



# CHIMIE 145 NOUVELLE

---

LA REVUE DE CONTACT DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE CHIMIE

---

42<sup>ème</sup> année - septembre 2024

---

**SRC**  
SOCIÉTÉ ROYALE DE CHIMIE

Chimie et **produits naturels**

**La vanilline, un arôme apprécié**  
A.-M. POLOMÉ

1

Chimie et **énergie solaire**

**Conversion de l'énergie solaire :  
des complexes d'iridium super oxydants à l'attaque  
des halogénures aqueux**  
M. VANDER WEE-LEONARD et B. ÉLIAS

18

**Rubrique de la SRC**

**Rapport d'activités de l'année académique 2023-2024 des  
Jeunes Chimistes de la SRC**

40

**Directeurs de rédaction**

Bernard Mahieu  
UCLouvain, Ecole de Chimie  
Place Pasteur, 1  
Boîte L4.01.07  
1348 Louvain-la-Neuve  
bernard.mahieu@uclouvain.be

Benoît Champagne  
UNamur,  
Département de Chimie  
Rue de Bruxelles, 61  
5000 Namur  
benoit.champagne@unamur.be

Cédric Malherbe  
ULiège,  
Département de Chimie  
Quartier Agora,  
Allée du Six Août, 11  
4000 Liège 1  
c.malherbe@uliege.be

**Infographisme**

emmanuel@norproduction.eu

**Comité de rédaction**

Kristin Bartik, ULB  
Nicolas Blanchard, Université de Haute-Alsace-Université  
de Strasbourg  
Sophie Carencio, Sorbonne Université, Paris  
Frédéric Castet, Université de Bordeaux  
André Colas, Dow Corning  
Damien Debecker, UCLouvain  
Karolien De Wael, UAntwerpen  
Philippe Dubois, UMONS  
Anne-Sophie Duwez, ULiège  
Gwilherm Evano, ULB  
Danielle Fauque, Université de Paris Sud  
Stéphane Gérard, Faculté de Pharmacie, Reims  
Bernard Joris, ULiège  
Sophie Laurent, UMONS  
Tatjana Parac-Vogt, KU Leuven  
Raphaël Robiette, UCLouvain  
Cédric Samuel, École des Mines de Douai  
Armand Soldera, Université de Sherbrooke  
Johan Wouters, UNamur

**Secrétariat**

Violaine Sizaïre  
ULB  
Avenue Franklin Roosevelt 50, CP 160/07 1050 Bruxelles  
Tel : +32 2 650 52 08 Fax : +32 2 650 51 84 - email : src@ulb.be  
Fortis : BE60 2100 4208 0470

**Comité directeur****Conseil de gestion**

Présidente	A.-S. Duwez, ULiège	asduwez@uliege.be
Vice-président	J.-P. Lecomte, DOW	j.lecomte@dow.com
Président sortant	L. Provins, UCB	laurent.provins@ucb.com
Secrétaire générale	C. Buess-Herman, ULB	Claudine.Buess-Herman@ulb.be
Trésorier	T. Randoux, Certech	thierry.randoux@certech.be
Délégué relations extérieures	P. Baekelmans, Solvay L. Provins, UCB	paul.baekelmans@solvay.com laurent.provins@ucb.be

**Divisions**

Chimie Médicinale	P. Francotte, ULiège	Pierre.Francotte@uliege.be
Chimie organique et bio-organique	G. Evano, ULB	gwilherm.evano@ulb.be
Jeunes Chimistes	M. Larry, ULiège	max.larry@uliege.be
	T. Massenet, ULiège	thibault.massenet@uliege.be
Histoire et Enseignement de la Chimie	B. Van Tiggelen	vantiggelen@memosciences.be
Délégué Essenscia Wallonie	C. Moucheron, ULB T. Randoux, Certech	Cecile.Moucheron@ulb.be Thierry.Randoux@certech.be

**Sections locales**

Bruxelles	G. Evano, ULB	Gwilherm.Evano@ulb.be
Louvain-la-Neuve	B. Elias, UCLouvain	benjamin.elias@uclouvain.be
Mons	P. Gerbaux, UMONS	pascal.gerbaux@umons.ac.be
Liège	A. S. Duwez, ULiège	asduwez@ulg.ac.be
Namur	J. Wouters, UNamur	johan.wouters@unamur.be

**Membres protecteurs de la SRC**

ALLNEX  
CERTECH  
EXXONMOBIL CHEMICAL  
LHOIST  
NovAliX  
SOLVAY  
TOTALENERGIES  
UCB

**Parution : trimestrielle**

Avec le soutien du Fonds National de la Recherche Scientifique.  
Les articles paraissant dans Chimie nouvelle sont repris  
dans CHEMICAL ABSTRACTS

Editeur responsable : Claudine Buess-Herman,  
ULB, CP 160/07,  
avenue Roosevelt 50, 1050 Bruxelles

Les articles sont soumis à un processus de reviewing.  
Les annonces publicitaires sont établies sous la responsabilité des firmes.

« CHIMIE NOUVELLE » est un titre déposé

ISSN 0771-730X

**Anne-Marie POLOMÉ**

Anne-Marie Polomé (née en 1947), Docteure en Sciences (chimie) et agrégée de l'enseignement secondaire à l'Université catholique de Louvain, a commencé sa carrière comme assistante à l'UCL. Elle a enseigné, pendant un an, les cours généraux (sciences) au Lycée Martin V de Louvain-la-Neuve. Aux Facultés Universitaires Saint-Louis, devenues Université Saint-Louis de Bruxelles, actuellement UCLouvain Saint-Louis-Bruxelles, elle a été assistante et chargée de cours invitée pour les futurs ingénieurs de gestion jusqu'à sa pension en 2014.



# La vanilline, un arôme apprécié

**Abstract**

*Vanillin is a relatively simple molecule that we chose as model as it stands at a convergence point of different technologies, including agriculture with the culture of specific orchid crops, valorisation of side products of the food industry involving chemistry and biotechnology, and de novo synthesis using oil industry precursors. The use of vanillin in food production further requires*

*addressing legal issues and should trigger critical thinking about the competition between natural and synthetic products.*

**Introduction**

Le Français Théodore Nicolas Gobley a été le premier à isoler les cristaux de vanilline, à partir d'un extrait de vanille (1858). C'est une molécule



relativement simple dont la structure a été trouvée par les Allemands Ferdinand Tiemann et Wilhelm Haarmann. Elle est le point de convergence de nombreuses techniques allant de la culture d'une variété d'orchidée à la valorisation de coproduits de l'industrie agro-alimentaire par diverses voies chimiques et biotechnologiques en passant par la synthèse totale à partir du pétrole. La vanilline étant une substance introduite dans l'alimentation nous permet aussi d'aborder le domaine des réglementations et d'initier une réflexion sur la concurrence entre produit naturel et produit de synthèse [1].

Les premiers critères de qualité organoleptique d'un aliment sont, en grande partie, sa saveur et son odeur, caractéristiques condensées dans le vocable « flaveur » (de l'anglais « flavor »). L'utilisation d'arômes a vraisemblablement existé de toute éternité. L'industrie agroalimentaire actuelle s'efforce de fournir des produits de consommation d'une grande qualité et, pour un même produit, de goût et d'odeur constants. Or, sans addition d'arômes, ces produits seraient relativement insipides et inodores. Ils subissent en effet des traitements indispensables pour leur

conservation, également motivés par l'impact sur la santé (on les appauvrit en graisses), ainsi que par le désir des consommateurs (on les enrichit en sucre, en sel). Ces traitements éliminent parallèlement l'arôme. De plus, selon les saisons, la « flaveur » des produits de base varie. Dans une société de masse, il est donc indispensable de remédier à cette situation.

Les formes modernes d'amélioration du goût des aliments sont basées sur les connaissances des propriétés chimiques des composés aromatiques. La **vanilline** est actuellement la molécule aromatisante la plus utilisée dans l'industrie agroalimentaire. Elle trouve aussi des applications dans d'autres domaines.

## 1. Arôme naturel de vanille

### 1.1. Origine et culture du vanillier

La vanilline (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) est la principale molécule aromatisante de l'arôme naturel obtenu par extraction des gousses de vanille. Ces gousses sont les fruits du vanillier,

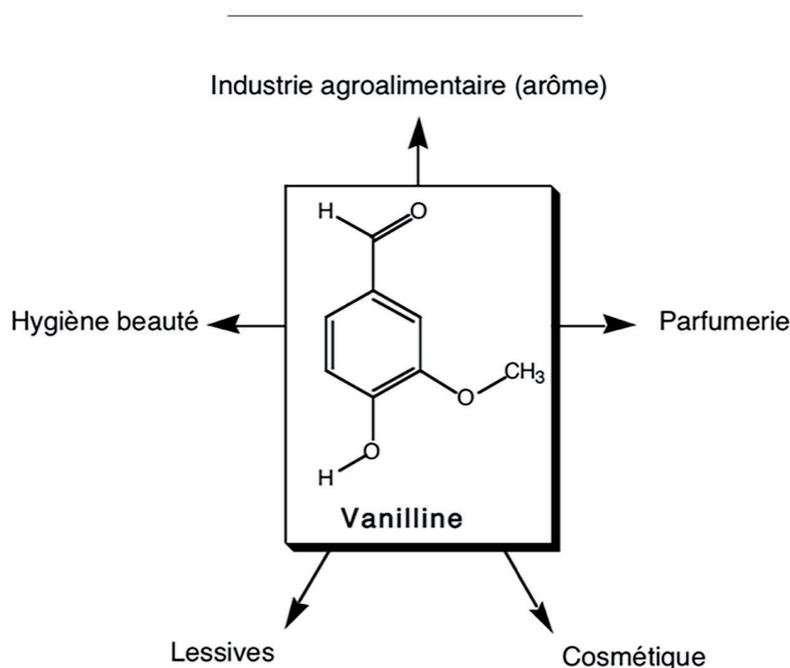


Figure 1 : Diverses applications de la vanilline

*Vanilla planifolia*, une orchidée tropicale grimpante originaire du Mexique. La fleur ne s'ouvre qu'un seul jour. Les plants de vanillier fleurissent une fois par an, 5 à 6 ans de suite, et deviennent productifs après 3 ou 4 ans, s'ils sont pollinisés.

**Hernan CORTES** et son équipe de conquistadors ramenèrent ce fruit en Europe vers 1520, où son usage se limita longtemps à l'aromatisation du cacao.

Les tentatives d'implantation du vanillier dans d'autres régions tropicales ou en Europe et, par là, de diversification des provenances de vanille se soldèrent par des échecs. En effet, il n'y a

qu'au Mexique que vit l'agent de pollinisation naturel, l'abeille *Melipona*, une espèce sans dard. Ce n'est qu'en 1841 qu'un botaniste belge, **Charles MORREN** (Gand 1807 - Liège 1858), répandit l'emploi d'une méthode de pollinisation manuelle à l'aide d'une tige de bambou, procédé découvert par **Edmond ALBIUS** (1829-1880), un esclave de la Réunion, à l'âge de 12 ans. Morren avait découvert la fécondation artificielle de la vanille en 1836, mais sa méthode était bien moins efficace que celle d'Albius. Depuis lors on produit des gousses de vanille dans d'autres parties du monde, notamment à Madagascar, à Mayotte et en Polynésie française (*Vanilla tahitensis*).



Figure 2 : Fleur de l'orchidée *Vanilla planifolia* et sa pollinisatrice, l'abeille *Melipona*



Figure 3 : Timbre français valorisant la Vanille de Mayotte

Il existe plus de 100 espèces de vanilliers. La principale source de gousses de vanille reste *Vanilla planifolia* [2].

### 1.2. Traitement des gousses vertes

La vanilline est présente dans la gousse sous forme de glucovanilline.

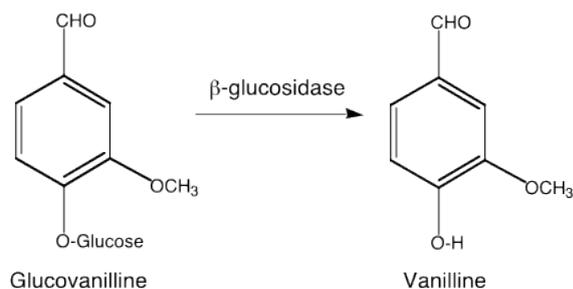


Figure 4 : Transformation de la glucovanilline en vanilline par la  $\beta$ -glucosidase

Dans les gousses, la synthèse de glucovanilline ne commence que quatre mois après la floraison et atteint un maximum huit mois après la pollinisation, lorsque les gousses sont à maturité. Elles sont récoltées à ce moment, le mûrissement sur pied leur faisant perdre leurs qualités organoleptiques. Elles sont vertes et sans arôme de vanille détectable : la glucovanilline, amère, n'étant pas volatile, elles ne sont pas parfumées. Elles subissent six étapes de traitement avant de devenir des gousses commerciales riches en vanilline (en moyenne 20 g de vanilline par kg de gousses sèches) [3].

