

Faculté des sciences

# Covalent and non-covalent immobilization of iridium based photocatalysts on silica nanoparticles

Auteur : Guillaume Lepage

Encadrante : Sarah Eeckhout

Promoteurs : Prof. Sophie Hermans et Prof. Olivier Riant

Lecteurs : Prof. Charles-André Fustin, Prof. Michael Singleton et Prof. Ludovic Troian-Gautier

Année académique 2022-2023

Master [120] en sciences chimiques



# Covalent and non-covalent immobilization of iridium based photocatalysts on silica nanoparticles



**Auteur :** Guillaume Lepage

**Encadrante :** Sarah Eeckhout

**Promoteurs :** Prof. Sophie Hermans et Prof. Olivier Riant

**Lecteurs :** Prof. Charles-André Fustin, Prof. Michael Singleton et Prof. Ludovic Troian-Gautier

Année académique 2022-2023

Master [120] en sciences chimiques



# Table des matières

<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>II</b>
<b>TABLE DES FIGURES</b> .....	<b>VI</b>
<b>TABLE DES ÉQUATIONS</b> .....	<b>VI</b>
<b>TABLES DES TABLEAUX</b> .....	<b>VI</b>
<b>TABLES DES GRAPHES</b> .....	<b>VII</b>
<b>TABLE DES SCHÉMAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>TABLE DES ABRÉVIATIONS</b> .....	<b>X</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>XIV</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>XVI</b>
<b>I. INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
I. 1.    CATALYSEURS.....	1
I. 1. 1. <i>Principe de base</i> .....	1
I. 1. 2. <i>Intérêt industriel et écologique</i> .....	2
I. 1. 3. <i>Variabilité des catalyseurs</i> .....	4
I. 1. 4. <i>Photocatalyseurs</i> .....	6
I. 1. 4. a    Principe.....	6
I. 1. 4. b    Exemples .....	11
I. 2.    CATALYSE HOMOGÈNE ET HÉTÉROGÈNE .....	13
I. 2. 1. <i>Catalyse homogène</i> .....	13
I. 2. 2. <i>Catalyse hétérogène</i> .....	14
I. 2. 3. <i>Catalyse homogène supportée</i> .....	16
I. 2. 3. a    Ancrage.....	17
I. 2. 3. b    La réaction click thiol-ène.....	19
I. 2. 3. c    Supports.....	21
I. 2. 3. d    Les nanoparticules de silice .....	22
<b>II. BUT DU PROJET</b> .....	<b>25</b>
<b>III. RÉSULTATS ET DISCUSSION</b> .....	<b>29</b>
III. 1.    ANCRAGE VIA LIAISON COVALENTE.....	29
III. 1. 1. <i>Synthèse et modification des nanoparticules de silice</i> .....	29
III. 1. 1. a    Synthèse des nanoparticules .....	29
III. 1. 1. b    Modification des nanoparticules .....	33
III. 1. 2. <i>Modification du photocatalyseur à l'iridium</i> .....	36

III. 1. 3.	<i>Couplage du photocatalyseur PC4 et du support NP2</i> .....	40
III. 1. 3. a	Caractérisation par analyse XPS .....	41
III. 1. 3. b	Caractérisation par analyse ICP-AES.....	44
III. 1. 3. c	Caractérisation par spectroscopie de réflectance diffuse.....	44
III. 1. 4.	<i>Application de SPC4.2 dans la réaction de référence</i> .....	46
III. 1. 4. a	Description de la réaction de référence .....	46
III. 1. 4. b	Résultats obtenus pour la réaction de référence .....	49
III. 1. 5.	<i>Réactions diverses</i> .....	53
III. 1. 5. a	Élargissement de la gamme de réactions .....	53
III. 1. 5. b	Optimisation de la réaction click thiol-ène .....	54
III. 2.	ANCRAGE VIA INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES .....	59
III. 2. 1.	<i>Modification des nanoparticules de silice</i> .....	59
III. 2. 1. a	Description de la synthèse.....	59
III. 2. 1. b	Caractérisation par XPS et ATG .....	59
III. 2. 2.	<i>Couplage du photocatalyseur PC3 et du support NP3</i> .....	62
III. 2. 2. a	Caractérisation par spectroscopie de réflectance diffuse .....	63
III. 2. 2. b	Caractérisation par XPS .....	64
III. 2. 2. c	Caractérisation par ICP-AES .....	65
III. 2. 3.	<i>Application de SPC3.3 dans la réaction de référence</i> .....	65
III. 3.	SÉRENDIPITÉ .....	69
III. 3. 1.	<i>Couplage du photocatalyseur PC1 sur les supports NP2 et NP3</i> .....	69
III. 3. 1. a	Photocatalyseur <b>PC1</b> avec la silice sulfonate <b>NP3</b> .....	69
III. 3. 1. b	Interactions du photocatalyseur <b>PC1</b> avec la silice thiolée <b>NP2</b> .....	72
III. 3. 2.	<i>Application de SPC1.2 et SPC1.3 dans la réaction de référence</i> .....	75
III. 3. 2. a	Résultats obtenus pour la réaction de référence .....	75
III. 3. 2. b	Analyse des résultats de <b>SPC1.3</b> .....	77
III. 3. 2. c	Analyse des résultats de <b>SPC1.2</b> .....	80
III. 3. 3.	<i>Supposition quant à l'origine de l'interaction</i> .....	82
IV.	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>85</b>
V.	<b>SUPPORTING INFORMATION</b> .....	<b>89</b>
V. 1.	GENERAL.....	89
V. 2.	INSTRUMENTS .....	89
V. 3.	EXPERIMENTAL PROCEDURES.....	91
VI.	<b>NOMENCLATURE DES PHOTOCATALYSEURS, SUPPORTS ET PHOTOCATALYSEURS SUPPORTÉS</b>	
	<b>103</b>	
VII.	<b>ANNEXES</b> .....	<b>105</b>
	ANNEXE 1.....	105
	ANNEXE 2.....	105

ANNEXE 3.....	106
ANNEXE 4.....	107
ANNEXE 5.....	107
ANNEXE 6.....	110
ANNEXE 7.....	111
ANNEXE 8.....	112
ANNEXE 9.....	113
ANNEXE 10.....	115
ANNEXE 11.....	116
ANNEXE 12.....	118
ANNEXE 13.....	119
ANNEXE 14.....	120
ANNEXE 15.....	121
ANNEXE 16.....	123
<b>VIII. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>125</b>



## Table des figures

Figure 1 – Les 12 principes de la chimie verte. ....	4
Figure 2 – Spectre du rayonnement électromagnétique <sup>23</sup> . ....	7
Figure 3 – Représentation simplifiée d'un catalyseur supporté. ....	16
Figure 4 – Représentation simplifiée des 4 types d'ancrage. ....	17
Figure 5 – Photocatalyseur (Ir[dF(CF <sub>3</sub> )ppy] <sub>2</sub> (dtbpy))PF <sub>6</sub> ( <b>PC3</b> ). ....	26
Figure 6 – Images TEM des nanoparticules de silice nues <b>NP1</b> . ....	31
Figure 7 – Spectres RMN <sup>1</sup> H du cinnamate d'éthyle trans (a) ou en un mélange des deux isomères (b). ....	48
Figure 8 – Spectres RMN 1H du milieu réactionnel de la synthèse de <b>PC5</b> à 5 temps : H0 : directement après mise en solution de tous les réactifs ; H1, H2 et H3 : après respectivement 1, 2 et 3 heures sous irradiation à 460 nm ; H4 : après une nuit sous irradiation à 460 nm. ....	56

## Table des équations

Équation 1 – Relation de Planck. ....	7
Équation 2 – Loi de Lambert-Beer. ....	45

## Tables des tableaux

Tableau 1 – Résultats XPS pour le solide <b>NP1</b> . ....	32
Tableau 2 – Résultats XPS pour le solide <b>NP2</b> . ....	34
Tableau 3 – Optimisation de la réaction de formation de bmbpy ( <b>30</b> ). ....	39
Tableau 4 – Résultats XPS pour le solide <b>SPC4.2</b> . ....	43
Tableau 5 – Résultats ICP-AES pour le solide <b>SPC4.2</b> . ....	44
Tableau 6 – Résultats de la réaction de référence pour les catalyseurs <b>PC3</b> et <b>SPC4.2</b> . ....	50
Tableau 7 – Résultats ICP-AES pour le solide <b>SPC4.2</b> avant et après 2 tests catalytiques. ....	51
Tableau 8 – Résultats XPS pour le solide <b>SPC4.2</b> après 2 tests catalytiques. ....	52
Tableau 9 – Résultats XPS pour le solide <b>NP3</b> . ....	60
Tableau 10 – Résultats XPS pour le solide <b>SPC3.3</b> . ....	64
Tableau 11 – Résultats ICP-AES pour le solide <b>SPC3.3</b> . ....	65

Tableau 12 – Résultats de la réaction de référence pour les catalyseurs <b>PC3</b> , <b>SPC3.1</b> et <b>SPC3.3</b> . .....	65
Tableau 13 – Résultats ICP-AES pour le solide <b>SPC3.1</b> .....	66
Tableau 14 – Résultats XPS pour le solide <b>SPC1.3</b> .....	71
Tableau 15 – Résultats ICP-AES pour les solides <b>SPC1.3</b> et <b>SPC4.2</b> . ....	71
Tableau 16 – Résultats XPS pour le solide <b>SPC1.1</b> .....	72
Tableau 17 – Résultats XPS pour le solide <b>SPC1.2</b> .....	74
Tableau 18 – Résultats ICP-AES pour les solide <b>SPC1.2</b> et <b>SPC1.3</b> .....	74
Tableau 19 – Résultats de la réaction de référence pour les catalyseurs <b>PC1</b> , <b>SPC1.1</b> , <b>SPC1.2</b> et <b>SPC1.3</b> . ....	76
Tableau 20 - Résultats ICP-AES pour les solides <b>SPC1.3</b> avant et après 5 tests catalytiques.	78
Tableau 21 – Résultats XPS pour le solide <b>SPC1.3</b> après 5 tests catalytiques. ....	78
Tableau 22 – Résultats ICP-AES pour les solides <b>SPC1.3</b> et <b>SPC1.3bis</b> après 1 test catalytique. .....	79
Tableau 23 – Résultats XPS pour le solide <b>SPC1.3bis</b> après 1 test catalytique. ....	80
Tableau 24 – Résultat XPS pour le solide <b>SPC1.2</b> après 1 test catalytique.....	81
Tableau 25 – Résultats ICP-AES pour le solide <b>SPC1.2</b> avant et après 1 test catalytique.....	81
Tableau 26 – Summary table of all reference reactions performed. ....	93
Tableau 27 – Listing of the different reaction conditions. ....	96
Tableau 28 – Descriptive table of the different grafting conditions. ....	101

## Tables des graphes

Graphe 1 – Analyse de la distribution de taille des nanoparticules <b>NP1</b> par diffusion dynamique de la lumière (DLS) ; 1-5 : répétitions de la mesure. ....	30
Graphe 2 – ATG des nanoparticules de silice nues <b>NP1</b> . ....	33
Graphe 3 – Spectre XPS à haute résolution du soufre pour la silice thiolée <b>NP2</b> . ....	35
Graphe 4 – ATG des nanoparticules de silice thiolée <b>NP2</b> .....	35
Graphe 5 – Spectre XPS à haute résolution du soufre pour le catalyseur supporté <b>SPC4.2</b> ....	42
Graphe 6 – Spectre XPS à haute résolution de l’iridium pour le catalyseur supporté <b>SPC4.2</b> . .....	43

Graphe 7 – Comparaison entre des spectres de réflectance diffuse de <b>NP1</b> , <b>NP2</b> et <b>SPC4.2</b> (Kubelka-Munk) et de spectroscopie UV-vis en solution pour <b>PC3</b> (coefficient d’extinction molaire). .....	46
Graphe 8 – Évolution du coefficient d'extinction molaire du complexe <b>PC3</b> ( $1,0027 \cdot 10^{-4}$ M) en fonction de la longueur d'onde en comparaison avec l’émission de la lampe bleue (lum1). ...	49
Graphe 9 – Comparaison entre des spectres de réflectance diffuse de <b>NP1</b> , <b>NP2</b> et <b>SPC4.2</b> avant et après test catalytique (Kubelka-Munk) .....	52
Graphe 10 – ATG des nanoparticules de silice sulfonate <b>NP3</b> . .....	61
Graphe 11 – Spectre XPS à haute résolution du soufre pour la silice modifiée <b>NP3</b> . .....	62
Graphe 12 – Comparaison entre des spectres de réflectance diffuse de <b>NP1</b> , <b>NP2</b> , <b>NP3</b> et <b>SPC3.3</b> (Kubelka-Munk) et du spectre UV-vis en solution de <b>PC3</b> (coefficient d’extinction molaire). .....	64
Graphe 13 – Comparaison entre les spectres de réflectance diffuse des solides <b>NP1</b> , <b>NP2</b> , <b>NP3</b> et <b>SPC1.3</b> (Kubelka-Munk) et le spectre en solution de <b>PC1</b> (coefficient d’extinction molaire). .....	70
Graphe 14 – Comparaison entre les spectres en réflectance diffuse des solides <b>NP1</b> , <b>NP2</b> et <b>SPC1.2 pré-cycle 1</b> (Kubelka-Munk) et spectre UV-vis en solution de <b>PC1</b> (coefficient d’extinction molaire). .....	73
Graphe 15 – Évolution de l’absorbance des complexes <b>PC1</b> et <b>PC3</b> en fonction de la longueur d'onde, par comparaison avec l’émission de la lampe bleue <b>lum1</b> . .....	75
Graphe 16 – Spectre XPS à haute résolution du carbone pour le solide <b>SPC1.3</b> après 5 tests catalytiques. ....	79
Graphe 17 Comparaison entre des spectres de réflectance diffuse de <b>NP1</b> , <b>NP2</b> et <b>SPC1.2</b> avant et après test catalytique (Kubelka-Munk). .....	82

## Table des schémas

Schéma 1- Vue schématique de l’énergie d’activation ( $E_a$ ) en présence ou non d’un catalyseur. ....	1
Schéma 2 – Description électronique de l’état excité et fondamental d’un catalyseur. ....	7
Schéma 3 – Diagramme de Perrin-Jablonski et spectre d’absorbance, de fluorescence et de phosphorescence associé aux transitions <sup>26</sup> . ....	8
Schéma 4 – Transfert d’électron d’une espèce photoexcitée $R^*$ à une espèce M. ....	9

Schéma 5 – Transferts d'énergie non radiatifs d'une espèce photoexcitée R* à une espèce M. .....	10
Schéma 6 – Transfert d'énergie radiatif d'une espèce photoexcitée R* à une espèce M. ....	10
Schéma 7 – Isomérisation du composé <b>1</b> avec le catalyseur <b>PC1</b> .....	11
Schéma 8 – Diagramme simplifié de l'énergie en fonction de l'angle dièdre <sup>25</sup> . ....	12
Schéma 9 – Cycloaddition [2+2] du composé <b>3</b> avec le catalyseur <b>PC2</b> .....	13
Schéma 10 – Mécanismes des différentes réactions click « thiol-ène ». ....	20
Schéma 11 – Formation et fonctionnalisation des nanoparticules de silice. ....	24
Schéma 12 – Illustration des deux méthodes d'ancrage du catalyseur sur silice envisagées dans ce travail. ....	27
Schéma 13 – Synthèse de la silice nue <b>NP1</b> au départ de <b>15</b> via la méthode de Stöber. ....	29
Schéma 14 – Synthèse de la silice thiolée <b>NP2</b> au départ de <b>NP1</b> en réaction avec le MPTMS ( <b>18</b> ). ....	34
Schéma 15 – Stratégie de synthèse du catalyseur <b>PC4</b> : les cadres de couleur découpent la stratégie en 4 étapes.....	37
Schéma 16 – Réaction click « thiol-ène » entre la silice <b>NP2</b> et le catalyseur <b>PC4</b> afin de former le <b>SPC4.2</b> . ....	41
Schéma 17 – Réaction de référence : photoisomérisation du trans-cinnamate d'éthyle ( <b>33E</b> ). .....	47
Schéma 18 – Synthèse du précurseur <b>37</b> pour la cycloaddition [2+2]. ....	53
Schéma 19 – Synthèse de <b>38</b> via une photocycloaddition [2+2] avec <b>PC3</b> .....	54
Schéma 20 – Synthèse de <b>PC5</b> .....	55
Schéma 21 – Synthèse de la silice sulfonate <b>NP3</b> au départ de <b>NP2</b> et <b>40</b> .....	59
Schéma 22 – Couplage de la silice sulfonate <b>NP3</b> avec le photocatalyseur <b>PC3</b> pour former le photocatalyseur supporté <b>SPC3.3</b> . ....	62
Schéma 23 – Couplage de la silice sulfonate <b>NP3</b> avec le photocatalyseur <b>PC1</b> pour former le photocatalyseur supporté <b>SPC1.3</b> . ....	69
Schéma 24 – Couplage de la silice thiolée <b>NP2</b> avec le photocatalyseur <b>PC1</b> pour former le photocatalyseur supporté <b>SPC1.2</b> . ....	73
Schéma 25 – Couplage de la silice aminée <b>NP4</b> avec le photocatalyseur <b>PC1</b> pour former le photocatalyseur supporté <b>SPC1.4</b> . ....	83
Schéma 26 – Voie de synthèse hypothétique d'un nouveau photocatalyseur greffé de manière covalente <b>SPC6.1</b> . ....	86

## Table des abréviations

$[(dF(CF_3)ppy)_2-Ir-\mu-Cl]_2$	[2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluorométhyl)pyridyle] diiridium(III)
°C	degré Celsius
µs	microseconde
A	Absorbance
AES	<i>Atomic Emission Spectrometry</i>
AIBN	Azobisisobutyronitrile
APTES	3-aminopropyl triéthoxysilane
ATG	Analyse Thermogravimétrique
bmbpy	4-(but-3-en-1-yl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine
<i>c</i>	Vitesse de la lumière
<i>C</i>	concentration
$C_{arom}$	Carbone aromatique
CI	Conversion Interne
CIS	Croisement Inter Système
cm	centimètre
CTP	Centre Terre et Pierre
DCM	Dichlorométhane
$dF(CF_3)ppy$	2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluorométhyl)pyridine
DIPA	Diisopropylamine
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
dMBPy	4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl
DME	Diméthoxyéthane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMSO <sub>2</sub>	Diméthylsulfone
E	Énergie
$E_a$	Énergie d'activation
ee	excès énantiomérique
eq	équivalent
$E_t$	Énergie de l'état triplet

eV	electron-Volt
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
g	gramme
<i>h</i>	constante de Planck
h	heure
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
Ir(ppy) <sub>3</sub>	tris(2-phénylpyridine)iridium
J	Joule
kcal	kilocalorie
KM	Kubelka-Munk
<i>l</i>	taille de la cuvette
LDA	diisopropylamidure de lithium
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	mètre
M	mole par litre
mg	milligramme
min	minute
mM	millimole par litre
mmol	millimole
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
mol	mole
mol%	pourcentage molaire
MPTMS	(3-mercaptopropyl) triméthoxysilane
MS	Spectrométrie de Masse
nm	nanomètre
<b>NP1</b>	silice nue
<b>NP2</b>	silice thiolée
<b>NP3</b>	silice sulfonate
<b>NP4</b>	silice amniée
OES	<i>Optical Emission Spectrometry</i>
<b>PC1</b>	tris(2-phénylpyridine)iridium

<b>PC2</b>	thioxanthone chirale
<b>PC3</b>	[Ir[dF(CF <sub>3</sub> )ppy] <sub>2</sub> (dtbpy)](PF <sub>6</sub> )
<b>PC4</b>	[Ir(dF(CF <sub>3</sub> )ppy) <sub>2</sub> (bmbpy)](PF <sub>6</sub> )
<b>PC5</b>	<b>PC4</b> lié à du 4-fluorobenzenethiol
ppm	part par million
r. t.	<i>room temperature</i>
RMN <sup>1</sup> H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RV	Relaxation Vibrationnelle
s	seconde
<b>SPC1.1</b>	<b>PC1</b> greffé sur <b>NP1</b>
<b>SPC1.2</b>	<b>PC1</b> greffé sur <b>NP2</b>
<b>SPC1.3</b>	<b>PC1</b> greffé sur <b>NP3</b>
<b>SPC1.4</b>	<b>PC1</b> greffé sur <b>NP4</b>
<b>SPC3.1</b>	<b>PC3</b> greffé sur <b>NP1</b>
<b>SPC3.3</b>	<b>PC3</b> greffé sur <b>NP3</b>
<b>SPC4.2</b>	<b>PC4</b> greffé sur <b>NP2</b>
<b>SPC6.1</b>	Dérivé de <b>PC4</b> lié à <b>NP1</b>
t. a.	température ambiante
TBAB	tétraabutylammonium
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TEOS	orthosilicate de tétraéthyle
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultra-Violet
vis	visible
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
ε	coefficient d'extinction molaire
λ	longueur d'onde



## Remerciements

En clôturant la rédaction de mon mémoire par l'écriture des remerciements, je me trouve dans un moment particulier. Celui-ci marque la fin d'une année de manipulations, de rédactions, d'étude et de travail intense. De plus, il clôt également un cycle universitaire et une période importante de ma vie. Ces remerciements sont donc la trace impérissable de mon état d'esprit face à la ligne d'arrivée d'une course commencée il y a cinq années maintenant.

Je souhaiterais premièrement remercier Sarah pour son encadrement, sa joie de vivre et la confiance qu'elle a placée en moi. Je la remercie du temps qu'elle m'a accordé entre son chat ultra-possessif, ses visites culturelles de villes flamandes en japonais et ses déménagements réguliers vers les kots miteux de la belle ville de Liège. Je te souhaite beaucoup de courage pour la suite de ta thèse et pour tes projets futurs. Encore une fois, merci pour tout.

Ensuite, j'aimerais exprimer ma gratitude envers les professeurs Sophie Hermans et Olivier Riant. Ils m'ont accueilli à bras ouverts dans leur groupe respectif et se sont montrés à l'écoute, compréhensifs et bienveillants. Ils m'ont guidé et conseillé, autant pour mes questionnements purement académiques que pour mes incertitudes face à l'avenir. Je garderai en mémoire les moments de convivialité vécus avec eux, autour d'une crêpe ou d'une raclette. Merci pour votre gentillesse et vos encouragements durant cette année.

Mais que seraient les professeurs sans leur groupe de recherche ? Car certes, le *leader* est essentiel mais sans le reste de l'équipage, impossible d'atteindre les objectifs fixés. Alors je souhaiterais remercier François P., Logan, Marine, Maxime, Michela, Nathalie, Sebastian, Simone, Yonghua et aussi Antonin, Fabien, Louise, Oriane, Richa, Robin et Timothy. Sans oublier François B. et Jean-François dont le rôle est primordial. Au plaisir de tous vous revoir lors d'un prochain, très attendu et toujours extraordinaire, barbecue de l'Association des Chercheurs de l'IMCN. Par la même occasion, je remercie les personnes qui m'ont aidé à effectuer mes recherches comme Fabio, François D. et Roland Gustin du laboratoire d'analyse du Centre Terre et Pierre (CTP). Et finalement, les personnes qui œuvrent dans l'ombre afin de faire vivre l'école de Chimie de l'UCLouvain.

J'adresserai aussi un remerciement à mes lecteurs, les professeurs Charles-André Fustin, Michael Singleton et Ludovic Troian-Gautier. Je les remercie d'avoir accepté d'accorder une partie de leur temps à la lecture de mon mémoire et j'espère que celle-ci leur sera fort agréable.

Ces cinq dernières années ont été, en fait, assez compliquées pour moi. Mon parcours universitaire a été semé de déceptions et de remises en question. Dans ce contexte, ma famille a joué un rôle clé, tantôt en me remotivant, tantôt en me permettant de me changer les idées. Alors j'aimerais remercier mes parents, Jean-Yves et Laurence, mon beau-père, François et mes frères : Martin, Gaël et Cyriac. J'apporterai une attention toute particulière aux remerciements de mon papy, José, à qui je dédie ce mémoire et à ma mamy, Thérèse qui a fait preuve d'énormément de courage face aux difficultés de cette année. Vous m'avez vu évoluer et grandir dans cette extraordinaire ville de Louvain-la-Neuve et voir la fierté dans vos yeux à toujours été un moteur exceptionnel pour moi.

Bien évidemment, dans la vie d'un étudiant chimiste, lors des interminables préparations de laboratoire et les études d'examens présumés impossibles, les amis sont aussi un soutien très précieux. Alors je tiens à remercier ceux avec qui j'ai pu faire résonner quelques rires dans les couloirs du Lavoisier : Charles, Raphaël, Joffrey, Zoé, Julien, Kyle, Ulysse, Tom, Yann, Céline et j'en passe. Il est cependant parfois important de sortir de notre cercle fermé de chimistes et je l'ai bien compris. Alors j'aimerais remercier ceux avec qui j'ai pu partager des beaux moments ces dernières années sous les hospices de la Maison des Sciences : Marie, Manon, Kirrian, Xavier, Natacha, Anna, Louise, Alexandre, Charlotte, Quentin, Agathe et les 489 autres. Enfin, j'aimerais remercier ceux qui ont égaillé mes vendredis soir au cœur du *Lovaniensis Scientifius Ordo* : Yannick, Louis, Charles, Mathilde, Gael, Arthur, Mathilde et les autres collègues. Je ne peux qu'être heureux face à la perspective de laisser s'écouler les années à leurs côtés et je m'engagerai toujours à suivre notre devise : *mente et traditione*.

Finalement, une personne mérite des remerciements tout particuliers. Elle m'a accompagné et soutenu sans faille ces dernières années et elle a su m'aider et m'écouter quand j'en avais besoin. Sa gentillesse et son sourire savent me motiver et me donnent une raison de travailler chaque jour alors merci à toi, Alexia. Je suis heureux d'avoir pu partager cette expérience intense du mémoire à tes côtés et je suis impatient de voir ce que la vie nous réserve.

« J'ai fait une nuit blanche la 4<sup>ème</sup> semaine de l'année académique,

Pour baptiser tous mes bleus le même soir.

J'ai fait une nuit blanche à 4 semaines de la fin de l'année académique,

Pour terminer dans les temps mon mémoire.

Je pense que maintenant la boucle est bouclée,

*rogo a universitate exire.* »

## Résumé

Face à la crise climatique, beaucoup de recherches sont orientées vers des voies de synthèse plus écologiques. La photocatalyse joue un rôle clé dans cette transition en utilisant la lumière comme source d'énergie. Cependant, les photocatalyseurs les plus répandus, typiquement à base d'iridium et de ruthénium, sont souvent toxiques et coûteux, soulevant des préoccupations environnementales et économiques. La catalyse homogène supportée offre alors une solution idéale permettant de facilement recycler ces photocatalyseurs en les greffant sur un support.

Ce mémoire avait donc pour objectif principal de fixer des photocatalyseurs à base d'iridium sur des nanoparticules de silice.

Une première méthode avait pour but de former un catalyseur supporté *via* un lien covalent. Pour ce faire, des nanoparticules de silice ont été synthétisées et fonctionnalisées. En parallèle, un ligand permettant le lien covalent du photocatalyseur commercial ( $\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy})\text{PF}_6$ ), lui aussi, été obtenu. Le catalyseur supporté résultant du couplage entre complexe et silice a permis d'effectuer une photoisomérisation de référence avec une conversion similaire à son équivalent non supporté sur deux cycles, donnant 76/24 d'isomère *Z/E*. Il semblerait cependant que l'interaction au sein du catalyseur supporté soit plutôt de nature électrostatique.

Une seconde méthode visait à fixer ( $\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy})\text{PF}_6$ ) sur des nanoparticules de silice via des interactions électrostatiques basées sur un groupement sulfonate. Cependant, le produit du couplage entre la silice fonctionnalisée et le photocatalyseur n'a pas permis d'obtenir des résultats convainquant lors de la photoisomérisation. Il semblerait que le couplage ait échoué dû à la présence d'un trop grand nombre de contaminants sur la silice.

Enfin, une découverte inattendue a permis de fixer le photocatalyseur  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  sur différentes silices modifiées par des groupements soufrés. Les photocatalyseurs supportés résultants ont permis d'obtenir des rendements similaires à l'équivalent non supporté durant quatre cycles de photoisomérisation successifs, mettant en avant l'utilité de l'hétérogénéisation de ces photocatalyseurs. L'interaction en jeu dans ce cas n'est pas encore comprise et des études approfondies permettront peut-être, à l'avenir, d'expliquer ce résultat.



# I. Introduction

## I. 1. Catalyseurs

### I. 1. 1. Principe de base

Parmi la multitude de concepts plus ou moins complexes et souvent entremêlés de la chimie moderne, il en existe un qui est généralement connu de tous : la catalyse. Ce processus consiste en l'utilisation d'un catalyseur qui est décrit comme étant une substance accélérant cinétiquement une réaction sans faire varier l'énergie standard de Gibbs de cette dernière.<sup>1</sup> Autrement dit, un catalyseur va avoir pour effet de diminuer l'énergie d'activation d'une réaction en interagissant avec les réactifs ou en agissant sur l'état de transition (effet cinétique) mais n'impactera pas l'énergie des réactifs et des produits, donc n'impactera pas l'écart entre les deux (effet thermodynamique).

Cet effet est représenté sur le Schéma 1, illustrant la variation de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en fonction de la présence ou non d'un catalyseur pour la réaction des réactifs **R** vers les produits **P** (Schéma 1). Il est important de noter qu'un catalyseur n'est, en théorie, pas consommé durant la réaction. C'est-à-dire que l'espèce n'est pas dégradée après chaque réaction et peut, à nouveau, catalyser la formation de produits au départ des réactifs initiaux. Cette capacité permet d'employer une très petite quantité du catalyseur avec une grande proportion de réactifs, une quantité dite « catalytique »<sup>2</sup>.

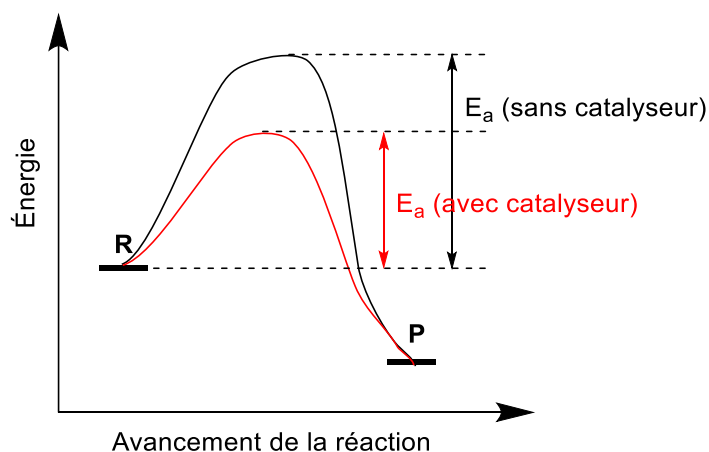


Schéma 1- Vue schématique de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en présence ou non d'un catalyseur.

Le mot « catalyseur » ou « pouvoir catalytique » fut utilisé pour la première fois en 1835 par Berzelius pour décrire, de façon plus ou moins abstraite, différents phénomènes observés à cette époque. Il fallut cependant attendre 1894 pour que Wilhelm Ostwald rédige une première définition de la catalyse : « *La catalyse est l'accélération d'un processus chimique lent grâce*

à la présence d'un composé étranger. »<sup>2, 3</sup>. Ces scientifiques du XIX<sup>e</sup> siècle observaient alors un principe peu connu mais pourtant utilisé depuis des siècles. En effet, la fermentation alcoolique par exemple, est un processus catalytique utilisant des enzymes. Ce genre de fermentation est déjà présent 4000 ans avant notre ère dans des écrits administratifs ou des textes littéraires tel que des mythes. De plus, certaines traces dans des poteries indiqueraient que la consommation de bière remonte à il y a plus de 9000 ans<sup>4, 5</sup>.

Durant l'époque contemporaine, les catalyseurs ont été étudiés plus en profondeur par d'éminents scientifiques. Notamment, par Paul Sabatier qui a reçu en 1912 le prix Nobel pour sa méthode d'hydrogénation de composés organiques en présence de métaux<sup>6</sup>. Mais l'évolution ne s'arrête pas là et d'autres prix Nobel furent décernés pour des sujets touchant à la catalyse. En 2001, William Knowles et Ryoji Noyori se partagent le prix pour le développement de la réaction d'hydrogénation catalysée de manière chirale. La même année, Barry Sharpless l'obtient pour les réactions d'oxydation, elles aussi, catalysées de manière chirale<sup>7</sup>. En 2010, ce sont Richard Heck, Ei-ichi Negishi et Akira Suzuki qui reçoivent le prestigieux prix pour leurs travaux sur le couplage croisé catalysé par le palladium<sup>8</sup>. Enfin, en 2021, Benjamin List et David MacMillan gagnent le prix Nobel pour leurs travaux portant sur le développement d'organocatalyseurs<sup>9</sup>.

Cette utilisation ancestrale de catalyseurs et les prestigieux et multiples prix récompensant les avancements dans ce domaine, sont la réelle preuve du rôle important de la catalyse et de l'intérêt général pour le sujet. Dans un tel contexte, il est évident que le monde industriel ne tarda pas à se pencher aussi sur leur utilisation.

### **I. 1. 2. Intérêt industriel et écologique**

Si à l'heure actuelle plus de 90% des produits chimiques synthétisés le sont avec l'aide d'un catalyseur, il aura tout de même fallu attendre près de 200 ans pour arriver à une telle utilisation de la catalyse en industrie. Dans un premier temps, c'est la synthèse de petites molécules comme le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le NH<sub>3</sub> et le HNO<sub>3</sub> qui est impactée. L'arrivée de catalyseurs pour la synthèse de ce genre de molécules a lieu vers la fin du XIX<sup>e</sup> et le début du XX<sup>e</sup> siècle et permet d'augmenter considérablement la quantité de produits synthétisés. L'intérêt notamment agricole (engrais) mais aussi militaire (explosifs) de ce genre de composés explique pourquoi ils ont été les premiers à bénéficier de cette évolution. Dans la même logique, à chaque fois qu'un secteur industriel a commencé à s'intéresser à la catalyse, c'était pour répondre à une demande croissante de la part du public. Le prochain secteur touché fut alors le pétrolier<sup>10</sup>.

