Hanan, B. Elias, Trifluoromethyl-Substituted Iridium(III) Complexes: From Photophysics to Photooxidation of a Biological Target, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 1356-1367
- [82] R. Bevernaegie, B. Doix, E. Bastien, A. Diman, A. Decottignies, O. Feron, B. Elias, Exploring the Phototoxicity of Hypoxic Active Iridium(III)-Based Sensitizers in 3D Tumor Spheroids, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 18486-18491