- la **mortification** ou échaudage : arrêt de la maturation végétale par chauffage, dans de l'eau à 60-70°C pendant 2 à 3 minutes, des gousses de vanille vertes placées dans des paniers en osier ;
- l'**étuvage** : stockage des gousses égouttées encore chaudes à 50°C, pendant 12 heures, dans des caisses en bois recouvertes d'une couverture en laine. L'action des enzymes débute, notamment celle de la  $\beta$ -glucosidase qui hydrolyse la glucovanilline en vanilline et libère aussi d'autres composés analogues, le *p*-hydroxybenzaldéhyde et l'acide vanillique. Le parfum se développe, les gousses brunissent et contiennent alors 60 à 70 % d'eau ;
- le **séchage** nécessaire pour empêcher le développement de micro-organismes, se fait sur des claies en alternant le soleil et l'ombre, une heure au soleil suivie d'une heure à l'ombre, pour éviter une dessiccation trop rapide. Il dure de 3 à 4 mois. Les gousses contiennent alors 20 à 30 % d'eau ;
- l'**affinage** dure environ 8 mois. Il consiste à mettre les gousses dans des malles en bois tapissées de papier paraffiné. Une vérification régulière s'impose pour éliminer les gousses présentant des traces de moisissures ;
- le **calibrage** ou classement des gousses selon leur longueur, leur couleur et d'après leur aspect, fendues ou non. Celles de même longueur et de même classification sont regroupées en bottillons ;
- le **conditionnement** ou stockage de lots jusque 10 kg, en récipients clos, en fer ou en carton renforcé par du papier sulfurisé.

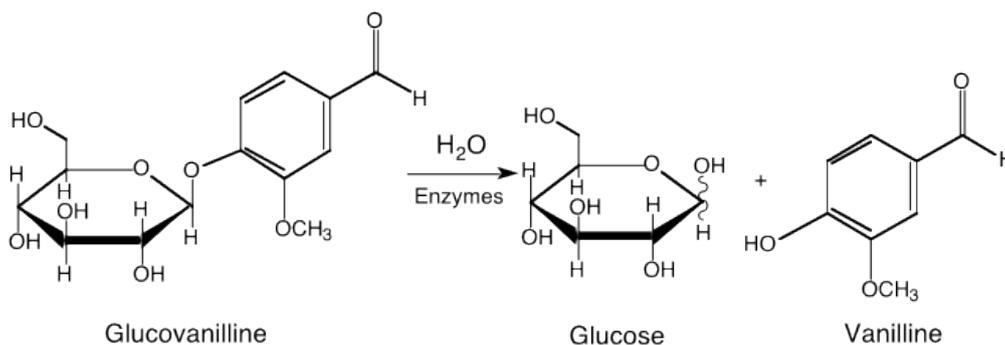


Figure 5 : De la glucovanilline à la vanilline

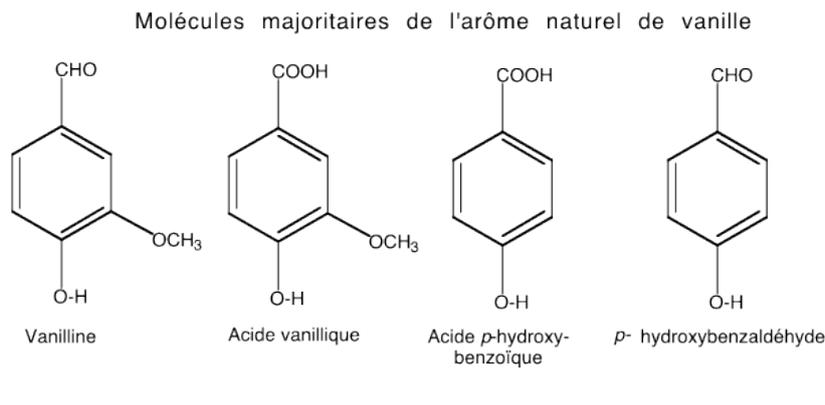


Figure 6 : Quelques molécules responsables de l'arôme vanille

Durant cette période se produisent plusieurs réactions chimiques et enzymatiques menant à de nombreuses molécules aromatisantes (plus de 170).

### 1.3. Extrait de vanille, vanilline naturelle

L'extrait de vanille est la source commerciale de la vanilline naturelle. Son obtention est un procédé long et coûteux. Les gousses séchées sont traitées à chaud durant 48 à 72 h par percolation avec de l'éthanol à 5 %. On obtient un mélange d'un grand nombre de molécules aromatisantes de différentes familles chimiques. La composition de l'extrait dépend de la région dans laquelle le vanillier s'est développé. Un échantillon est ensuite chromatographié : la teneur en vanilline se situe habituellement entre 10 et 15 g/kg de gousses.

Plusieurs procédés industriels ont été développés pour enrichir les gousses vertes de *Vanilla planifolia* en vanilline. La société Pernod-Ricard a mis au point un procédé qui conduit à des teneurs en vanilline de plus de 50 g/kg de gousses. On traite un broyat de gousses de vanille vertes par des enzymes riches en  $\beta$ -glucosidase. L'hydrolyse est ainsi plus rapide et donne un meilleur rendement des précurseurs présents dans les cellules végétales.

### 1.4. Coût

Le prix de la vanilline extraite des gousses de vanille est très élevé. En 2005, il était d'environ 3 500 euros par kg. Aussi, depuis longtemps, on synthétise la vanilline par d'autres méthodes. À

titre de comparaison, le prix d'un kg de vanilline synthétique pure tournait alors autour de 12 euros. Sur les 12 000 tonnes de vanilline consommée chaque année, 20 tonnes seulement consistent en vanilline extraite des gousses de vanille.

## 2. Vanilline de synthèse

Les arômes synthétiques de vanille peuvent être

- **identiques** au principe actif naturel, c'est-à-dire à la molécule de vanilline : on les appelle « **arômes identiques aux naturels** »
- **artificiels** c'est-à-dire qu'ils n'existent pas dans la nature. Ce sont des « **arômes artificiels** », par exemple l'éthylvanilline, une variante synthétique de la vanilline dont l'arôme est trois fois plus fort.

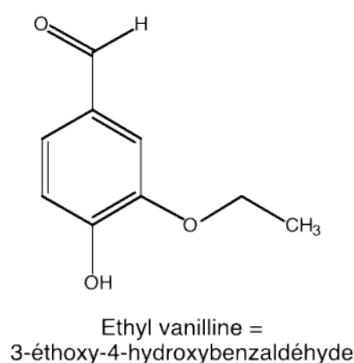


Figure 7 : Ethylvanilline

Les arômes identiques aux naturels peuvent être synthétisés par des réactions de chimie organique

classiques à partir de molécules d'origine végétale ou issues de la pétrochimie, mais on développe de plus en plus de procédés biotechnologiques considérés comme plus naturels.

### 2.1. Production de vanilline par des méthodes chimiques

#### a) Synthèse à partir de coniférine ou d'eugénol

Le premier procédé de production de vanilline synthétique a été développé en 1874, par Wilhelm

Haarmann et Ferdinand Tiemann, à partir de coniférine de pin, puis d'eugénol mais ces méthodes coûteuses ne sont plus employées actuellement.

#### b) Synthèse à partir de liqueurs sulfiteuses

Un autre procédé est un corollaire de l'industrie du papier. Il prend la **lignine** comme produit de départ [4]. La lignine, véritable ciment de la paroi végétale, assemble et soude les parois des cellules du bois, donnant aux arbres leur rigidité et leur compacité.

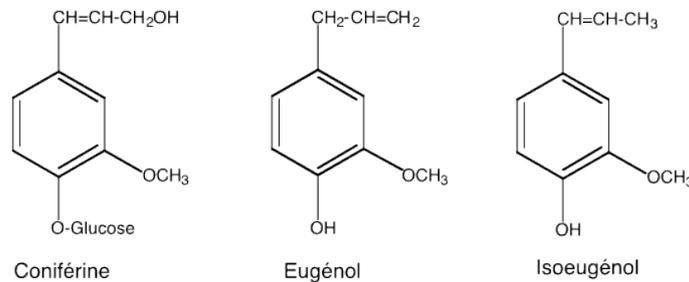


Figure 8 : Précurseurs de la vanilline

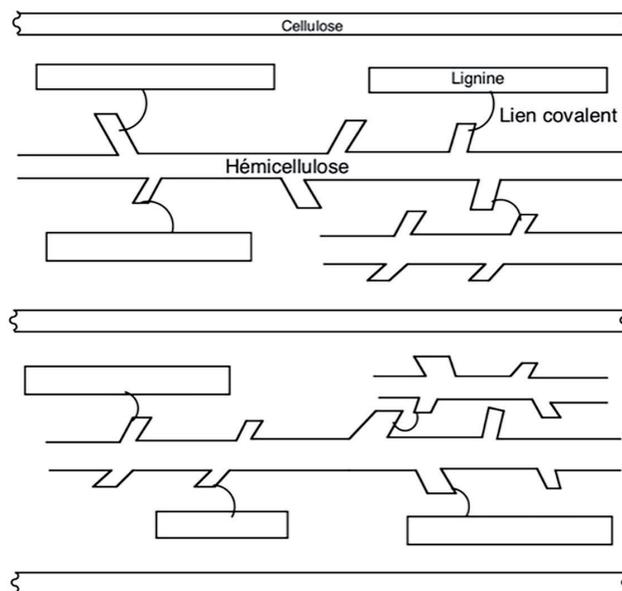
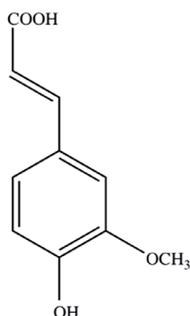


Schéma de la structure d'une paroi végétale

Figure 9 : Schéma d'une paroi végétale

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes différents de la cellulose et de l'amidon. Les traits courbes du schéma sont des ponts d'acides féruliques généralement monomères ou dimères.



Acide férulique trans

Figure 10 : Acide férulique

Pour obtenir des fibres cellulosiques de qualité [5], il faut dissoudre et éliminer les lignines. Dans une des méthodes utilisées, on « cuit » le bois en présence de bisulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) de calcium, de magnésium, de sodium ou d'ammonium (**procédé au sulfite**). Les « liqueurs sulfitiques » obtenues contiennent de la lignine, un polymère amorphe réticulé, partiellement lié à trois alcools phénylpropénoïques : l'**alcool *p*-coumarvlique**, l'**alcool coniférylique** et l'**alcool sinapylique**.

Le procédé d'obtention de la vanilline (**procédé ex-lignine**) consiste à traiter les liqueurs sulfitiques concentrées par l'hydroxyde de sodium ou de

calcium, à températures et pressions élevées, en présence d'oxydants et de catalyseurs, puis à extraire la vanilline formée et, finalement, la purifier par cristallisation.

### Filtration

Quand la dégradation de la lignine est complète, le mélange est neutralisé par addition d'acide, puis filtré pour éliminer les matières solides. Le filtrat, une solution aqueuse, contient, entre autres, la vanilline.

### Extractions

#### Première extraction

La vanilline est plus soluble dans le n-butanol (peu soluble dans l'eau) que dans l'eau. Une première extraction par le n-butanol, suivie de l'élimination de la phase aqueuse (phase inférieure), permet de se débarrasser de nombreuses impuretés.

#### Deuxième extraction

La vanilline est ensuite extraite du n-butanol en profitant du fait que sa fonction aldéhyde réagit avec l'hydrogénosulfite de sodium, une réaction caractéristique des aldéhydes (et des cétones), ce qui la transforme en un composé soluble dans l'eau. Une réacidification à l'acide sulfurique la libère de sa combinaison bisulfitique et la rend à nouveau extractible par le butanol.