Dès les années 1920, la demande en essence augmente fortement et une nouvelle méthode de raffinage du pétrole doit être développée. Celle-ci permet de pouvoir répondre à la demande ainsi qu'à augmenter la qualité de l'essence. Dans ce contexte, Houdry propose une méthode qui sera appelée *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) et utilisée dès les années 1930. C'est le début réel de l'industrie pétrolière. Cette évolution permis notamment d'augmenter l'indice d'octane dans l'essence et donc d'avoir un carburant plus performant. Ce type de carburant fut fort utile durant la seconde guerre mondiale pour les avions qui nécessitaient des moteurs plus puissants. De plus, cela a ouvert la porte à la pétrochimie et à tous les dérivés plastiques qui en découlent<sup>10, 11</sup>.

Dans cette continuité, les années 1960 sont synonymes d'expansion de l'activité industrielle et de l'augmentation des moyens de transport. Cependant, cette croissance est directement corrélée à une dégradation de la qualité de l'air due aux polluants produits par les industries et les transports notamment. Le développement de la catalyse au niveau industriel est donc non plus seulement axé sur l'augmentation des rendements, mais aussi sur des technologies plus écologiques permettant de diminuer la pollution de ces différents secteurs. Le développement des pots catalytiques, visant à diminuer la toxicité des gaz d'échappement des voitures, en est un parfait exemple. Toujours dans un souci écologique, la catalyse sera plus tard utilisée dans l'objectif d'utiliser des réactifs biosourcés plutôt que d'origine pétrolière<sup>10</sup>.

Il est donc clair que les catalyseurs ont, dans un premier temps, eu un intérêt principalement axé sur la rentabilité mais que leur utilisation est maintenant aussi axée sur l'écologie. Ceci s'explique notamment par l'apparition du concept de « chimie verte » dans la seconde partie du XX<sup>e</sup> siècle<sup>12</sup>. La chimie verte est une nouvelle manière de penser la recherche chimique afin de minimiser la production de polluants (plutôt que de chercher des solutions a posteriori pour rattraper les dégâts commis). Cette nouvelle mentalité se base sur une série de principes à adopter en fonction du type de chimie et de la situation où elle est employée. Douze principes décrivant la chimie verte furent énoncé en 1998 par Anastas et Warner et sont reformulés dans la figure ci-dessous (Figure 1)<sup>13</sup>.

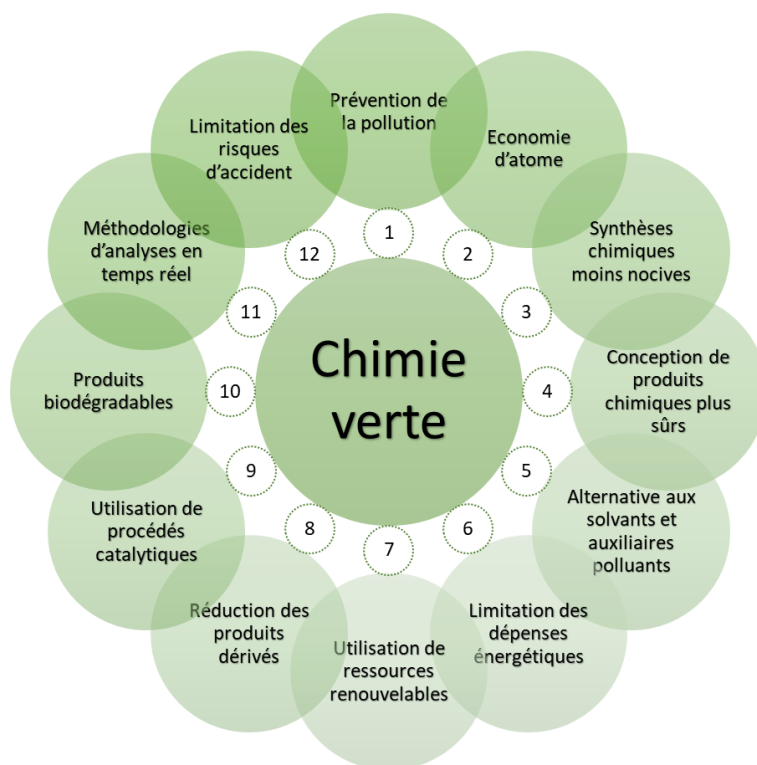


Figure 1 – Les 12 principes de la chimie verte.

Ces principes peuvent être implémentés de manière individuelle. C'est le cas du principe numéro 9 qui renvoie directement à l'utilisation de catalyseurs. Il est cependant important de noter que ces principes sont tous interconnectés. Le choix d'un catalyseur adapté peut donc diminuer la toxicité d'une synthèse (principe 3), limiter l'énergie requise (principe 6) ou permettre d'éviter l'utilisation de groupes protecteurs (qui sont une partie des produits dérivés mentionnés dans le principe 8) par exemple.

Sur base de ces exemples, il semble évident que la catalyse joue un rôle essentiel dans le monde industriel et a toujours accompagné les grandes évolutions de ce secteur. De plus, la catalyse est une clé importante du développement d'une chimie verte et renouvelable, ce qui est primordial à notre époque. Cependant, l'efficacité d'un catalyseur sera dictée par une utilisation intelligente de ce dernier, ce qui requiert de choisir la bonne méthode parmi les catalyses déjà existantes. Il semble donc justifié de survoler les différents catalyseurs employés à l'heure actuelle afin de mieux les comprendre.

### I. 1. 3. Variabilité des catalyseurs

Il existe de multiples catalyseurs ayant des fonctionnements différents provenant de la variabilité de leur structure ou nature. Décrivons ci-dessous quelques exemples de catalyses afin d'en appréhender la diversité.

La catalyse homogène consiste à utiliser un catalyseur se trouvant dans la même phase que les réactifs. Ce genre de catalyse est très répandue car elle permet d'obtenir de bon rendement et d'effectuer des réactions complexes. Les organocatalyseurs sont souvent employés dans ce genre de catalyse. La catalyse homogène est décrite plus précisément à la section *I. 2. 1. Catalyse homogène*.

La notion d'organocatalyseur a précédemment été citée pour parler des travaux de MacMillan<sup>9</sup>. Cette méthode consiste à utiliser de relativement petites molécules organiques sans centre métallique comme catalyseur<sup>14</sup>. Ce sujet étant fort populaire, il existe une large gamme d'organocatalyseurs étudiés se basant sur différentes fonctions organiques et différentes interactions entre les molécules. Dans ce cas, des synthèses complexes avec de bons rendements et de bonnes sélectivités, catalysées par ces espèces, sont souvent décrites dans la littérature<sup>15</sup>.

La catalyse hétérogène a pour principe d'utiliser un catalyseur dans une phase différente de celle des réactifs. Cette méthode permet de facilement recycler le catalyseur et est donc plus écologique. La catalyse hétérogène est décrite à la section *I. 2. 2. Catalyse hétérogène*.

Le domaine de la biocatalyse est bien connu et largement étudié à travers le fonctionnement de diverses enzymes. Cette branche de la catalyse est très prometteuse et s'inscrit entièrement dans les principes de la chimie verte. La biocatalyse offre un large panel de possibilités de synthèse permettant d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée avec de bon rendement et de bonnes sélectivités, mais ces catalyseurs sont en général moins flexibles en termes de conditions réactionnelles<sup>16, 17</sup>.

Les électrocatalyseurs jouent un rôle essentiel en électrochimie, notamment dans les systèmes de batteries. Leur fonction principale consiste à faciliter le transfert d'électrons entre les différentes espèces présentes dans une batterie, contribuant ainsi à améliorer l'efficacité et la vitesse des réactions électrochimiques. Généralement, ces électrocatalyseurs peuvent agir en tant qu'électrodes, participant activement aux processus de conversion d'énergie électrochimique<sup>18</sup>.

Enfin, la photocatalyse est une méthode catalytique utilisant une source lumineuse comme activateur du catalyseur. Cette méthode n'est fortement décrite dans la littérature que depuis 20 ans. Cependant, Giacomo Ciamician avait déjà exprimé en 1908 l'intérêt de l'utilisation de la lumière préférentiellement à celle de réactifs agressifs ou à de hautes températures<sup>19</sup>. Son intérêt pour les préluces de la photochimie s'inscrivait déjà dans la démarche d'une future chimie verte et avait pour objectif d'imiter la nature, celle-ci étant

capable de synthétiser des molécules organiques complexes dans des conditions douces<sup>20</sup>. Il existe malgré tout des points négatifs à la photochimie tels que l'utilisation de grandes quantités de solvant souvent fort polluants ou l'obligation parfois de travailler en conditions totalement désoxygénées. Cependant, l'utilisation de conditions douces, de moins de réactifs dangereux, et donc l'économie d'atomes qui en découle et la basse consommation énergétique des sources lumineuses sont des points positifs validant la photochimie comme étant en accord avec les principes de chimie verte<sup>21</sup>. Nous allons donc nous pencher plus en profondeur sur le sujet.

#### **I. 1. 4. Photocatalyseurs**

##### *I. 1. 4. a Principe*

Comme expliqué précédemment, la photocatalyse repose sur l'activation d'un photocatalyseur via l'absorption d'une certaine longueur d'onde d'une source lumineuse. L'état excité du catalyseur est alors à l'origine de multiples processus intermoléculaires et intramoléculaire qui peuvent être observés et décrits. Parmi les processus intramoléculaires, des transitions radiatives (fluorescence ou phosphorescence) et non-radiatives (croisement inter-système, conversion interne et relaxation vibrationnelle) peuvent avoir lieu. Pour ce qui est des processus intermoléculaires, des phénomènes de relaxation vibrationnelle, de transfert d'électron et de transfert d'énergie peuvent être observés. Un schéma de type Perrin-Jablonski permet de visualiser tous ces processus intramoléculaires détaillés ci-après.

La première étape est donc l'absorption : un photocatalyseur à l'état fondamental reçoit une énergie suffisante pour permettre à l'un de ses électrons d'atteindre un niveau (orbitaire) de plus haute énergie, le photocatalyseur passe donc à un état électroniquement excité. Les électrons à l'état fondamental (noté  $S_0$ ) sont antiparallèles et le resteront après l'excitation, engendrant un état singulet (noté  $S_1$ ) pour le premier état excité (Schéma 2). L'énergie minimum suffisante d'excitation du photocatalyseur permet d'atteindre un niveau excité  $S_1$  mais une énergie supérieure peut permettre d'atteindre des niveaux électroniques plus élevés ( $S_2$  par exemple). Dans le cas de la photochimie, l'énergie sera obtenue via un rayonnement électromagnétique situé entre l'infrarouge et l'UV. La valeur de celle-ci peut être calculée en utilisant la relation de Planck où  $h$  la constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $c$  la vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) et  $\lambda$  est la longueur d'onde (m)<sup>22</sup> (Équation 1).

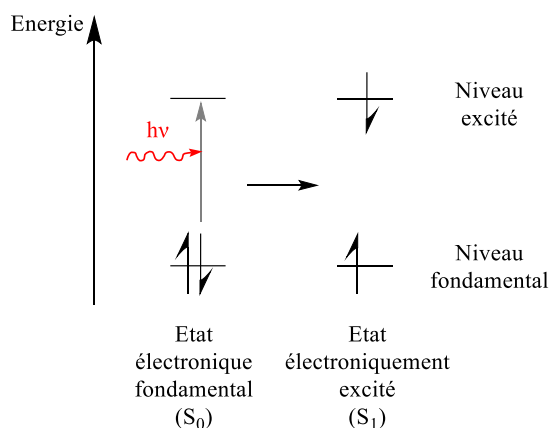


Schéma 2 – Description électronique de l'état excité et fondamental d'un catalyseur.

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Équation 1 – Relation de Planck.

Par exemple, pour une longueur d'onde de 400 nm, une énergie de  $4,97 \cdot 10^{-19}$  J est calculée, par contre  $2,48 \cdot 10^{-19}$  J est obtenu avec une longueur d'onde de 800 nm. Secondement, elle permet de conclure que les longueurs d'onde proches du bleu ou de l'ultra-violet (UV) sont plus énergétiques que celles proches du rouge (Figure 2).

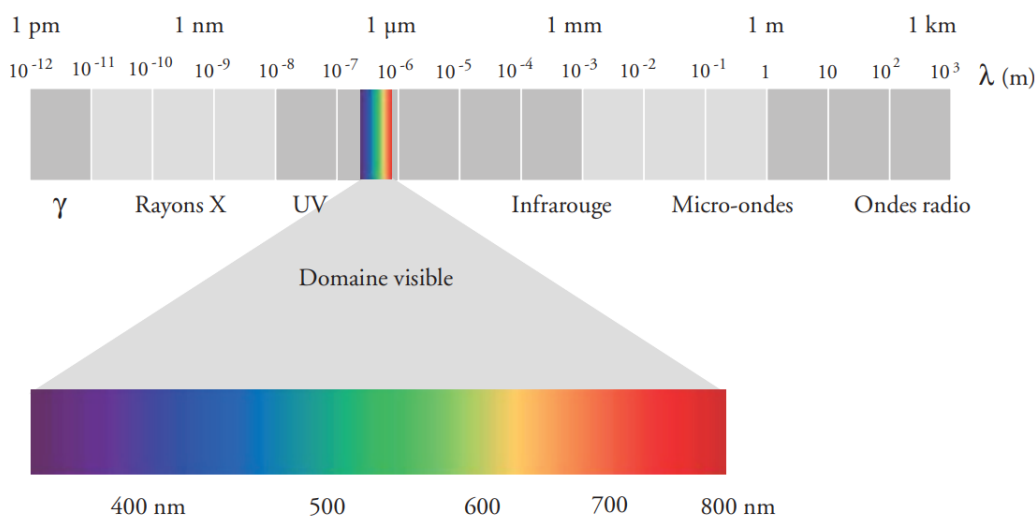


Figure 2 – Spectre du rayonnement électromagnétique<sup>23</sup>.

A partir du moment où le photocatalyseur est à un niveau excité, il peut subir des phénomènes de conversion interne (CI) ou de relaxation vibrationnelle (RV) qui lui permettront de retourner à son état fondamental sans émettre de rayonnement. Ces processus s'effectuent en  $10^{-12}$  à  $10^{-9}$  secondes. Une autre possibilité pour transiter d'un état électronique excité à un état fondamental est l'émission d'un rayonnement appelé fluorescence. Ce phénomène inverse de l'absorption s'effectue en  $10^{-10}$  à  $10^{-7}$  secondes. Il existe cependant une méthode de

relaxation beaucoup plus lente. En effet, la molécule à l'état excité peut subir un croisement inter-système (CIS), ce qui équivaut à l'inversion du spin de l'électron excité. Dans ce cas, les spins étant devenus parallèles, l'état de la molécule n'est plus singulet mais bien triplet. La transition de désexcitation entre l'état triplet excité atteint ( $T_1$ ) et l'état fondamental  $S_0$  est appelée phosphorescence. Elle n'est cependant pas permise par les règles de la physique quantique, et sera donc beaucoup plus lente et plus rare et s'effectuera en  $10^{-6}$  à 1 seconde (Schéma 3). La fluorescence et la phosphorescence sont des rayonnements moins énergétiques que le rayonnement incident de départ car une certaine quantité d'énergie est perdue lors de phénomènes de relaxation non radiative. Ces transitions sont représentées en vert et en rouge sur le Schéma 3, couleurs associées à des énergies plus basses que celle de la lumière bleue initiale<sup>23-25</sup>.

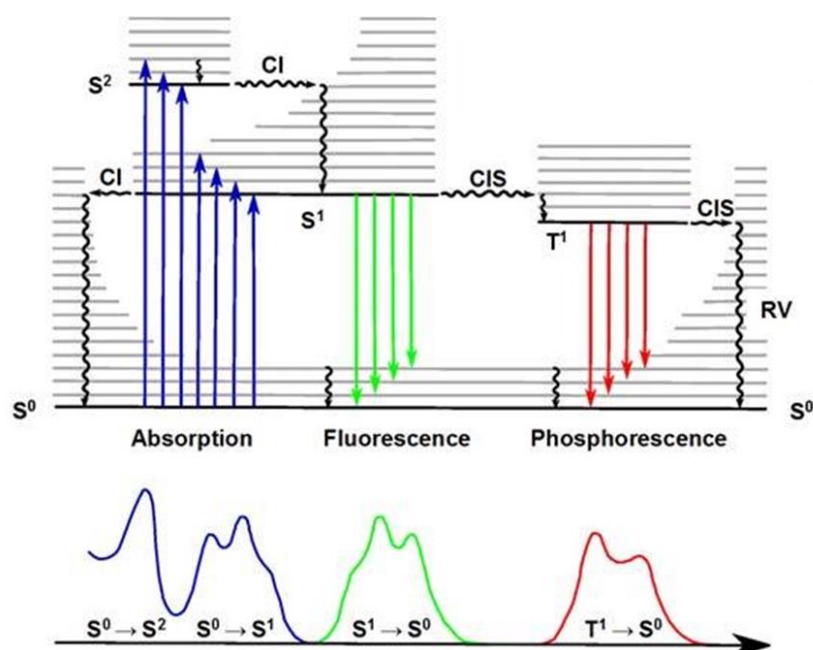


Schéma 3 – Diagramme de Perrin-Jablonski et spectre d'absorbance, de fluorescence et de phosphorescence associé aux transitions<sup>26</sup>.

Parmi tous ces processus, il en reste deux primordiaux qui ne sont pas représentés sur le diagramme de Perrin-Jablonski du Schéma 3 : le transfert d'électron et le transfert d'énergie (radiatif ou non). Le transfert d'électron est un phénomène très important car il est l'origine de toutes les réactions rédox en photochimie et est à la base de la photosynthèse notamment. Le Schéma 4 illustre un transfert d'électron ayant lieu au départ d'un réactif nommé R. La promotion d'un électron dans l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie (LUMO de l'anglais *lowest unoccupied molecular orbital*) va avoir pour effet d'augmenter la propriété réductrice de l'espèce R qui, une fois à l'état excité, est notée  $R^*$ . Elle pourra donc plus facilement réduire une molécule (M) pauvre en électrons (Schéma 4 a.). De la même manière,

cette promotion crée une vacance électronique dans l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (HOMO de l'anglais *highest occupied molecular orbital*) de  $R^*$ . Ce « trou » formé, facilitera l'acceptation d'un électron venant d'une molécule (M), riche en électrons, par l'espèce photoexcitée ( $R^*$ ) et donc augmente son caractère oxydant (Schéma 4 b.). Les capacités réductrices et oxydantes d'une espèce sont donc accrues si cette dernière est photoexcitée<sup>24</sup>.

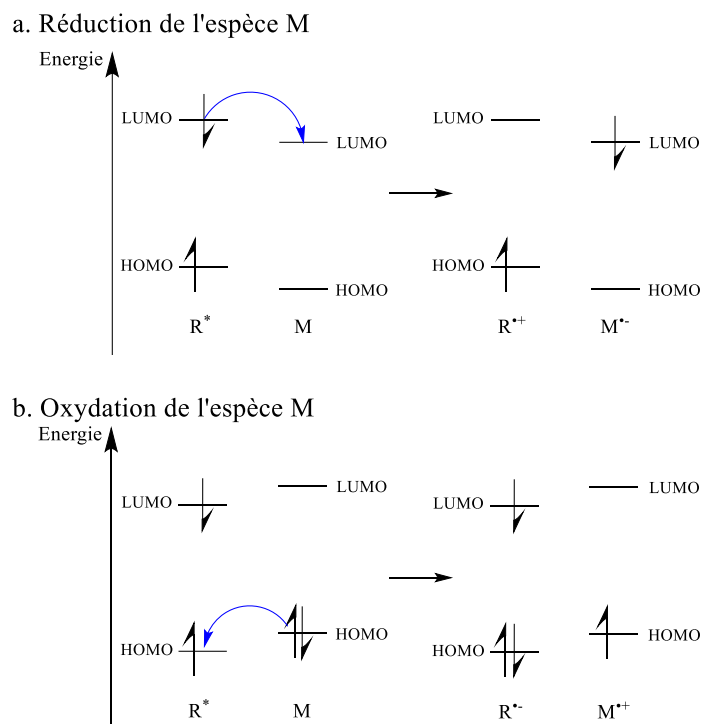
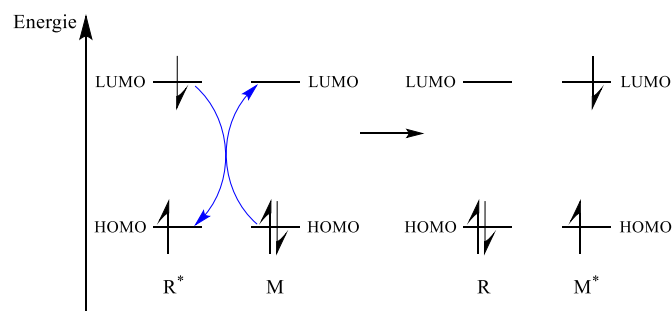


Schéma 4 – Transfert d'électron d'une espèce photoexcitée  $R^*$  à une espèce M.

Enfin, le transfert d'énergie est un phénomène essentiel en photochimie. Ce dernier peut être non radiatif et, dans ce cas, être de type Förster ou Dexter. Ce qui signifie que l'énergie est transmise d'une espèce photoexcitée  $R^*$  vers une molécule M via une interaction dipôle-dipôle ou via un échange d'électrons, respectivement<sup>23, 25</sup> (Schéma 5).

a. Transfert d'énergie de type Förster (via interaction dipôle-dipôle)



b. Transfert d'énergie de type Dexter (via échange d'électrons)

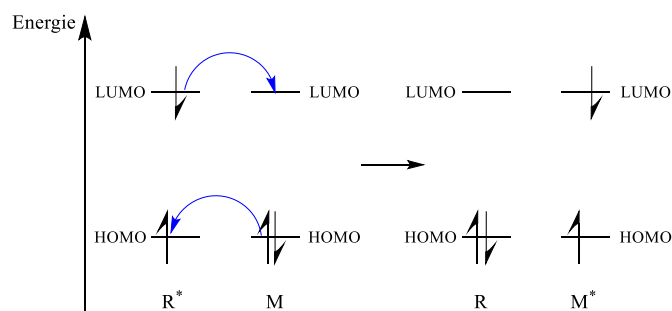


Schéma 5 – Transferts d'énergie non radiatifs d'une espèce photoexcitée  $R^*$  à une espèce  $M$ .

Le transfert d'énergie peut aussi être radiatif. Dans ce cas, la lumière émise par l'espèce excitée ( $R^*$ ) lors de son retour à l'état fondamental sera absorbée par l'espèce  $M$  qui deviendra, à son tour, excitée<sup>23</sup> (Schéma 6).

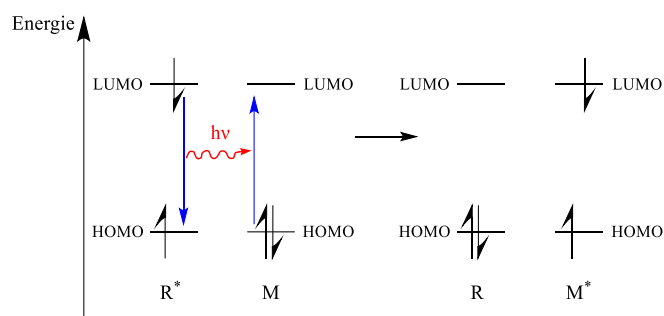


Schéma 6 – Transfert d'énergie radiatif d'une espèce photoexcitée  $R^*$  à une espèce  $M$ .

Dans les phénomènes de transfert d'énergie, l'énergie que peut transmettre le donneur ( $R^*$ ) doit être égale ou supérieure à l'énergie nécessaire pour exciter l'accepteur. Dans le cas inverse, l'échange entre les deux espèces n'est pas possible. Il est donc intéressant de connaître l'énergie du donneur excité ( $R^*$ ) et le seuil d'énergie de l'accepteur pour savoir si une interaction est possible ou non. De plus, dans un processus radiatif, le type d'émission produit par le réactif excité a son importance. En effet, si l'espèce  $R^*$  reste à l'état singulet, son temps de vie est extrêmement court et la probabilité qu'elle excite une espèce  $M$  via sa fluorescence est donc très basse. A l'inverse, si l'espèce atteint son état triplet ( $T_1$ ), alors le temps de vie de

celle-ci devient plus conséquent et la probabilité d'exciter M via sa phosphorescence augmente. C'est la raison pour laquelle l'énergie de l'état triplet ( $E_t$ ) est souvent une donnée importante en photochimie<sup>23, 25</sup>.

#### I. 1. 4. b Exemples

L'utilisation de la photochimie permet d'effectuer un large panel de réactions dont la majorité a des mécanismes de photorédox. Cependant, seuls des mécanismes de transfert d'énergie seront explicités ci-dessous. Parmi ceux-ci, l'isomérisation *cis-trans* s'impose comme une voie de synthèse très efficace et simple à mettre en place, permettant d'obtenir l'isomère *cis* de multiples molécules<sup>27</sup>. L'obtention de la molécule **2** au départ de **1** en utilisant le tris(2-phénylpyridine)iridium ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ , **PC1**) comme catalyseur en est un parfait exemple<sup>28</sup> (Schéma 7).

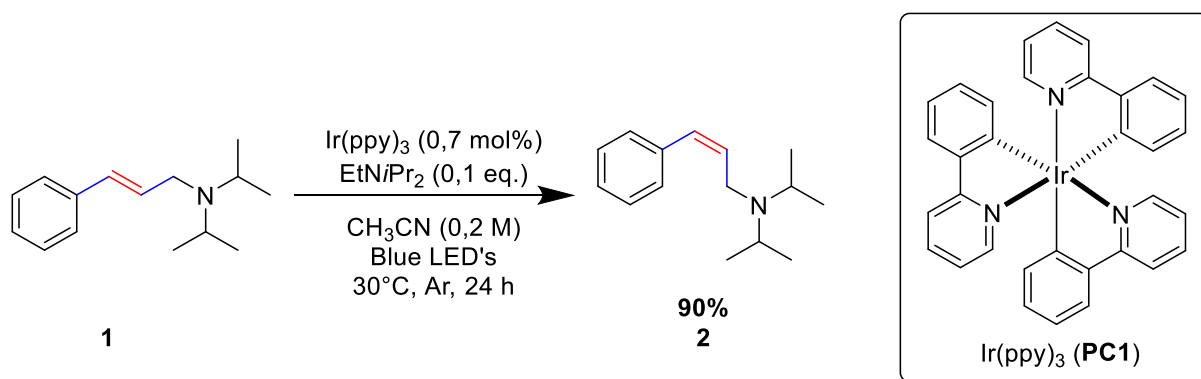


Schéma 7 – Isomérisation du composé **1** avec le catalyseur **PC1**.

Le catalyseur utilisé ici absorbe à son maximum à une longueur d'onde de 375 nm, c'est-à-dire entre le bleu et le violet, ce qui justifie la couleur des diodes électroluminescentes (LED de l'anglais *light-emitting diode*) utilisées pour l'irradiation. De plus, l' $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  a un temps de vie à l'état excité triplet de 2  $\mu\text{s}$ . C'est-à-dire qu'il faudra attendre en moyenne 2  $\mu\text{s}$  avant que le catalyseur à l'état  $T_1$  retourne à son état  $S_0$  par phosphorescence. Ce temps de vie relativement long est suffisant pour assurer une bonne probabilité de rencontre entre le catalyseur excité et le réactif **1**. L'énergie du rayonnement de désexcitation émis pour retourner à l'état fondamental au départ d'un état triplet est estimée entre 55,2 et 58,1 kilocalorie par mole (kcal/mol) de catalyseur<sup>25, 29</sup>. C'est cette énergie de l'état triplet ( $E_t$ ) qui est importante dans cette réaction. En effet, le mécanisme ayant lieu dans cette réaction est très probablement un mécanisme de transfert d'énergie radiatif. Dans un premier temps, le catalyseur transmet son énergie au réactif, ce qui a pour effet de promouvoir l'un de ses électrons d'une orbitale  $\pi$  à une orbitale  $\pi^*$  et donc de diminuer l'ordre de liaison à 1. Dans ce cas, la rotation autour de la liaison

est alors possible. Cette rotation peut ici être représentée par un angle dièdre, c'est-à-dire l'angle entre les deux plans que forment les deux carbones hybridés  $sp^2$  de part et d'autre de la double liaison. Pour un composé *trans* cet angle dièdre est de  $0^\circ$ , là où il est de  $180^\circ$  pour un composé *cis*. Cette situation excitée du réactif permet ensuite, via relaxation, d'aller vers la forme *cis* ou *trans* du composé et donc de respectivement obtenir le produit isomérisé ou de faire un retour vers le réactif. Il est cependant important de noter que le composé *trans* possède en général une énergie d'excitation ( $E_{t,trans}$ ) plus basse que son équivalent *cis* ( $E_{t,cis}$ ) grâce à sa meilleure conjugaison. De plus, la gêne stérique présente dans le produit *cis* diminue parfois encore plus sa conjugaison. Il y aura donc une différence entre les énergies des deux configurations de la molécule et l' $E_t$  du catalyseur se trouvera entre les deux :  $E_{t,trans} < E_t < E_{t,cis}$ . C'est cette différence qui va favoriser l'excitation des réactifs *trans* et la « stagnation » des produits *cis* et qui va donc, à relativement long terme, mener à une accumulation du produit *cis*<sup>25, 27-29</sup> (Schéma 8).

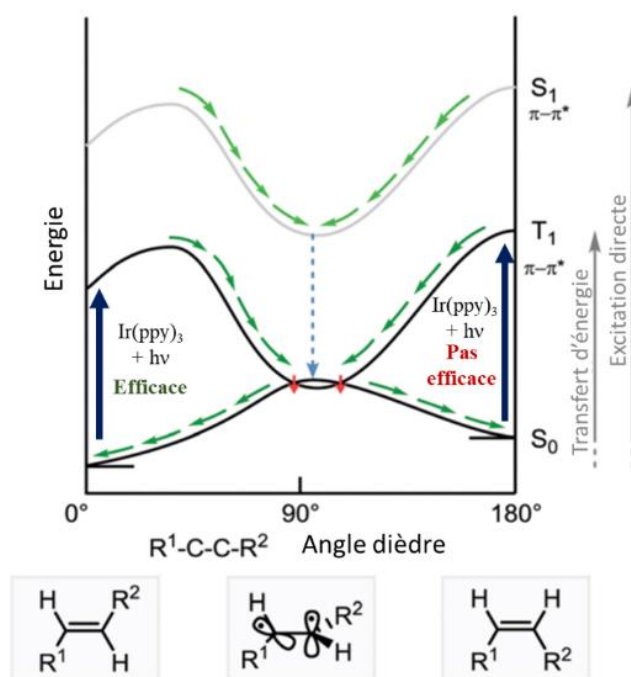


Schéma 8 – Diagramme simplifié de l'énergie en fonction de l'angle dièdre<sup>25</sup>.

La cycloaddition [2+2] est aussi un excellent exemple de réaction photochimique pertinente dans la synthèse de molécules organiques plus complexes<sup>25</sup>. Différents travaux ont décrit ces réactions avec, une fois de plus, des complexes à base d'iridium comme photocatalyseur<sup>30</sup>. Il est cependant important de noter que ce genre de complexe, bien qu'il soit très efficace en photochimie, est polluant et problématique dans le contexte écologique actuel. L'extraction et l'utilisation de l'iridium a un effet potentiel sur le réchauffement climatique qui

est élevé. De fait, son extraction participe à l'acidification des terres et l'eutrophisation des eaux douces<sup>31</sup>. De plus, ce métal de transition étant rare, son prix est très élevé. Dans ce contexte, il serait intéressant de se tourner vers d'autres types de photocatalyseurs et les chromophores organiques semblent être la solution idéale. C'est ainsi qu'en 2014, Rafael Alonso et Thorsten Bach décrivent une cycloaddition [2+2] au départ de la molécule **3** pour obtenir la molécule **4** en utilisant un photo-organocatalyseur : une thioxanthone chirale (**PC2**)<sup>32</sup> (Schéma 9).

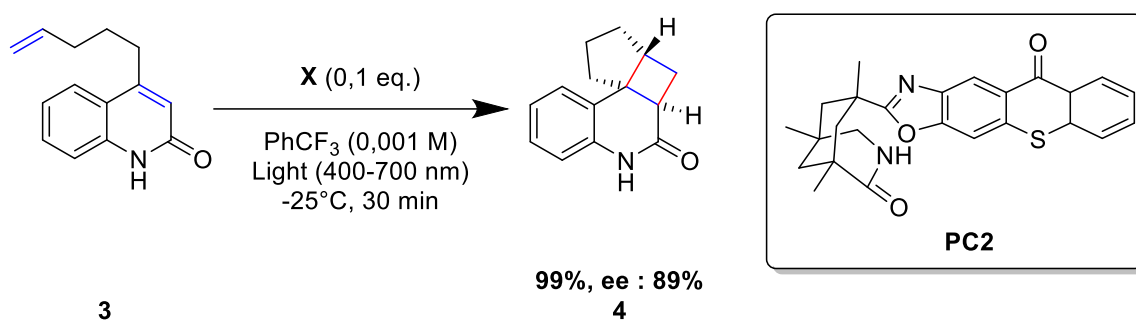


Schéma 9 – Cycloaddition [2+2] du composé **3** avec le catalyseur **PC2**.

La thioxanthone (**PC2**) utilisée permettrait, elle aussi, d'effectuer un transfert d'énergie radiatif avec **3**, amenant le réactif à un état excité triplet. Cet état formerait une première liaison avec l'alcène via un mécanisme radicalaire et formerait ensuite la seconde liaison par croisement inter-système puis recombinaison radicalaire<sup>33</sup>. Le caractère énantiosélectif de la réaction proviendrait, quant à lui, d'une interaction entre l'amide du substrat **3** et celle du catalyseur **PC2** via des ponts hydrogènes bloquant ainsi l'une des faces prochirales de la double liaison de la lactame. Cette interaction forcerait l'attaque de l'alcène terminale sur une seule des deux faces du substrat et donc engendrerait une énantiosélectivité<sup>32</sup>.

## I. 2. Catalyse homogène et hétérogène

### I. 2. 1. Catalyse homogène

Comme son nom l'indique, dans le cas d'une catalyse homogène, les catalyseurs sont dissous dans le milieu réactionnel afin d'obtenir une solution homogène. Ce genre de catalyse est utilisé depuis les années 1950 en industrie bien qu'elle reste minoritaire dans ce secteur comparé à la catalyse hétérogène<sup>34</sup>.