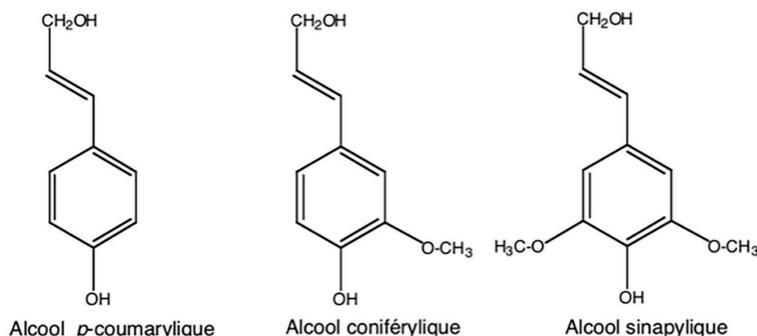


Figure 11 : Alcools phénylpropénoïques

### Aperçu de la structure des lignines

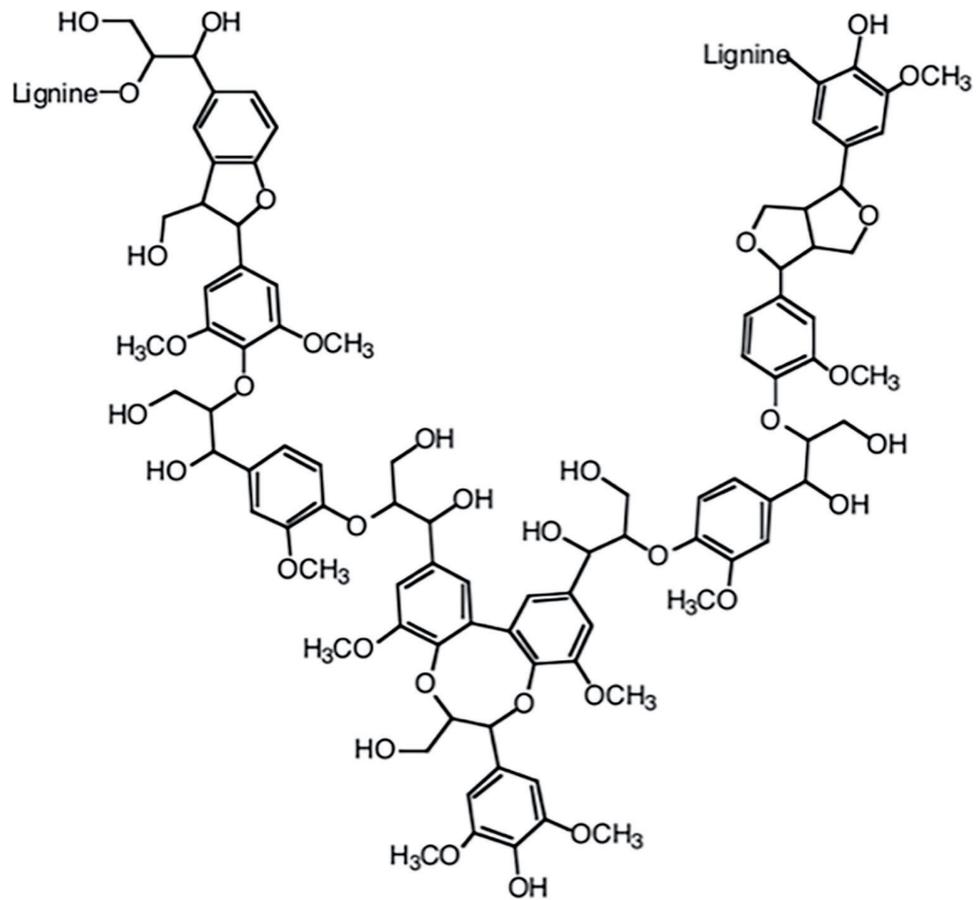


Figure 12 : Lignines

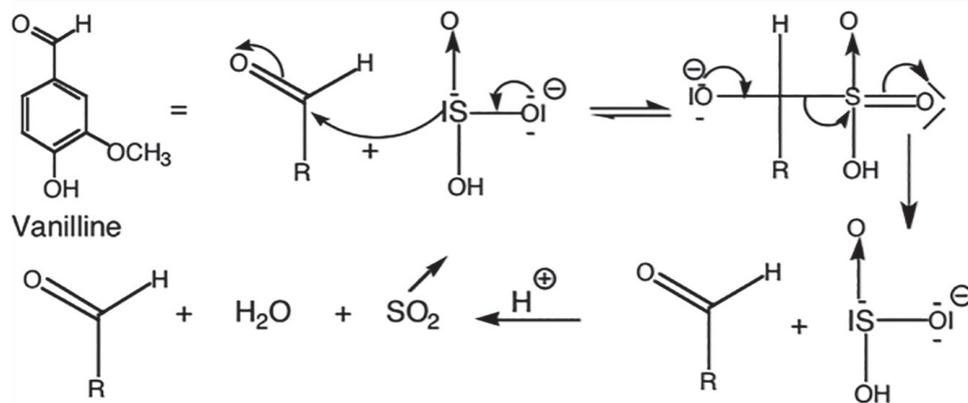


Figure 13 : Schéma de la deuxième extraction

## Distillation

La vanilline peut être distillée sous vide. Elle bout à 154°C sous une pression de 10 mm de mercure.

## Cristallisations

La température de fusion de la vanilline est de 81,5°C. Elle cristallise en petits cristaux si le refroidissement est rapide, et en grands cristaux lors d'un refroidissement lent.

La vanilline pure est obtenue après plusieurs cristallisations successives, nécessaires pour éliminer le contaminant majeur qu'est l'acétovanillone.

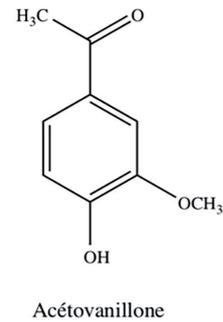


Figure 14 : Contaminant majeur de la vanilline

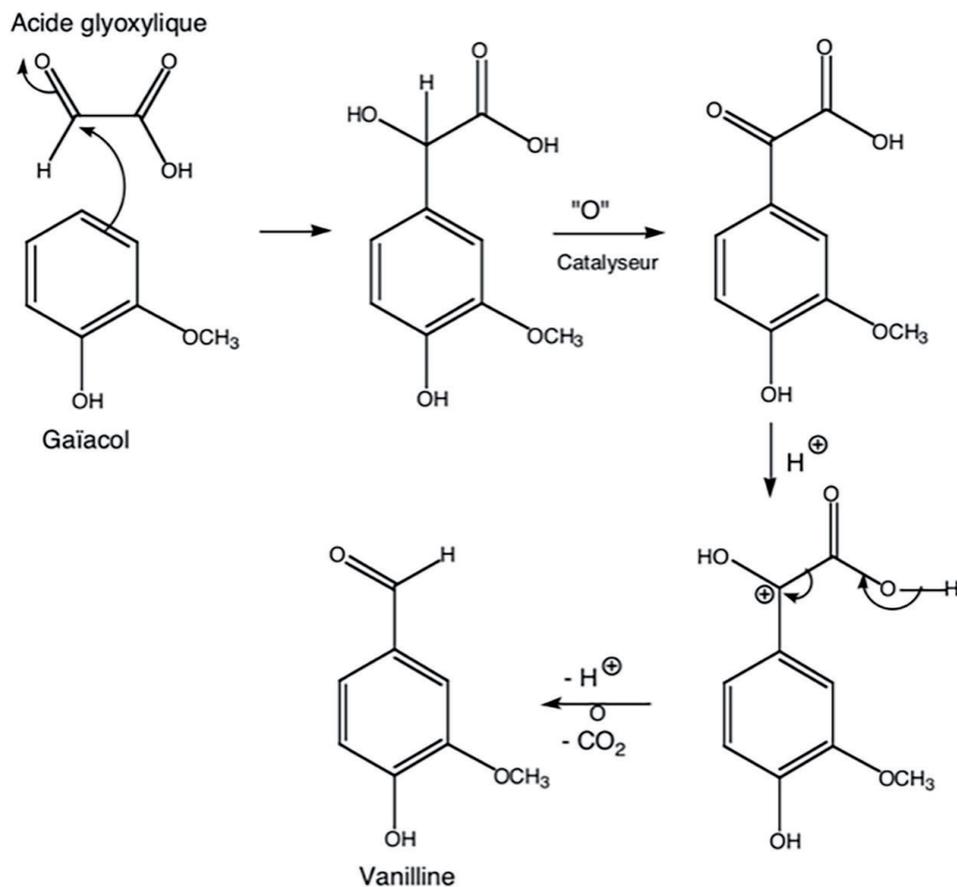


Figure 15 : Synthèse de la vanilline à partir de gaïacol

### c) Synthèse à partir de gaiacol [6]

Autrefois, le gaiacol était extrait du bois de gaiac véritable (*gaiacum sanctum* et *gaiacum officinale*) provenant d'arbres d'Amérique Centrale (du genre *gaiacum*) et d'Amérique du Sud (du genre *bulnesia*). Comme ils sont protégés, car considérés comme menacés, le gaiacol est obtenu actuellement par synthèse à partir de dérivés du pétrole.

La vanilline est obtenue par la série de réactions décrite ci-dessous :

L'éthylvanilline, arôme artificiel utilisé notamment en parfumerie, est synthétisée de façon similaire.

### 2.2. Production de vanilline par voie biotechnologique

Extraire la vanilline des gousses de vanille n'est pas rentable, mais la forte demande en vanilline naturelle a incité les industriels à fabriquer de la vanilline au « label naturel » par d'autres voies « naturelles » : des procédés biotechnologiques mettant en œuvre des **cellules végétales** ou des **microorganismes** (champignons filamenteux, bactéries, levures). L'un des produits naturels de départ est l'acide férulique, un des composants des parois des cellules végétales.

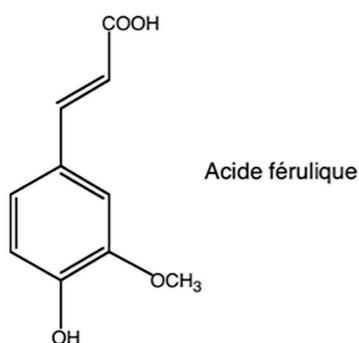


Figure 16 : Acide férulique naturel

### a) Cultures végétales *in vitro*

Les cellules de vanillier ont la capacité de sécréter les composés aromatiques désirés dans leur milieu de culture, sans destruction des cellules.

Des chercheurs ont exploité cette aptitude pour produire de la vanilline. Barraclough et al. (1994) [7], par exemple, rapportent qu'ils ont mis au point un procédé permettant de transformer l'acide férulique en vanilline en utilisant des racines aériennes de *Vanilla fragrans* comme biocatalyseur et du charbon actif comme piègeur de vanilline. Au bout de 3 cycles de 5 jours, la concentration en vanilline représente 40% de celle présente dans les gousses de vanille en pleine maturité et le rapport *p*-hydroxybenzaldéhyde/vanilline obtenu est proche de celui de l'extrait de vanille isolé des gousses

### b) Biotransformations microbiennes

Les **champignons filamenteux** et **certaines bactéries** ont la capacité de dégrader l'acide férulique en vanilline. Les recherches biotechnologiques ont débouché sur des procédés industriels permettant la production de vanilline, mais dans la plupart des cas, ce n'est pas encore rentable.

Voici un exemple de résultats présentés par *Falconnier et al.* [8]. (1994) et *Krings et al.* [9]. (2001). Ils ont utilisé comme champignon, la souche I-937 de l'espèce *Pycnoporus cinnabarinus* [10]. La voie de biosynthèse a été élucidée par le suivi des intermédiaires métaboliques. L'acide férulique est biotransformé en acide vanillique par  $\beta$ -oxydation de la chaîne propénoïque ; l'acide vanillique obtenu est réduit en vanilline. Des réactions parasites (fuites métaboliques) diminuent le rendement.

**Fuite métabolique 1.** Lorsque les laccases sont actives, il y a 100% de fuites. Le métabolisme de l'acide férulique en vanilline par la souche de *Pycnoporus cinnabarinus* I-937 est très perturbé par les fortes activités laccases qui s'expriment de manière aléatoire. Leur mode de reproduction complexe est responsable d'un remaniement génétique fréquent [11].

Pour remédier à cette situation, plusieurs approches sont possibles :

- une approche OGM (modification génétique) ;
- une approche par des méthodes de la génétique formelle basées sur la capacité des champignons filamenteux à fructifier en

**Métabolisme de l'acide férulique par le basidiomycète  
Pycnoporus cinnabarinus**

**Formation de la vanilline**

**Fuites métaboliques**

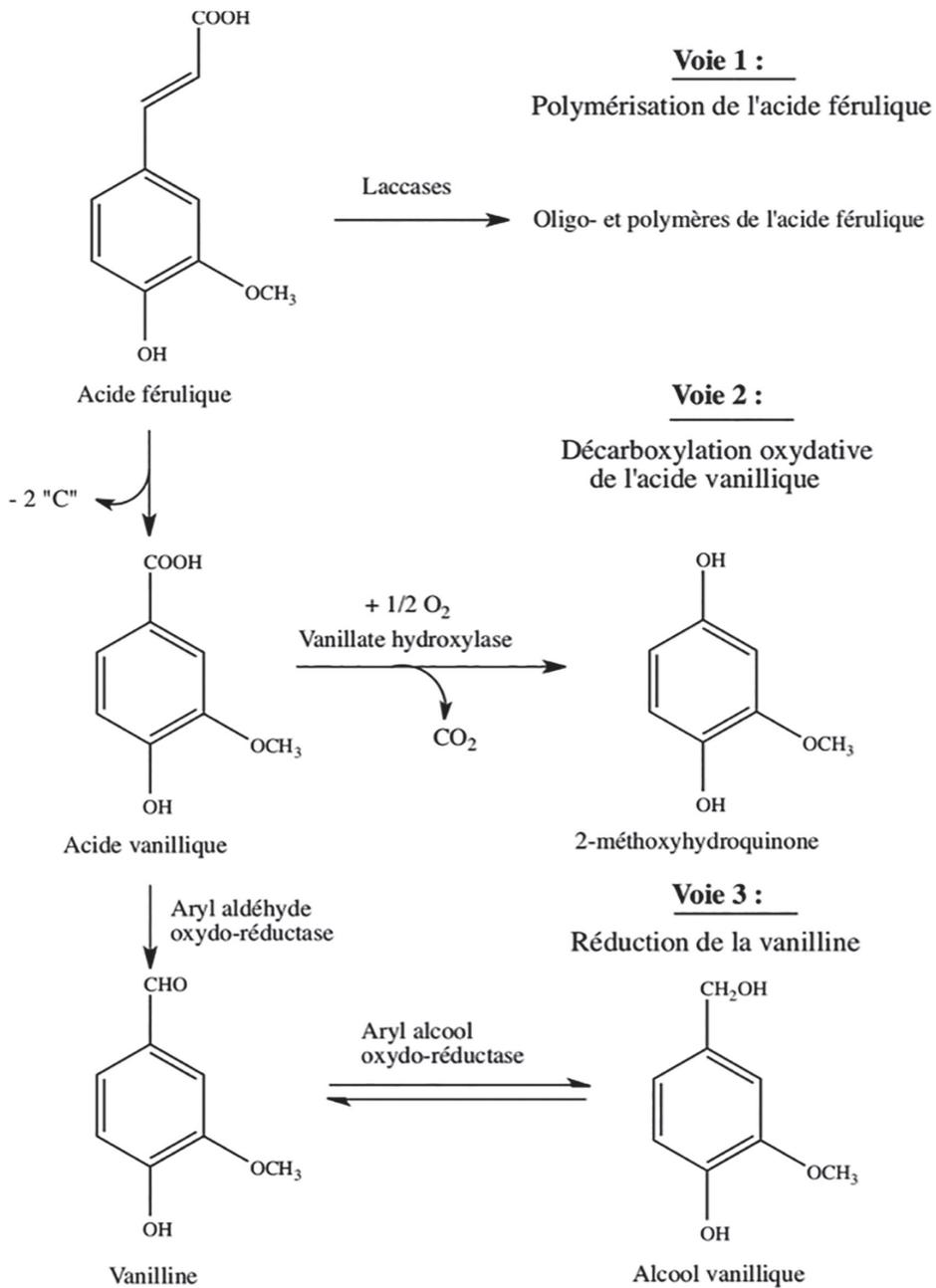


Figure 17 : Métabolisme de l'acide férulique



Figure 18 : Pycnoporus cinnabarinus

- laboratoire (sélection de lignées plus stables possédant les caractéristiques ciblées, pauvres en laccases) ;
- une association de champignons filamenteux aux propriétés de transformation complémentaires

**Fuite métabolique 2.** Avec la souche de *Pycnoporus cinnabarinus I-937*, il y a une fuite d'environ 18,5 %. Pour limiter la formation de méthoxyhydroquinone, on introduit le **cellobiose** qui active une enzyme (quinone oxydoréductase) qui contrebalance l'activité oxydative de la vanillate hydroxylase.

**Fuite métabolique 3.** Avec la souche de *Pycnoporus cinnabarinus I-937*, il y a une fuite d'environ 50 %. On ajoute une résine capable d'adsorber spécifiquement la vanilline. Cette résine a 2 effets :

- limiter l'accumulation de vanilline qui a des effets toxiques sur le métabolisme du champignon ;
  - éviter la formation d'alcool vanillique.
- Une résine performante est la résine polystyrénique fonctionnalisée XAD 2.

*c) Production de vanilline naturelle à partir de coproduits agro-industriels européens riches en acide férulique*

Selon la législation européenne [12], la vanilline produite par voie biotechnologique à partir de coproduits végétaux est appelée « naturelle » lorsqu'on n'utilise que des champignons filamenteux et leurs enzymes et que les températures ne dépassent pas 180°C.

L'**acide férulique** est présent dans les parois cellulaires des céréales, des betteraves, des épinards... où il forme des liens covalents (esters) avec des polysaccharides pariétaux dont la nature diffère selon la plante. Cet acide férulique se retrouve dans les coproduits agro-industriels abondants et de faible valeur marchande comme les pulpes de betteraves, résidus de l'industrie du sucre, et le son de maïs, résidu de l'amidonnerie.

Quantité d'acide férulique par kilogramme de matière sèche	
Pulpe de betteraves	Son de Maïs
5 à 10 g	Jusqu'à 55 g

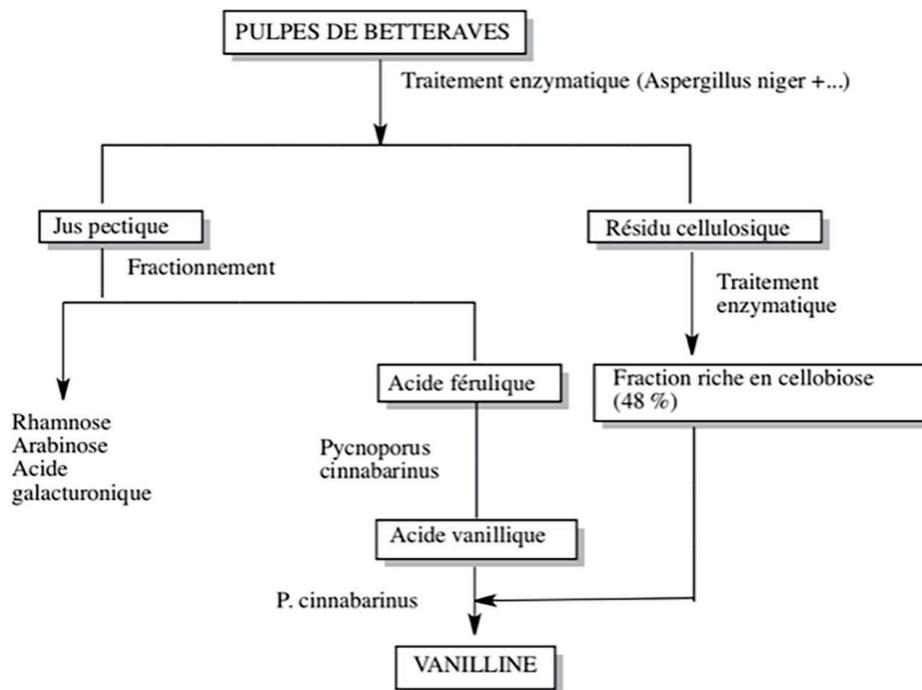


Figure 19 : Production de vanilline à partir de pulpes de betteraves

### **Libération de l'acide férulique à partir de la biomasse**

Des études préliminaires ont montré que le champignon techniquement intéressant, *Pycnoporus cinnabarinus*, ne biotransforme l'acide férulique en vanilline que sous sa forme libre.

Du fait de leur structure complexe, le fractionnement enzymatique des composés des parois végétales nécessite des enzymes très variés, d'origine fongique, travaillant en synergie. Parmi celles-ci, les féruloyl estérases, qui libèrent l'acide férulique, sont indispensables. Une souche prometteuse de féruloyl estérases est *Aspergillus niger* I-1472. Le procédé complet, long et coûteux, permet d'obtenir environ 17 % de la quantité totale initiale d'acide férulique présent dans la biomasse [13].

### **Production de vanilline naturelle**

La transformation enzymatique de l'acide férulique **ex-betterave** en vanilline nécessite encore plusieurs étapes. Cette vanilline a une saveur

typique de la vanilline pure, identique au naturel avec une légère note d'arôme chocolat [14]. Ce procédé est résumé dans le tableau suivant.

La vanilline **ex-maïs** peut être produite de façon similaire par un procédé combinant chaleur et enzymes. La vanilline obtenue est identique à la naturelle avec une note phénolique.

#### *d) Extraction à partir de matières fécales de ruminants*

En 2006, la scientifique japonaise Mayu Yamamoto parvient à isoler de la vanilline à partir de bouse de vache, mélange riche en lignine. Ne pouvant pas être utilisée dans l'alimentation, vu son origine, cette vanilline peut servir à fabriquer du shampoing, des chandelles odoriférantes... Cette découverte insolite lui vaut le prix *Ig Nobel* en 2007. Ce prix, que l'on prononce *Ignobel*, est décerné chaque année à dix réalisations scientifiques qui font d'abord rire, puis réfléchir. Son objectif est de célébrer une recherche créative et inhabituelle et de susciter l'intérêt du public pour la science, la médecine et la technologie [15].

### 3. Réglementation

Diverses directives et décrets, notamment européens, ont défini une terminologie précise pour les arômes et les additifs alimentaires dont ils font partie.

**Additif alimentaire** : « On entend par additif alimentaire toute substance habituellement non consommée comme aliment en soi et habituellement non utilisée comme ingrédient caractéristique dans l'alimentation, possédant ou non une valeur nutritive, et dont l'adjonction intentionnelle aux denrées alimentaires, dans un but technologique au stade de leur fabrication, transformation, préparation, traitement, conditionnement, transport ou entreposage, a pour effet, ou peut raisonnablement être estimé avoir pour effet, qu'elle devienne elle-même ou que ses dérivés deviennent, directement

ou indirectement, un composant des denrées alimentaires. »

(Décret du 18 septembre 1989).

Les législations européennes concernant les arômes employés ou destinés à être employés dans ou sur des denrées alimentaires pour leur donner une odeur et/ou un goût, ainsi que les matériaux de base utilisés pour leur production sont :

- la Directive du Conseil 88/388/CEE : JO n° L 184 du 22 juin 1988 complétée par
- la Directive de la Commission 91/71/CEE : JO n° L 42 du 15 février 1991 et précisée par
- le Décret JO n° 91-366 du 11 avril 1991.
- le Règlement (CE) n°1334 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 [16].
- le Règlement d'exécution (UE) de la Commission du 5 juillet 2023 concernant

Catégories de substances aromatisantes (Décret JO n°91-366 du 11 avril 1991)	
Terminologie	Mode d'obtention
Substance aromatisante naturelle	Substance <b>chimiquement définie</b> obtenue <ul style="list-style-type: none"> <li>– soit par des procédés physiques appropriés, y compris la distillation et l'extraction au solvant,</li> <li>– soit par des procédés enzymatiques ou microbiologiques, à partir d'une matière d'origine végétale ou animale prise en l'état ou après sa transformation pour la consommation humaine par des procédés traditionnels de préparation des denrées alimentaires, y compris le séchage, la torréfaction et la fermentation.</li> </ul>
Substance aromatisante identique à une substance aromatisante naturelle	Substance <b>chimique définie</b> qui est <b>chimiquement identique</b> à une substance aromatisante naturelle après avoir été <b>obtenue par synthèse chimique</b> ou <b>isolée par des procédés chimiques</b> .
Substance aromatisante artificielle	Substance <b>chimique définie</b> qui, ayant été <b>obtenue par synthèse chimique, n'est pas chimiquement identique</b> à une substance aromatisante naturelle.
Préparation aromatisante	Produit, autre qu'une substance aromatisante naturelle, concentré ou non, obtenu <ul style="list-style-type: none"> <li>– soit par des procédés physiques appropriés, y compris la distillation et l'extraction au solvant,</li> <li>– soit par des procédés enzymatiques ou microbiologiques, à partir de matières d'origine végétale ou animale prises en l'état ou après leur transformation pour la consommation humaine par des procédés traditionnels de préparation des denrées alimentaires, y compris le séchage, la torréfaction et la fermentation.</li> </ul>
Arôme de transformation	Produit obtenu par chauffage à une température n'excédant pas 180° C pendant un temps n'excédant pas 15 minutes d'un mélange d'ingrédients qui ont ou non des propriétés aromatisantes, à la condition que figurent parmi les composants du mélange au moins un ingrédient contenant de l'azote et au moins un ingrédient servant du sucre réducteur. La valeur depH atteinte pendant le traitement ne dépasse pas 8,0.

Étiquetage de l'arôme de vanille en Europe (Arômes Ingrédients Additifs, juin-juillet 2002)		
Arôme vanille correspondant	Mention de l'arôme dans la liste des ingrédients	Dénomination du produit de vente
Gousses de vanille entières ou broyées	Gousse de vanille	À la vanille ou à la vanilline
Extrait de vanille (100% en poids)	Extrait de vanille	À la vanille
Extrait de vanille (minimum 90% en poids) et 10% d'autres extraits ou de substances aromatisantes naturelles	Arôme naturel vanille ou Arôme naturel de vanille	À l'arôme naturel de vanille
Extrait de vanille (moins 90%) et d'autres extraits ou substances aromatisantes naturelles	Arôme vanille ou Arôme naturel	À l'arôme vanille ou À l'arôme naturel
Substances aromatisantes de synthèse (identiques au naturel ou artificielles)	Arôme vanille ou Arôme	Goût vanille ou Parfum vanille ou À l'arôme vanille

l'autorisation de la vanilline en tant qu'additif pour l'alimentation de toutes les espèces animales [17].

On entend par **arôme** toute préparation ou substance qui, destinée à être ajoutée à des denrées alimentaires pour leur donner une odeur, un goût, ou une odeur et un goût, entre dans l'une des six catégories définies plus loin, à l'exception des substances ayant exclusivement un goût sucré, acide ou salé. Les arômes ont donc une fonction organoleptique.

Les catégories concernant la vanille (5 des 6 catégories concernant les arômes) sont reprises dans le tableau ci-dessous [18].

Ces catégories peuvent être mélangées.

L'emploi de la dénomination « **arôme renforcé** » est autorisé pour tout produit obtenu par un mélange de préparations aromatisantes et de substances aromatisantes identiques aux naturelles, ou par un mélange de ces 2 catégories avec des substances aromatisantes naturelles. Les étiquetages doivent également suivre des règles précises.

Aux États-Unis, les règles stipulent que les arômes doivent être qualifiés de naturels ou d'artificiels. La législation européenne n'exige que l'utilisation du terme "arôme". Si la substance est naturelle,

l'étiquette indiquera "arôme naturel" ou spécifiera le type d'arôme. Si l'étiquette indique simplement "arôme", le produit est identique au naturel ou artificiel, sans aucune précision.

#### 4. Contrôle

L'arôme vanille jouit d'un très grand marché. C'est la molécule aromatisante la plus utilisée dans l'industrie agroalimentaire. La différence de prix du produit issu de culture et de ses analogues synthétiques étant énorme, il y a des fraudes. On a mis en place des méthodes de contrôle permettant d'identifier l'origine de la vanilline présente dans le produit proposé à la vente. Ces méthodes se basent sur les rapports isotopiques  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de la vanilline qui diffèrent selon sa provenance. Le rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  des végétaux est spécifique de leur mode de photosynthèse.

Par **spectrométrie de masse**, on peut distinguer la vanilline ex-mais de la vanilline ex-betterave, ex-lignine et ex-pétrole. On peut même distinguer la vanilline provenant de différentes variétés de plants de vanille. Cette méthode a été contournée pas des faussaires.

Par **résonance magnétique nucléaire**, on peut détecter les variations isotopiques ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )

et  $^2D/H$ ) sur chaque site de la molécule et identifier son origine par comparaison avec une banque de données.

## 5. Application

La consommation de vanilline de synthèse est de 12 000 à 15 000 tonnes par an. En 2001, les échanges mondiaux de vanille étaient d'environ 2 300 T. Cela correspond à moins de 50 tonnes de vanilline naturelle ex-gousses de vanille si on compte qu'il y a environ 2 % de vanilline par gousse.