L'avantage est que le site actif est facilement accessible étant donné que ce dernier est directement présent en solution parmi les réactifs. Dans cette catalyse, la configuration du site actif est connue, ce qui permet d'en étudier le mécanisme, à l'inverse de la catalyse hétérogène. De plus, les catalyseurs employés sont généralement des complexes à base de métaux de transition qui offrent une grande variabilité dans leurs ligands. Cette variabilité permet d'étudier

plus en profondeur le mécanisme réactionnel en application lors d'une réaction afin d'améliorer le catalyseur en le modifiant pour le rendre plus efficace. Ces caractéristiques font que la catalyse homogène offre généralement de hauts rendements comparés à la catalyse hétérogène. En plus de l'amélioration que peuvent apporter ces modifications, elles permettent aussi facilement d'obtenir des catalyseurs chimio-, régio- ou énantiosélectifs. Cette catalyse s'inscrit donc plus dans une optique de « chimie fine » permettant de perfectionner au maximum le catalyseur et les conditions réactionnelles pour former un produit d'intérêt sophistiqué<sup>35, 36</sup>.

Il existe cependant deux problèmes principaux quant à leur utilisation. Le premier concerne le catalyseur en tant que tel et a déjà été discuté plus haut, lors de l'introduction de la réaction d'addition [2+2] (Schéma 9, section I. 1. 4. b *Exemples*). En effet, une part importante des catalyseurs employés en catalyse homogène sont des complexes à base de métaux de transition. Ces derniers, bien qu'offrant des résultats fort intéressants, sont polluants et ne s'inscrivent pas dans les principes de chimie verte précédemment décrits si ils sont perdus lors du *workup*<sup>13, 31</sup>. De plus, ils sont généralement très chers et cela limite leur utilisation à plus grande échelle. Enfin, la synthèse de ces complexes est parfois très compliquée et demande du temps et des financements conséquents pour obtenir le complexe d'intérêt<sup>36</sup>. Le deuxième problème majeur est le recyclage des catalyseurs homogènes. En effet, ces derniers étant en solution, il est souvent difficile de les extraire afin de les réutiliser. Par exemple, en utilisant des méthodes de distillation classique, il n'est pas rare de dégrader le catalyseur. Tandis que les méthodes de purification, telles que la recristallisation ou la chromatographie sur colonne, engendrent généralement de trop grandes pertes. Pour ces raisons, les catalyseurs utilisés de manière homogène sont souvent limités à une application en chimie fine permettant d'obtenir des molécules à grande valeur ajoutée. Ainsi, la perte du catalyseur et le coût qui en découle peut être effacé par l'importance du produit obtenu<sup>35</sup>.

### **I. 2. 2. Catalyse hétérogène**

Dans le cas d'une catalyse hétérogène, le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase. Généralement, le catalyseur sera à l'état solide alors que les réactifs seront à l'état gazeux ou liquide<sup>37</sup>. Il est aussi possible d'avoir des systèmes hétérogènes contenant uniquement des phases liquides non miscibles<sup>38</sup>. Peu importe les phases, la catalyse s'effectuera à l'interface de celles-ci. Pour cette raison, une grande surface spécifique du catalyseur est requise afin de permettre un maximum d'interactions entre les phases<sup>39, 40</sup>.

L'avantage indéniable de la catalyse hétérogène est la facilité avec laquelle il est possible de récupérer et réutiliser le catalyseur. Les zéolites sont un exemple parmi d'autres de

ces catalyseurs hétérogènes. Les zéolites sont des structures tridimensionnelles d'aluminosilicates constitués de tétraèdres  $XO_4$  (avec  $X = Al$  ou  $Si$ ) formant une structure poreuse. La structure de ces zéolites ainsi que la présence de centres actifs dans ces derniers vont en faire varier les capacités catalytiques. En effet, la taille des pores permettra ou non le passage de certaines molécules à travers le solide et aura donc une incidence sur le produit obtenu (sélectivité de forme). La présence d'aluminium confère une acidité de Brønsted au solide (la charge différente de  $Al^{3+}$  par rapport au  $Si^{4+}$  étant compensée par un proton). De plus, certains atomes d'aluminium ou de silicium peuvent être, durant la synthèse du zéolite, remplacés par d'autres atomes. Ceux-ci pourront jouer le rôle d'acides de Lewis par exemple, pour catalyser un autre type de réaction. Ces modifications vont permettre d'effectuer un grand nombre de catalyses différentes et ce type de système est déjà utilisé pour le FCC par exemple. En termes d'applications, que ce soit en chimie *batch* ou en flux continu, il est simple de récupérer le solide et de le réutiliser plusieurs fois. La zéolite peut être suspendue en solution avec les réactifs afin de catalyser la réaction voulue ou bien être utilisée comme un filtre à travers lequel passeront les réactifs à l'état gazeux<sup>40</sup>.

Il existe cependant des limitations à l'utilisation de catalyseurs hétérogènes. Effectivement, les réactifs doivent s'introduire dans un solide afin de former les produits, ceci engage donc une étape de diffusion des espèces jusque à la surface et dans le solide. Dans certains cas, cette diffusion limitera la vitesse de réaction, ce qui peut fortement diminuer l'intérêt catalytique<sup>40</sup>. Ajouté à cela, bien qu'ils soient facilement réutilisables, les catalyseurs hétérogènes vont avoir tendance à se désactiver. Les sources de désactivation sont multiples. Premièrement, d'un point de vue chimique, le catalyseur peut être empoisonné, c'est-à-dire qu'il y a absorption d'espèces sur le site catalytique empêchant la réaction suivante. Il peut aussi y avoir de multiples réactions entre le catalyseur et d'autres espèces qui engendreront une inactivité ou une dégradation de ce dernier. Deuxièmement, d'un point de vue purement mécanique, il pourrait y avoir une usure de la surface du catalyseur ou un encrassement de ses pores ne permettant plus l'entrée des réactifs dans les cavités portant les sites catalytiques. Troisièmement, les paramètres thermiques sont aussi à prendre en compte car sous une température trop élevée, le catalyseur pourrait se dégrader, par un effondrement des pores par exemple et un frittage ou un lessivage de la phase active. Il est cependant, dans une certaine mesure, possible de régénérer certains catalyseurs<sup>41</sup>.

Bien que ce type de catalyse soit très répandue en industrie, l'utilisation d'une matrice solide n'est pas toujours la solution la plus adaptée pour effectuer certaines réactions,

notamment en photochimie. En effet, la lumière ne peut atteindre efficacement le cœur d'un catalyseur solide, ce qui rend le photocatalyseur moins efficace.

### I. 2. 3. Catalyse homogène supportée

Au vu des avantages et des inconvénients que présentent la catalyse homogène et hétérogène décrits plus haut, il semble logique de chercher une solution intermédiaire rassemblant les bénéfices des deux méthodes. La catalyse homogène supportée semble répondre à cette demande. En effet, le principe de cette méthode est de lier le catalyseur homogène sur un support insoluble (Figure 3). Le lien entre ces deux parties peut varier et les différentes possibilités seront explicitées dans la section « I. 2. 3. a Ancrage » ci-dessous. De même, pour ce qui est de la nature du support insoluble, qui peut varier en fonction des applications, elle sera discutée dans la section « I. 2. 3. c Supports »<sup>35, 42</sup>.

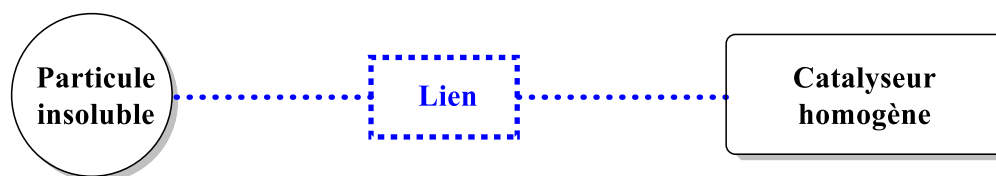


Figure 3 – Représentation simplifiée d'un catalyseur supporté.

La catalyse homogène supportée permettrait donc de profiter du meilleur des deux mondes. En effet, l'utilisation de (photo)-catalyseurs homogènes permet de profiter de leurs variabilités, leurs précisions et efficacités et de leurs potentielles hautes sélectivités. L'ancrage de ces derniers sur un support insoluble permet de facilement pouvoir les récupérer, par filtration, afin d'éviter la perte de ces catalyseurs à haute valeur<sup>35, 42</sup>. Cette méthode n'est cependant pas une formule miracle. De fait, il existe certaines limitations à prendre en compte. Premièrement, cette méthode requiert parfois une modification du support ou du catalyseur. Afin de pouvoir greffer les deux parties ensemble, certaines étapes de synthèses additionnelles seront parfois nécessaires pour ajouter des groupements d'intérêt capables de se lier, et peut modifier la réactivité du catalyseur. Ces étapes supplémentaires peuvent augmenter la difficulté et le coût de la synthèse. Secondement, à plus grande échelle, il est important d'analyser le coût d'ancrage des catalyseurs. Effectivement, si greffer les catalyseurs demande beaucoup de temps et coûte cher, il se pourrait que la méthode ne soit pas intéressante comparé à un renouvellement perpétuel des catalyseurs perdus. Troisièmement, le catalyseur pourrait devenir moins efficace une fois ancré que ce qu'il n'était en solution homogène, que ce soit pour des raisons de modifications ou de diffusion. Des tests sont à effectuer afin de valider l'activité du catalyseur. De la même manière, une diminution de la chimio-, régio- ou énantiosélectivité pourrait être

observée. Finalement, l'ancrage peut parfois se dégrader, ce qui entraîne une lixiviation du catalyseur qui se retrouve donc en solution homogène dans le milieu réactionnel. Cette lixiviation peut survenir si l'ancrage en tant que tel n'est pas assez fort mais pourrait aussi avoir pour origine une dégradation du support<sup>43</sup>.

### I. 2. 3. a Ancrage

Il existe quatre types « d'ancrages » principaux (bien qu'on ne parle pas à proprement parler d'ancrage pour l'encapsulation ou l'adsorption) possédant ses propres avantages et inconvénients, ils sont décrits ci-dessous<sup>44, 45</sup> (Figure 4).

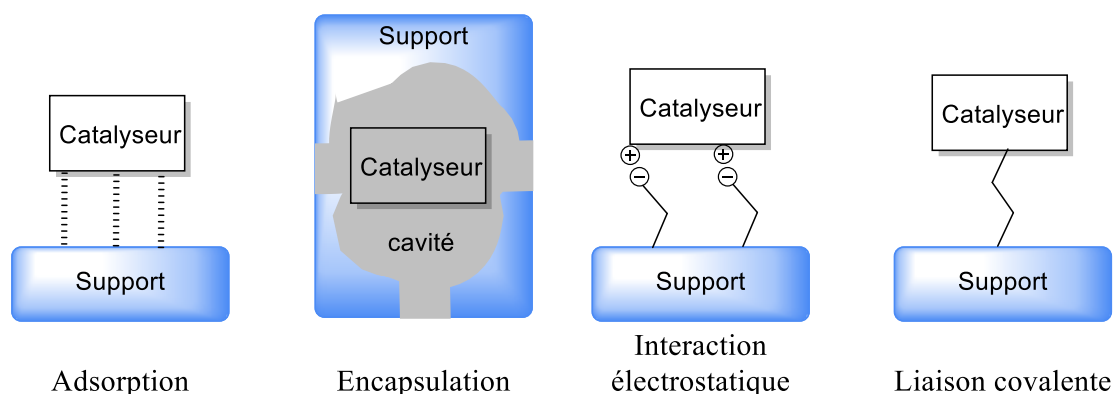


Figure 4 – Représentation simplifiée des 4 types d'ancrage.

Premièrement, l'adsorption est une méthode facile à appliquer et se base sur des interactions faibles de type Van der Waals, dipôle-dipôle ou encore de type  $\pi$ - $\pi$ <sup>46</sup>. Ces interactions entre le catalyseur et le support suffisent pour fixer les deux parties ensemble. De cette manière, le catalyseur ou le support ne doivent pas être modifiés. C'est donc un gain de temps et d'argent mais cela offre aussi l'avantage d'avoir un catalyseur fonctionnant comme en milieu homogène et donc de garder des propriétés analogues. Cependant, dans ces deux cas, le lien entre les deux parties est faible et donc plus vulnérable à la lixiviation, la perte du catalyseur. Une alternative possible est l'utilisation de ponts hydrogènes afin de fixer le catalyseur sur le support. Cette interaction étant plus forte que celles décrites antérieurement, elle permettrait d'avoir un lien plus solide entre les deux parties. L'emploi de ponts hydrogènes pour l'ancrage nécessite cependant la présence de donneurs et accepteurs de liaison hydrogène. En l'absence de ces derniers, une modification du catalyseur serait nécessaire afin de lui permettre d'effectuer ce genre d'interaction<sup>44, 46</sup>. Bien qu'il existe des exemples dans la littérature utilisant ce genre de greffage<sup>47</sup>, des méthodes d'ancrage plus robustes sont souvent favorisées.

Deuxièmement, l'encapsulation offre aussi l'avantage de ne pas devoir modifier le catalyseur. De plus, c'est la seule méthode qui ne demande pas d'interaction particulière entre le catalyseur et le support. Deux voies de synthèses sont possibles pour obtenir un catalyseur encapsulé. La première méthode, appelée « *ship in a bottle* » consiste à synthétiser le catalyseur directement au cœur du support. La seconde a pour but de fabriquer le support autour du catalyseur déjà synthétisé. La difficulté de synthèse du catalyseur ou du support définira quelle voie emprunter. Cependant, ce sont ces voies de synthèses qui sont le principal désavantage de la méthode. En effet, elles sont difficiles à mettre en place et n'offrent pas toujours des résultats convaincants. De plus, une fois le catalyseur au cœur du support, son accès est parfois plus restreint ce qui diminue les probabilités de rencontre de ce dernier avec les réactifs<sup>36, 44, 45</sup>.

Troisièmement, l'interaction électrostatique est, d'une certaine manière, une version améliorée de l'adsorption et est l'interaction non covalente la plus forte. En effet, les avantages sont les mêmes : il ne faut pas modifier le catalyseur (s'il est déjà porteur d'une charge) et la méthode est facile d'un point de vue application. Pour effectuer ce genre de greffage, il faut simplement mettre les espèces chargées ensemble en solution et les laisser interagir. Cependant, là où le désavantage principal de l'adsorption était la faiblesse de la liaison entre les deux parties, ce lien est ici bien plus fort et donc plus pertinent dans un objectif de réutilisation du catalyseur. Cela dit, une lixiviation est toujours possible. Dans cette méthode, le support et le catalyseur doivent être de charge opposée. Typiquement, le support choisi est adapté ou est modifié pour correspondre au catalyseur (déjà porteur de charge). La potentielle modification du support est aussi un des facteurs à prendre en compte dans les désavantages de ce genre d'interactions. Enfin, effectuer des réactions avec d'autres molécules chargées pourrait aussi poser problème si ces dernières entrent en compétition avec le catalyseur pour effectuer des interactions avec le support. Globalement, cette méthode permet donc d'obtenir un catalyseur inchangé mais récupérable, sans devoir passer par beaucoup de synthèses supplémentaires<sup>44, 45</sup>. C'est pour ces raisons que ce type d'ancrage a déjà été utilisé dans de multiples applications<sup>48, 49</sup>.

Quatrièmement, la formation d'une liaison covalente entre le catalyseur et le support est la méthode permettant d'obtenir le lien le plus solide et le plus fiable entre les deux parties. Le revers de la médaille est, en revanche, la nécessité de modification du catalyseur et du support. En effet, des groupements réactionnels complémentaires doivent être greffés sur les deux parties afin de les lier. Ceci peut poser certains problèmes car, en plus de complexifier la synthèse du catalyseur, les modifications risquent d'altérer les capacités catalytiques. De plus,

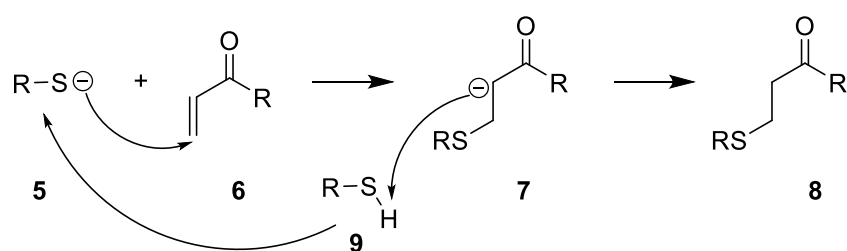
il faut faire attention lors du choix du type de réaction de liaison afin de trouver une réaction et des conditions ne risquant pas de dégrader l'une des deux parties. Bien que cette méthode soit plus exigeante au niveau de la synthèse, l'immobilisation par lien covalent est fortement étudiée et de multiples méthodes de liaison sont décrites. Parmi celles-ci, il se trouvent de simples substitutions nucléophiles, des réactions formant des amides, des esters, des éthers, des liaisons oxygène et silicium ou encore des réactions click<sup>36, 44, 45</sup>. Parmi les réactions click, c'est la réaction entre une fonction thiol et un alcène qui est particulièrement utilisée. Il semble donc important de décrire cette méthode de couplage plus en profondeur<sup>50-52</sup>.

### *I. 2. 3. b La réaction click thiol-ène*

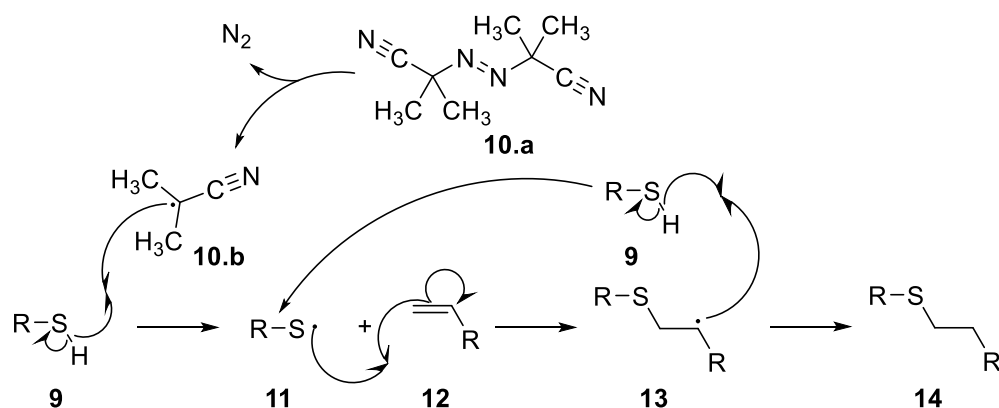
Les réactions click ont pour caractéristiques générales de fournir des bons rendements sans produits secondaires. Elles ne sont généralement pas sensibles à l'oxygène ou à l'eau et peuvent être effectuées dans des conditions douces et peu polluantes. Enfin, elles offrent la possibilité de travailler avec une grande quantité de composés différents, souvent déjà commercialement ou naturellement disponibles<sup>53</sup>. Ces réactions sont décrites pour la première fois en 2001 par l'équipe de Barry Sharpless et s'accordent bien avec les principes de la chimie verte<sup>54</sup>. Pour cette raison et pour l'avancée exceptionnelle qu'offrent ces réactions à la chimie, Sharpless fut récompensé avec Carolyn Bertozzi et Morten Meldal du prix Nobel de chimie en 2022 à ce sujet<sup>55</sup>.

La réaction click « thiol-ène » est une réaction qui, comme son nom l'indique engendre la liaison d'un groupement thiol à un carbone qui est engagée dans une double liaison. Cette réaction peut s'effectuer via un mécanisme radicalaire ou bien via un mécanisme similaire à une addition de Michael (Schéma 10).

a. Mécanisme de type "addition de Michael"



b. Mécanisme radicalaire non photochimique



c. Mécanisme radicalaire photochimique

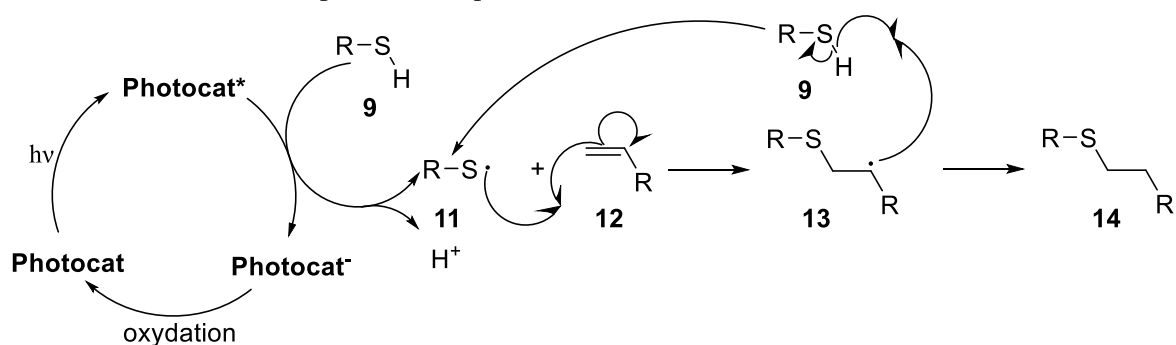


Schéma 10 – Mécanismes des différentes réactions click « thiol-ène ».

Dans le cas d'une addition de Michael, l'alcène doit être électron-déficient, donc en position  $\alpha$  d'un carbonyle par exemple (6). Le groupement thiol (9) est déprotoné et la charge négative formée sur ce dernier va réaliser une attaque nucléophile en  $\beta$  du carbonyle. Une re-protonation du produit de l'addition (7) permettra d'obtenir la molécule finale<sup>53</sup> (8) (Schéma 10 a.). Pour ce qui est de la méthode radicalaire, cette réaction peut être effectuée de manière photochimique ou non. La voie non-photochimique requiert l'utilisation d'un initiateur radicalaire tel que l'azobisisobutyronitrile (10.a, AIBN). L'initiateur radicalaire va permettre la formation d'un radical thiyl (11) là où se trouvait précédemment le groupement thiol. Il y aura ensuite la formation d'une liaison entre le soufre et le carbone terminal de l'alcène, qui déplacera le radical sur le carbone le plus substitué, via un mécanisme d'addition anti-

Markovnikov (**13**). La dernière recombinaison radicalaire va permettre d'une part de former le produit final (**14**) et d'autre part de reformer un radical thiyl (**11**) qui pourra effectuer à nouveau la réaction<sup>50-53</sup> (Schéma 10 b.). Pour ce qui est de la voie photochimique, le photocatalyseur excité (**Photocat\***) permettra d'oxyder le groupement thiol afin de former le radical thiyl (**11**). La suite du mécanisme est similaire au précédent en ce qui concerne le soufre. En ce qui concerne le photocatalyseur, ce dernier sera oxydé, via un co-oxydant qui est souvent l'oxygène, afin de revenir à son état initial (**Photocat**) et ainsi pouvoir à nouveau jouer son rôle de catalyseur<sup>56, 57</sup> (Schéma 10 c.).

### *I. 2. 3. c Supports*

Maintenant que les diverses méthodes de greffage ont été explicitées, il semble judicieux de s'intéresser aux supports sur lesquels fixer les catalyseurs d'intérêt. Etant donné la large gamme disponible, parmi les principaux supports, seuls le carbone, les zéolites et les oxydes seront décrits ici<sup>44, 58</sup>.

Premièrement, le carbone est fort décrit dans la littérature et utilisé industriellement et ce pour plusieurs raisons. Dans un premier temps, il est possible de l'utiliser sous différentes formes : graphite ou charbon actif sont les formes les moins onéreuses, mais il est possible aussi de l'exfolier en feuillets individuels (graphène) ou de le structurer en nanotubes avec des tailles fort variables. Cette liberté dans la forme du support est intéressante car elle permet à l'utilisateur d'adapter le matériau à ses besoins. Dans un second temps, le carbone permet différentes modifications simples à mettre en place afin de permettre la liaison du catalyseur. Il est possible de fonctionnaliser ce type de support en l'oxydant pour obtenir des acides carboxyliques ou en ajoutant un groupement « thiol »<sup>51</sup> (via addition d'un chlorure d'acyle sur le support puis amidation avec une molécule portant une « thiol ») par exemple<sup>58</sup>. A noter que la structure du graphène permet naturellement d'effectuer des adsorptions via des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ <sup>46</sup>. Malgré les multiples avantages de ces supports carbonés, leur coloration noire inhérente peut être une limitation pour certains domaines, notamment en photochimie. De fait, la couleur noire du carbone indique qu'il absorbe toute lumière incidente et ne permettrait donc pas à la lumière d'exciter le photocatalyseur, inhibant ainsi son activité<sup>36, 58</sup>. De récentes recherches tendent cependant à confirmer que ce genre de support carboné, sous la bonne forme, pourrait un jour devenir pertinent en photochimie<sup>59</sup>.

Deuxièmement, les zéolites peuvent aussi être utilisées comme support. Ces dernières peuvent encapsuler les catalyseurs ou bien être modifiées afin de présenter une fonction d'ancrage. Ceci souligne la frontière floue entre la catalyse homogène supportée et la catalyse

homogène et hétérogène présentées précédemment. Les désavantages et la synthèse des zéolites sont similaires à ce qui avait été décrit dans la section « I. 2. 2 *Catalyse hétérogène* », ce point ne sera donc pas plus approfondi. Il est cependant intéressant de noter que les *Metal Organic Frameworks* (MOFs) peuvent être utilisés similairement aux zéolites<sup>36, 58</sup>. Les MOFs sont des matériaux cristallins composés d'un réseau tridimensionnel de liaisons entre des atomes métalliques et des ligands organiques. Ils offrent beaucoup de possibilités de variations de taille de pores et de nature des cages ainsi que leur fonctionnalisation.

Troisièmement, une grande variété d'oxydes inorganiques est employée comme supports. Les plus répandus sont la silice et l'alumine, utilisés à grande échelle dans l'industrie et dans les pots catalytiques par exemple. Il en existe d'autres comme le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) qui est décrit comme support dans de multiples applications. Ce matériau est très stable chimiquement et relativement peu cher. Toutefois, il est, à lui seul, un photocatalyseur. En effet, après photoexcitation à l'aide de lumière UV, il est capable d'effectuer des réactions d'oxydoréductions<sup>40, 58, 60</sup>. Pour cette raison, cet oxyde pourrait être incompatible avec des catalyseurs ayant une activité similaire. D'autres oxydes métalliques peuvent être utilisés comme l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aussi cité précédemment sous l'appellation « alumine » ou le dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) sous forme de film ou de nanoparticules<sup>61</sup>. Cependant, le matériau le mieux connu et décrit dans la littérature est le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) aussi appelé « silice »<sup>44, 58</sup>.

#### I. 2. 3. d *Les nanoparticules de silice*

Les applications de la silice sont multiples. En effet, les nanoparticules de silice sont utilisées dans le secteur industriel, pharmaceutique, agronomique, ou encore biotechnologique<sup>62, 63</sup>. La silice est un matériau peu cher et à forte abondance naturelle. Elle est aussi disponible sous différentes structures, notamment des nanoparticules. Ceci est particulièrement avantageux dans le cas de réactions photochimiques car plus la structure est petite, plus la dispersion de la lumière sera diminuée. De plus, la silice étant blanche, elle n'absorbe pas la lumière. Ces raisons font des nanoparticules de silice un support de choix en photochimie.

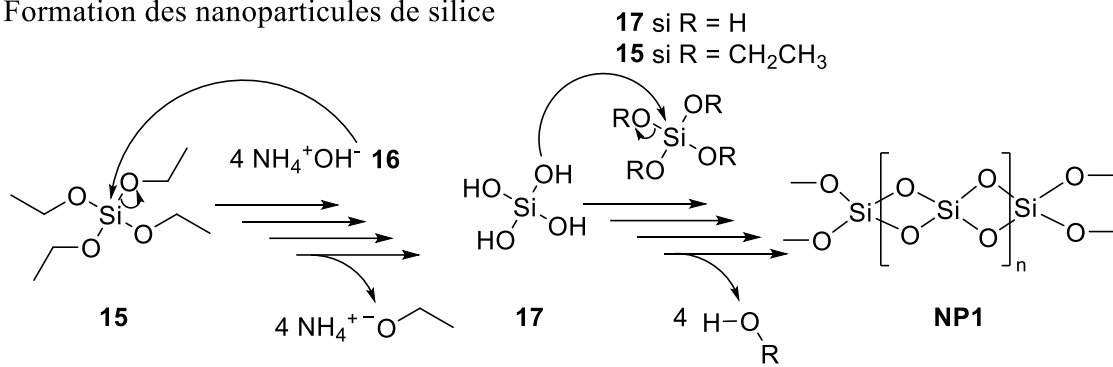
Il existe différentes méthodes pour synthétiser des nanoparticules de silice et elles peuvent être classées en deux approches : la « *bottom-up* » et la « *top-down* ». L'approche dite « *bottom-up* » a pour principe de broyer des particules de plus grande taille afin de les réduire à une taille nanoscopique, c'est une méthode de synthèse physique. L'approche « *top-down* »

quant à elle, a pour but de synthétiser directement les nanoparticules au départ de plus petites molécules, c'est donc une méthode de synthèse chimique.

Parmi les nombreuses voies de synthèse chimique, la méthode de microémulsion consiste en l'utilisation de micelles d'eau dans un liquide hydrophobe (ou inversement) afin de former une grande quantité de « microréacteurs ». Chaque micelle sera un réacteur accueillant les précurseurs de synthèse de silice et le volume des micelles définira la taille finale des nanoparticules obtenues<sup>64,65</sup>. La méthode de « *templating* » consiste quant à elle, en l'utilisation de certaines molécules jouant le rôle de « moule » autour desquelles les nanostructures de silice vont pouvoir se former. Cette méthode donne la possibilité de synthétiser, entre autre, des nanoparticules de silice creuse<sup>65</sup>. La synthèse par flamme est fort répandue dans le milieu industriel bien qu'elle ne permette pas de bien maîtriser la taille des particules obtenues. Le principe est de faire brûler du tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) dans une flamme à très haute température. La réaction du  $\text{SiCl}_4$  avec l'oxygène et l'hydrogène ambiant permettra de former des nanoparticules de silice<sup>66</sup>. Enfin, une voie fort utilisée et peu chère est la méthode sol-gel, aussi appelée méthode de Stöber. Dans ce cas, un précurseur, l'orthosilicate de tétraéthyle (**15**, TEOS), est mis en solution dans de l'éthanol avec de l'hydroxyde d'ammonium (**16**,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Dans ces conditions, le précurseur sera, dans un premier temps, hydrolysé et subira, dans un second temps, une polycondensation qui permettra de former les nanoparticules de silice (**NP1**) (Schéma 11 a.). Cette réaction présente de multiples possibilités de modification qui permettent d'obtenir des nanoparticules de silice spécifiques en forme et en taille. Par exemple, l'ajout de surfactant lors de la synthèse permet d'obtenir des nanoparticules poreuses et la concentration des espèces ou la température lors de la réaction permet de faire varier la taille de ces nanoparticules<sup>64-67</sup>.

Il est également possible de modifier la surface des nanoparticules de silice afin d'y greffer certaines fonctions. En effet, la surface des nanoparticules est riche en groupements « silanols » qui peuvent subir des condensations afin d'ancrer d'autres groupements d'intérêt sur la surface. Si les nanoparticules sont mises en solution avec du (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (**18**, MPTMS) par exemple, après polycondensation, des groupements thiol seront présents à la surface de la silice<sup>64</sup> (**NP2**) (Schéma 11 b.). Beaucoup d'autres groupements peuvent être liés de la même manière. Bien que le MPTMS, le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) ou les silanes-PEG soient des molécules principalement utilisées<sup>68</sup>, il existe une grande bibliothèque de molécules fixables sur la silice grâce à la condensation avec les groupements « silanols »<sup>44,45</sup>.

a. Formation des nanoparticules de silice



b. Modification de la surface des nanoparticules de silice

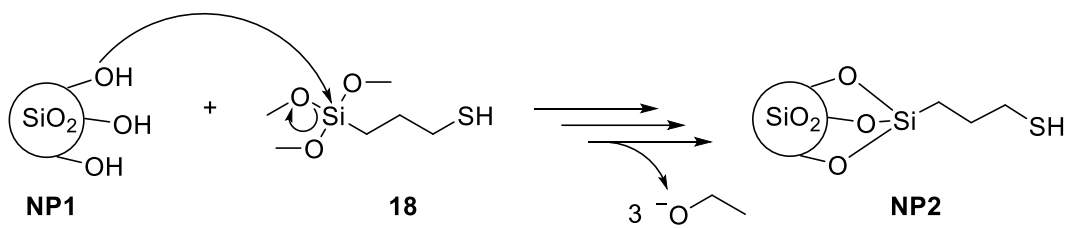


Schéma 11 – Formation et fonctionnalisation des nanoparticules de silice.

## II. But du projet

Face à la crise climatique menaçante actuelle, il est du devoir des chimistes d'innover et de découvrir des voies de synthèse plus écologiques. Les 12 principes de chimie verte (Figure 1) indiquent la marche à suivre afin d'évoluer vers une chimie plus durable. La catalyse, et plus particulièrement la photocatalyse, prend une place importante parmi ces principes. En effet, cette catalyse permet d'effectuer des réactions complexes dans des conditions douces en utilisant la lumière comme source d'énergie. Celle-ci peut notamment être la lumière du soleil, augmentant ainsi le caractère « vert » de la photocatalyse.

Cependant, un détail vient noircir le tableau. Les photocatalyseurs les plus efficaces et les mieux décrits sont généralement des complexes à base de métaux de transition. Ces derniers, en plus d'être particulièrement chers, sont toxiques et participent à la dégradation d'écosystèmes. De plus, ces photocatalyseurs sont généralement engagés dans des réactions de catalyse homogène, n'offrant pas la possibilité de les utiliser à nouveau après réaction. Au vu de ces problèmes liés aux métaux de transition, il est essentiel d'éviter tout gaspillage de ce genre de ressources.

La catalyse homogène supportée semble alors être la solution idéale. En liant les photocatalyseurs à certains supports, il est possible, d'une part, de les utiliser presque aussi efficacement qu'en catalyse homogène et, d'autre part, de les récupérer facilement afin de les recycler. Cette stratégie catalytique, et plus précisément la fixation d'un catalyseur spécifique sur un support donné, sera donc l'axe de recherche principal de ce travail.