La qualité des gousses varie selon les pays, la nature des plants, les producteurs, les saisons et les années. Le pourcentage de vanilline par gousse de vanille commercialisée sous forme humide (% eau de 25 à 38 %) est compris entre 0,5 et 2,5 %. Le prix des gousses est très fluctuant, il peut varier de 1 à 10 en quelques mois. Le prix de la vanille a explosé au cours des années 2012-2013.

Madagascar est le principal exportateur de vanille au niveau mondial (vanille Bourbon). Sa production, qui peut atteindre 80% du marché, est dépendante des conditions météorologiques. Tous les deux ou trois ans, l'île est frappée par de violents cyclones qui dévastent les plantations de vanilliers et fragilisent la population, fort dépendante de la production de gousses. Le 27 mars 2024, le cyclone Gamane a dévasté la région obligeant plus de vingt mille personnes à être déplacées. Cela porte un coup dur aux petits agriculteurs (environ 70.000 dans la région de Sava). Tout est fait à la main : défrichage, plantation des plants d'orchidée *Vanilla Planifolia* à soutenir par des tuteurs, désherbage, pollinisation à la main de chaque fleur, le tout avec un salaire médiocre. Il faut de 4 à 5 ans pour

que les plantes atteignent leur pleine maturité. La saison de récolte dure de mai à août.

D'autres pays produisent aussi de la vanille : Tahiti, l'Indonésie, la Réunion, les Comores, l'Ouganda, l'Inde, le Mexique, la Papouasie-Nouvelle Guinée. Les saveurs sont variables selon la nature des plants et la région.

Dans le tableau suivant sont présentés quelques produits et, selon leur provenance, la taille et la qualité des gousses, leurs prix toutes taxes comprises, en janvier 2021.

L'éthylvanilline possède un pouvoir aromatique trois fois plus grand que la vanilline.

La vanilline pure extraite des gousses n'est pas commercialisée, son prix de revient étant prohibitif. De plus, son intérêt est assez faible, car ce qui plaît dans la flaveur vanille naturelle est le mélange d'arômes (plusieurs dizaines). Les producteurs de vanilline synthétique « améliorent » d'ailleurs leur produit en y mélangeant d'autres arômes pour s'approcher au plus près de la qualité organoleptique de l'arôme vanille naturel.

La vanilline, produit phare de l'industrie chimique, est fabriquée dans l'usine Syensqo (ex-Solvay) de Saint-Fons, commune française située dans le département du Rhône. En rachetant Rhodia en 2011, le groupe belge en est devenu le premier producteur mondial, mais, selon une décision prise fin janvier 2024, le dernier site français de production de vanilline devrait fermer.

Produit	Prix au kg en 2021
Gousses de Madagascar (Vanille Bourbon)	De 349 € à 620 €
Gousses de Tahiti	840 €
Gousses de la Réunion (Vanille Bleue ®)	De 1125 € à 1500 €
Vanilline de synthèse identique au naturel	De 12 € à 75 €
Ethylvanilline	De 127 € à 276 €

## 6. Conclusion

La production de vanille ex-vanillier est soumise à une concurrence très forte. Comme, de surcroît, elle est insuffisante face à la demande, très chère et de qualité variable, elle a conduit les industriels à rechercher de nouveaux procédés de production. Les plantations des pays producteurs, localisés essentiellement dans l'hémisphère sud, survivent grâce à l'engouement des habitants des pays occidentaux pour les **produits naturels**. Toutefois si

une **substance aromatisante** qualifiée de **naturelle** peut être produite à moindre coût par des procédés enzymatiques ou microbiologiques à partir d'une matière d'origine végétale (Décret *JO* n° 91-366 du 11 avril 1991), et que le label « produit naturel » lui est accordé, la différence s'estompe.

L'issue de secours des pays producteurs est de fournir des produits de qualité. Madagascar envisage même de définir des **grands crus**, comme pour les vins.

## Références

- [1] Colonna P., *La Chimie Verte*, Londres Paris New York, Editions TEC & DOC Lavoisier 2006.
- [2] La *world company* Coca-Cola achetait plus de la moitié de la production planétaire en 2001.
- [3] <https://www.mavany.com/accueil/guide-vanille/la-vanille/culture-vanille/varietes-vanille/madagascar-exportateur-vanille/>
- [4] Les teneurs en lignine de la biomasse vont de 5 à près de 30 % de la matière sèche.
- [5] La cellulose est un polymère linéaire de 2000 à plus de 15 000 unités de D-glucopyranose unies par des liaisons glycosidiques  $\beta(1-4)$ .
- [6] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ga%C3%AFacol>
- [7] Barraclough AJ, Cheetham PSJ, Wescott RJ (1994) Production of vanillin. *International Patent* W094/13614.
- [8] Falconnier B, Lapierre C, Lesage-Meesen L, Yonnet G, Brunerie P, Colonna-Ceccaldi B, Corrieu G, Asther M (1994), Vanillin as a product of ferulic acid biotransformation by the white-rot fungus *Pycnoporus cinnabarinus* I-937 : identification of metabolic pathways. *J. Biotechnol*, **37** : 123-132.
- [9] Krings U, Pilawa S, Theobald C, Berger RG (2001). *J. Biotechnol*, **85** : 305-314.
- [10] La souche I-937 de l'espèce *Pycnoporus cinnabarinus* bénéficie du label « food-grade ».
- [11] <https://patents.google.com/patent/EP0781345A1/fr>
- [12] EC directive 88/388, JO n° L.184, 22 juin 1988.
- [13] <https://patents.google.com/patent/WO2000061721A1/fr>
- [14] Lesage-Meessen L, Stentelaire C, Lomascolo A, Couteau D, Asther Mi, Moukha S, Record E, Sigoillot JC, Asther M (1999). Fungal transformation of ferulic acid from sugar-beet pulp to natural vanillin. *J Sci Food Agric*, **79** : 487-490.
- [15] <https://www.hosp.ncgm.go.jp/en/aboutus/history/120/index.html>
- [16] <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:354:0034:0050:fr:PDF>
- [17] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=OJ:L:2023:171:FULL>
- [18] [https://www.economie.gouv.fr/files/directions\\_services/dgcerf/manifestations/colloques/aromes\\_alimentaires/04\\_maignet.pdf](https://www.economie.gouv.fr/files/directions_services/dgcerf/manifestations/colloques/aromes_alimentaires/04_maignet.pdf)
- [19] <https://france3-regions.francetvinfo.fr/auvergne-rhone-alpes/rhone/lyon/fin-de-la-production-de-vanilline-a-saint-fons-pres-de-50-emplois-menaces-2924316.html>

Milan VANDER WEE-LEONARD, Benjamin ÉLIAS<sup>a</sup><sup>a</sup>UCLouvain, 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

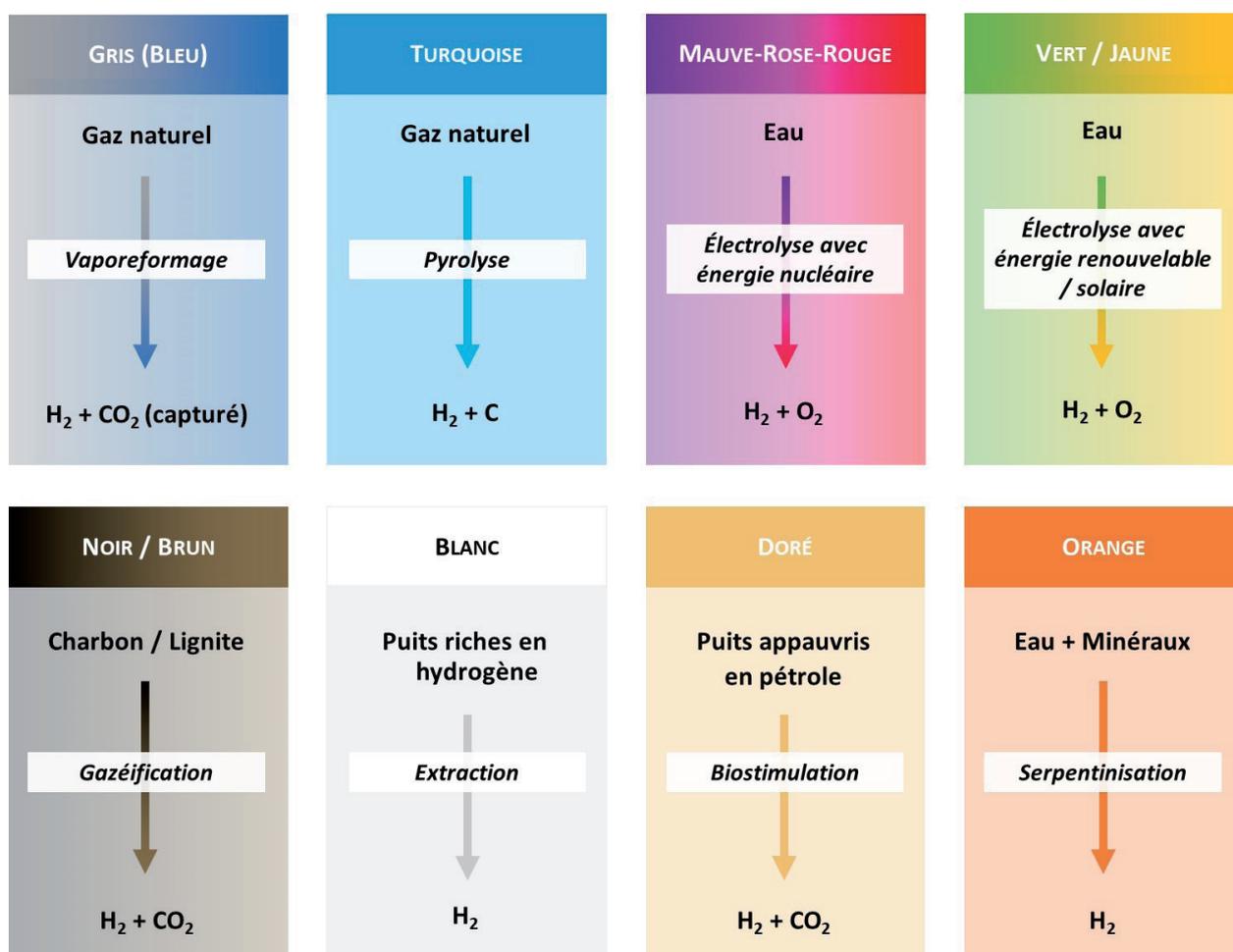


Figure 1. Arc-en-ciel des méthodes de production de l'hydrogène

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

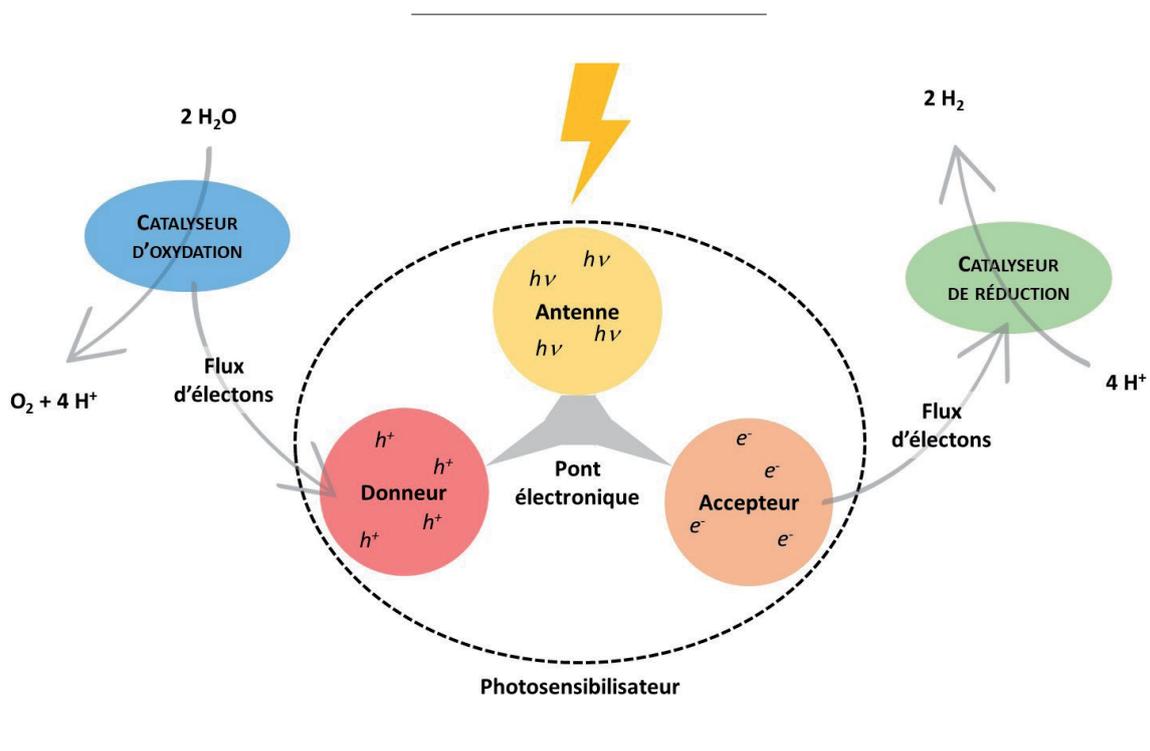


Figure 2. Représentation schématique de la photolyse de l'eau en phase homogène

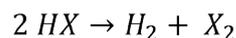
à l'ozone stratosphérique. Le spectre visible est lui, légèrement réfléchi, diffusé, et absorbé par l'ozone. Enfin, une large partie des IR sont absorbés par l'oxygène, l'eau et le dioxyde de carbone. Ces derniers sont néanmoins les plus abondants à la surface des océans. En revanche, ils ne sont cependant 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<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>) 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.



Équation 2

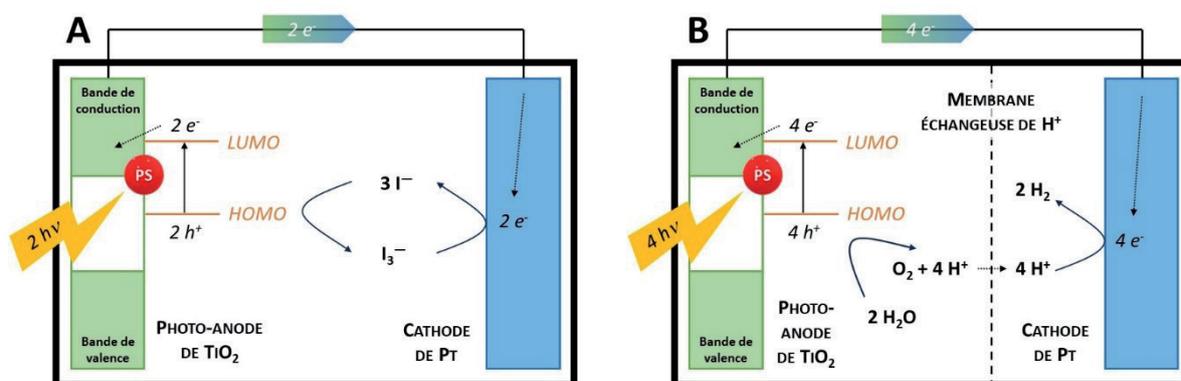


Figure 3. Représentation schématique des (A) DSSC et (B) DSPEC

### 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  $E_{\text{red}}^*$  de 2,09 V vs ENH (Figure 4B) et le Fe-phtmeimb [35] avec un  $E_{\text{red}}^*$  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

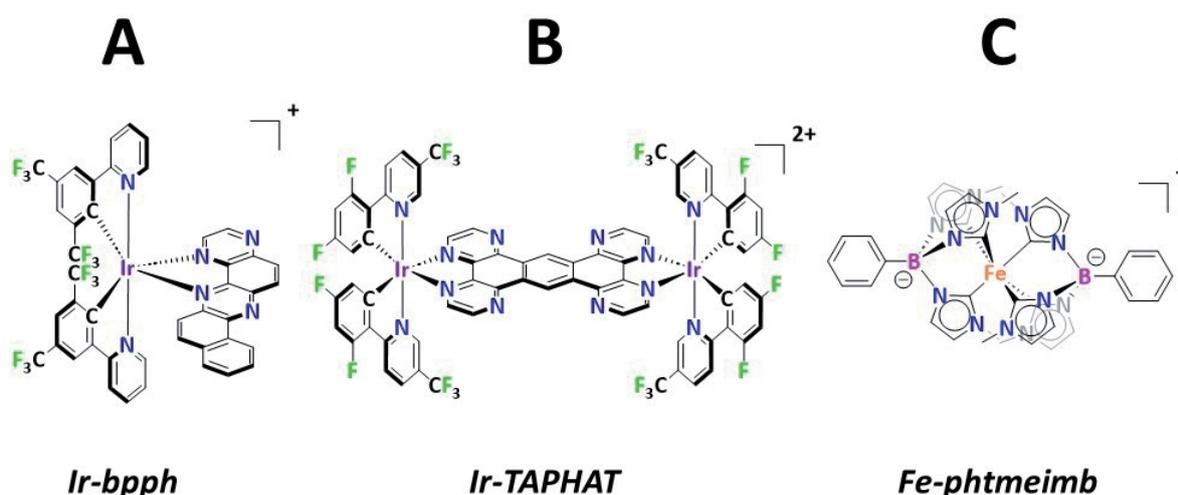


Figure 4. Structures des complexes photo-oxydant des halogénures

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  $\pi$  : 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.

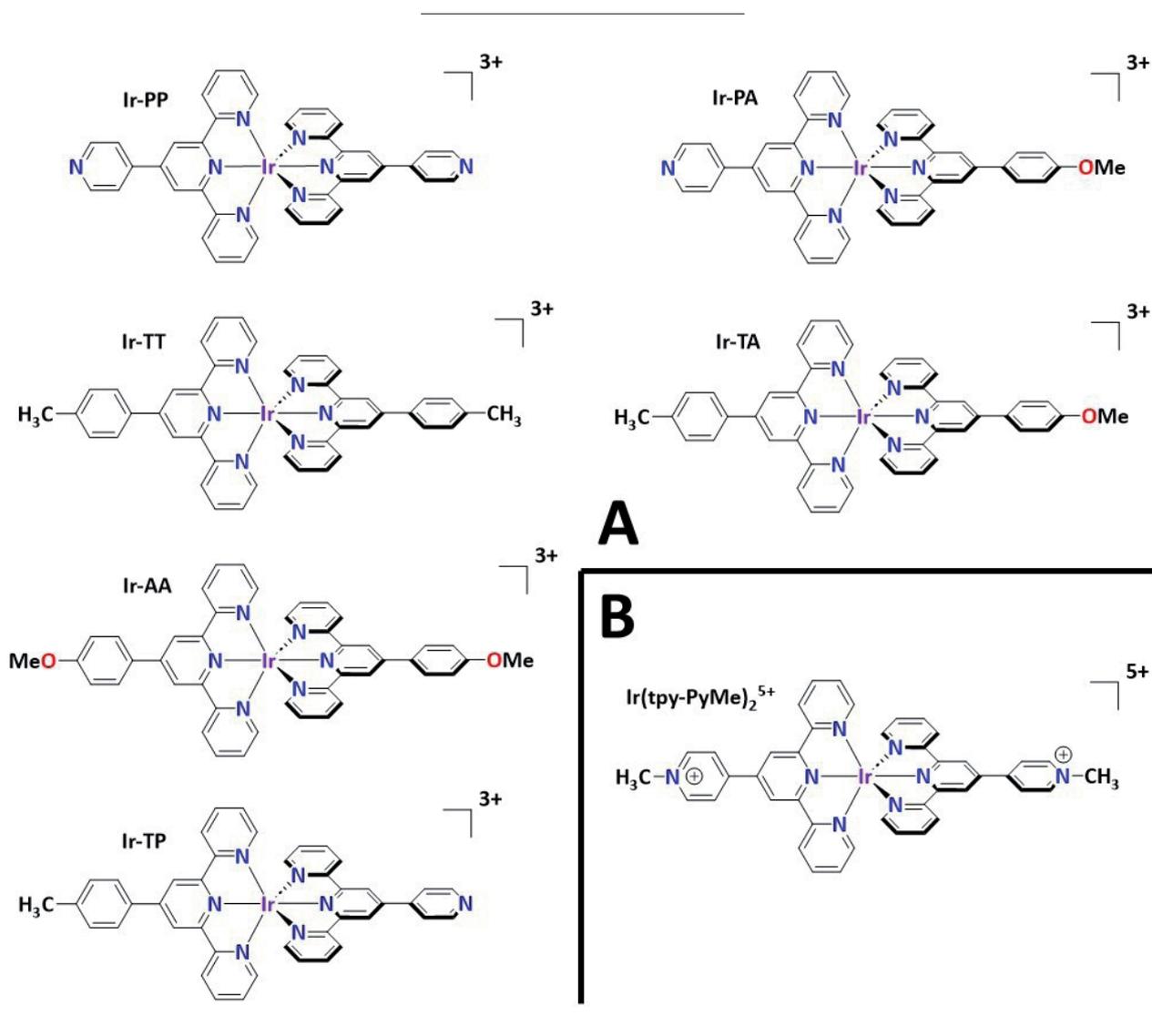


Figure 5. Structure des Ir-tpy pour la photo-oxydation des halogénures aqueux

### 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,

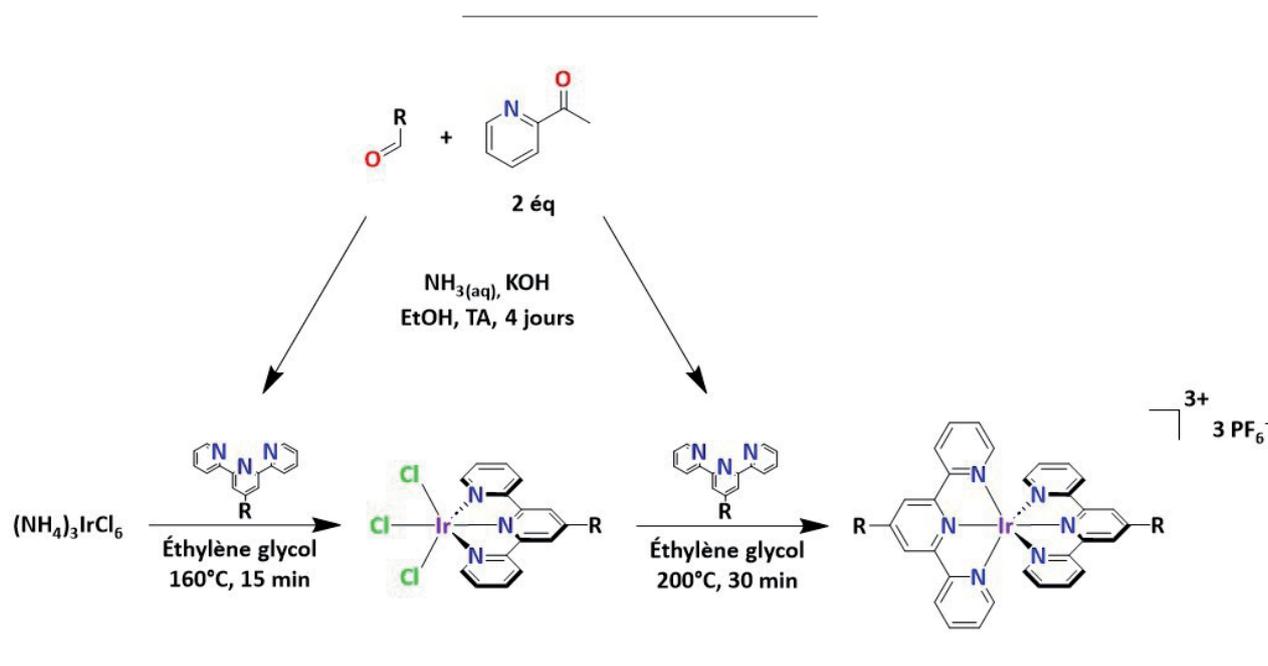


Figure 6. Voie de synthèse optimisée des Ir-tpy

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  $\epsilon$  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

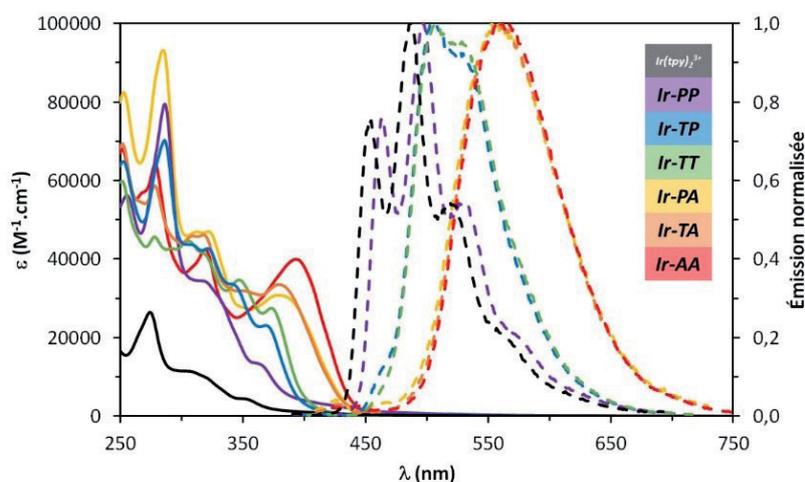


Figure 7. Spectres d'absorption UV-visible et d'émission des Ir-tpy dans l'eau à température ambiante (dans l'acétonitrile pour l' $\text{Ir}(\text{tpy})_2^{3+}$ )

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 amélioré. 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

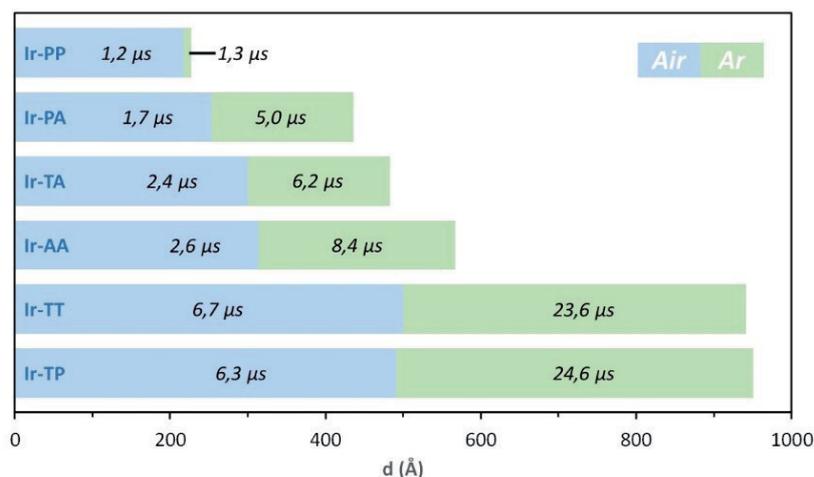


Figure 8. Temps de vie et distance parcourue moyenne à l'état excité des complexes dans l'eau sous air et argon à température ambiante ( $r \approx 10 \text{ \AA}$ )

(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  $k_d$ . 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<sup>-</sup> 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.