Les photocatalyseurs considérés dans ce travail seront à base d'iridium car ces derniers sont généralement stables, ont de longs temps de vie à l'état excité et de bonnes  $E_t$ . Plus précisément, ce sera le complexe  $(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy}))\text{PF}_6$  (**PC3**) qui sera employé (Figure 5). Ce dernier a une longueur d'onde d'absorption maximale à 380 nm, ce qui permet de l'activer avec une source entre la gamme de l'UV et du visible. Son temps de vie à l'état excité est de 2,3  $\mu\text{s}$  (ce qui est légèrement supérieur à celui de l' $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ), soit largement assez long pour permettre à l'état excité triplet de rencontrer un des réactifs en solution et d'effectuer la réaction d'intérêt. L' $E_t$  du complexe **PC3** est aussi supérieure à celle de l' $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  (entre 55,2 et 58,1 kcal/mol) avec une valeur comprise entre 60,0 et 61,8 kcal/mol<sup>25, 29</sup>.

En ce qui concerne le support, des nanoparticules de silice seront utilisées. Ce matériau, facile à synthétiser et peu cher, semble parfaitement convenir à une utilisation en photochimie comme décrit dans la section *I. 2. 3. d Les nanoparticules de silice*. De plus, la littérature décrit

un grand nombre de méthodes de fonctionnalisation de la silice, permettant ainsi l'investigation de diverses voies d'ancrage. Dans un souci de simplicité, nous travaillerons uniquement avec de la silice non poreuse, afin de minimiser le nombre d'étapes pour obtenir notre support, et d'éviter les limitations diffusionnelles lors des applications catalytiques.

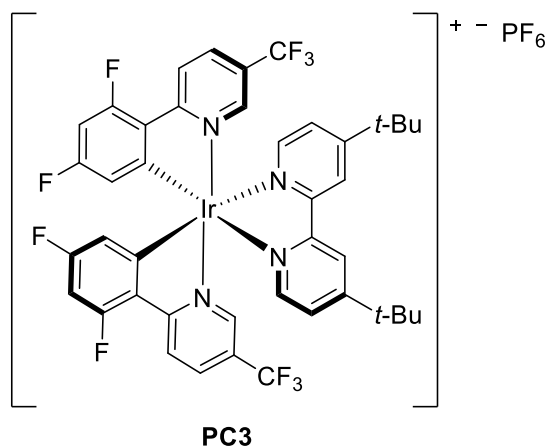


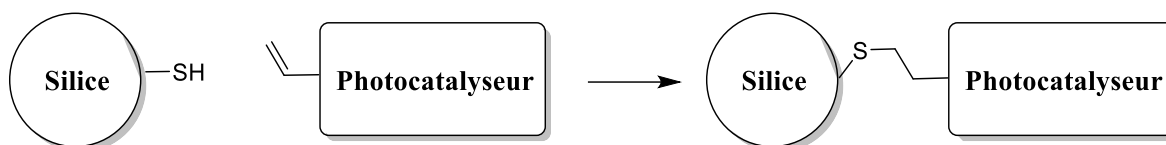
Figure 5 – Photocatalyseur  $(Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy))PF_6$  (PC3).

Deux méthodes d'ancrage seront expérimentées dans ce travail. La première méthode tentera de fixer de manière covalente le complexe d'iridium sur des nanoparticules de silice. Pour ce faire, une réaction click thiol-ène sera effectuée, ce qui requiert la présence d'un groupement thiol sur la silice et d'un alcène sur le photocatalyseur (Schéma 12 a.). Dans ce cas, le premier objectif sera de synthétiser et de fonctionnaliser les nanoparticules de silice. Le second sera de synthétiser un nouveau photocatalyseur permettant l'ancrage de ce dernier sur la surface de la silice fonctionnalisée. Le troisième objectif sera de coupler ce photocatalyseur et les nanoparticules afin d'obtenir un catalyseur homogène supporté. Finalement, nous utiliserons ce catalyseur dans une réaction de référence. Son utilisation permettra d'une part, de comparer les résultats obtenus entre le photocatalyseur sous forme supportée et homogène et permettra d'autre part, d'évaluer la possibilité de recyclage du photocatalyseur supporté. Dans ce cas, le photocatalyseur sera greffé *via* un lien covalent et donc robuste, limitant les risques de lixiviation. Il faudra, par contre, modifier le photocatalyseur afin de permettre ce lien covalent, ceci pourrait avoir un effet négatif sur les capacités catalytiques de ce dernier.

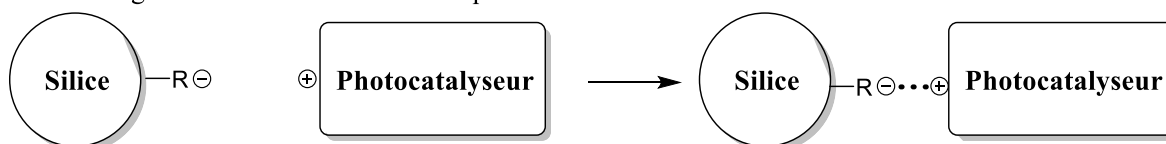
Dans la seconde voie explorée pour l'ancrage, nous tenterons d'utiliser des interactions électrostatiques pour ancrer le photocatalyseur. Dans ce cas, la silice sera modifiée afin d'être porteuse d'une charge négative et de tirer parti de la charge positive déjà présente sur le catalyseur **PC3** (Schéma 12 b.). Les objectifs suivants seront alors proches de ce qui a été décrit ci-dessus. Avant toute chose, les nanoparticules de silice seront synthétisées et fonctionnalisées

afin de présenter des charges négatives permettant le greffage du catalyseur. Ensuite, le couplage entre le photocatalyseur et la silice fonctionnalisée sera effectué afin d'obtenir un nouveau catalyseur homogène supporté. Enfin, ce photocatalyseur supporté sera engagé dans une réaction de référence afin d'en assurer l'efficacité et la recyclabilité. Dans ce cas, le photocatalyseur ne devra pas être modifié au préalable, ce qui pourrait être bénéfique pour la photoactivité et devra être comparé au premier cas. Cependant, l'ancrage sera moins robuste et le recyclage peut-être plus difficile.

a. Greffage via lien covalent



b. Greffage via interaction électrostatique



*Schéma 12 – Illustration des deux méthodes d'ancrage du catalyseur sur silice envisagées dans ce travail.*

Des analyses de caractérisation des solides seront effectuées au cours des différentes étapes de synthèse et de modification des nanoparticules de silice afin de confirmer l'obtention et la fonctionnalisation de cette dernière. De plus, des analyses des photocatalyseurs supportés avant et après leur utilisation dans une réaction de référence seront aussi effectuées afin de connaître la quantité de catalyseur présente sur la silice et d'en connaître les variations éventuelles lors de leur immobilisation et utilisation dans l'application visée. Les propriétés photocatalytiques des complexes immobilisés seront comparées aux complexes en phase homogène et déterminées par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ).

Suite à ce premier chapitre d'introduction, le chapitre suivant « Résultats et discussion » sera subdivisée en trois parties. Les deux premières reprendront les résultats des stratégies décrites ci-dessus. La troisième partie présentera des résultats surprenants obtenus lors de l'établissement d'échantillons de référence devant servir de « blancs » et sera donc intitulée « sérendipité ». Ce mémoire se terminera enfin par une conclusion générale et quelques perspectives, avant une partie expérimentale, un résumé de la nomenclature employée, quelques annexes et la bibliographie.



### III. Résultats et discussion

Cette section est découpée en deux grandes parties se référant à la méthode d'ancrage sur silice du complexe d'iridium : covalente ou électrostatique. Ensuite, vient une troisième partie déconnectée de la stratégie initiale, mais présentant des résultats obtenus de manière inattendue lors d'expérimentations de comparaison avec les deux voies principales.

#### III. 1. Ancrage via liaison covalente

##### III. 1. 1. Synthèse et modification des nanoparticules de silice

###### III. 1. 1. a Synthèse des nanoparticules

Dans un premier temps, les nanoparticules de silice **NP1** sont synthétisées au moyen de la méthode de Stöber (Schéma 13). Les conditions employées dans cette synthèse (voir section V. *Supporting information*) permettent, en théorie d'obtenir une population homogène de nanoparticules d'environ 40 nm de diamètre<sup>69</sup>.

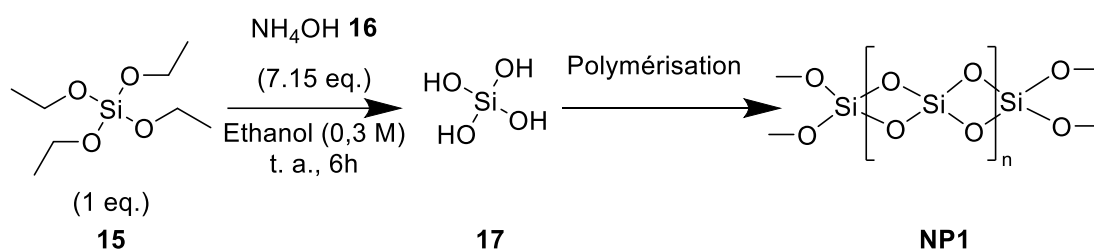
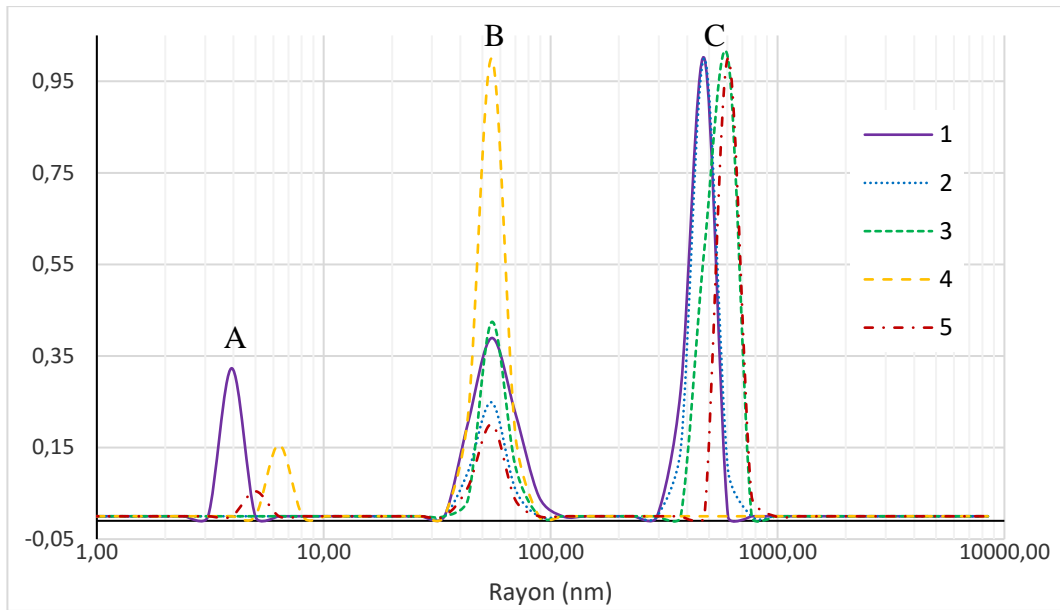


Schéma 13 – Synthèse de la silice nue **NP1** au départ de **15** via la méthode de Stöber.

Afin de connaître la taille des nanoparticules obtenues, une analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS, de l'anglais *Dynamic Light Scattering*) a été effectuée. Cette technique permet de connaître la taille et la distribution des particules en suspension dans un liquide. L'instrument de DLS va mesurer la diffusion de la lumière engendrée par la présence de ces particules. L'analyse des fluctuations de l'intensité lumineuse diffusée permet de déterminer la taille moyenne des particules ainsi que leur distribution. Dans notre cas, 1 à 2 mg de **NP1** a été mis en suspension dans 2 ml de toluène via sonication afin d'obtenir une solution à peine trouble. Cinq mesures ont été effectuées sur le même échantillon et sont représentées dans le Graphe 1.



Graph 1 – Analyse de la distribution de taille des nanoparticules **NPI** par diffusion dynamique de la lumière (DLS) ; 1-5 : répétitions de la mesure.

D’après ces analyses, il semble qu’il y ait une forte variation dans la taille des nanoparticules de silice. En effet, trois populations différentes sont observées et représentées par les pics A, B et C respectivement (Graph 1). Le Pic A semble indiquer la présence de nanoparticules d’un diamètre d’environ 5 nm, le Pic B de nanoparticules d’environ 55 nm et le Pic C de 524 nm en moyenne. Cependant, il est important de noter que les proportions de ces populations sont fort différentes. L’objectif qui était d’obtenir une population homogène de nanoparticules de silice de 40 nm de diamètre n’est donc que partiellement atteint. Un tableau reprenant les différentes valeurs obtenues est disponible en *Annexe 1*.

Afin de confirmer ces observations et de connaître la forme des nanoparticules, une seconde analyse fut effectuée via microscopie électronique en transmission (TEM de l’anglais *Transmission Electron Microscopy*). Dans ce type de microscopie, un faisceau d’électrons illumine un échantillon qu’il traversera. En fonction des interactions observées entre les électrons et la matière qu’ils traversent, il est possible de révéler la structure de l’échantillon, la matière plus dense et les atomes lourds apparaissant plus foncés (Figure 6).

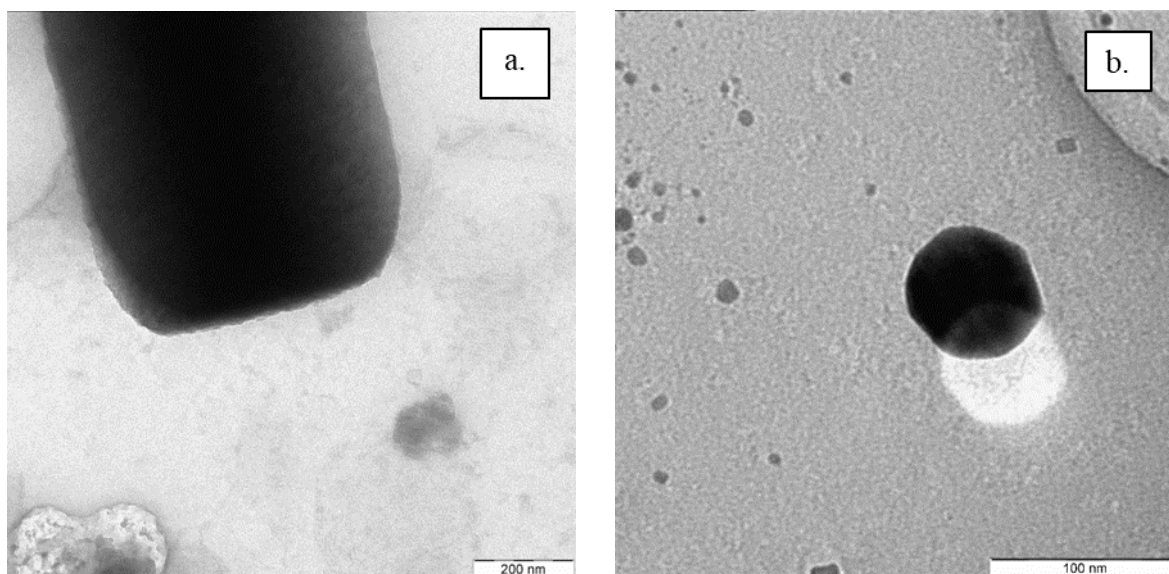


Figure 6 – Images TEM des nanoparticules de silice nues NPI.

Dans notre cas, cette analyse confirme la présence de différentes populations de nanoparticules. La Figure 6 a. valide la présence d'une particule (rectangle gris foncé) d'environ 600 nm de largeur, tandis que la Figure 6 b. confirme la présence de nanoparticules (formes arrondies de couleur gris foncé) entre 40 et 80 nm et d'autres de moins d'une dizaine de nanomètres. Ces images permettent d'affirmer que les nanoparticules sont sphériques lorsqu'elles font partie des deux plus petites populations. D'autres images TEM sont disponibles dans l'Annexe 2.

Des nanoparticules de silice ont donc bien été obtenues par la synthèse de type Stöber. Cependant, pour une raison indéterminée, la taille de celles-ci n'est pas homogène et varie entre quelques nanomètres et plusieurs centaines de nanomètres. Bien que nous n'ayons pas de certitudes quant à l'origine de ces différences de taille de particules, de multiples facteurs pourraient avoir gêné la synthèse. La synthèse de nanoparticules est très sensible donc il se pourrait que, par exemple, une agitation insuffisante, un changement de température ou encore des perturbations lors de l'addition continue des réactifs, soient la source des variations de taille. La synthèse aurait dû être retentée, mais par soucis de temps, la silice produite a été utilisée tout au long de ce projet. La variation des populations restant similaire entre les différents échantillons fonctionnalisés (un seul batch de silice ayant été utilisé), nous considérons ce défaut comme étant négligeable dans nos analyses futures, qui se feront par comparaisons.

Ensuite, une analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS de l'anglais *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) et une analyse thermogravimétrique (ATG) ont été effectuées en parallèle afin d'en savoir plus sur les nanoparticules de silice.

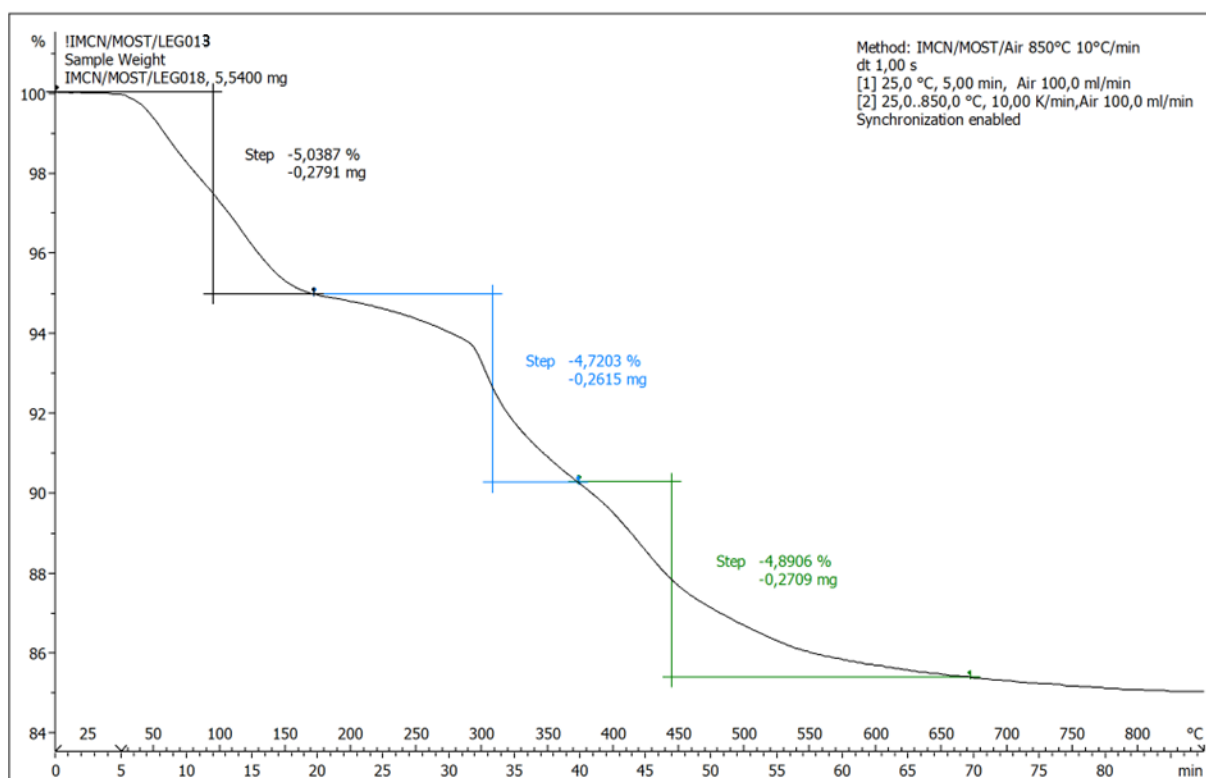
L'analyse XPS permet de connaître la composition chimique et l'étage d'oxydation des éléments présents à la surface d'un matériau. L'échantillon est bombardé par des rayons X, ce qui éjecte des électrons possédant une certaine énergie cinétique, dépendante de la nature de l'atome dont proviennent ces électrons. En analysant l'énergie de ces électrons, il est possible de définir la composition de la surface de l'échantillon, de manière qualitative et semi-quantitative en intégrant l'aire sous les pics obtenus. Dans le cas de nos nanoparticules de silice nues, cette analyse nous donne deux informations importantes. Premièrement, le rapport de la quantité d'oxygène sur la quantité de silicium. Celui-ci a une valeur de 2,53, ce qui est suffisamment en accord avec ce qui est attendu pour des nanoparticules de silice, soit un rapport de 2 (Tableau 1). Deuxièmement, la présence d'espèces non-désirées. En effet, une certaine quantité de carbone est analysée. Celle-ci pourrait provenir de la contamination inhérente à l'analyse qui est observée lors de chaque mesure XPS. Connu sous le nom de '*adventitious carbon*' en anglais, ce genre de contamination est visible dans le pic du carbone avec une position de 284,91 eV en moyenne.<sup>70</sup> Nous observons bel et bien un pic à cette position dans notre analyse XPS (Tableau 1). Cependant, le rapport du carbone total sur le silicium est de 0,49 ce qui indique une quantité assez importante de cette contamination. De plus, la deuxième contamination la plus présente (après le pic à 284,9 eV s'il est considéré comme étant de l'*adventitious carbon*) est causée par des carbones liés à de l'oxygène (C-O). Il se pourrait que cette contribution inattendue provienne alors de la synthèse. Il est fort peu probable que cette contamination provienne de résidu de solvant étant donné les conditions de séchage de nos nanoparticules (laissée à l'étuve à 100 °C pendant deux jours).<sup>69</sup> Cela pourrait alors provenir d'éventuels groupements éthoxy encore présents à la surface de la silice. Les spectres XPS sont visibles en *Annexe 3*.

Tableau 1 – Résultats XPS pour le solide NPI.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
<b>O 1s</b>	532,6	62,9	<b>2,53</b>
<b>C tot.</b>	0,0	12,2	<b>0,49</b>
C-(O,N)	286,6	4,9	0,20
<b>C-(C,H, S)</b>	<b>284,9</b>	6,4	0,26
Si 2p	103,5	24,9	1,00

L'ATG va, quant à elle, nous permettre d'en savoir plus sur la quantité d'impuretés présentes dans l'échantillon et sa stabilité thermique. En effet, cette technique d'analyse va mesurer la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Durant l'augmentation de température, certains phénomènes tel que la désorption d'eau ou la

dégradation de molécules organiques peuvent se produire. De tels évènements vont engendrer une diminution de la masse de l'échantillon. Dans le cas de nos nanoparticules de silice, une première perte de masse est observée aux alentours de 100 °C. Ceci représente l'évaporation de l'eau et des potentielles traces d'éthanol présentes dans l'échantillon, observation habituelle dans ce genre d'analyse. Comme indiqué sur le Graphe 2, une perte de 0,2791 mg en masse est mesurée lors de l'évaporation de l'eau, ce qui représente 5,04 % de la masse totale de l'échantillon. Il y a ensuite deux pertes successives entre 150 et 670 °C. Ces dernières représentent, ensemble, 9,61 % en masse de l'échantillon et pourraient correspondre à la dégradation de restes de groupements éthoxy qui ne se seraient pas bien condensés (Graphe 2).



Graph 2 – ATG des nanoparticules de silice nues NP1.

En prenant en compte l'analyse XPS et l'ATG, il semble donc que nos nanoparticules soient contaminées, à une dizaine de pourcents en masse, de molécules organiques qui pourraient être liées à une condensation incomplète.

Les nanoparticules étant synthétisées et caractérisées, il est alors possible de passer à l'étape de fonctionnalisation.

### III. 1. 1. b Modification des nanoparticules

L'objectif ici étant de fonctionnaliser la silice NP1 en y plaçant des groupements thiols, le MPTMS (18) a été employé comme réactif (Schéma 14). La fonction greffée serait alors

constituée d'une chaîne à trois atomes de carbone se terminant par un groupement thiol. La forme et la taille des nanoparticules sont supposées inaltérées par des modifications de surface, des analyses en DLS et TEM n'ont donc pas à nouveau été effectuées après réaction.

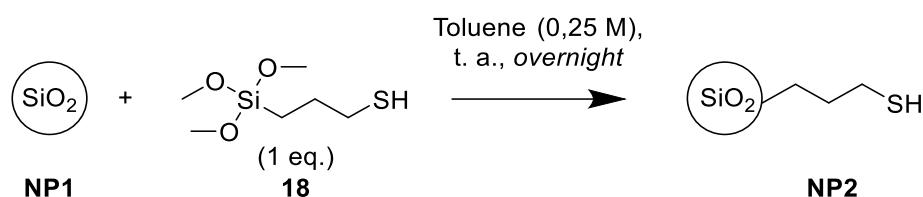
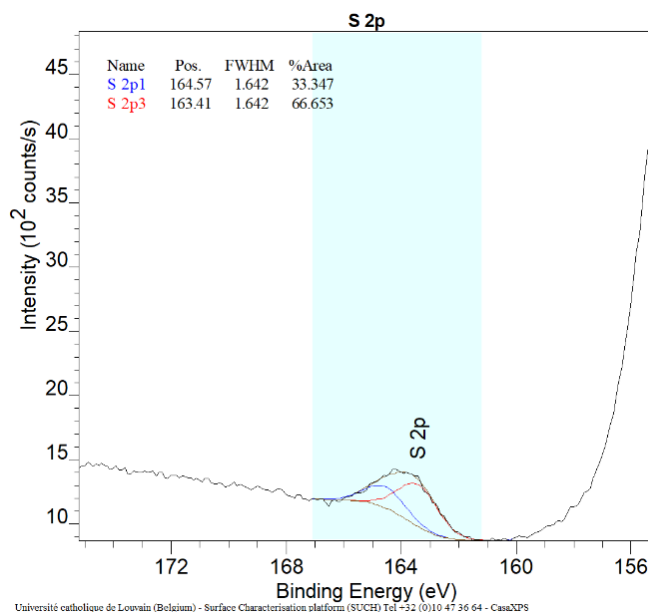


Schéma 14 – Synthèse de la silice thiolée **NP2** au départ de **NP1** en réaction avec le MPTMS (**18**).

En revanche, une analyse XPS et une ATG ont été réalisées afin de confirmer ou non la présence de groupements thiols sur les nanoparticules de silice **NP2**. Les résultats de l’XPS sont relativement similaires à ce qui a été obtenu avec les nanoparticules nues **NP1**. En effet, le rapport oxygène sur silicium est très similaire avec une valeur de 2,45. Le rapport carbone sur silicium vaut, quant à lui, 0,55 (Tableau 2). La légère augmentation du rapport carbone sur silicium est potentiellement due aux chaînes carbonées du MPTMS. Ensuite, la présence de soufre a bien été confirmée lors de l’analyse (Graphe 3) avec un rapport du soufre sur silicium de 0,04 (Tableau 2). Sur les graphes XPS, le soufre est visible sous forme d’un doublet. La position du pic de soufre S2p 3/2 à 163,4 eV confirme la présence de groupements thiol.<sup>71, 72</sup> Les spectres obtenus pour tous les éléments détectés sont donnés en *Annexe 4*.

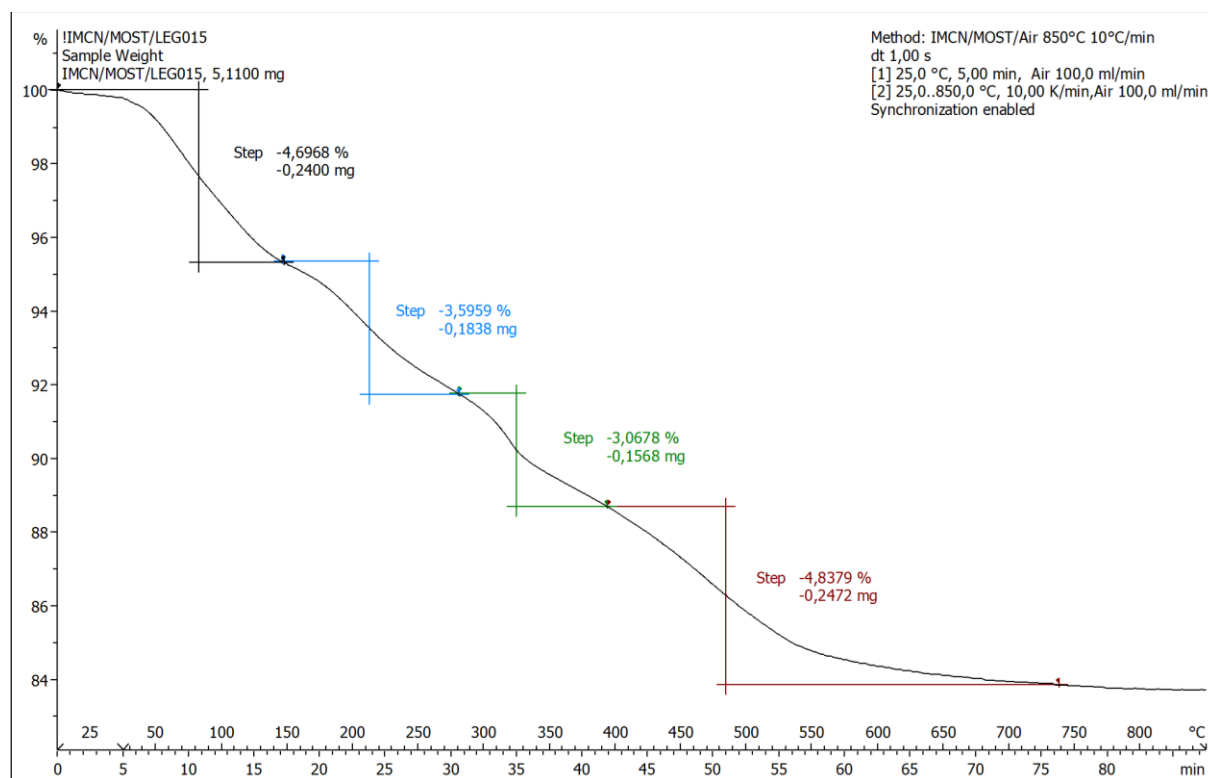
Tableau 2 – Résultats XPS pour le solide **NP2**.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
<b>O 1s</b>	532,6	60,7	<b>2,45</b>
<b>C tot.</b>	0,0	13,7	<b>0,55</b>
C-(O,N)	286,6	3,7	0,15
C-(C,H, S)	284,9	9,6	0,39
<b>S tot.</b>	163,4	0,9	<b>0,04</b>
Si 2p	103,5	24,8	1,00



Graph 3 – Spectre XPS à haute résolution du soufre pour la silice thiolée NP2.

Maintenant que la présence des fonctions thiol est prouvée, une ATG permettra de définir en quelles quantités ces dernières sont présentes dans notre échantillon (Graph 4).



Graph 4 – ATG des nanoparticules de silice thiolée NP2.

Similairement à ce qui avait été décrit pour l'ATG des nanoparticules nues (Graph 2), une évaporation de l'eau et des potentiels résidus de solvant est observée aux alentours de 100 °C et représente 4,70 % de la masse de l'échantillon. Une fois de plus, une diminution de la

masse est observée à partir de 150 °C. Cette fois, la masse perdue équivaut à 11,50 % de la totalité de l'échantillon. On peut supposer que le pourcentage en masse de composés organiques est resté relativement proche de ce qu'il était précédemment sur **NP1**, soit 9,61 % de la masse totale. Dans ce cas, sur les 11,50 % en masse perdus lors de l'ATG, environ 1,89 % représenterait le groupement thiol.

Deux informations essentielles sont à sortir de ces analyses. Premièrement, des groupements thiol ont bien été fixés à la surface de nos nanoparticules de silice préalablement caractérisées. Deuxièmement, il est possible d'estimer la quantité de ces groupements. En effet, pour 1 g de nanoparticules thiolées (**NP2**), si 1,89 % de la masse totale représente des groupement thiol, cela signifie qu'il y a 0,0189 g de chaînes à trois carbones portant une fonction thiol (ayant une masse molaire de 75,15 g/mol) dans l'échantillon. Il y aurait donc 0,2515 millimoles de groupements thiol par gramme de nanoparticules de silice thiolée (**NP2**) (0,2515 mmol/g).

Ce genre de fonctionnalisation est déjà connu dans notre laboratoire<sup>72</sup> mais aussi décrit dans la littérature pour des nanoparticules mésoporeuses.<sup>73, 74</sup> Dans ce cas, le groupement thiol représentait entre 10 et 17% de la masse finale des nanoparticules de silice. En comparant nos résultats à ceux de la littérature, on constate une différence importante qui est probablement due au fait que, contrairement aux nôtres, les nanoparticules de silice sont mésoporeuses. Ceci offre une plus grande surface spécifique qui permet probablement de fixer une plus grande proportion de groupements thiol sur les nanoparticules. Ceci expliquerait pourquoi nous n'obtenons qu'environ 2 % en masse de groupements thiols sur nos nanoparticules fonctionnalisées.

### III. 1. 2.      **Modification du photocatalyseur à l'iridium**

Comme décrit dans la section *But du projet*, le photocatalyseur de référence qui sera employé est le  $(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy}))\text{PF}_6$  (**PC3**). Dans l'optique de pouvoir greffer ce complexe sur les nanoparticules de silice thiolée (**NP2**), un alcène doit être présent sur le photocatalyseur afin de pouvoir effectuer la réaction click thiol-ène. Le catalyseur de référence **PC3** ne possédant pas ce type de fonction (Figure 5), nous avons décidé de synthétiser un catalyseur homologue (**PC4**) dans lequel nous avons inséré une chaîne portant une fonction alcène terminal. La stratégie de synthèse est présentée dans le Schéma 15 et se découpe en quatre parties. Les informations complètes concernant ces synthèses se trouvent dans la section *Supporting information*.

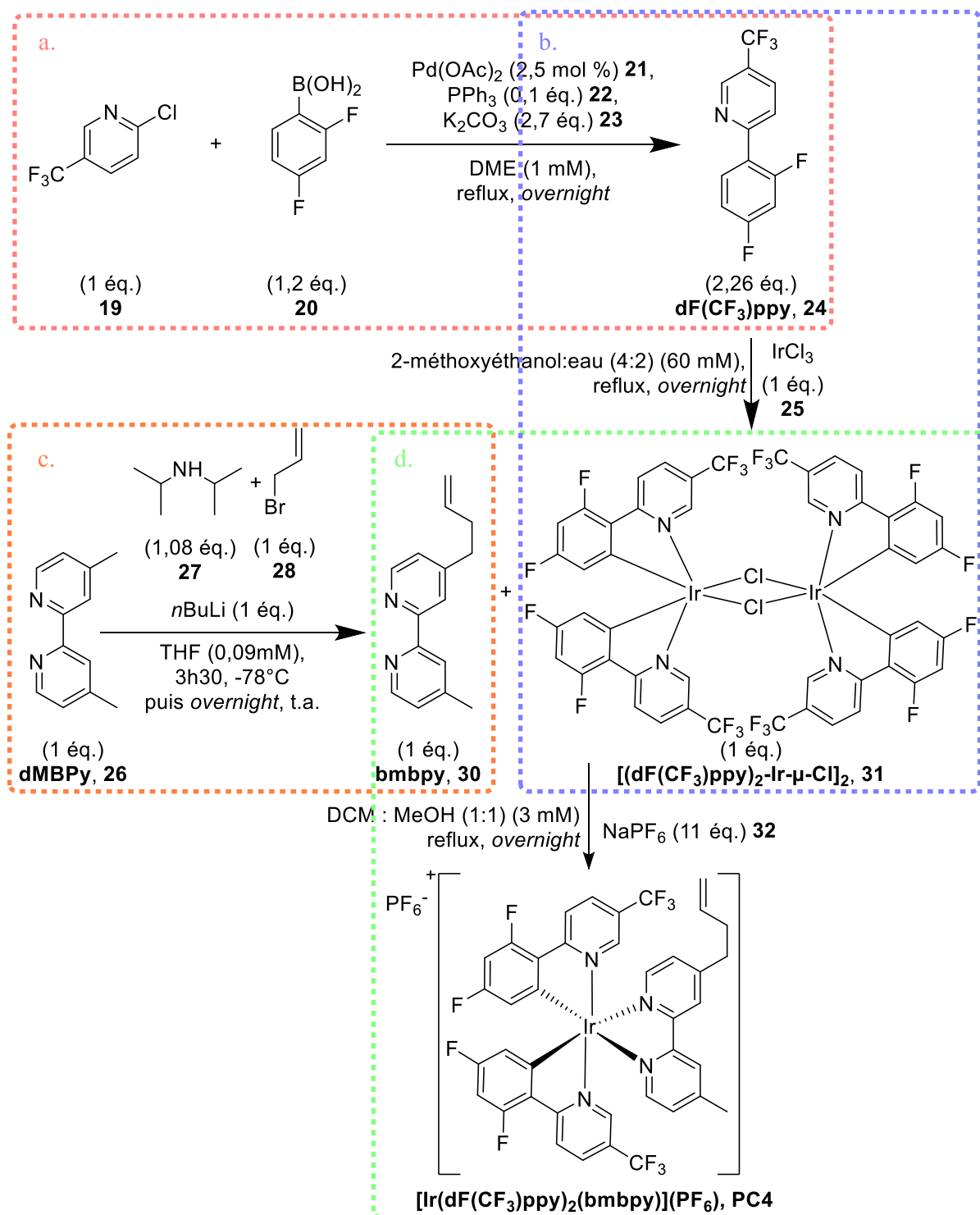


Schéma 15 – Stratégie de synthèse du catalyseur **PC4** : les cadres de couleur découpent la stratégie en 4 étapes.

Premièrement, un couplage de Suzuki est effectué entre le 2-chloro-5-(trifluorométhyl)pyridine (**19**) et l'acide (2,4-difluorophényl) boronique (**20**) (Schéma 15 a).<sup>75</sup> Cette réaction a été effectuée à reflux durant une nuit avec 5 mmol du réactif **19**. Elle nous a permis d'obtenir le ligand 2-(2,4-difluorophényl)-5-(trifluorométhyl)pyridine (**dF(CF<sub>3</sub>)ppy, 24**), avec un

rendement de seulement 45 %, là où il était de 79 % dans la littérature.<sup>75</sup> Le rendement est plus bas que dans la littérature, mais une bonne pureté a été obtenue.

Deuxièmement, une complexation du ligand dF(CF<sub>3</sub>)ppy (**24**) autour du chlorure d'iridium (III) (**25**) permet d'obtenir le dimère cyclométallé d'iridium, le [2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluorométhyl)pyridyle] diiridium(III) [(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>-Ir-μ-Cl]<sub>2</sub>, **31**) (Schéma 15 b.).<sup>76, 77, 78</sup> Cette réaction a été effectuée à reflux (120°C) durant une nuit au départ de 0,631 mmol de réactif **24**. Le produit est isolé par simple filtration et lavage à l'eau après refroidissement du mélange réactionnel. Dans ce cas, la réaction a fonctionné relativement bien avec un rendement de 71 % alors qu'il est de 89% dans la littérature.<sup>78</sup> Certaines impuretés sont visibles en RMN <sup>1</sup>H (voir *Annexe 5*), et sont principalement causées par la présence de solvant ou de réactif **24**. Malgré la présence de ces impuretés, nous n'avons pas effectué de purification car la littérature décrit parfois une voie synthétique engageant directement le dimère cyclométallé dans la suite de la synthèse.<sup>76</sup>

Troisièmement, le 4,4'-diméthyl-2,2'-dipyridyl (dMBPy, **26**) est modifié par couplage avec le bromure d'allyle (**28**) via la production *in situ* de diisopropylamidure de lithium (LDA)<sup>79</sup> (Schéma 15 c.). Cette réaction permet d'introduire l'alcène dont nous avons besoin afin d'effectuer la réaction click thiol-ène. Le ligand obtenu est alors le 4-(but-3-en-1-yl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine (bmbpy, **30**).

Durant cette réaction, le LDA fraîchement préparé est additionné au dMBPy et va permettre la formation d'un carbanion stabilisé sur l'un des méthyles de la molécule **26**. L'ajout consécutif du bromure d'allyle va permettre de lier l'alcène au dMBPy *via* une substitution nucléophile du carbanion sur le carbone porteur du brome. Cette synthèse ne permettant initialement pas d'obtenir le produit désiré en bonnes quantités (ce dernier n'étant visible que sous forme de trace par analyse RMN <sup>1</sup>H), différentes conditions réactionnelles ont dû être testées afin d'optimiser le rendement, elles sont décrites dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Optimisation de la réaction de formation de *bmbpy* (**30**).

Entrée	Porteur d'alcène	Température	Temps	THF sec	Rendement (%) <sup>a</sup>
<b>1</b>	<b>28</b>	0 °C	0 min	Distillé	Traces
<b>2</b>	<b>28</b>	-78 °C	<i>overnight</i>	Distillé	59 %
<b>3</b>	<b>29</b>	0 °C	<i>overnight</i>	Distillé	74 %
<b>4</b>	<b>28</b>	0 °C	<i>overnight</i>	Commercial	125 %
<b>5</b>	<b>28</b>	-78 °C	<i>overnight</i>	Distillé	115

(a) Rendement massique brut

L'entrée 1 représente donc les conditions initiales de réaction ne permettant d'obtenir que des traces du produit via RMN <sup>1</sup>H. Afin d'optimiser la réaction, nous avons d'abord diminué la température lors de la synthèse *in situ* du LDA et la formation du carbanion (paramètre **Température** dans le Tableau 3). Nous avons donc effectué la synthèse à -78 °C plutôt qu'à 0 °C, et ceci afin d'éviter la dégradation du carbanion et de permettre l'attaque de ce dernier sur le bromure d'allyle. Deuxièmement, nous avons augmenté le temps de réaction (paramètre **Temps** dans le Tableau 3). En effet, 2 heures après l'ajout de **28**, la réaction à -78 °C a été mise à température ambiante et laissée sous agitation durant une nuit. Précédemment, le retour à température ambiante signifiait la fin de la réaction. Ceci permet de laisser plus de temps aux réactifs pour interagir. Ces deux modifications nous ont permis d'obtenir pour la première fois le produit **30** en quantité significative et avec une assez bonne pureté (entrée 2). Ensuite, nous avons tenté de varier la molécule porteuse de l'alcène, en utilisant du 5-bromopent-1-ène (**29**) (entrée 3). Dans ce cas le rendement est supérieur mais les analyses RMN <sup>1</sup>H indique la présence d'une plus grande quantité d'impuretés. Finalement, nous avons varié l'origine du solvant afin de s'assurer que ce dernier soit bien anhydre (entrée 4). Dans ce cas, certes le rendement augmente à nouveau mais la quantité d'impuretés visible en RMN en est toujours plus conséquente que pour l'entrée 2. Ces deux derniers paramètres augmentent donc

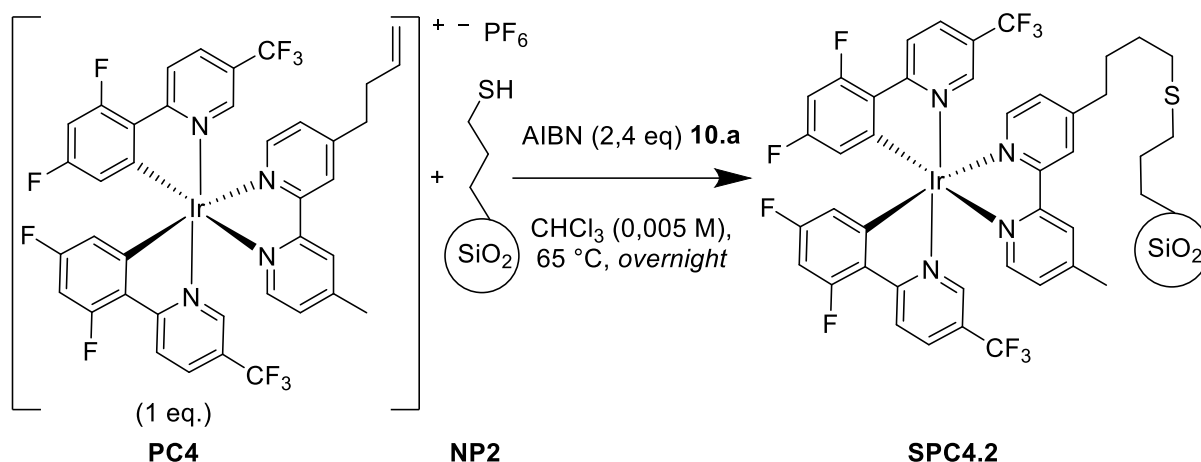
le rendement de la réaction mais aussi les contaminations de cette dernière. Ce sont donc les conditions de l'entrée 2 qui ont été utilisées afin d'effectuer cette synthèse sur 5 mmol de **26** (entrée 5), là où les autres entrées du tableau n'ont été effectuée que sur 1 mmol de **26** (entrée 1 à 4).

Afin de justifier pourquoi la pureté du produit prime sur le rendement de ce dernier, il est important de noter que la purification de ce ligand s'est révélée très complexe. Différentes méthodes de purification ont donc été testées. Nous ne sommes cependant pas parvenus à trouver des conditions d'élution convenables permettant une purification via chromatographie sur colonne. De plus, une recristallisation n'a pas été concluante. De ce fait, le produit obtenu à l'entrée 4 et 5, n'est pas parfaitement pur, donnant un rendement massique supérieur à 100%. Les difficultés rencontrées à séparer le produit **30** des impuretés ont fait que nous avons décidé d'engager les produits de l'entrée 2 et 5 dans l'étape suivante de la synthèse malgré la présence de ces dernières.

Enfin, quatrièmement, le complexe d'intérêt  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{bmbpy})](\text{PF}_6)$  (**PC4**) est synthétisé au départ du dimère  $[(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2\text{-Ir-}\mu\text{-Cl}]_2$  (**31**) et du ligand bmbpy (**30**) (Schéma 15 d.) avec un rendement de 79 %. Les rendements décrits dans la littérature pour la synthèse de **PC3** étant de 75 %, nous estimons que cette réaction a bien fonctionné.<sup>78</sup> Cependant, les impuretés présentes en fin de synthèse du bmbpy (**30**) sont toujours visibles lors de l'analyse RMN <sup>1</sup>H du complexe final et une purification par chromatographie sur colonne n'a pas permis de les supprimer. En partant du principe que ces impuretés seraient potentiellement lavées une fois le greffage sur silice effectué, nous utilisons quand même ce complexe malgré le manque de pureté. Les spectres RMN des diverses espèces sont disponibles dans l'Annexe 5.

### III. 1. 3. Couplage du photocatalyseur PC4 et du support NP2

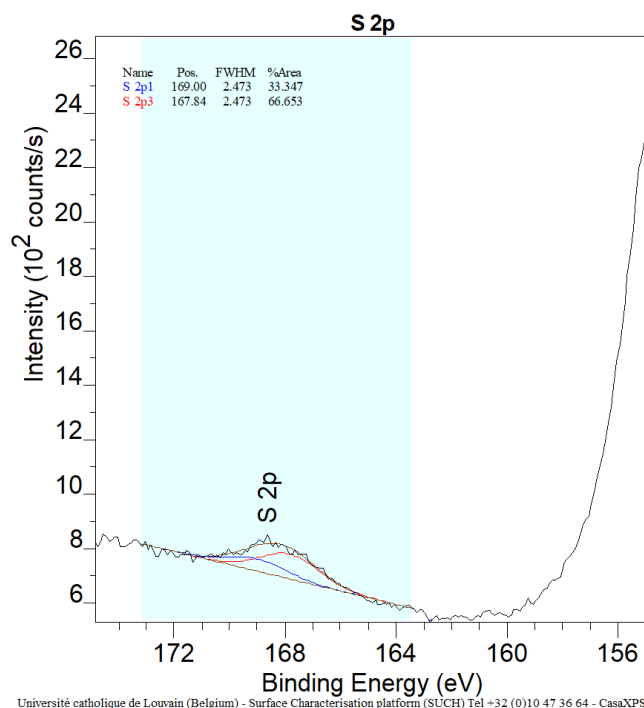
Le photocatalyseur porteur d'un alcène (**PC4**) et la silice thiolée (**NP2**) étant obtenus, nous pouvions effectuer la réaction click thiol-ène afin de coupler les deux espèces ensemble (Schéma 16). Cette réaction peut s'effectuer *via* un mécanisme radicalaire non photochimique où l'initiateur radicalaire est l'AIBN comme décrit au point b. du Schéma 10. Ce couplage a directement été effectué comme présenté dans la littérature<sup>52</sup>. Le catalyseur supporté est nommé **SPC4.2** : **S** indiquant le fait qu'il est supporté, **PC4** indiquant le photocatalyseur supporté et **.2** définissant la silice utilisée comme support. Cette nomenclature sera utilisée tout le long de ce travail.



*Schéma 16 – Réaction click « thiol-ène » entre la silice NP2 et le catalyseur PC4 afin de former le SPC4.2.*

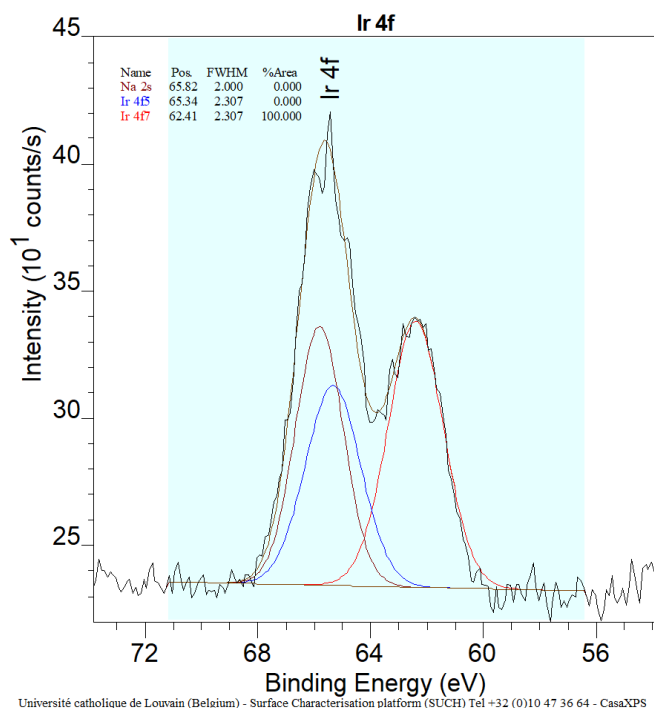
### III. 1. 3. a Caractérisation par analyse XPS

Une fois de plus, une analyse XPS a été effectuée afin de déterminer si le greffage a été efficace ou non. Tout d’abord, la fenêtre à haute résolution correspondant aux pics associés au carbone (C1s) indique la présence de carbones aromatiques. De plus, le rapport C/Si est ici de 0,84 là où il était de 0,55 pour les nanoparticules **NP2** (Tableau 4). Il y a donc une augmentation de la proportion de carbone en surface de la silice après réaction. Ceci pourrait être une indication de la présence du catalyseur sur la silice. Pour ce qui est du soufre, le pic S2p 3/2 sont maintenant déplacés vers 167,84 eV, ce qui ne correspondrait plus au pic du thiol mais à des espèces soufrées oxydées telles que des sulfates et des sulfonates (Graphe 5).<sup>71</sup> Les liaisons C-S-C se retrouvant typiquement aux mêmes eV que les thiols, ce résultat suggère un échec de la formation du lien covalent voulu, mais l’occurrence d’une oxydation du site soufré durant la réaction de couplage. Dans le cas où le photocatalyseur se révèle être présent à la surface de la silice, cela serait potentiellement dû à une interaction électrostatique. En effet, **PC4** étant chargé positivement, des interactions électrostatiques avec les sulfates ou sulfonates chargés négativement pourraient permettre une immobilisation du complexe.



Graph 5 – Spectre XPS à haute résolution du soufre pour le catalyseur supporté **SPC4.2**.

En ce qui concerne les autres éléments, de nouveaux pics sont visibles comparé à l'analyse XPS de **NP2**. Premièrement, un pic de fluor est maintenant présent. Sa présence, si associée à celle d'un pic de phosphore, pourrait laisser supposer une contamination de **SPC4.2** par l'anion hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ). Du phosphore est en effet détecté, par contre, le rapport F/P devrait être d'environ 6 pour confirmer que les fluors proviennent uniquement d'une contamination de  $\text{PF}_6^-$ . Le ratio est cependant de 45,80, cette prépondérance du fluor par rapport au phosphore semblerait indiquer que le fluor n'est pas uniquement visible à cause de la présence de  $\text{PF}_6^-$ . Une contamination par le téflon pourrait en être la cause, ou encore la présence du photocatalyseur. Deuxièmement, de l'azote est maintenant présent dans les résultats XPS, ce qui pourrait indiquer la présence du ligand du photocatalyseur. Troisièmement, l'iridium est également visible via l'analyse XPS. Son doublet caractéristique est illustré sur le Graphe 6. Notons que le pic 2s du sodium recouvre l'un des pics de l'iridium mais celui-ci n'est pas pris en compte et ne pose donc pas de problème dans notre analyse. Le rapport Ir/Si est de 0,005, bien qu'il semble minime, ce rapport n'est que semi-quantitatif et des analyses complémentaires par d'autres techniques permettront de mieux définir la quantité d'iridium présente. Les pics de l'azote, de l'iridium, du fluor et des carbones aromatiques sont donc caractéristiques du catalyseur **PC4**, indiquant sa présence à la surface de **SPC4**. Cependant, les pics de soufre oxydé semblent suggérer qu'un lien covalent n'a pas été formé. Une interaction électrostatique serait à la source du greffage du photocatalyseur. Les résultats de l'analyse XPS sont repris dans le Tableau 4. Le reste des spectres à haute résolution se trouvent à l'Annexe 6.



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

Graph 6 – Spectre XPS à haute résolution de l’iridium pour le catalyseur supporté SPC4.2.

Tableau 4 – Résultats XPS pour le solide SPC4.2.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
Na 1s	1073,700	2,849	0,171
<b>F 1s</b>	687,600	14,838	<b>0,888</b>
O 1s	532,600	49,459	2,960
<b>N 1s</b>	401,320	0,378	<b>0,023</b>
<b>C tot.</b>	0,000	13,963	<b>0,836</b>
<b>C-(C,H) aro</b>	284,440	2,251	<b>0,135</b>
<b>S tot.</b>	<b>167,840</b>	0,553	0,033
Si 2p	103,500	16,709	1,000
<b>P 2p</b>	134,920	0,324	<b>0,019</b>
<b>Ir 4f</b>	0,000	0,080	<b>0,005</b>

Différemment à ce qui avait été fait pour les nanoparticules de silice NP1 et NP2, ce n’est pas une ATG qui viendra compléter la caractérisation du photocatalyseur greffé SPC4.2. Dans ce cas-ci, une spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP de l’anglais *Inductively Coupled Plasma*) couplée à un détecteur par spectrométrie d’émission atomique (AES de l’anglais *Atomic Emission Spectrometry*) a été effectuée.

### III. 1. 3. b Caractérisation par analyse ICP-AES

Le principe de l'ICP-AES se découpe en deux parties. Dans un premier temps, l'échantillon est introduit dans un plasma d'argon, ce qui aura pour effet d'ioniser tous les atomes constituant de l'échantillon. Dans un second temps, les atomes ionisés vont être analysés par le détecteur. Deux méthodes de détection sont possibles. Dans notre cas, une AES, aussi appelée spectrométrie d'émission atomique (de l'anglais *Atomic Emission Spectrometry*), permettra d'analyser les photons émis par les atomes ionisés. Effectivement, une fois ionisés, les atomes sont à un état excité et vont émettre une radiation pour retourner à leur état fondamental. L'énergie de radiation spécifique associée à un atome étant connue, il est possible via cette méthode de connaître la composition d'un échantillon. De plus, l'intensité de la radiation permettra de connaître la concentration de ce dernier dans l'échantillon. L'autre méthode de détection est la spectrométrie de masse (MS). Dans ce cas, un champ électromagnétique permettra de séparer les différents éléments ionisés en fonction de leurs masses atomiques et charges électriques. Une fois séparés, un détecteur spécifique permettra de doser ces différents éléments. Un point important est que l'échantillon doit être mis en solution avant analyse, donc tous les constituants du solide sont analysés.

D'après cette analyse, effectuée par Roland Gustin au Centre Terre et Pierre (CTP), pour le produit de couplage **SPC4.2**, l'iridium représente 0,33 % en masse de l'échantillon (Tableau 5). La présence de l'iridium dans un tel pourcentage de la masse totale de l'échantillon confirme la présence du catalyseur à la surface des nanoparticules de silice.

Tableau 5 – Résultats ICP-AES pour le solide **SPC4.2**.

<i>Échantillon</i>	<i>% en masse de Ir</i>	<i>Catalyseur (mmol/g)</i>
<b>SPC4.2</b>	0,33	0,0172

### III. 1. 3. c Caractérisation par spectroscopie de réflectance diffuse

La dernière analyse effectuée sur ce catalyseur greffé **SPC4.2** est une spectroscopie de réflectance diffuse dans les longueurs d'onde de la gamme de l'UV et du visible (vis). Dans ce cas, l'échantillon sous forme de poudre est placé dans une capsule et aplani afin de former une surface lisse. La lumière est ensuite envoyée sur cet échantillon et ce sont les longueurs d'onde diffusées qui sont analysées. Il est donc important d'avoir une surface parfaitement lisse de l'échantillon afin d'éviter que des rugosités et des inégalités gênent la réflexion de la lumière et ne faussent les résultats. Les données obtenues avec la spectroscopie de réflectance diffuse

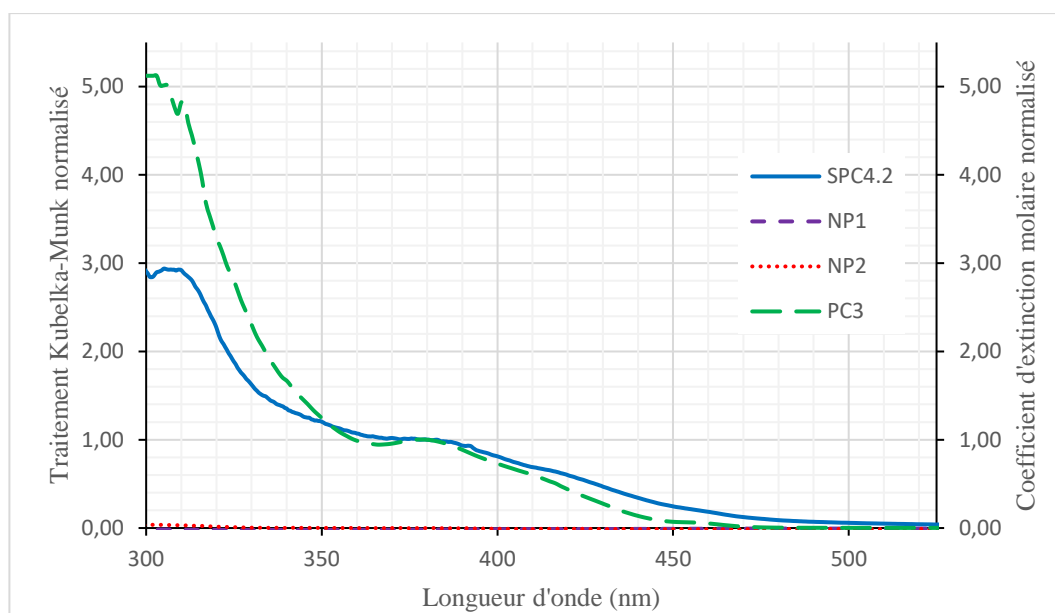
subissent un traitement mathématique selon le modèle de « Kubelka-Munk ». Ce dernier permet de pouvoir comparer le spectre obtenu (une fois normalisé) avec ceux de spectroscopie UV-vis en solution car il permet de représenter l'absorbance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Une analyse par réflectance diffuse a d'abord été effectuée sur les nanoparticules de silice nues **NP1** et thiolée **NP2** (Graphe 7). Logiquement, dans ce cas, aucune absorbance n'est observée. Ensuite, la même analyse a été effectuée sur la silice avec le photocatalyseur immobilisé (**SPC4.2**) (Graphe 7). Ici, une légère absorbance est observée à partir de 490 nm et augmente pour atteindre un maximum à 380 nm avant d'augmenter à nouveau à 310 nm (en lisant le spectre de droite à gauche). Il est pertinent de comparer ce spectre à celui du catalyseur **PC3** en solution. Cette analyse permet, par la loi de Lambert-Beer (Équation 2 avec  $A$  l'absorbance et  $l$  la taille de la cuvette du spectromètre (cm)) de déterminer la concentration  $C$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ou le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) de l'échantillon. Le coefficient d'extinction molaire est généralement préféré pour représenter les tendances d'absorption d'un composé.

$$A = l.C.\varepsilon$$

*Équation 2 – Loi de Lambert-Beer.*

Le coefficient d'extinction molaire normalisé de l'espèce **PC3** à une concentration de  $1,0027.10^{-4}$  M est représenté sur le Graphe 7. Notons que ce graphe confirme le maximum d'absorbance du catalyseur **PC3** à 380 nm comme décrit dans la littérature.<sup>29</sup> Les tendances d'absorbance du catalyseur supporté **SPC4.2** et du catalyseur **PC3** sont forts similaires, ce qui valide la présence de l'espèce sur la silice.



Graph 7 – Comparaison entre des spectres de réflectance diffuse de **NP1**, **NP2** et **SPC4.2** (Kubelka-Munk) et de spectroscopie UV-vis en solution pour **PC3** (coefficient d'extinction molaire).

Les analyses XPS, ICP-AES et de réflectance diffuse portent à croire que le catalyseur **PC4** a bien été immobilisé avec succès sur la silice. Par contre, la nature du greffage ne correspondant pas à une liaison covalente, c'est probablement par interactions électrostatiques que le photocatalyseur est retenu.

### III. 1. 4. Application de SPC4.2 dans la réaction de référence

L'immobilisation étant accomplie, une réaction dite « de référence » a été testée afin de vérifier l'efficacité de ce catalyseur. En effet, l'intérêt de la catalyse supportée est certes de faciliter le recyclage du catalyseur mais il est aussi important que son pouvoir catalytique reste proche de celui observé en catalyse homogène avant immobilisation. Dans le cas contraire, il n'y a pas d'intérêt à fixer un catalyseur qui devient inefficace lorsqu'il est sur un support.

#### III. 1. 4. a Description de la réaction de référence

La réaction qui servira de réaction de référence est la photoisomérisation du *trans*-cinnamate d'éthyle (**33E**) afin de former l'isomère *cis* (**33Z**) (Schéma 17). Cette réaction est effectuée en utilisant le photocatalyseur **PC3** comme référence en catalyse homogène. En effet, aux vues des fortes similitudes structurales entre ce catalyseur et le catalyseur **PC4** obtenu après synthèse, nous supposons que leurs pouvoirs catalytiques devraient être forts proches. Kobayashi *et al.* ont notamment observé une variation très faible de l'activité du catalyseur

**PC1** avant et après modification d'un de ses ligands.<sup>77</sup> Nous estimons donc que les effets de la modification de **PC4** par rapport à **PC3** pourraient être similairement minimales.

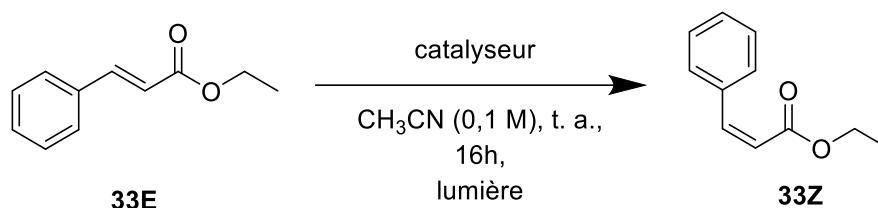


Schéma 17 – Réaction de référence : photoisomérisation du *trans*-cinnamate d'éthyle (**33E**).

Après chaque réaction, une analyse par RMN du proton est effectuée afin de déterminer le rapport entre les isomères *E* (**33E**) et les isomères *Z* (**33Z**). La Figure 7 a. représente le spectre RMN <sup>1</sup>H du *trans*-cinnamate d'éthyle pur utilisé comme réactif de départ. La Figure 7 b. représente, quant à elle, un mélange des deux isomères après réaction d'isomérisation. Sur ce spectre, tous les pics du composé *E* visibles en a. sont toujours présents et à la même position. En plus de ces pics indiquant la présence de composé *E* après réaction, de nouveaux pics présentant des rapports d'intégration et des multiplicités similaire à ceux du *E* sont présents. Ces pics légèrement décalés, correspondent à l'isomère *Z* de la molécule<sup>80</sup>.

Dans notre cas, seul le pic de proton situé sur l'alcène en  $\alpha$  du carbonyle, avec un décalage de 6,44 ppm pour le composé *E* et 5,95 ppm pour le composé *Z*, a été étudié. Pour toutes les réactions d'isomérisation, le rapport final de *Z/E* obtenu a été calculé à l'aide des rapports d'intégration de ces pics. Cependant, ce rapport se basant uniquement sur une analyse RMN <sup>1</sup>H, une erreur de 5 % est possible dans le résultat final. Une analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance pourrait potentiellement permettre d'obtenir des résultats plus précis.

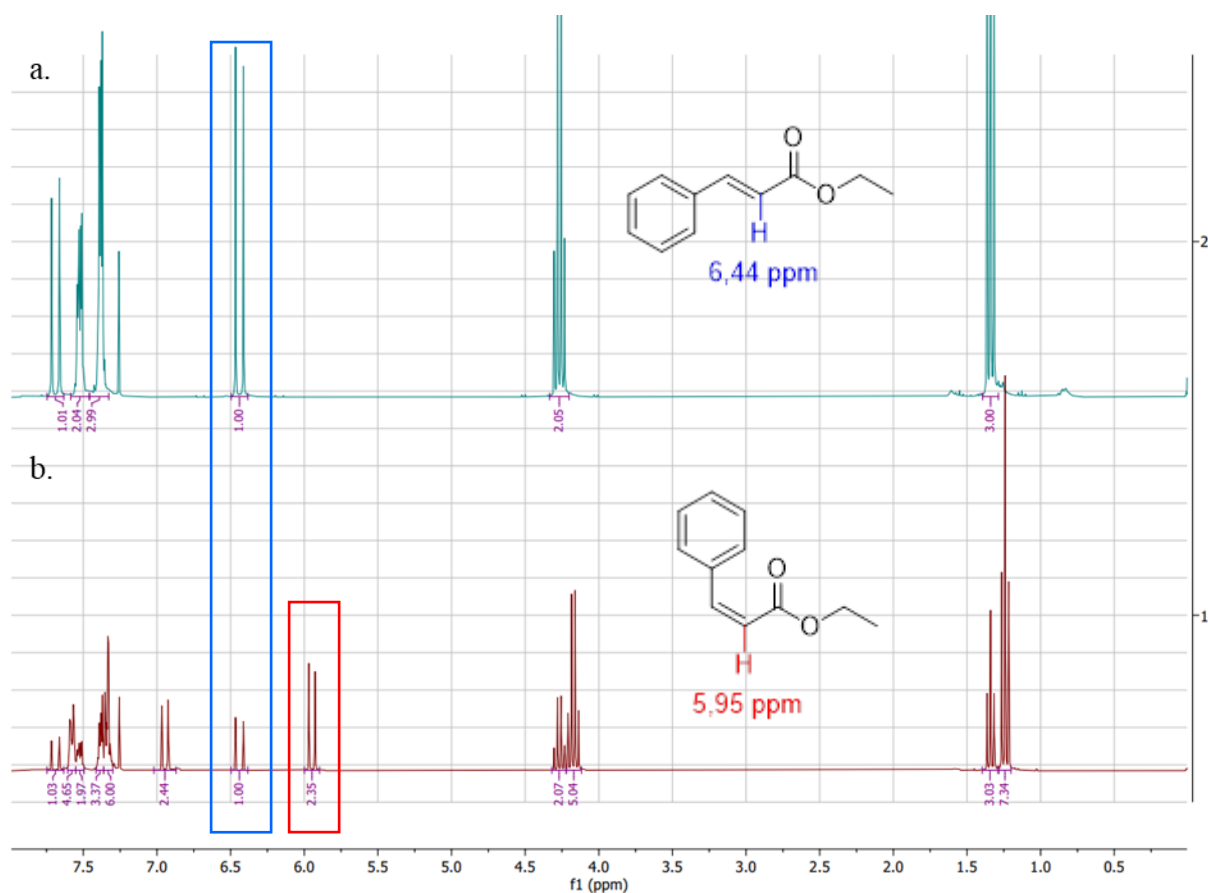
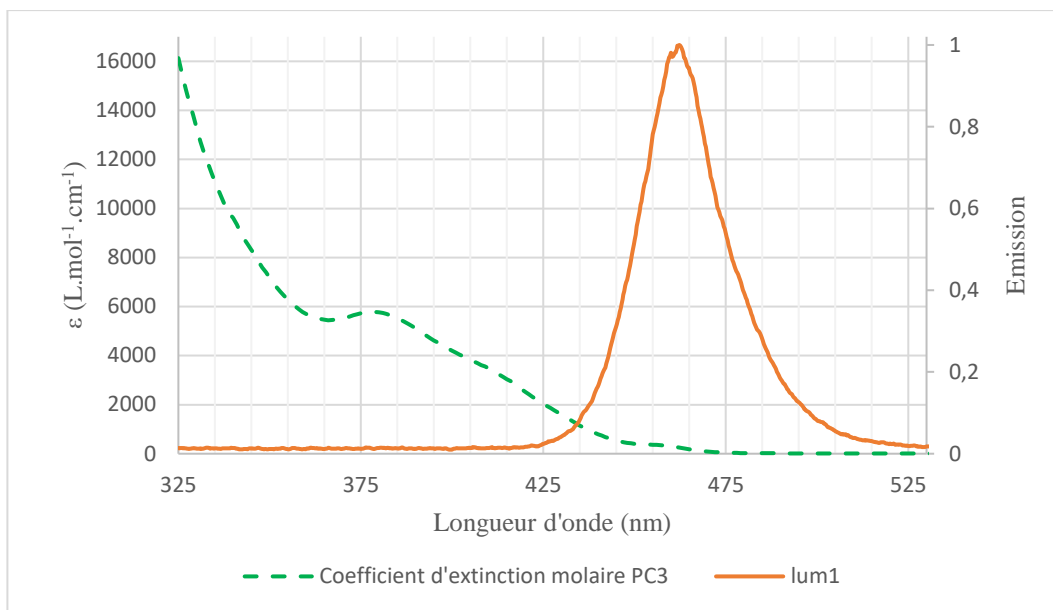


Figure 7 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  du cinnamate d'éthyle *trans* (a) ou en un mélange des deux isomères (b).