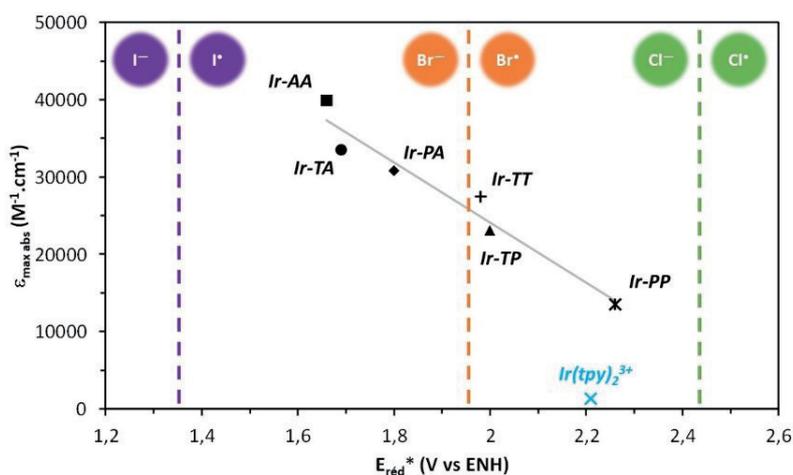


Figure 9. Coefficients molaires d'absorption des transitions de plus basse énergie des Ir-tpy vis-à-vis de leurs potentiels de réduction à l'état excité et des potentiels d'oxydation des halogénures dans l'eau

### 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 ( $\tau_0/\tau$ ) en fonction de la concentration en inhibiteur ( $[Q]$ ), une constante cinétique de désactivation dynamique ( $k_q$ ) est obtenue selon l'équation suivante :

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

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  $\eta$  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.

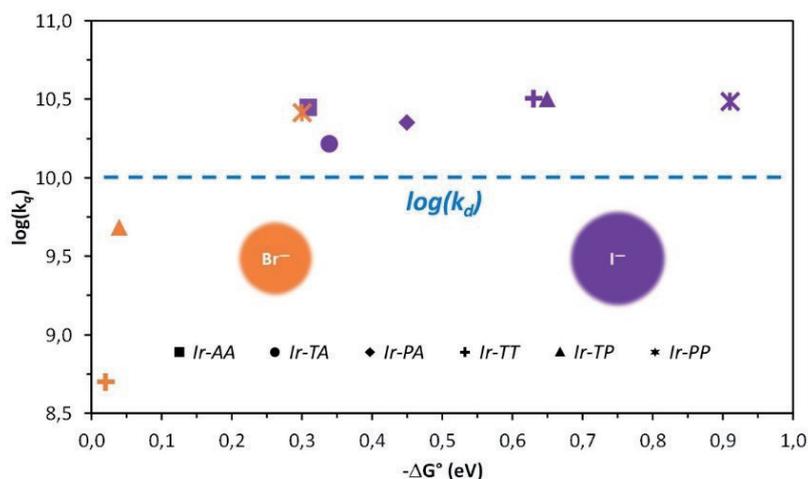


Figure 10. Diagramme de Rehm-Weller des transferts d'électron photo-induits entre les halogénures et les Ir-tpy dans l'eau vis-à-vis de la limite de diffusion ( $r_{Ir} \approx 10 \text{ \AA}$  et  $r_{X^-} \approx 2 \text{ \AA}$ )

### 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,

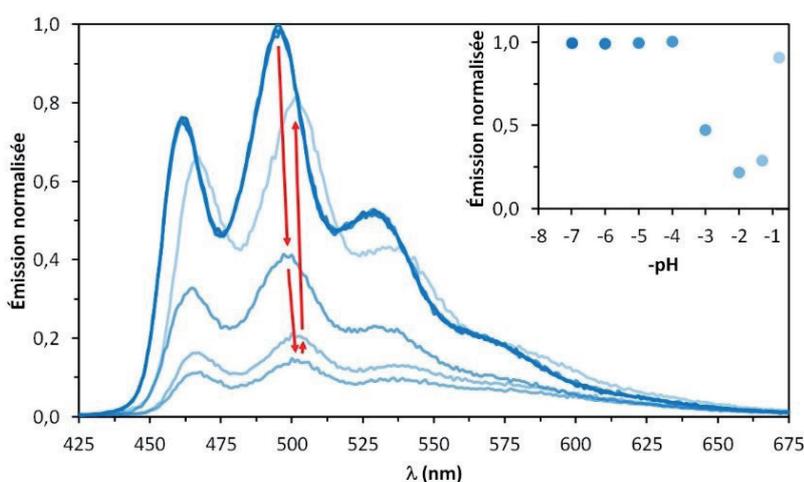


Figure 11. Titrage de Ir-PP (7  $\mu$ M) dans l'eau par  $H_2SO_4$  suivi par émission à température ambiante

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  $\mu\text{s}$  sous air (1,2  $\mu\text{s}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). 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

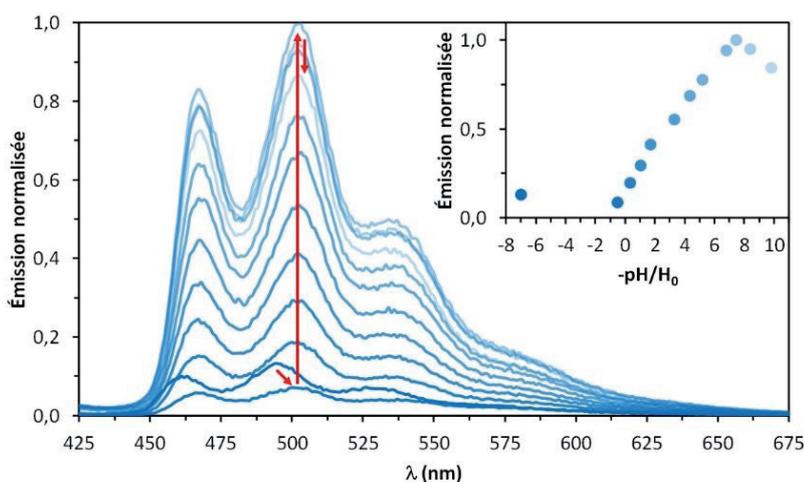


Figure 12. Titrage Hammett de Ir-PP (7  $\mu\text{M}$ ) dans l'eau par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suivi par émission à température ambiante

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  $\mu\text{s}$  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

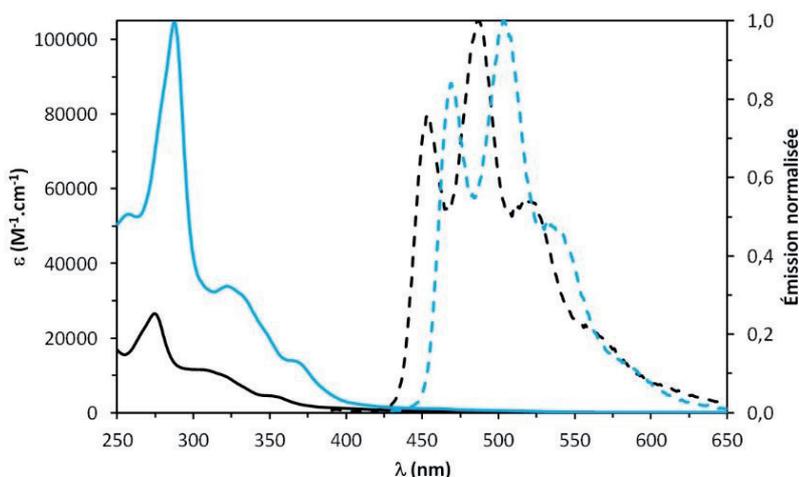


Figure 13. Spectres d'absorption UV-vis (lignes pleines) et d'émission à température ambiante (tirets) des complexes  $\text{Ir}(\text{tpy})_2^{3+}$  (noir) dans l'acétonitrile et  $\text{Ir}(\text{tpy-PyMe})_2^{5+}$  (turquoise) dans l'eau

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  $\mu\text{s}$  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

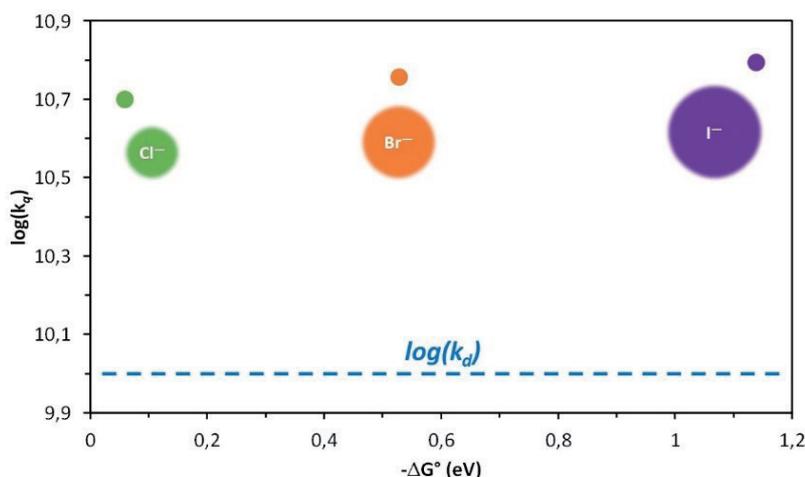


Figure 14. Diagramme de Rehm-Weller des transferts d'électron photo-induits entre les halogénures et le complexe excité  $\text{Ir}(\text{tpy-PyMe})_2^{5+}$  dans l'eau vis-à-vis de la limite de diffusion ( $r_{\text{Ir}} \approx 10 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{X}^-} \approx 2 \text{ \AA}$ )

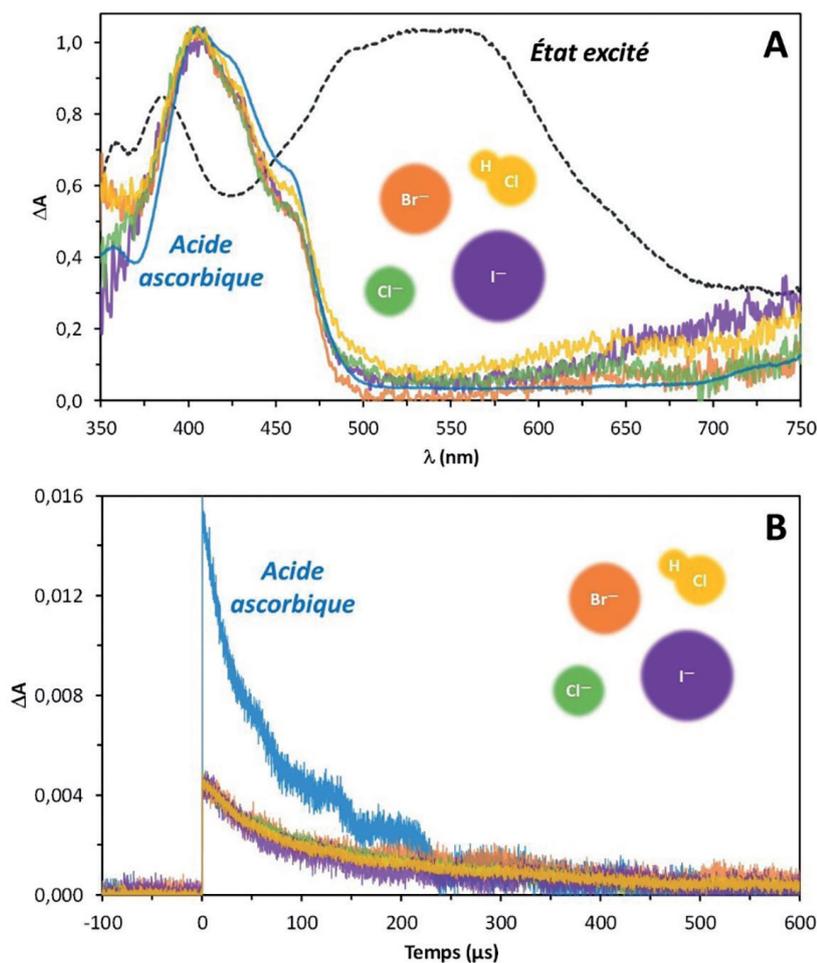


Figure 15. (A) Mesures spectrales normalisées à 50 ns en absorption transitoire du complexe  $\text{Ir}(\text{tpy-PyMe})_2^{5+}$  excité à 355 nm en présence ou non de donneurs d'électron dans l'eau ( $A_{\text{exc}} \approx 0,3 - 0,5$  et  $C_{\text{donneur}} \approx 400 \text{ mM}$ ) et (B) mesures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

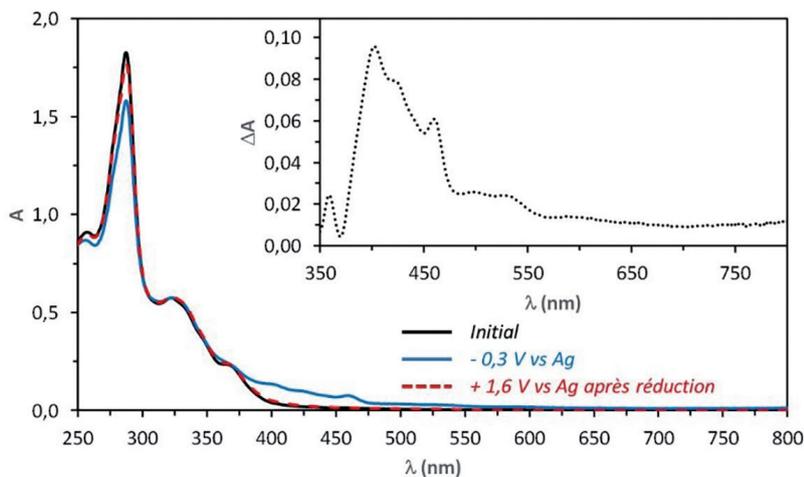


Figure 16. Spectro-électrochimie du complexe  $\text{Ir}(\text{tpy-PyMe})_2^{5+}$  (800  $\mu\text{M}$ ) enregistrée avec 0,3 M de  $\text{TBAPF}_6$  dans l'acétonitrile anhydre (insert : différence entre les courbes bleue et noire)

excité. Bien que l'atome d'halogène X ne puisse être observé dans la fenêtre spectrale étudiée, X<sub>2</sub><sup>•-</sup> 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<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 410 nm) et du X<sub>2</sub><sup>•-</sup> 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 X<sub>2</sub><sup>•-</sup> 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 X<sub>2</sub>, 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