Avant de comparer les différents échantillons, un autre paramètre a été étudié afin de maximiser l'activité de nos catalyseurs : la lumière. Effectivement, étant donné que nous travaillons avec des photocatalyseurs, la lumière incidente lors de la réaction joue un rôle important. Comme décrit dans la section *Photocatalyseurs*, la longueur d'onde de la lumière incidente doit être suffisamment énergétique que pour exciter le photocatalyseur. Il est donc pertinent d'évaluer la superposition de l'absorbance du photocatalyseur avec l'émission de la lampe utilisée. Dans ce but, le Graphe 8 présente l'évolution du  $\epsilon$  du catalyseur **PC3** et les longueurs d'onde couvertes par la lampe bleue du laboratoire. Cette lampe bleue (**lum1**) a un maximum d'émission vers 460 nm et s'étend de 415 à 525 nm environ. Si cette lumière permet d'effectuer des réactions photochimiques avec le catalyseur **PC3**, c'est grâce au petit recouvrement de l'émission de la lampe et du peu d'absorbance du catalyseur entre 415 et 475 nm.



Graph 8 – Évolution du coefficient d'extinction molaire du complexe **PC3** ( $1,0027 \cdot 10^{-4} M$ ) en fonction de la longueur d'onde en comparaison avec l'émission de la lampe bleue (**lum1**).

En théorie, une lampe émettant des ondes plus proches de 380 nm, et donc plus proches de l'UV, permettrait au catalyseur d'absorber une plus grande quantité d'énergie et ainsi d'être plus efficace. Pour cette raison, la réaction de référence a été effectuée avec **lum1** mais aussi avec des spots UV (**lum2**) émettant à des longueurs d'onde entre 385 et 400 nm et une lampe au croisement entre l'UV et la lumière bleue, **lum3** qui émet à 400 nm. Il est cependant important de noter que l'utilisation de lampes plus proches de l'UV n'est pas anodine. En effet, ces lampes plus énergétiques peuvent mener à la dégradation de certaines molécules ou encore favoriser des réactions secondaires non désirées.

### III. 1. 4. b Résultats obtenus pour la réaction de référence

Le Tableau 6 décrit les résultats obtenus avec les différentes lampes et photocatalyseurs utilisés.

Tableau 6 – Résultats de la réaction de référence pour les catalyseurs **PC3** et **SPC4.2**.

Entrée	Lumière (nm)	Catalyseur	$m_{\text{catalyseur}}$ (g)	$n_{\text{catalyseur}}$ (mmol)	$eq_{\text{catalyseur}}$	Rapport Z/E <sup>c</sup>	Cycle
1	460	<b>PC3</b>	0,0011	0,001	0,01	36/64	1
2	385 à 400	<b>PC3</b>	0,0014	0,001	0,01	62/38	1
3	400	<b>PC3</b>	0,0012	0,001	0,01	64/36	1
4	460	<b>SPC4.2</b>	0,0099 <sup>a</sup>	0,0002 <sup>b, d</sup>	0,002 <sup>b, d</sup>	47/53	1
5	460	<b>SPC4.2</b>	0,0088 <sup>a</sup>	0,0001 <sup>b, e</sup>	0,001 <sup>b, e</sup>	38/62	2

(a) Masse des nanoparticules de silice modifiée ou du photocatalyseur **PC3** (entrée 1). (b) Calculé d'après les données obtenues en ICP. (c) Rapports RMN. (d) Mesure effectuée avant la réaction. (e) Mesure effectuée après réaction.

La réaction de référence effectuée en catalyse homogène utilisant le photocatalyseur **PC3** a permis d'obtenir un mélange des deux stéréoisomères avec 36 % du produit Z (Tableau 6, entrée 1) en utilisant la lumière bleue. L'utilisation de lampes plus proches de l'UV permet, comme prévu, d'augmenter la proportion de composé Z, ces dernières atteignant les 60 % (Tableau 6, entrée 2 et 3). Cependant, comme supposé précédemment, les analyses RMN <sup>1</sup>H des produits indiquent qu'il y a eu une dégradation des réactifs ou bien des réactions secondaires, révélé par la présence de plusieurs nouveaux petits pics dans le spectre. L'objectif étant ici de prouver qu'une catalyse supportée peut fonctionner et non d'optimiser la réaction de référence, la lampe **lum1**, offrant des rendements plus bas mais donnant des spectres plus propres, a été favorisée pour la suite par rapport aux lampes **lum2** et **lum3**.

Enfin, la réaction catalysée par le photocatalyseur immobilisé sur silice **SPC4.2** a permis d'obtenir le composé Z à 47 % lors de son premier cycle d'utilisation (Tableau 6, entrée 4). L'engagement de ce même catalyseur dans un second cycle a permis d'obtenir un rapport de composé Z légèrement plus bas de 38 % (Tableau 6, entrée 5).

Il est intéressant, dans un premier temps, de remarquer que l'utilisation du photocatalyseur ancré **SPC4.2** permet d'obtenir une plus grande quantité de produit Z que le photocatalyseur commercial **PC3** utilisé de manière homogène (entrée 1 et 4). En effet, comme

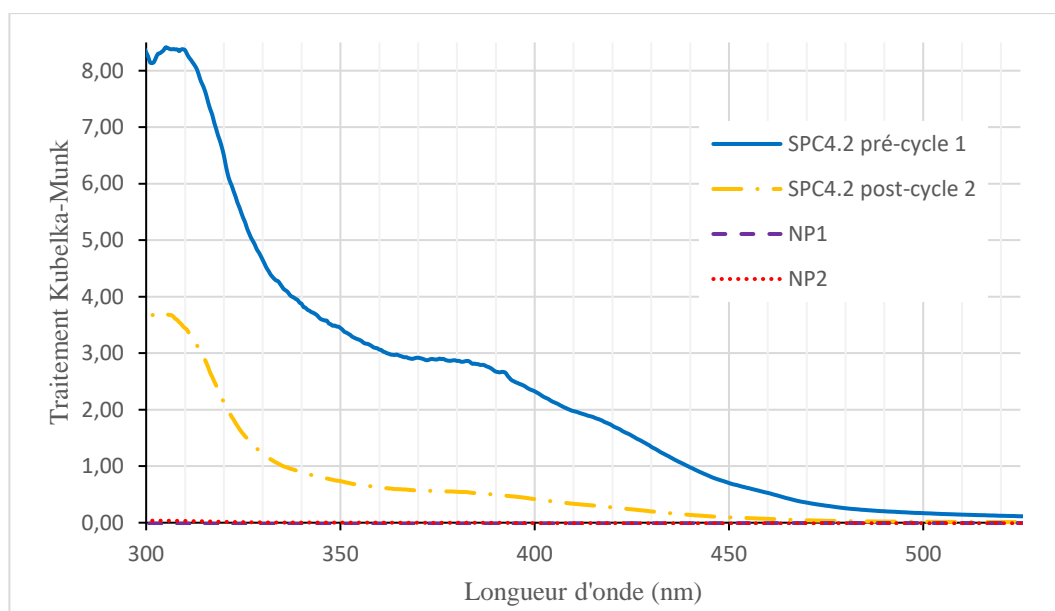
décrit précédemment, l'analyse ICP-AES indique que l'iridium représente 0,33 % de la masse de **SPC4.2**. Ceci signifie que le catalyseur **PC4** est présent à environ 0,0002 mmol et donc 0,002 équivalent lors de la réaction. Le catalyseur utilisé de manière homogène a été, quant à lui, engagé à 0,01 équivalent. Le greffage du complexe **PC4** semble avoir fonctionné et permettrait de fixer un photocatalyseur actif sur les nanoparticules de silice.

Dans un second temps, notons la diminution de produit *Z* obtenu lors du deuxième cycle engageant le même catalyseur. Bien qu'une erreur de 5 % soit possible sur la mesure, cette diminution pourrait être due à différents facteurs. Tout d'abord, une plus petite quantité de catalyseur a été engagée lors de cette réaction comparé au premier cycle, respectivement 9,9 mg et 8,8 mg pour le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>nd</sup> cycle (Tableau 6, entrée 4 et 5). Cette diminution est due au recyclage du catalyseur, qui se fait par filtration du mélange réactionnel, ce qui peut engendrer une certaine perte. De manière équivalente, un autre facteur pourrait être la lixiviation du photocatalyseur lors du premier test. En effet, lors du couplage entre le catalyseur et la silice thiolée, un lien covalent ne semble pas avoir été formé. Ce photocatalyseur étant alors fixé de manière non covalente est plus susceptible de lixivier au cours de la réaction. Les conditions réactionnelles de la réaction de référence pourraient potentiellement favoriser la perte de **PC4**. Ceci engendrerait une diminution du pourcentage en masse de l'iridium dans le catalyseur supporté **SPC4.2** après réaction. Une nouvelle analyse ICP-AES a donc été effectuée après les deux cycles de la réaction de référence afin de quantifier à nouveau la présence de l'iridium et de savoir s'il a été perdu durant les réactions. D'après l'analyse ICP-AES, il reste 0,26 % en masse d'iridium après les deux cycles catalytiques (Tableau 7).

*Tableau 7 – Résultats ICP-AES pour le solide SPC4.2 avant et après 2 tests catalytiques.*

<i>Échantillon</i>	<i>% en masse de Ir</i>	<i>Catalyseur (mmol/g)</i>
<b>SPC4.2</b>	0,33	0,0172
<b>SPC4.2</b> après 2 cycles	0,26	0,0135

Pour les mêmes raisons, une analyse par réflectance diffuse après les deux cycles a été effectuée (Graphe 9). Cette analyse montre la différence d'absorbance entre les nanoparticules de silice n'ayant pas encore subi de cycle catalytique **SPC4.2 pré-cycle 1** et celles qui en ont subi 2 (**SPC4.2 post-cycle 2**). Le spectre montre clairement une grande diminution d'absorbance après l'utilisation du catalyseur supporté, ce qui pourrait être un signe de lixiviation du catalyseur.



Graph 9 – Comparaison entre des spectres de réflectance diffuse de *NP1*, *NP2* et *SPC4.2* avant et après test catalytique (Kubelka-Munk)

Enfin, une analyse XPS de **SPC4.2** après deux réactions a été effectuée. Les pics caractéristiques de la présence du photocatalyseur **PC4** sont toujours présents. Ces pics sont ceux de l'azote, du fluor, des carbones aromatiques, et de l'iridium. Cela semble donc confirmer la présence du catalyseur en surface. En comparant les rapports Ir/Si entre la silice avant et après réaction de référence, celui-ci ne diminue que très légèrement en passant de 0,005 à 0,004. De plus, le rapport F/Si a diminué (de 0,89 à 0,46) par rapport à ce qui avait été observé sur **SPC4.2** avant réaction. Cette diminution doit être mise en parallèle avec la diminution du rapport P/Si (qui passe de 0,02 à 0,01). Ceci serait lié à la perte des groupements  $\text{PF}_6^-$  plutôt que à la lixiviation du photocatalyseur lui-même. Les résultats de l'analyse sont repris dans le Tableau 8 et à l'Annexe 7. Une fois de plus, il faut souligner que cette analyse est semi-quantitative et l'ICP-AES est mieux désignée afin d'obtenir des informations plus précises.

Tableau 8 – Résultats XPS pour le solide *SPC4.2* après 2 tests catalytiques.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
<b>F 1s</b>	687,330	9,418	<b>0,458</b>
O 1s	532,550	50,873	2,473
<b>N 1s</b>	400,280	1,165	<b>0,057</b>
C tot.	0,000	15,134	0,736
<b>C-(C,H) aro</b>	284,100	1,991	<b>0,097</b>
S tot.	0,000	0,748	0,036
Si 2p	103,500	20,574	1,000
<b>P 2p</b>	134,450	0,205	<b>0,010</b>
<b>Ir 4f</b>	0,000	0,086	<b>0,004</b>

En conclusion, le greffage de manière covalente du photocatalyseur à l'aide d'une réaction click thiol-ène n'a pas fonctionné. Cependant, les groupements sulfate/sulfonate formés auraient quand même permis de retenir le photocatalyseur de manière électrostatique sur la silice (**SPC4.2**). Le système photocatalytique résultant s'est avéré efficace pour effectuer une réaction de photoisomérisation du *trans*-cinnamate d'éthyle sous lumière bleue. Ce catalyseur a facilement pu être recyclé et engagé dans 2 cycles catalytiques. Une lixiviation limitée du complexe d'iridium a pu être observée. Il serait intéressant de pousser l'utilisation de ce même catalyseur dans un plus grand nombre de cycles successifs afin de connaître son efficacité à plus long terme. Nous pourrions aussi tenter de synthétiser à nouveau **SPC4.2** pour assurer la reproductibilité de nos résultats.

### III. 1. 5. Réactions diverses

#### III. 1. 5. a Élargissement de la gamme de réactions

Une perspective intéressante serait bien évidemment l'utilisation de ce type de photocatalyseur supporté dans d'autres réactions. Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers les réactions de photocycloaddition [2+2].

En suivant la procédure de la littérature, nous avons synthétisé le précurseur (*E*)-(3-(allyloxy)prop-1-en-1-yl)benzène (**37**) au départ du (*E*)-3-phenylprop-2-en-1-ol (**34**) et du 3-bromoprop-1-ène (**35**) en présence de bromure de tétrabutylammonium (TBAB, **36**) (Schéma 18). Après purification par chromatographie sur colonne de silice, le produit **37** a été obtenu pur et avec un excellent rendement de 81 % par comparaison avec les 83 % de la littérature.<sup>81</sup>

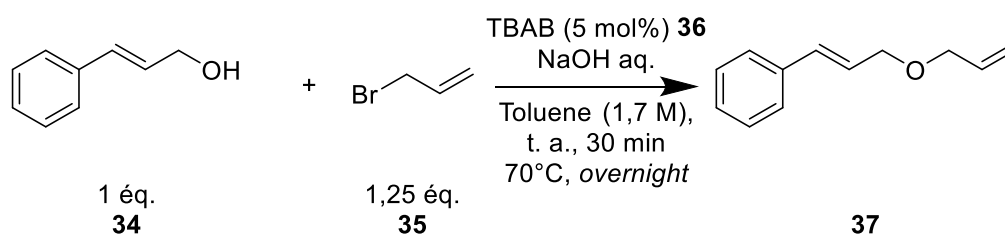


Schéma 18 – Synthèse du précurseur **37** pour la cycloaddition [2+2].

Ce précurseur a ensuite été utilisé afin d'effectuer la photocycloaddition [2+2] permettant de former la molécule **38** (Schéma 19). Luke Elliott *et al.* décrivent la synthèse de ce type de produit en seulement 3 heures, avec un dérivé de thioxanthone, dans l'acétonitrile et sous lumière bleue, donnant un rendement de 89 %.<sup>82</sup> Le mécanisme de cette photocycloaddition étant, d'après les auteurs, un transfert d'énergie, l'utilisation de **PC3** ne

devrait pas causer de problème. En effet, l' $E_t$  de **PC3** (entre 60,0 et 61,8 kcal/mol<sup>25, 29</sup>) est supérieure à celle de la thioxanthone décrite par Elliott *et al.* (environ 55 kcal/mol), ce qui signifie que le photocatalyseur **PC3** possède l'énergie suffisante pour effectuer le transfert d'énergie requis pour cette réaction.<sup>25, 29, 30, 82</sup>

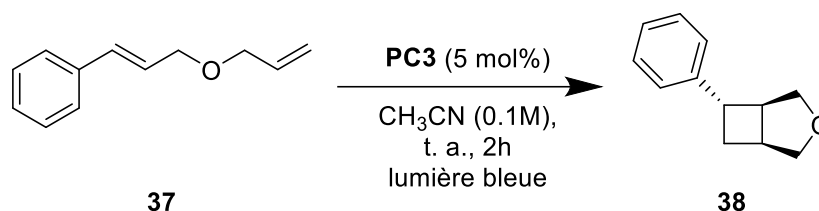


Schéma 19 – Synthèse de **38** via une photocycloaddition [2+2] avec **PC3**.

Malheureusement, après réaction, une analyse RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel n'indiquait aucunes traces du produit d'intérêt. Il semble donc que la réaction n'ait pas fonctionné malgré la correspondance des  $E_t$ . Cependant, selon Zhan Lu et Tehshik Yoon, **PC3** permettrait d'atteindre 77 % de rendement pour ce genre de photocycloaddition [2+2] dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et sous lumière blanche en 28h.<sup>30</sup> Ces conditions étant particulièrement différentes de celles employées ici, il pourrait être intéressant de les tester dans le futur afin de voir si le problème viendrait du choix de solvant et/ou du temps de réaction. Cette piste n'a, pour l'instant, pas été plus étudiée mais des recherches plus approfondies permettront probablement d'étendre la gamme de réactions accessibles avec le catalyseur supporté à long terme.

### III. 1. 5. b Optimisation de la réaction click thiol-ène

En plus d'élargir les horizons du photocatalyseur **SPC4.2**, probablement fixé de manière électrostatique, il serait pertinent d'essayer, à nouveau, d'obtenir un catalyseur supporté via une liaison covalente. Deux voies sont notamment possibles dans ce cas.

Premièrement, il faudrait poursuivre les tests sur la réaction click thiol-ène radicalaire non photochimique comme décrit dans la littérature.<sup>50-52</sup> Dans ce cas, il serait judicieux par exemple de tenter la réaction click thiol-ène entre le photocatalyseur **PC4** et une espèce organique thiolée tel que le 4-fluorobenzenethiol, par exemple. Ceci permettrait, par une analyse RMN  $^1\text{H}$  de savoir rapidement si la réaction a fonctionné ou non car les pics des protons de l'alcène seront certainement impactés par la formation d'un lien covalent.

Deuxièmement, nous pourrions aussi explorer la voie photochimique de la réaction click thiol-ène. Pour cela, nous devons introduire un photocatalyseur pour faciliter la réaction. Différentes espèces, telles que des complexes organométalliques ou des molécules organiques, se sont avérées efficaces dans ce type de réaction.<sup>56, 57</sup> En 2017, Andrea Guerrero-Corella *et al.* publient un article décrivant l'utilisation des catalyseurs **PC1** et **PC3** pour la formation de sulfoxides à partir d'un alcène et d'un thiol en présence d'oxygène.<sup>83</sup> Dans ce contexte, nous pouvons envisager que le photocatalyseur **PC4** pourrait également catalyser ce type de réaction. Nous avons donc tenté la réaction click thiol-ène entre le **PC4** et le 4-fluorobenzenethiol (**39**) (Schéma 20). La publication décrivant la formation d'un sulfoxide, nous avons utilisé les mêmes conditions réactionnelles, à l'exception que tout s'est fait sous conditions inertes afin d'éviter l'oxydation de notre soufre et d'obtenir directement le thioether.

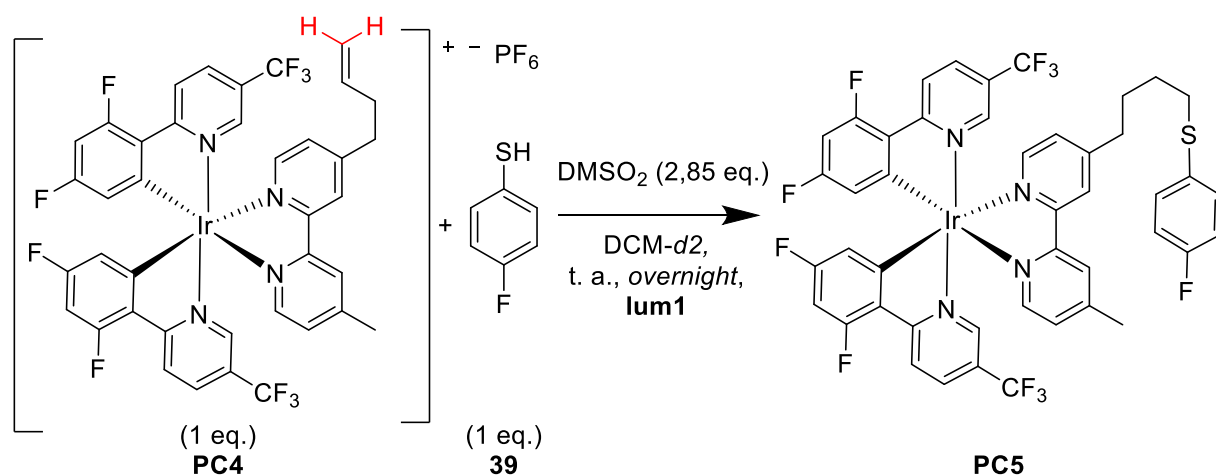


Schéma 20 – Synthèse de **PC5**.

La réaction a été directement effectuée dans un tube RMN et une mesure en RMN  $^1\text{H}$  a été faite à 5 temps différents (Figure 8).

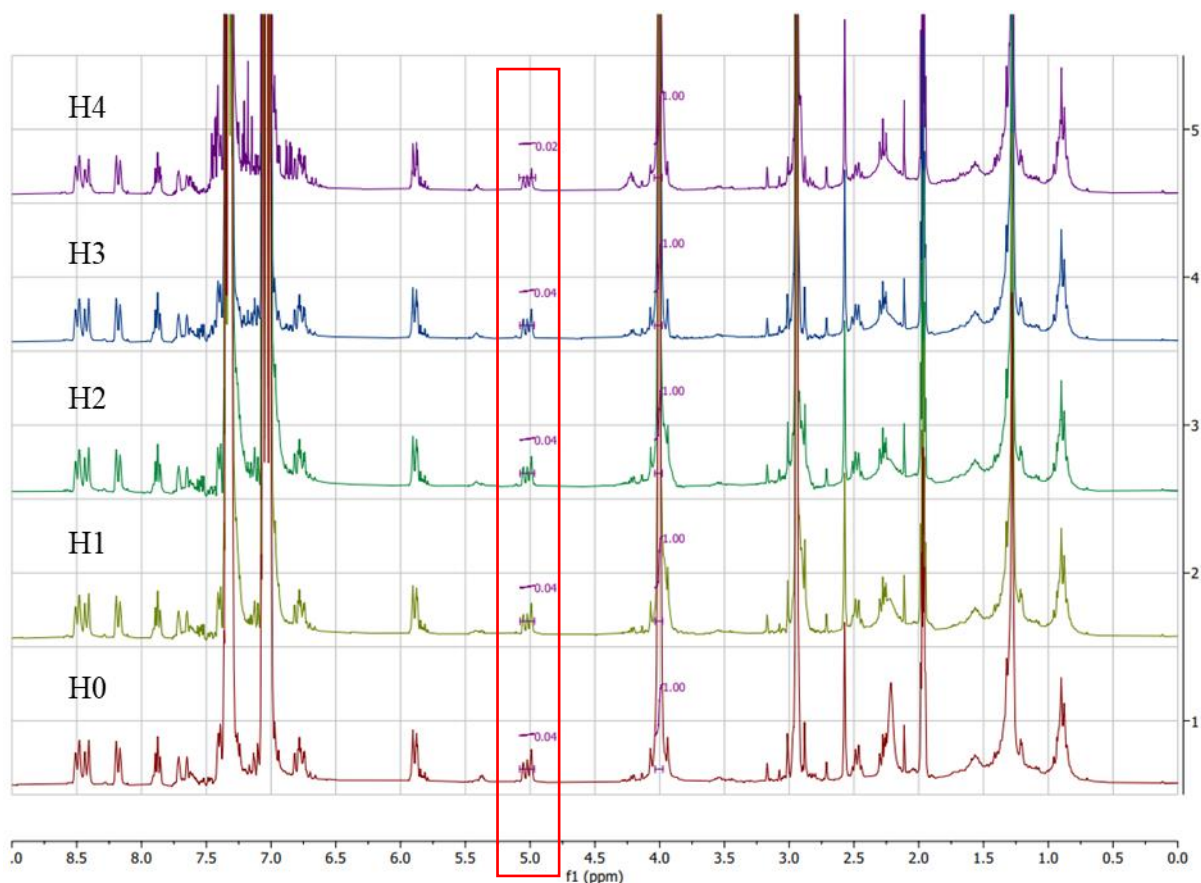


Figure 8 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel de la synthèse de **PC5** à 5 temps : H0 : directement après mise en solution de tous les réactifs ; H1, H2 et H3 : après respectivement 1, 2 et 3 heures sous irradiation à 460 nm ; H4 : après une nuit sous irradiation à 460 nm.

Les pics visibles à 7,30, 7,00 et 4,00 ppm sont ceux de l'espèce **39**.<sup>84</sup> Le pic à 2,98 ppm est celui de la diméthylsulfone ( $\text{DMSO}_2$ ), mise en solution comme étalon interne.<sup>85</sup> Les autres sont ceux du photocatalyseur **PC4**, qui sont légèrement décalés par rapport à ce qui est observé pour le spectre du produit pur (voir *Annexe 5*). Le pic de l'étalon interne a été intégré à une valeur de 1 dans chaque mesure et le pic représentant les 2 protons terminaux de l'allyle sur **PC4** (représentés en rouge dans le Schéma 20 et à 5 ppm sur la Figure 8) est pris pour référence de la présence ou non du photocatalyseur non lié. Nous observons d'abord que le pic associé à l'allyle ne varie pas dans les quatre premières mesures, ce qui supposerait qu'il n'y a pas de formation du produit **PC5** durant cette période. Nous voyons ensuite une très légère diminution de l'intégration de ce pic, passant de 0,04 à 0,02. La différence d'intégration est tellement minime qu'il est difficile de dire s'il y a vraiment une diminution de **PC4** en solution. De plus, les autres pics présents « polluent » le spectre et ne permettent pas d'observer l'apparition de pics caractéristique d'une liaison thioester qui apparaîtrait entre 2 et 3 ppm. Il aurait potentiellement été intéressant de tirer parti de la présence d'un un atome « marqueur », ajouté

sur la molécule **39** et dont la RMN indiquerait clairement l'apparition ou la disparition du pic associé.



## III. 2. Ancrage via interactions électrostatiques

### III. 2. 1. Modification des nanoparticules de silice

#### III. 2. 1. a Description de la synthèse

L'objectif ici est de fonctionnaliser la silice en y plaçant à dessein un groupement chargé négativement afin d'exploiter la charge positive du photocatalyseur de référence **PC3**. Ceci pourrait induire une interaction électrostatique entre le support et le catalyseur. De plus, les résultats inattendus obtenus précédemment semblent confirmer l'efficacité de ce genre de greffage. Cela dit, nous espérons ici pouvoir maximiser la quantité de charges négatives présentes à la surface afin de favoriser un ancrage encore plus efficace. Pour ce faire, la silice thiolée **NP2** précédemment synthétisée a été à nouveau employée. Après réaction avec la 1,3-propane sulfone (**40**), un groupement sulfonate est lié de manière covalente à l'atome de soufre de la silice thiolée. De cette manière, de nouvelles nanoparticules de silice porteuse d'une charge négative sont obtenues. Ces dernières seront appelées « silice sulfonate » (**NP3**) (Schéma 21). Cette méthode, ayant été développée dans notre laboratoire, n'est pas décrite dans la littérature. Il existe cependant des modes opératoires très similaires décrivant une bonne efficacité de ce genre de réaction<sup>86</sup>.

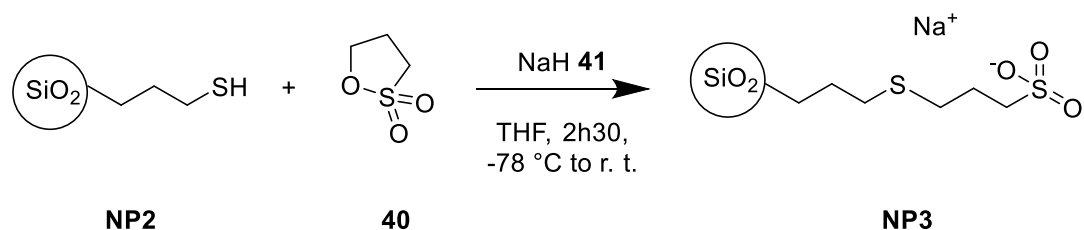


Schéma 21 – Synthèse de la silice sulfonate **NP3** au départ de **NP2** et **40**.

Similairement à ce qui avait été fait pour la silice thiolée, une analyse XPS et une ATG ont été effectuées sur ce solide modifié.

#### III. 2. 1. b Caractérisation par XPS et ATG

D'après l'analyse XPS, le rapport de l'oxygène sur le silicium est de 13,02, là où il n'était que de 2,45 pour la silice thiolée **NP2**. Cette très forte augmentation s'expliquerait par l'ajout d'oxygène à la surface des nanoparticules via les groupements sulfonates, confirmant potentiellement la présence de ces derniers. En plus des potentiels groupements sulfonates liés de manière covalente à la silice, il se pourrait aussi qu'une partie du réactif **40** se soit adsorbé sur cette dernière de manière non-spécifique. Les rapports S/Si sont de 2,49 et C/Si de 11,77,

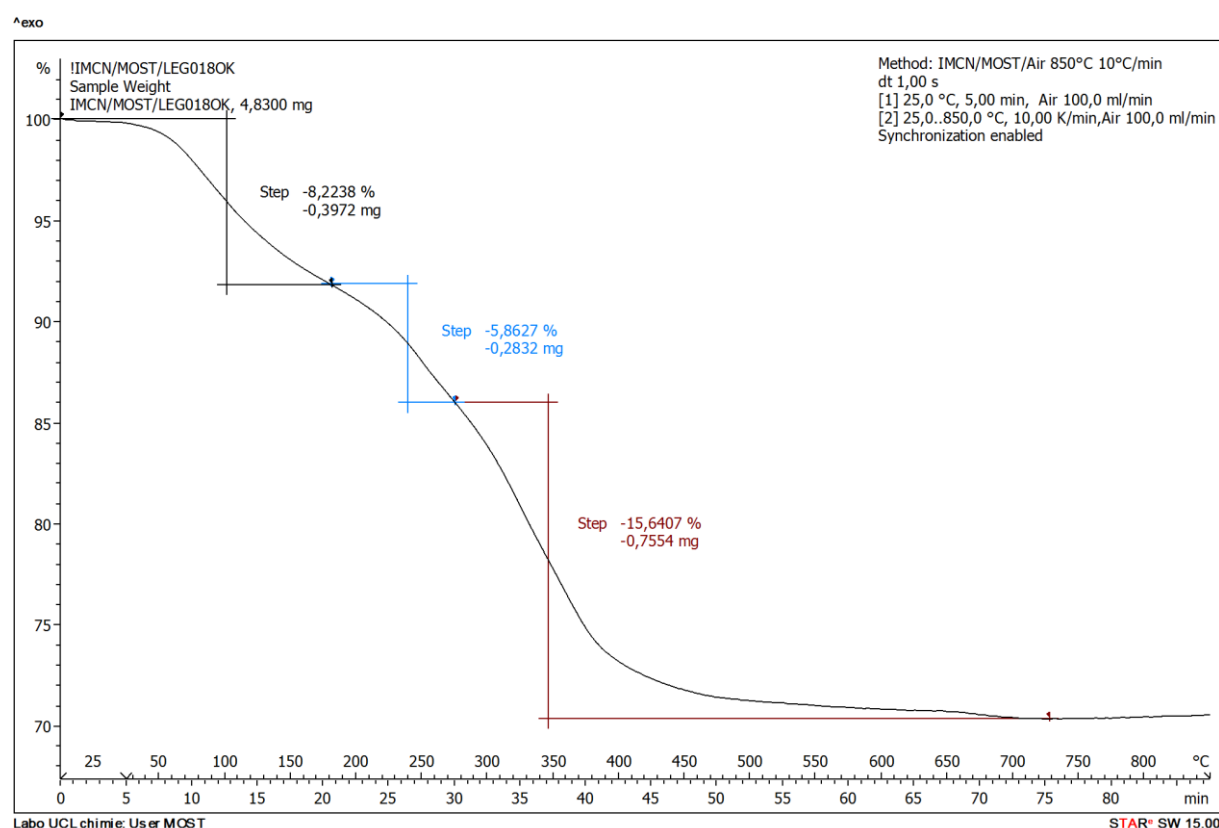
alors que ceux-ci n'étaient respectivement que de 0,04 et 0,55 pour la silice thiolée **NP2**. Afin de savoir si une grande quantité du composé **40** s'est adsorbée plutôt que de réagir, le pic du carbone lié à 1 oxygène (C-O) est comparé au pic du soufre lié à 3 oxygènes (SO<sub>3</sub>). En théorie, si ces deux pics ont un rapport proche de 1 comme dans le composé **40**, alors ce dernier est probablement encore bien présent. Si la réaction a fonctionné, le rapport SO<sub>3</sub>/C-O devrait être supérieur à 1 car la liaison C-O est brisée. Dans notre cas, le rapport est de 0,9, confirmant la possibilité d'adsorption non-spécifique. Finalement, une très forte présence de sodium est observée par l'analyse XPS. La concentration atomique du sodium est deux fois supérieure à la concentration atomique du sulfonate. Une si grande présence de ce contre-ion positif pourrait éventuellement confirmer la présence des groupements sulfonates chargés négativement en surface mais serait aussi un signe de contamination lors de la synthèse. Néanmoins, nous considérerons pour la suite, qu'il y a bien des sulfonates greffés sur notre silice **NP3**. Le Tableau 9 reprend les résultats de l'XPS, les spectres se trouvent dans l'Annexe 8.

Tableau 9 – Résultats XPS pour le solide **NP3**.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
<b>Na 1s</b>	1070,5	<b>16,1</b>	<b>5,42</b>
<b>O 1s</b>	531,2	38,6	<b>13,02</b>
<b>C tot.</b>	0,0	34,9	<b>11,77</b>
C-(O,N)	286,2	7,4	2,48
C-(C,H, S)	284,7	24,5	8,25
<b>S tot.</b>	0,0	7,4	<b>2,49</b>
SO <sub>3</sub>	167,7	<b>6,8</b>	2,28
S-(C,H)	0,0	0,0	0,00
Si 2p	102,1	3,0	1,00

Lors de l'analyse ATG, une perte de masse aux environs de 100 °C (correspondant à l'évaporation de l'eau) est à nouveau observée. Une perte importante de masse de 21,50 % a ensuite lieu entre 180 et 700 °C (Graphe 10). Si l'on se réfère à l'ATG de la silice thiolée **NP2**, cette dernière présentait une perte de masse de 11,50 % due à des dégradations dans la même gamme de températures. En considérant que ce pourcentage dégradable est toujours présent sur la silice sulfonate, cela signifierait que la présence du groupement sulfonate (composé d'une chaîne à trois atomes de carbones et de la fonction sulfonate) représente 10 % de la masse de **NP3**. Dans ce cas, pour 1 g de nanoparticules, le groupement sulfonate représente 0,1000 g. Ce groupement ayant une masse molaire de 145,13 g/mol (en considérant un atome de sodium comme contre-ion par groupement sulfonate), il y aurait donc 0,6890 mmol de groupement sulfonate par gramme de nanoparticule de silice. Ce résultat est étonnant en sachant qu'environ

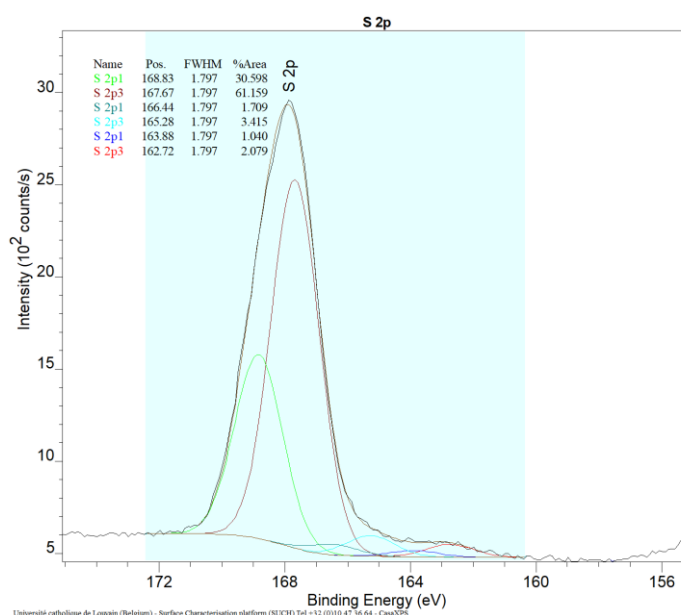
0,2515 mmol de groupement thiol par gramme de nanoparticule avait été calculé précédemment pour le solide **NP2**. Le groupement sulfonate se fixant sur le thiol, le nombre de mmol de sulfonate ne peut en théorie pas dépasser celui des thiols. Il y a malgré tout diverses explications pouvant justifier ce résultat. Premièrement, les données obtenues via l'ATG ne sont peut-être pas tout à fait fiables car nous ne connaissons pas la nature des molécules organiques se décomposant à une température supérieure à 100 °C. Des contaminations pourraient contribuer à augmenter ce pourcentage. Par exemple, le fait qu'une partie du réactif 1,3-propane sulfone **40** s'est peut-être également adsorbé à la surface de la silice sans avoir réagi, participerait donc aussi à la perte de masse observée en ATG. De même avec la présence importante de sodium. Il est également possible que nous ayons sous-estimé la quantité de fonctions thiols au départ, en fonction de ces calculs d'interprétation des pertes de masse, basés sur des hypothèses non-vérifiées.



Graph 10 – ATG des nanoparticules de silice sulfonate **NP3**.

D'après ces résultats, il est difficile de confirmer avec certitude la quantité de groupements sulfonates ancrés sur **NP3**. Cependant, grâce aux analyses XPS, la présence d'espèces sulfurées chargées (situées aux environ de 167,7 eV (S2p 3/2)) à la surface des nanoparticules est assez convaincante (Graph 11). Des analyses plus poussées après couplage nous permettront probablement d'en savoir plus sur la capacité de la silice sulfonate à lier le

catalyseur **PC3**. Il pourrait être intéressant d'essayer d'obtenir des nanoparticules de silice portant des groupements sulfonates chargés négativement via d'autres voies de synthèses décrites dans la littérature afin d'évaluer l'efficacité de la méthode employée pour **NP3**.<sup>87</sup>



Graph 11 – Spectre XPS à haute résolution du soufre pour la silice modifiée **NP3**.

### III. 2. 2. Couplage du photocatalyseur **PC3** et du support **NP3**

Pour effectuer le couplage, le photocatalyseur est mis en solution dans l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ou le dichlorométhane (DCM) avec les nanoparticules de silice sulfonate, à température ambiante durant une nuit entière. Ceci permettrait d'après la littérature d'obtenir le photocatalyseur **PC3** supporté via métathèse d'ion par interaction avec les nanoparticules de silice sulfonate (l'interaction électrostatique devant se faire à priori naturellement)<sup>49</sup>. Le produit du couplage est noté **SPC3.3** (Schéma 22).

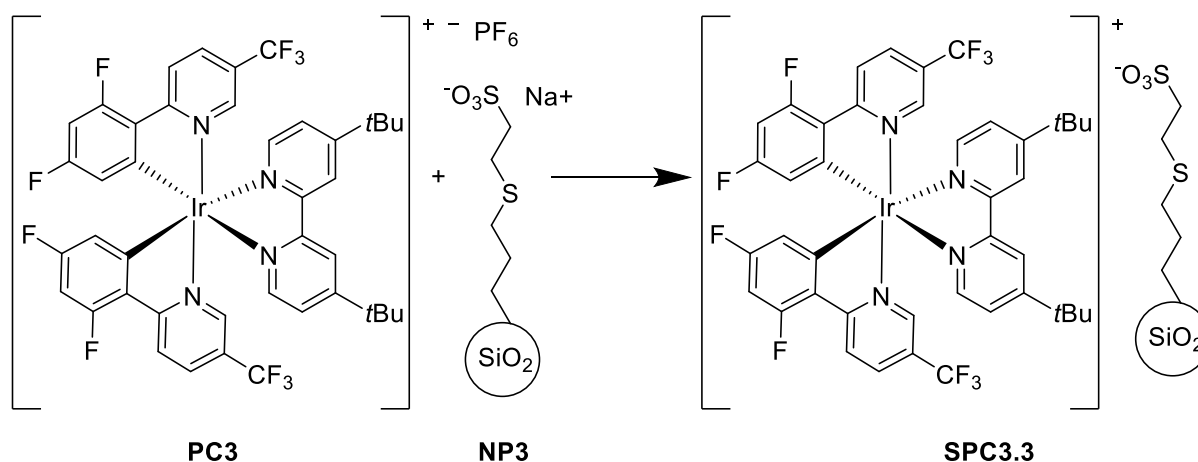
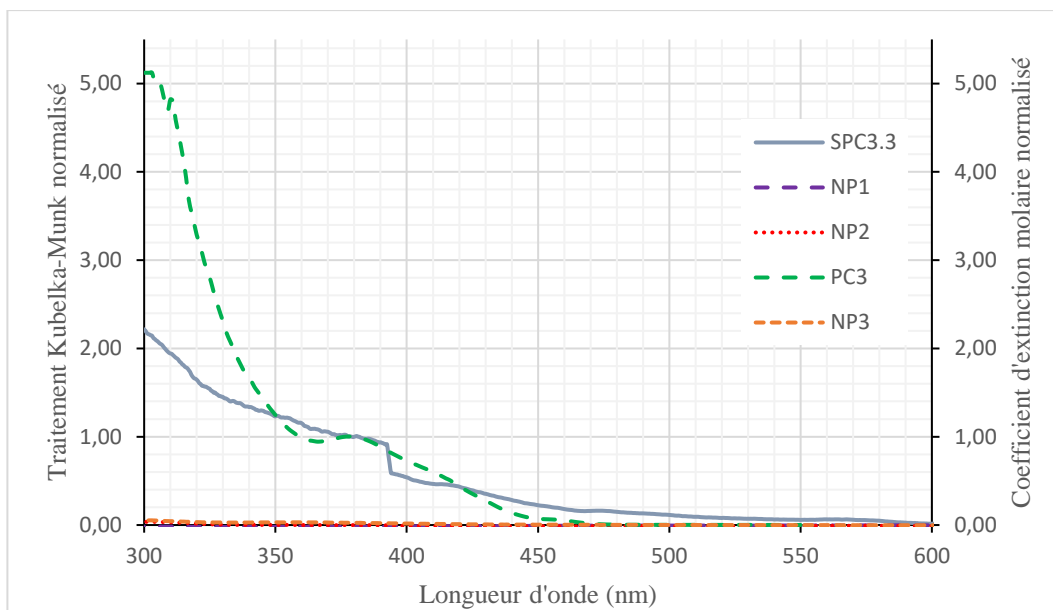


Schéma 22 – Couplage de la silice sulfonate **NP3** avec le photocatalyseur **PC3** pour former le photocatalyseur supporté **SPC3.3**.

### *III. 2. 2. a Caractérisation par spectroscopie de réflectance diffuse*

Une analyse par réflectance diffuse est à nouveau effectuée sur le produit **SPC3.3**. Une fois de plus, la normalisation du traitement Kubelka-Munk de la mesure en réflectance diffuse sera comparée au spectre UV-vis du composé **PC3** en solution. Le Graphe 12 reprend notamment les traitements Kubelka-Munk (KM) pour les solides obtenus au terme des trois étapes de synthèse de la silice (**NP1**, **NP2**, et **NP3**), confirmant qu'il n'y a pas d'absorbance pour les nanoparticules ne supportant pas de catalyseurs. Le traitement KM normalisé du catalyseur supporté **SPC3.3** est aussi représenté. Deux points sont à noter. Premièrement la discontinuité aux alentours de 390 nm est due au changement de lampe, c'est donc un simple artefact de mesure qui ne doit pas être pris en compte dans nos analyses. Deuxièmement, nous observons une légère absorption commençant vers 500 nm et augmentant lentement jusqu'à 300 nm (de droite à gauche). En comparant le profil d'absorption de cette courbe (**SPC3.3**) avec celui du catalyseur **PC3** en solution, quelques différences sont observées au début et à la fin du spectre. **SPC3.3** absorbe plus tôt que son homologue mais aussi n'absorbe pas autant que ce dernier lorsqu'on se rapproche de l'UV. Les différences dans le profil d'absorption entre cette courbe (**SPC3.3**) et celle du catalyseur **PC3** en solution peuvent provenir de différentes sources. Dans un premier temps, le fait d'utiliser deux méthodes différentes de mesure peut engendrer des variations au niveau des spectres. Deuxièmement, lors de l'analyse, la quantité de **SPC3.3** n'était pas suffisante que pour assurer une surface parfaitement plane de l'échantillon dans l'appareil de mesure. Ces erreurs expérimentales pourraient expliquer les différences entre les spectres de **PC3** et **SPC3.3**. Cependant, la présence d'une absorption visible pour l'échantillon **SPC3.3** est un bon indice de la présence du photocatalyseur **PC3** sur la silice.



Graph 12 – Comparaison entre des spectres de réflectance diffuse de **NP1**, **NP2**, **NP3** et **SPC3.3** (Kubelka-Munk) et du spectre UV-vis en solution de **PC3** (coefficient d'extinction molaire).

### III. 2. 2. b Caractérisation par XPS

Une analyse XPS a donc été effectuée sur le solide **SPC3.3**. Nous avons établi que la présence de pics de carbones aromatiques, d'azote, de fluor et d'iridium peuvent être la preuve de la présence du catalyseur d'intérêt à la surface (Tableau 10). Dans ce cas-ci, seuls l'azote et le fluor sont observés et en quantités minimales avec un rapport de l'élément sur le silicium de 0,04 et 0,30, respectivement. Cette observation ne semble potentiellement pas indiquer la réussite du greffage. Les données complètes, ainsi que les fenêtres à haute résolution pour les différents éléments sont disponibles à l'Annexe 9.

Tableau 10 – Résultats XPS pour le solide **SPC3.3**.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
<b>F 1s</b>	689,640	0,461	<b>0,298</b>
O 1s	532,360	19,712	12,726
<b>N 1s</b>	400,440	0,070	<b>0,045</b>
C tot.	0,000	13,580	8,767
<b>C-(C,H) aro</b>	0,000	0,000	<b>0,000</b>
S tot.	0,000	2,428	1,567
S-(C,H)	163,840	0,039	0,025
<b>Ir 4f</b>	0,000	0,000	<b>0,000</b>

### III. 2. 2. c Caractérisation par ICP-AES

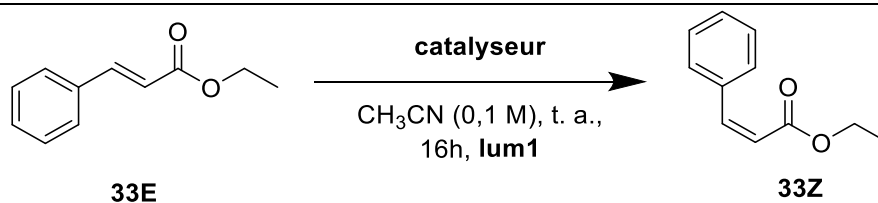
Finalement, une analyse ICP-AES a été faite afin de définir précisément la présence et la quantité d'iridium supporté sur **SPC3.3**. Cette analyse donne une présence de moins de 0,1 % en masse d'iridium (Tableau 11). Dans ce cas, 1 g de **SPC3.3** contient au maximum  $5,2 \cdot 10^{-6}$  moles de catalyseur, donc une quantité extrêmement faible en métal. Cette observation, associée aux données de la réflectance diffuse et de l'analyse XPS, semble confirmer que le greffage de l'iridium sur la silice sulfonate n'a pas fonctionné. La réaction photocatalytique de référence a tout de même été testée pour avoir une confirmation en plus.

Tableau 11 – Résultats ICP-AES pour le solide **SPC3.3**.

Échantillon	% en masse de Ir	Catalyseur (mmol/g)
<b>SPC3.3</b>	< 0,1	0,0052

### III. 2. 3. Application de **SPC3.3** dans la réaction de référence

Tableau 12 – Résultats de la réaction de référence pour les catalyseurs **PC3**, **SPC3.1** et **SPC3.3**.



Entrée	Catalyseur	$m_{\text{catalyseur}}$ (g) <sup>a</sup>	$n_{\text{catalyseur}}$ (mmol)	$eq_{\text{catalyseur}}$	Rapport Z/E <sup>c</sup>	Cycle
1	<b>PC3</b>	0,0011	0,001	0,01	36/64	1
2	<b>SPC3.1</b>	0,0091	0,00005 <sup>b, d</sup>	0,0005 <sup>b, d</sup>	4/96	1
3	<b>SPC3.1</b>	0,0072	X	X	0/100	2
4	<b>SPC3.3</b>	0,0151	0,00008 <sup>b, d</sup>	0,0008 <sup>b, d</sup>	2/98	1
5	<b>SPC3.3</b>	0,0155	X	X	5/95	1
6	<b>SPC3.3</b>	0,0090	X	X	1/99	2

(a) Masse des nanoparticules de silice modifiée ou du photocatalyseur **PC3** (entrée 1). (b) Calculé d'après les données obtenues en ICP. (c) Rapports RMN. (d) Mesure effectuée avant réaction. (X) Valeur non connue.

L'entrée 1 du Tableau 12 présente à nouveau la réaction de référence effectuée de manière homogène avec le catalyseur **PC3**. Cette entrée est présente afin de la comparer avec les résultats obtenus avec le catalyseur greffé **SPC3.3**.

Les entrées 2 et 3 du Tableau 12 présentent, quant à elles, l'utilisation d'un catalyseur « blanc » **SPC3.1**. Ce dernier est le produit du couplage entre les nanoparticules de silice nues **NP1** et le catalyseur **PC3**, mis en contact pendant 24h de la même manière que **SPC3.3** (voir section *Supporting information*). Ces tests ont été effectués afin de vérifier la possibilité d'adsorption du photocatalyseur **PC3** sans modification de la silice. L'analyse ICP-AES de ce solide indique la présence d'iridium, mais à moins de 0,1 % de la masse de **SPC3.1** (Tableau 13). Dans ce cas, pour 9,1 mg de **SPC3.1** engagé, il y aurait au maximum 0,0091 mg d'iridium engagé. Cette masse équivaut à  $4,73 \cdot 10^{-5}$  mmol d'iridium, et donc de catalyseur en réaction. Ceci représente 0,0005 équivalents de catalyseur.

Tableau 13 – Résultats ICP-AES pour le solide **SPC3.1**.

Échantillon	% en masse de Ir	Catalyseur (mmol/g)
<b>SPC3.1</b>	< 0,1	0,0052

Au vu des rapports *Z/E* obtenus pour le premier et le deuxième cycle avec ce nouveau solide **SPC3.1**, il semblerait qu'une très petite quantité de produit *Z* ait été obtenu après le premier cycle (entrée 2), ce qui confirmerait la présence du catalyseur lors de la réaction. Les résultats nuls lors du second cycle (entrée 3) nous font, par contre, supposer qu'il y a eu une désorption du catalyseur **PC3** lors de la première réaction ou lors de la récupération des nanoparticules de silice après réaction.

Enfin, les entrées 4, 5 et 6 du Tableau 12 présentent l'utilisation du catalyseur supporté **SPC3.3**. Les entrées 4 et 5 présentent toutes les deux l'engagement d'un catalyseur n'ayant pas encore été utilisé dans la réaction. En tenant compte d'une potentielle erreur expérimentale de 5%, nous observons des résultats tout à fait semblables dans les deux cas. L'entrée 6 représente le recyclage de **SPC3.3**, déjà utilisé à l'entrée 5, lors d'un second cycle. Une fois de plus, la quantité de *Z* obtenue après réaction est extrêmement basse. Le rapport *Z/E* étant plus bas que lors du premier cycle, suggère une perte du peu de photocatalyseur adsorbé. Ces résultats ne sont pas particulièrement satisfaisants. De surcroît, ils sont équivalents à ceux obtenus avec **SPC3.1**. Ceci concorde avec l'analyse ICP-AES, indiquant le même pourcentage de masse d'iridium dans le cas de **SPC3.1** et **SPC3.3**. Ces résultats similaires, entre la silice initiale et celle spécifiquement fonctionnalisée, semblent valider l'échec du greffage électrostatique.

En résumé, il semblerait que le greffage électrostatique de **PC3** n'ait pas été fructueux *via* cette méthode. L'utilisation du photocatalyseur **PC3** de manière homogène permet d'obtenir un mélange d'isomères constitué à 36 % de produit *Z*. Tandis que l'utilisation du photocatalyseur avec de la silice non modifiée **SPC3.1** et de la silice sulfonate **SPC3.3** n'a

offre que maximum 4 % et 5% de Z, respectivement. La similarité des observations analytiques et des résultats photocatalytiques pour **SPC3.1** et **SPC3.3** indique que le greffage électrostatique n'a pas fonctionné. Ces résultats sont étonnants car un greffage électrostatique semble s'être avéré efficace dans la section précédente (voir section *Ancrage via liaison covalente*). La différence ici est que nous avons beaucoup plus de groupements sulfonates mais aussi beaucoup de sodium à la surface des nanoparticules. Il est donc possible que l'importante quantité de contaminants empêcherait l'interaction du support avec le photocatalyseur. De plus, la taille et quantité des ligands du complexe **PC3** ne facilite probablement pas ce genre d'interactions. Il est possible que les ligands, par encombrement, écrantent la charge positive présente sur l'iridium au cœur du complexe organométallique. De ce fait, l'interaction électrostatique entre les sulfonates chargés négativement et l'iridium s'effectue difficilement, en particulier en présence de beaucoup de contaminants aussi chargés positivement. Les résultats étant peu probants, cette méthode d'immobilisation n'a pas été étudiée plus longuement au sein de ce travail.



### III. 3. Sérendipité

Suite à l'échec du greffage électrostatique, nous avons décidé par curiosité de tester cette méthode sur un autre catalyseur en notre possession, l'Ir(ppy)<sub>3</sub> (**PC1**). Ce dernier a été testé sur différentes silices afin de savoir s'il pouvait fournir des résultats intéressants. Pour rappel, les caractéristiques de **PC1** sont les suivantes : longueur d'onde d'absorption maximale de 375 nm, temps de vie à l'état excité de 2 μs et E<sub>t</sub> entre 55,2 et 58,1 kcal/mol.

#### III. 3. 1. Couplage du photocatalyseur **PC1** sur les supports **NP2** et **NP3**

##### III. 3. 1. a Photocatalyseur **PC1** avec la silice sulfonate **NP3**

Dans un premier temps, la silice sulfonate **NP3** a été à nouveau utilisée et engagée dans les mêmes conditions de couplage que celles du couplage électrostatique. Le couplage de cette silice sulfonate et du complexe **PC1** permettrait d'obtenir le composé **SPC1.3** (Schéma 23).

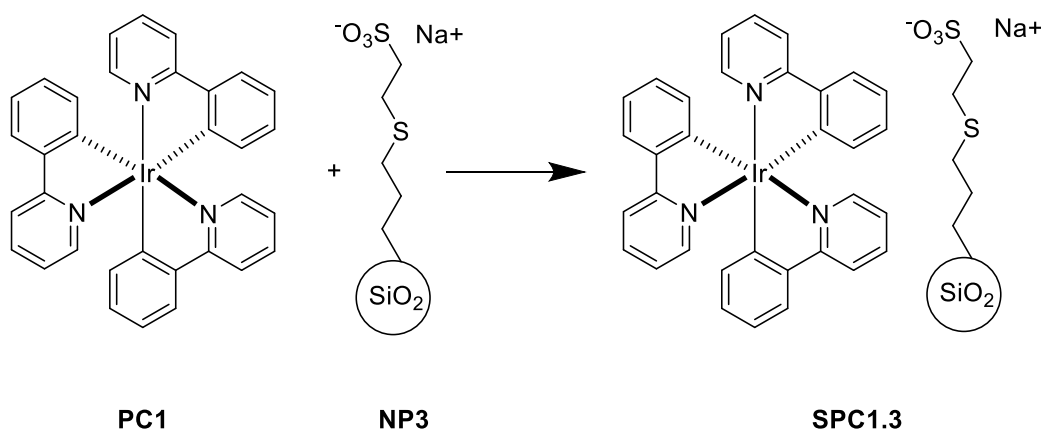
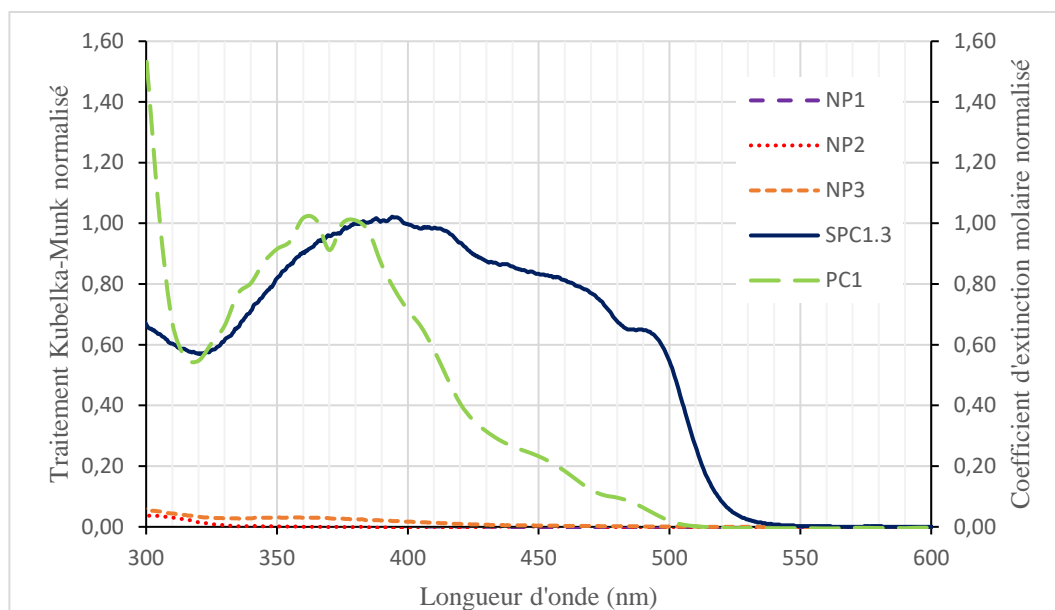


Schéma 23 – Couplage de la silice sulfonate **NP3** avec le photocatalyseur **PC1** pour former le photocatalyseur supporté **SPC1.3**.

Avant toute chose, nous avons observé que la poudre résultant de cette réaction était de couleur jaune vif. Ceci est une indication préliminaire d'une immobilisation efficace de **PC1**. Une analyse via réflectance diffuse a d'abord été effectuée afin de connaître l'absorbance du photocatalyseur supporté **SPC1.3** synthétisé. En parallèle, une spectroscopie en solution du complexe **PC1** a été réalisée afin d'avoir un spectre de référence. Les spectres obtenus sont repris sur le Graphe 13. En comparant les deux spectres, il semble y avoir des similitudes au niveau de l'absorption maximale aux alentours de 380 nm. De même, une chute d'absorption entre 380 et 320 nm suivie d'une remontée vers 300 nm est visible dans les deux spectres. Cependant, l'absorption du photocatalyseur supporté **SPC1.3** est importante dès 500 nm, ce qui est complètement différent de l'Ir(ppy)<sub>3</sub> en solution, n'atteignant une absorption similaire qu'à partir d'environ 400 nm. Bien que l'utilisation de différentes techniques de mesure pourrait

mener à des différences entre les spectres, celle-ci parait frappante. L'élargissement de la gamme d'absorption de **SPC1.3** par rapport à **PC1** suggère une potentielle modification ou dégradation du complexe **PC1** après la mise en contact avec la silice. Néanmoins, en supposant que **PC1** ait changé de nature au point d'absorber dès 500 nm (ce qui correspond à de la lumière verte), un changement de couleur (vers le rouge) du photocatalyseur devrait à priori être observé.<sup>88</sup> De manière intrigante, ceci n'a pas été observé. Des analyses supplémentaires ont donc été réalisées.



Graph 13 – Comparaison entre les spectres de réflectance diffuse des solides **NP1**, **NP2**, **NP3** et **SPC1.3** (Kubelka-Munk) et le spectre en solution de **PC1** (coefficient d'extinction molaire).

Ce solide a donc été analysé par XPS afin de tenter de valider ou non la présence de **PC1** sur la silice. Cette analyse indique la présence de carbones aromatiques ( $C_{\text{arom}}$ ), d'azote et d'iridium avec des rapports sur le silicium de respectivement 2,04, 0,16 et 0,04 (Tableau 14). Ceci nous fournit différentes informations importantes. Premièrement, au sein du catalyseur **PC1**, le ratio N/Ir est de 3 et  $C_{\text{arom}}/\text{Ir}$  est de 33. Ceci correspond bien à la formule du complexe de départ. De plus, la position du pic de l'azote correspond parfaitement à celui d'un azote aromatique (399,45 eV). Il semblerait alors que ces résultats indiquent potentiellement la présence du photocatalyseur **PC1** dans l'échantillon **SPC1.3**. Deuxièmement, le rapport Ir/Si observé ici est près de dix fois supérieur à ce qui avait été observé précédemment pour le photocatalyseur **SPC4.2** (où Ir/Si = 0,005). Ceci pourrait donc confirmer la présence d'une grande quantité d'iridium dans le catalyseur supporté **SPC1.3**. Les fenêtres à haute résolution de ces éléments sont disponibles dans l'Annexe 10.

Tableau 14 – Résultats XPS pour le solide **SPC1.3**.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
Na 1s	1071,610	15,798	3,702
O 1s	532,440	37,439	8,774
<b>N 1s</b>	399,450	0,673	<b>0,158</b>
C tot.	0,000	34,163	8,006
<b>C-(C,H) aro</b>	284,010	8,720	<b>2,044</b>
S tot.	0,000	4,620	1,083
S-(C,H)	164,040	0,119	0,028
Si 2p	103,500	4,267	1,000
<b>Ir 4f</b>	0,000	0,179	<b>0,042</b>

En parallèle, une analyse ICP-AES a été effectuée afin de déterminer la quantité d'iridium présent dans **SPC1.3**. D'après cette analyse, l'iridium représente 3,70 % de la masse de l'échantillon (Tableau 15). Ceci signifie, que pour 1 g de photocatalyseur supporté, 0,0370 g d'iridium est présent à la surface des nanoparticules. Étant donné que la masse molaire de l'iridium est de 192,22 g/mol, ceci signifie qu'il y a 0,1925 mmol de cet élément, et donc potentiellement 0,1925 mmol du catalyseur **PC1** présent dans 1 g de catalyseur supporté **SPC1.3**. Cette quantité de photocatalyseur par gramme de silice greffée (0,1925 mmol/g) comparée à ce qui a été calculé pour le catalyseur supporté **SPC4.2** (0,0172 mmol/g) vient confirmer les observations XPS indiquant la présence d'environ dix fois plus de photocatalyseur dans **SPC1.3**.

Tableau 15 – Résultats ICP-AES pour les solides **SPC1.3** et **SPC4.2**.

Échantillon	% en masse de Ir	Catalyseur (mmol/g)
<b>SPC1.3</b>	3,70	0,1925
<b>SPC4.2</b>	0,33	0,0172

La réaction de mise en contact de la silice avec le complexe d'iridium a été répétée, le produit de cette nouvelle réaction est appelé **SPC1.3bis**. Une analyse XPS a été effectuée sur ce nouveau solide et les résultats obtenus sont très proches de ceux de **SPC1.3**. Ceci pourrait être une première preuve de la bonne répétabilité de ce couplage. Les données chiffrées de l'XPS ainsi que les spectres à haute résolution sont disponibles à l'Annexe 11.

Toujours dans l'optique de valider l'intérêt de ce potentiel greffage, une réaction de mise en contact entre la silice nue et le photocatalyseur **PC1** a été effectuée. Ceci afin d'obtenir le photocatalyseur supporté **SPC1.1** et de savoir si l'ancrage de **PC1** n'est pas uniquement dû à de l'adsorption non-spécifique sur les nanoparticules de silice. Une analyse XPS a été réalisée sur **SPC1.1**. Les pics de l'azote et des C<sub>arom</sub> sont bien visibles mais en quantités très minimes

par comparaison à ce qui était observé pour **SPC1.3**. Quant à l'iridium, l'analyse XPS n'en a pas détecté (Tableau 16). Les données sont reprises dans le Tableau 16 et les spectres à haute résolution sont disponible dans l'Annexe 12.

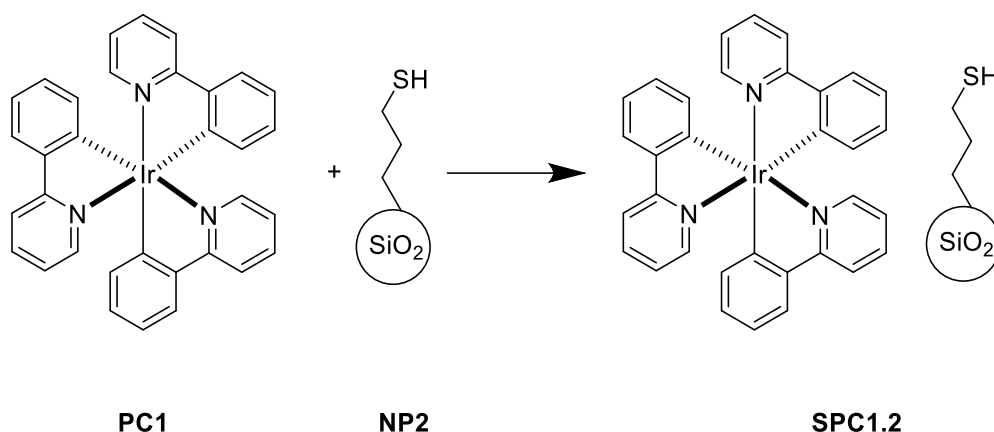
Tableau 16 – Résultats XPS pour le solide **SPC1.1**.