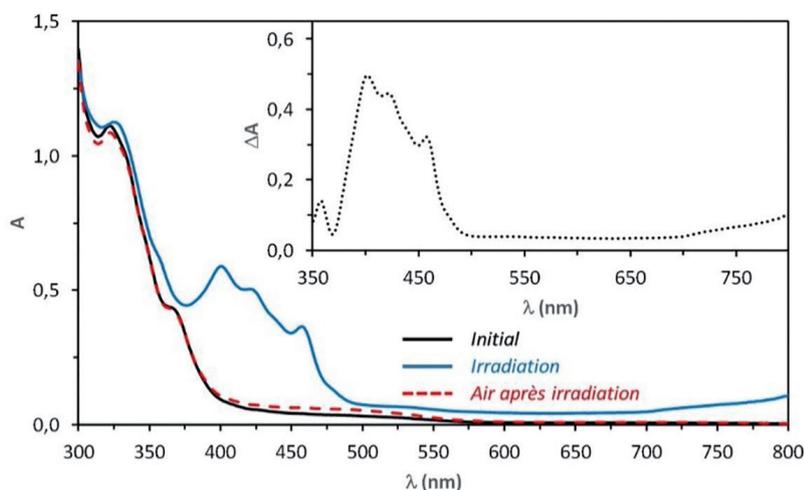


Figure 17. Photolyse à 355 nm du complexe Ir(tpy-PyMe)<sub>2</sub><sup>5+</sup> (30 µM) en présence de TEA (300 µM) dans l'eau (insert : différence entre les courbes bleue et noire)

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)<sub>2</sub><sup>5+</sup>. 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 H<sub>2</sub>-evolving activity of a new [PtCl(terpyridine)]<sup>+</sup> 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<sup>N</sup>C)Ir(R-tpy)<sup>+</sup> (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

# Rapport d'activités de l'année académique 2023-2024 des Jeunes Chimistes de la SRC

## 1. Préparation d'une journée de rencontre des Jeunes Chimistes de la SRC

Chaque année, la Division des Jeunes Chimistes de la SRC organise une journée ayant pour objectif de rassembler les jeunes chimistes de la Fédération Wallonie-Bruxelles lors de séminaires et présentations diverses. Pendant cette journée, les jeunes chercheurs sont invités à présenter leurs travaux via des exposés oraux ou des présentations de poster et à échanger avec les personnes venant d'autres universités francophones.

À la suite de la dernière journée, organisée à Mons en mai 2022, de nouveaux doctorants ont montré un intérêt particulier à rejoindre le comité. Ceux-ci faisant partie de l'UNamur, le choix de la prochaine journée des jeunes chimistes s'est naturellement porté vers cette université.

Début septembre, le comité s'est ainsi réuni, profitant de cette occasion pour accueillir les nouveaux arrivants de l'UNamur : Dorothee Brandt, Maxime Mathieu, Tanguy Scaillet et Andrei Tchernychev. Au cours des discussions, le lieu de rencontre a pu être confirmé et le choix du thème de la journée s'est tourné vers la chimie verte, à l'unanimité.

C'est à partir de ce moment qu'une réelle organisation de l'évènement a commencé à se mettre en place. En effet, une journée comme

celle-ci ne s'organise pas aussi facilement que cela en a l'air ! Effectivement, il faut choisir et contacter différents orateurs qui pourraient faire une keynote en lien avec le thème de la journée 'Towards a more Sustainable Chemistry', définir les sources de financement potentielles, dont les sponsors industriels, ainsi que définir un premier programme.

Tout cela étant établi, la promotion de l'évènement sur les réseaux sociaux et à travers les différentes universités francophones a pu commencer. Celle-ci a permis à deux nouveaux doctorants, Carla Silva Tafur, de l'Université libre de Bruxelles et Robin Dantinne, venant de l'Université de Mons, de rejoindre l'équipe. Le comité compte à présent 11 membres : Max Larry et Thibault Massenet (co-présidents), Pierre Mathieu (secrétaire), Martin Blavier (chargé de communication), Thomas Robert (trésorier), Andrei Tchernychev, Maxime Mathieu, Tanguy Scaillet, Dorothee Brandt, Carla Silva Tafur et Robin Dantinne. Grâce à tous ces membres actifs, une répartition homogène des différentes tâches pour l'organisation d'un tel évènement a pu être établie, autant pour la préparation de l'évènement que pour son bon déroulement le jour même.

Le comité est cependant toujours ouvert à accueillir de nouveaux doctorants bénévoles souhaitant rejoindre l'association afin de diversifier les différentes activités proposées par



Le comité des jeunes chimistes de la SRC, avec de gauche à droite, au fond Robin Dantinne, Max Larry, Thibault Massenet, Martin Blavier, Pierre Mathieu, Thomas Robert, au milieu, Maxime Mathieu, Dorothee Brandt, Carla Silva Tafur, à l'avant, Tanguy Scaillet et Andrei Tchernychev

les jeunes chimistes de la SRC. En plus d'un accueil chaleureux, ces doctorants bénéficieront de nouvelles opportunités pour augmenter leur liste de contacts dans tous les domaines touchant à la chimie. Si l'intérêt vous prend de rejoindre cette association, n'hésitez pas à contacter les responsables par mail ([jeuneschimistessrc@gmail.com](mailto:jeuneschimistessrc@gmail.com)) ou directement via les différents réseaux sociaux Facebook (Jeunes Chimistes de la SRC) et LinkedIn (Jeunes Chimistes SRC).

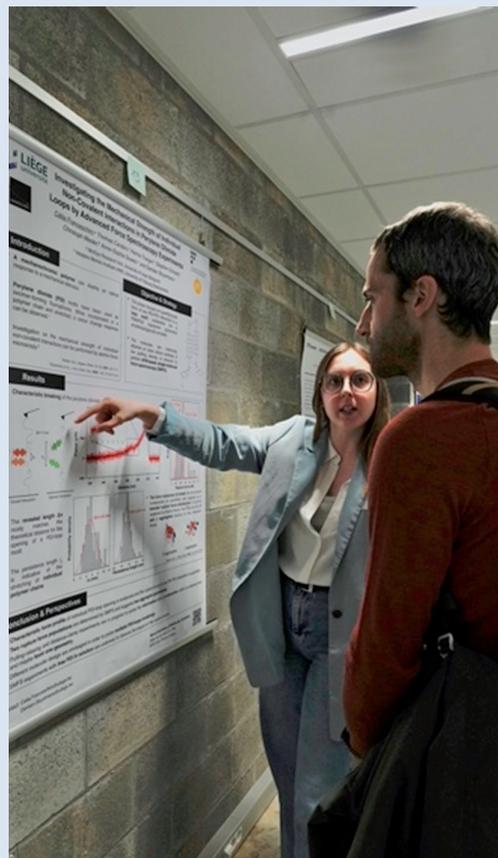
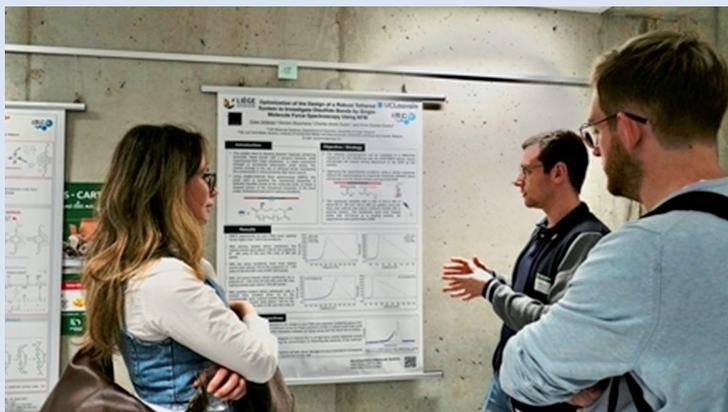
## 2. Journée de rencontre des Jeunes Chimistes de la SRC à l'UNamur (2024)

La journée des jeunes chimistes de la SRC s'est déroulée le 17 mai 2024 à l'Université de Namur. Cette journée est d'une importance non négligeable car elle permet à tous les jeunes chercheurs de partager leurs travaux dans un cadre convivial et bienveillant. Ce contexte, moins intimidant que certaines conférences scientifiques plus spécifiques, est aussi l'occasion de rencontrer d'autres jeunes chimistes venant des universités francophones de Belgique afin d'élargir son réseau.

Lors de cette journée, toute contribution des jeunes chercheurs est la bienvenue, même si elle n'entre pas dans le thème de la journée, la chimie verte. Cela permet une diversité des présentations orales ainsi que des posters auxquels chacun des 103 participants a eu l'occasion de s'intéresser.

Au cours de cette journée, les participants ont également pu s'ouvrir à la chimie verte grâce aux présentations qualitatives de trois experts venant du monde académique et industriel. Premièrement, le Dr. Valentin Puchelle a expliqué comment *TotalEnergies* œuvre afin de se tourner vers des processus plus respectueux de l'environnement, notamment au niveau du recyclage du plastique. Ensuite, le Dr. Diana Silvia (Université de Liège) a introduit la chimie du flux (microfluidique) en laboratoire et comment exploiter cette technique en industrie. Finalement, le Prof. Jean-Marie Raquez a expliqué comment rendre le plastique plus durable grâce à l'introduction d'une chaîne circulaire.

En plus de ces trois présentations, sept doctorants ont pu présenter leurs recherches sur des sujets variés grâce à de courtes présentations orales



Discussions intéressantes pendant les sessions de présentation des posters

d'environ 12 minutes. Cette année, une session de présentations de 2 minutes a permis à sept autres doctorants de mettre en lumière leurs travaux afin d'attirer l'audience vers les posters qu'ils présentaient. Au cours de cette session, deux autres doctorants ont concouru au prix Jean-Claude Braekman, qui récompense un doctorant ayant fait un séjour à l'étranger et présentant l'objet de sa recherche au cours de ce séjour. Ces diverses présentations ont permis de mettre à l'honneur les différentes disciplines de la chimie.

Durant les pauses qui ont émaillé la journée, les participants ont pu partager leurs recherches autour d'une quarantaine de posters, ce qui a permis l'émergence de discussions captivantes. Au cours de ces différentes sessions, les participants ont pu voter pour leur poster favori, permettant de désigner le gagnant du prix du meilleur poster.

La journée s'est clôturée par un drink pendant lequel les participants ont pu continuer d'échanger autour d'une bière locale (Houpe). Ce moment convivial a également permis la remise des différents prix par les professeurs Johan Wouters et Yoann Olivier (pour le prix Jean-Claude Braekman). Ces prix ont récompensé cinq doctorants : Indiana Ternad pour la meilleure présentation orale, Lou D'haese pour le meilleur flash talk, Chris Sauber pour le meilleur poster ainsi que Dorothee Brandt et Gaetano Ricci pour le prix Jean-Claude Braekman.

Le ressenti global de cette journée est que celle-ci fut une réussite pour tous les participants, permettant de mettre en avant la recherche au niveau de la Fédération Wallonie-Bruxelles et de développer les relations entre chercheurs. Nous tenons à remercier nos différents sponsors : les instituts de recherche NISM et Narilis, l'EDT-CHIM, l'UNamur, TotalEnergie, et Houpe, qui nous ont permis de mener à bien cet événement.



Indiana Ternad doctorante à l'UMons  
(meilleure présentation orale)



Lou D'haese doctorant à l'UNamur  
(meilleur flash talk)



Chris Sauber doctorant à l'ULB  
(meilleur poster)



Dorothee Brandt et Gaetano Ricci doctorants  
à l'UNamur (prix Jean-Claude Braekman)

---

**Pour vous faire membre de la SRC et accéder gratuitement à la revue Chimie Nouvelle :**

---

il vous suffit de verser au compte BNP Paribas Fortis : BE60 2100 4208 0470  
la somme indiquée dans le tableau ci-dessous :

**Membres résidant en Belgique et au Luxembourg**

Membres effectifs : **60 euros**

- participation gratuite ou à prix réduit à toutes les activités de la SRC
- abonnement gratuit à la revue "Chimie Nouvelle"
- accès gratuit à la bibliothèque de la SRC.

Membres associés : **30 euros**

- Réservé, avec les mêmes avantages que les membres effectifs, aux personnes âgées de moins de 30 ans, aux professeurs de l'enseignement secondaire et aux retraités.

Membres Juniors : Gratuit

- Réservé aux étudiants du 2<sup>e</sup> cycle universitaire et des écoles d'ingénieurs industriels et aux étudiants de dernière année des graduats en chimie et biochimie avec les mêmes avantages que les membres effectifs

**Membres résidant à l'étranger**

Membres effectifs : **60 euros**

Membres associés : **30 euros**