<i>Élément</i>	<i>Position (eV)</i>	<i>% atomique</i>	<i>Élément/Si</i>
O 1s	532,690	66,834	2,611
<b>N 1s</b>	400,360	0,103	<b>0,004</b>
C tot.	0,000	7,463	0,292
<b>C-(C,H) aro</b>	284,560	2,926	<b>0,114</b>
Si 2p	103,500	25,600	1,000
Ir 4f	0,000	0,000	0,000

Les résultats de la réflectance diffuse, d'XPS et d'ICP-AES tendent donc à montrer qu'un complexe d'iridium pourrait bien être présent sur la silice sulfonate et ce en quantités relativement importantes. Cependant, les variations observées entre le spectre d'absorbance de **PC1** et de réflectance diffuse de **SPC1.3** restent intrigantes. Celles-ci pourraient mener à présumer d'une modification de la structure du complexe d'iridium greffé. La réussite de ce greffage est d'autant plus étonnante que **PC1** n'est pas chargé. Il n'y a donc pas de raison claire qui pourrait expliquer son affinité pour la silice sulfonate. Afin d'écarter l'hypothèse contre-intuitive d'une interaction électrostatique, il était donc important d'évaluer la nécessité d'un groupement chargé pour l'ancrage du photocatalyseur. Nous avons donc décidé de vérifier son interaction avec des groupements soufrés non-chargés à l'aide de la silice thiolée.

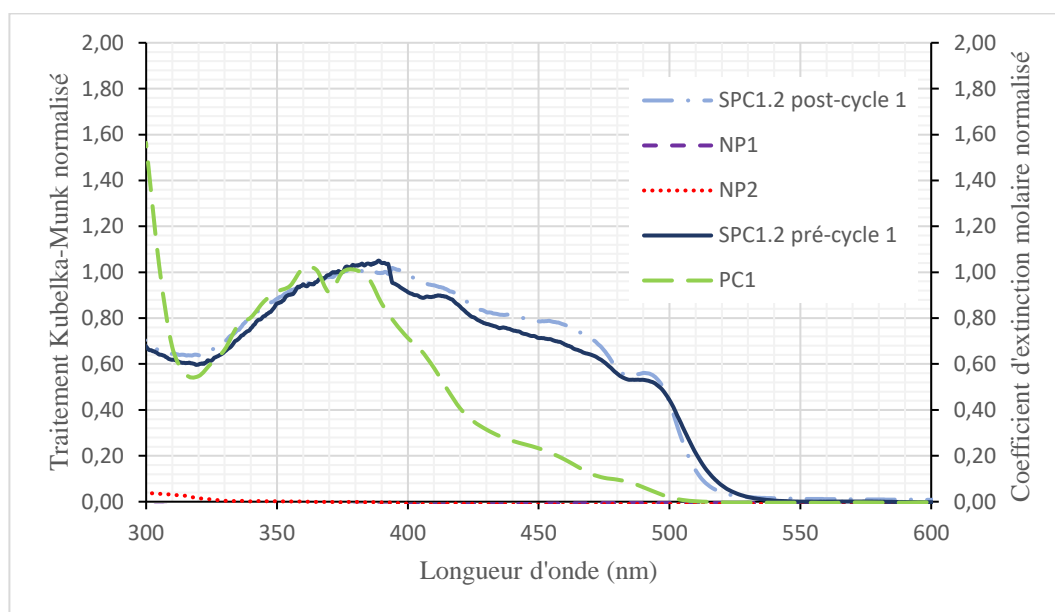
### *III. 3. 1. b Interactions du photocatalyseur **PC1** avec la silice thiolée **NP2***

Une fois de plus, la réaction de couplage a été effectuée dans les mêmes conditions mais, cette fois, entre le complexe d'iridium **PC1** et la silice thiolée **NP2**. Ce couplage permettrait donc en théorie d'obtenir le photocatalyseur supporté **SPC1.2** (Schéma 24).



*Schéma 24 – Couplage de la silice thiolée NP2 avec le photocatalyseur PC1 pour former le photocatalyseur supporté SPC1.2.*

Une analyse par réflectance diffuse est à nouveau effectuée et les résultats obtenus sont entièrement similaires à ceux représentés dans le Graphe 13. Les conclusions de cette analyse sont donc les mêmes que pour celle de **SPC1.3** (Graphe 14).



*Graphe 14 – Comparaison entre les spectres en réflectance diffuse des solides NP1, NP2 et SPC1.2 pré-cycle 1 (Kubelka-Munk) et spectre UV-vis en solution de PC1 (coefficient d'extinction molaire).*

L'analyse XPS démontre une fois de plus la présence de  $C_{\text{arom}}$ , d'N et d'Ir. Les rapports sur le silicium sont maintenant respectivement de 0,100, 0,008 et 0,001 (Tableau 17). Dans ce cas aussi, ces pics confirmeraient potentiellement la présence du photocatalyseur **PC1**. Par contre, le rapport Ir/Si, est ici près de 40 fois moins grand que ce qui était décrit pour **SPC1.3**. Cette analyse suggère donc que très peu d'Ir serait présent sur les nanoparticules. Notons aussi que du sodium est présent dans l'analyse XPS en quantité très minime. Celui-ci est sûrement la

trace d'une contamination extérieure à l'échantillon qui a pu survenir lors de la mesure. Les spectres à haute résolution de l'XPS sont accessibles à l'Annexe 13.

Tableau 17 – Résultats XPS pour le solide **SPC1.2**.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
Na 1s	1071,950	0,118	0,005
O 1s	532,690	64,723	2,933
<b>N 1s</b>	401,590	0,182	<b>0,008</b>
C tot.	0,000	11,669	0,529
C-(O,N)	286,350	2,297	0,104
C-(C,H, S)	284,850	6,959	0,315
<b>C-(C,H) aro</b>	284,350	2,203	<b>0,100</b>
S tot.	0,000	1,042	0,047
S-(C,H)	163,730	0,529	0,024
Si 2p	103,500	22,065	1,000
<b>Ir 4f</b>	0,000	0,023	<b>0,001</b>

Afin de vérifier cette observation, une analyse ICP-AES a été effectuée. Cette dernière nous informe que l'iridium représenterait 3,11 % de la masse de l'échantillon (Tableau 18). Dans ce cas, en effectuant le même calcul que pour le catalyseur supporté **SPC1.3**, nous calculons que pour 1 gramme de catalyseur supporté **SPC1.2**, il y aurait 0,1618 mmol de catalyseur. Ce rapport est proche de ce qui est observé pour **SPC1.3** (0,1925 mmol/g). Ce résultat ne concorde pas avec les analyses XPS qui indiquaient une quantité d'iridium 40 fois inférieure dans **SPC1.2**. Cependant, l'XPS étant une analyse de surface semi-quantitative, nous nous fions plus à l'ICP-AES qui permet une analyse quantitative de l'iridium présent dans le 'bulk' du solide **SPC1.2**.

Tableau 18 – Résultats ICP-AES pour les solide **SPC1.2** et **SPC1.3**.

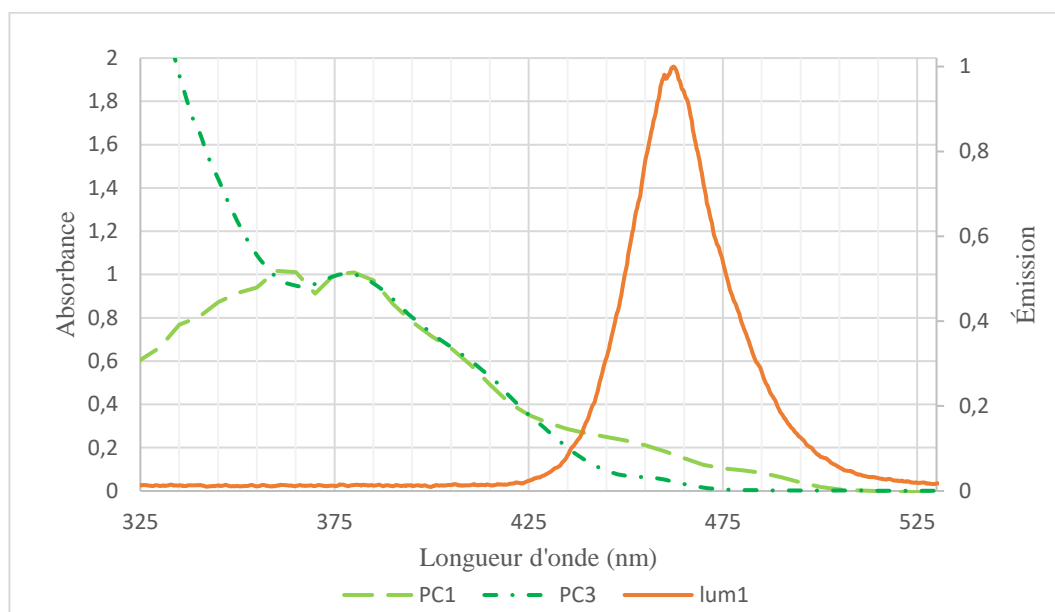
Échantillon	% en masse de Ir	Catalyseur (mmol/g)
<b>SPC1.2</b>	3,11	0,1618
<b>SPC1.3</b>	3,70	0,1925

Ces analyses nous mènent à la conclusion que le photocatalyseur **PC1** peut bien être ancré sur des nanoparticules thiolées **NP2**. Ceci confirme également que la nature de l'interaction du photocatalyseur avec le support n'est pas nécessairement électrostatique mais peut-être spécifique au soufre.

L'immobilisation du photocatalyseur ayant fonctionné, il fallait vérifier l'activité du système catalytique et surtout sa stabilité après réaction. La section suivante discutera donc de l'application de **SPC1.2** et **SPC1.3** dans la réaction de référence.

### III. 3. 2. Application de SPC1.2 et SPC1.3 dans la réaction de référence

La réaction de référence sera à nouveau testée en utilisant la lampe **lum1**. Le Graphe 15 présente l'absorbance normalisée des complexes **PC1** et **PC3** de 325 à 530 nm par rapport à l'émission de **lum1**. Nous pouvons observer un recouvrement légèrement meilleur de l'absorbance de **PC1** et de l'émission de **lum1** par rapport à celui observé pour **PC3**. Ceci pourrait participer à une photocatalyse plus efficace avec le complexe Ir(ppy)<sub>3</sub>.



Graph 15 – Évolution de l'absorbance des complexes **PC1** et **PC3** en fonction de la longueur d'onde, par comparaison avec l'émission de la lampe bleue **lum1**.

#### III. 3. 2. a Résultats obtenus pour la réaction de référence

Les résultats des différents tests effectués sont repris dans le Tableau 19.

Tableau 19 – Résultats de la réaction de référence pour les catalyseurs **PC1**, **SPC1.1**, **SPC1.2** et **SPC1.3**.

**33E**  $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN (0,1 M), t. a., 16h, lum1}]{\text{catalyseur}}$  **33Z**

Entrée	Catalyseur	$m_{\text{catalyseur}}$ (g) <sup>a</sup>	$n_{\text{catalyseur}}$ (mmol)	$eq_{\text{catalyseur}}$	Rapport Z/E <sup>c</sup>	Cycle
<b>1</b>	<b>PC1</b>	0,0006	0,001	0,01	76/24	1
<b>2</b>	<b>SPC1.1</b>	0,0152	X	X	3/97	1
<b>3</b>	<b>SPC1.3</b>	0,0148	0,0028 <sup>b, d</sup>	0,028 <sup>b, d</sup>	76/24	1
<b>4</b>	<b>SPC1.3</b>	0,0139	X	X	75/25	2
<b>5</b>	<b>SPC1.3</b>	0,0110	X	X	76/24	3
<b>6</b>	<b>SPC1.3</b>	0,0088	X	X	81/19	4
<b>7</b>	<b>SPC1.3</b>	0,0091	0,00005 <sup>b, e</sup>	0,0005 <sup>b, e</sup>	2/98	5
<b>8</b>	<b>SPC1.3bis</b>	0,0153	0,0018 <sup>b, e</sup>	0,018 <sup>b, e</sup>	76/24	1
<b>9</b>	<b>SPC1.2</b>	0,0148	0,0024 <sup>b, d</sup> 0,0022 <sup>b, e</sup>	0,024 <sup>b, d</sup> 0,022 <sup>b, e</sup>	76/24	1

(a) Masse des nanoparticules de silice modifiée ou du photocatalyseur **PC1** (entrée 1). (b) Calculé d'après les données obtenues en ICP. (c) Rapports RMN. (d) Mesure effectuée avant la réaction. (e) Mesure effectuée après réaction. (X) Valeur non connue.

Le premier test (entrée 1 du Tableau 19) a été effectué avec le photocatalyseur **PC1** en conditions homogènes. Dans ce cas-ci, le produit **Z** représente 76 % du mélange final. Cette conversion est meilleure que celle obtenue avec le **PC3** (36%), ce qui confirme l'importance de la longueur d'onde d'irradiation. Une autre possibilité serait la légère différence d'énergie ( $E_i$ ) entre les photocatalyseurs. Le rapport obtenu en homogène sera utilisé comme référence pour l'évaluation de l'efficacité des photocatalyseurs supportés.

L'entrée 2 du Tableau 19 confirme les analyses XPS de **SPC1.1** précédemment décrites. La faible proportion de **Z** obtenu (3%) est en accord avec la supposition que l'adsorption sur silice non modifiée n'est pas efficace.

L'utilisation du catalyseur **SPC1.3**, par contre, dans la réaction de référence, permet d'obtenir le produit **Z** avec un rapport de 76 % (Tableau 19, entrée 3). Le recyclage de ce

catalyseur pour un 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> cycle permet d'obtenir respectivement 75, 76, 81 et 2 % de produit Z (Tableau 19, entrées 4 à 7). Ces résultats démontrent non seulement une activité catalytique remarquable du photocatalyseur supporté (étant quasi identique à celle de **PC1**) mais confirme aussi la stabilité et la recyclabilité du système. La claire diminution du rapport Z/E observé après le 5<sup>ème</sup> cycle suggère un recyclage allant jusqu'à 4 cycles, ce qui est déjà très satisfaisant. Tous ces résultats sont en concordance avec l'XPS et l'ICP-AES qui suggéraient la présence du photocatalyseur à la surface du solide. Notons également que l'activité observée implique que le greffage n'aurait pas eu d'impact particulier sur l'activité du complexe Ir(ppy)<sub>3</sub>.

Afin d'assurer la reproductibilité de ces résultats, la réaction a aussi été effectuée avec le solide **SPC1.3bis** (identique au **SPC1.3** mais provenant d'une autre synthèse). Le rapport de Z/E obtenu (Tableau 19, entrée 8), étant identique à celui de **SPC1.3**, semble confirmer la reproductibilité du greffage ainsi que la stabilité de l'activité du photocatalyseur greffé.

Enfin, le catalyseur supporté **SPC1.2** a été employé lui aussi dans cette même réaction, et a permis d'obtenir, une fois de plus, 76 % de produit Z. Le photocatalyseur semble donc pouvoir être immobilisé sur les deux silices différentes (sulfonate et thiolée) de manière équivalente. À nouveau, ce résultat est en accord avec les données analytiques précédemment décrites.

### *III. 3. 2. b Analyse des résultats de SPC1.3*

Afin d'étudier la perte du photocatalyseur au cours des cycles, une analyse XPS et une analyse ICP-AES ont été effectuées sur le catalyseur **SPC1.3** après 5 cycles catalytiques (entrée 7) et sur le catalyseur **SPC1.3bis** après l'entrée 8 (après 1 cycle) du Tableau 19.

Pour ce qui est du catalyseur ayant subi 5 cycles catalytiques, l'ICP-AES indique un pourcentage massique de moins de 0,1 % pour l'iridium. Ceci équivaut à 0,0052 mmol de catalyseur par gramme de **SPC1.3**. En comparaison, la valeur avant le premier cycle réactionnel sur le même catalyseur supporté était de 0,1925 mmol/g (Tableau 20). Il s'avère également qu'un pourcentage inférieur à 0,1 % d'iridium avait aussi été observé pour des silices où le greffage avait échoué. Ceci indique donc clairement une perte du catalyseur lors des différents cycles réactionnels et explique la chute de conversion observée.

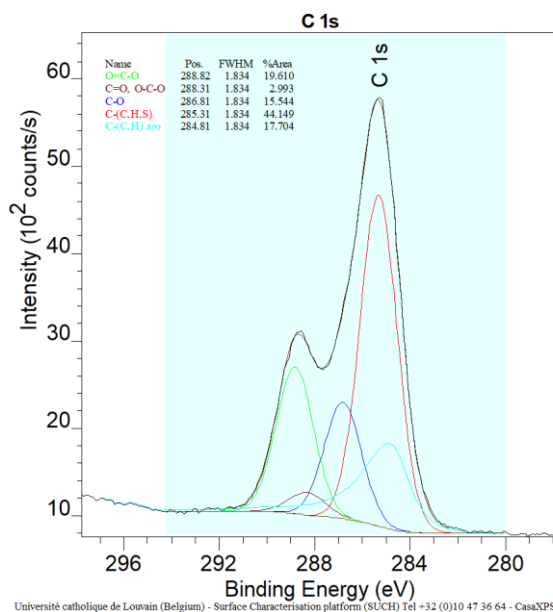
Tableau 20 - Résultats ICP-AES pour les solides **SPC1.3** avant et après 5 tests catalytiques.

Échantillon	% en masse de Ir	Catalyseur (mmol/g)
<b>SPC1.3</b>	3,70	0,1925
<b>SPC1.3</b> après 5 cycles	< 0,1 %	0,0052

L'analyse XPS effectuée confirme cette observation, l'iridium n'étant pas détecté par l'instrument. Notons cependant que l'analyse XPS révèle la présence en quantités relativement importantes de carbone lié doublement à un atome d'oxygène et simplement à un autre (O=C-O) à la surface de la silice (Graphe 16, Tableau 21). Ceci pourrait potentiellement provenir d'une adsorption des réactifs et/ou produits **33E** et **33Z** durant les cycles de réaction. En effet, les molécules **33** contenant une fonction ester O=C-O, une adsorption de ces dernières sur la silice pourrait expliquer les données XPS obtenues. Une analyse de la quantité de molécule **33** avant et après réaction en solution pourrait potentiellement permettre de confirmer l'occurrence d'une adsorption ainsi que son ampleur. Les données chiffrées de l'XPS et les autres spectres à haute résolution sont dans l'Annexe 14.

Tableau 21 – Résultats XPS pour le solide **SPC1.3** après 5 tests catalytiques.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
O 1s	532,260	39,655	5,960
N 1s	399,980	0,348	0,052
C tot.	0,000	35,531	5,341
<b>O=C-O</b>	288,82	6,968	<b>1,047</b>
S tot.	0,000	2,117	0,318
Si 2p	103,500	6,653	1,000
<b>Ir 4f</b>	0,000	0,000	<b>0,000</b>



Graphie 16 – Spectre XPS à haute résolution du carbone pour le solide **SPC1.3** après 5 tests catalytiques.

Comme décrit précédemment, les données de l'ICP-AES et de l'XPS semblent bien se corréliser vis-à-vis de l'hypothèse de la perte complète du photocatalyseur après le 4<sup>ème</sup> cycle. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une lixiviation du catalyseur durant chaque cycle catalytique. L'analyse de **SPC1.3bis** après un seul cycle catalytique (entrée 8 du Tableau 19) pourrait éventuellement confirmer une lixiviation progressive.

L'analyse ICP-AES de **SPC1.3bis** après un cycle de réaction indique un pourcentage massique de 2,2 % pour l'iridium (Tableau 22). Ceci équivaut à une valeur de 0,1144 mmol/g. Pour rappel, cette valeur était de 0,1925 mmol/g avant réaction. Ce résultat semblerait confirmer l'éventualité de perte de catalyseur par lixiviation lors du premier cycle photocatalytique.

Tableau 22 – Résultats ICP-AES pour les solides **SPC1.3** et **SPC1.3bis** après 1 test catalytique.

Échantillon	% en masse de Ir	Catalyseur (mmol/g)
<b>SPC1.3</b>	3,70	0,1925
<b>SPC1.3bis</b> après 1 cycle	2,20	0,1144

À nouveau, une analyse XPS vient compléter l'ICP-AES. Dans ce cas, les pics de C<sub>arom</sub>, d'azote et d'iridium sont visibles avec des rapports sur silicium respectivement de 1,77, 0,78 et 0,02 (Tableau 23). Ces pics confirmeraient donc que le catalyseur est toujours bien présent sur la silice après réaction. Cependant, le rapport Ir/Si est ici seulement de 0,02, là où il était de 0,04 pour **PC1.3** avant réaction. Il semblerait donc qu'il y ait eu une perte considérable du catalyseur lors du premier cycle de réaction. Notons aussi qu'après réaction, le rapport O=C-

O/Si est de 1,00, là où il était de 0,67 avant la réaction de référence. Cette observation est cohérente avec la possible adsorption de la molécule **33** et/ou du produit sur **SPC1.3bis**. Ces spectres XPS sont accessibles dans l'Annexe 15.

Tableau 23 – Résultats XPS pour le solide **SPC1.3bis** après 1 test catalytique.

Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
O 1s	532,370	39,035	8,967
<b>N 1s</b>	399,700	0,338	<b>0,078</b>
C tot.	0,000	32,428	7,450
<b>O=C-O</b>	288,88	4,354	<b>1,000</b>
<b>C-(C,H) aro</b>	283,610	7,714	<b>1,772</b>
S tot.	0,000	3,359	0,772
Si 2p	103,500	4,353	1,000
<b>Ir 4f</b>	0,000	0,085	<b>0,020</b>

En résumé, toutes les analyses réalisées semblent cohérentes avec les résultats rapportés dans le Tableau 19. Il semblerait qu'une lixiviation du catalyseur **PC1** ait lieu durant chaque cycle catalytique dans la réaction de référence, menant à une désactivation progressive du système catalytique. Le premier cycle serait donc probablement effectué avec un excès de photocatalyseur. Ceci signifie que même après une potentielle lixiviation, notre catalyseur pourrait toujours être présent en quantité suffisante sur le solide pour assurer l'isomérisation de **33E**. Après le 4<sup>ème</sup> cycle, cependant, la quantité de **PC1** dans **SPC1.3** serait trop basse que pour permettre d'effectuer correctement la réaction de référence.

Pour aller plus loin, nous pourrions même supposer que **SPC1.3** ne sert dans ce cas que de « réservoir », relâchant au cours de chaque cycle le catalyseur **PC1** en solution afin qu'il agisse de manière homogène. Afin de vérifier cette hypothèse, il faudrait tenter d'effectuer la réaction de référence sans **SPC1.3** mais en présence du filtrat du premier test.

### III. 3. 2. c Analyse des résultats de **SPC1.2**

Enfin, afin de vérifier les résultats obtenus pour le catalyseur **SPC1.2**, une analyse XPS a été effectuée sur le photocatalyseur supporté après réaction. Une fois de plus, les pics associés au C<sub>arom</sub>, à l'azote et à l'iridium sont présents et avec des rapports sur silicium de 0,432, 0,026 et 0,002 (Tableau 24). Ces pics pourraient, une fois de plus, confirmer la présence du catalyseur sur le solide après réaction. Les données complètes sont dans l'Annexe 16. Cependant, l'analyse XPS sur ce même échantillon avant réaction permettait d'observer un rapport Ir/Si de 0,001.

Ceci suggérerait qu'une plus grande quantité d'iridium est présente après réaction. Mais c'est de l'ordre de l'erreur expérimentale, qui est augmentée pour de si petites quantités.

Tableau 24 – Résultat XPS pour le solide **SPC1.2** après 1 test catalytique.

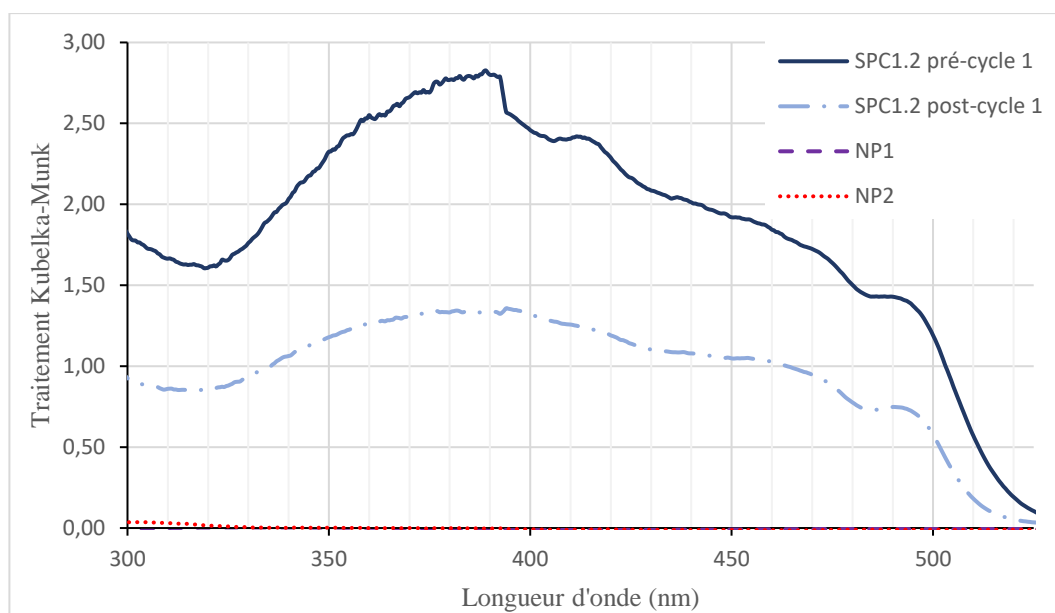
<i>Élément</i>	<i>Position (eV)</i>	<i>% atomique</i>	<i>Élément/Si</i>
O 1s	532,660	62,817	2,829
<b>N 1s</b>	400,030	0,574	<b>0,026</b>
C tot.	0,000	13,781	0,621
<b>C-(C,H) aro</b>	284,840	9,585	<b>0,432</b>
S tot.	0,000	0,354	0,016
Si 2p	103,500	22,206	1,000
<b>Ir 4f</b>	0,000	0,053	<b>0,002</b>

L'analyse ICP-AES démontre, quant à elle, la présence de l'iridium avec 2,82 % en masse dans l'échantillon (Tableau 25). Ce pourcentage était de 3,11 % avant réaction. Comme attendu, il semblerait qu'il y ait une perte partielle de la quantité d'iridium dans le catalyseur après un cycle réactionnel.

Tableau 25 – Résultats ICP-AES pour le solide **SPC1.2** avant et après 1 test catalytique.

<i>Échantillon</i>	<i>% en masse de Ir</i>	<i>Catalyseur (mmol/g)</i>
<b>SPC1.2</b>	3,11	0,1618
<b>SPC1.2</b> après 1 cycle	2,82	0,1467

Finalement, une analyse par réflectance diffuse est également menée sur le photocatalyseur supporté avant (**SPC1.2 pré-cycle 1**) et après (**SPC1.2 post-cycle 1**) réaction (Graphe 17). Les spectres d'absorption obtenus après le traitement KM permettent d'observer une importante diminution de l'absorption après un cycle réactionnel. Ceci peut aussi être associé à une diminution de la quantité de photocatalyseur supporté. Une fois de plus, ce genre d'observation pourrait donc confirmer notre hypothèse de lixiviation du catalyseur durant la réaction de référence.



Graph 17 Comparaison entre des spectres de réflectance diffuse de NP1, NP2 et SPC1.2 avant et après test catalytique (Kubelka-Munk).

En conclusion, l'utilisation de catalyseurs tels que **SPC1.2** et **SPC1.3** semble efficace pour effectuer la réaction de référence et permettrait de recycler notre catalyseur pour de multiples cycles. Cependant, une lixiviation aurait lieu durant chaque cycle réactionnel, menant à une diminution brutale de l'activité du catalyseur après 4 cycles. L'utilisation de **SPC1.2** dans de multiples cycles et des tests de reproductibilité sont nécessaires afin de mieux définir le nombre de recyclages que peuvent subir nos catalyseurs. De plus, à long terme, d'autres réactions telles que des cycloadditions [2+2] pourraient être effectuées en utilisant ces photocatalyseurs afin d'étendre les applications possibles.

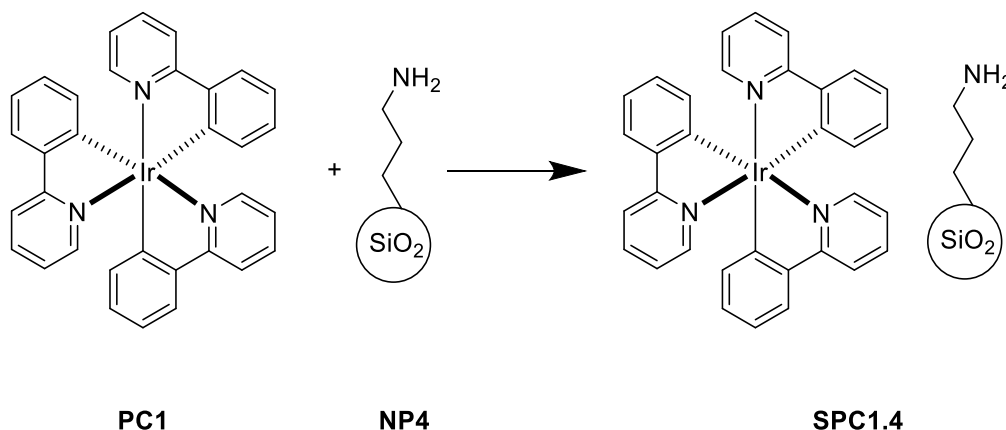
### III. 3. 3. Supposition quant à l'origine de l'interaction

Le dernier point à élucider reste la nature de l'interaction entre le photocatalyseur **PC1** et les nanoparticules de silice **NP2** et **NP3**. Il n'est pas possible actuellement d'expliquer avec certitude quel phénomène assure la liaison du catalyseur avec le support. Cependant, les différentes analyses menées nous permettent d'exclure certaines hypothèses. Tout d'abord, la possibilité de formation de liens covalents semble faible. En effet, les conditions de couplage employées ne sont pas propices à la formation d'une liaison covalente entre un groupement thiol ou sulfonate et les ligands du photocatalyseur. De plus, **PC1** étant connu comme un catalyseur stable, le remplacement d'un de ses ligands par un lien avec le soufre est fort improbable. D'autant plus que si un tel changement avait eu lieu, les propriétés photochimiques de notre catalyseur auraient été clairement impactées. Bien qu'une différence dans l'absorption soit observée après couplage (Graph 13), cette dernière ne se manifeste pas dans l'activité (ni

la couleur) de **PC1**. En effet, la capacité du photocatalyseur à effectuer la réaction d'isomérisation de **33E** est restée inchangée après immobilisation.

Nous pouvons également exclure la nécessité d'interaction électrostatique pour le greffage. Ceci dû fait que notre photocatalyseur **PC1** n'est pas chargé et surtout qu'un bon greffage a été atteint avec la silice thiolée **NP2**, non chargée.

Enfin, nous excluons la possibilité d'une simple adsorption du photocatalyseur sur la silice car les analyses et les résultats obtenus avec le solide **SPC1.1** semblent indiquer que **PC1** n'est pas greffé en l'absence de groupements de fonctionnalisation. Afin de vérifier si cette interaction est spécifique au soufre, un test de couplage entre des nanoparticules porteuses de groupement amine (**NP4**) et le photocatalyseur **PC1** a été effectué afin d'obtenir **SPC1.4** (Schéma 25). La silice **NP4** a été obtenue dans les mêmes conditions que la synthèse de **NP2** en utilisant de l'APTMS plutôt que du MPTMS. En sachant que **NP4** est une poudre blanche, que **PC1** est une poudre jaune, nous nous attendions à obtenir une poudre jaune en tant que premier indice d'ancrage efficace (comme pour les poudres **SPC1.2** et **SPC1.3** qui étaient bel et bien jaunes, voir section *Supporting information*). La poudre récupérée pour **SPC1.4** s'est avérée totalement blanche. Nous avons donc considéré que le couplage ne s'effectue pas juste par la présence d'un groupement de fonctionnalisation mais bien grâce au soufre. Des analyses par ICP devraient confirmer ce résultat purement visuel.



*Schéma 25 – Couplage de la silice aminée **NP4** avec le photocatalyseur **PC1** pour former le photocatalyseur supporté **SPC1.4**.*

Par conséquent, les groupement thiols et sulfonates semblent essentiels à la liaison de **PC1** sur les nanoparticules. Malgré les différentes pistes qui ont été analysées, nous ne pouvons pas encore donner d'explications concluante aux résultats obtenus. Cela dit, nous pouvons formuler d'autres hypothèses. Nous pourrions considérer que l'ancrage a eu lieu à l'aide d'une interaction entre les électrons des paire libres des atomes de soufre et ceux des orbitales  $\pi$  des

ligands de **PC1**. Ce genre d'interactions décrites dans la littérature joue souvent un rôle dans la structure des protéines et pourrait éventuellement, sans aucune certitude, être à l'origine du greffage du catalyseur.<sup>89</sup>

## IV. Conclusion et perspectives

Pour conclure, ce projet avait pour but de greffer des photocatalyseurs à base d'iridium de manière covalente et non covalente à la surface de nanoparticules de silice. Une fois les photocatalyseurs supportés, nous avons pour objectif d'utiliser ces catalyseurs dans une réaction de référence afin d'en tester l'efficacité et la recyclabilité. Survolons les différentes méthodes de greffage qui ont été étudiées durant le projet.

Premièrement, nous souhaitions greffer de manière covalente un photocatalyseur à des nanoparticules de silice afin de pouvoir l'utiliser et le recycler dans une réaction de photoisomérisation. Pour ce faire, nous avons synthétisé des nanoparticules de silice (**NP1**). Nous avons ensuite tenté de fonctionnaliser ces nanoparticules avec des groupement thiol pour former les nanoparticules **NP2**. Nous avons confirmé le succès de cette fonctionnalisation à l'aide d'analyses XPS et ATG. En parallèle, un nouveau photocatalyseur (**PC4**) portant un groupement allyle a été synthétisé avec succès. Une réaction de couplage click thiol-ène a donc été effectuée et a, d'après les analyses, permis de fixer le photocatalyseur sur la silice pour former le catalyseur supporté **SPC4.2** mais pas de manière covalente. L'absence de liens C-S a été confirmée par XPS. Cependant, la présence de sulfates/sulfonates ainsi que du photocatalyseur a été confirmée à la surface. De ce fait, un ancrage électrostatique est suspecté. Le catalyseur supporté **SPC4.2** a donc été testé en photocatalyse et a permis d'effectuer avec succès la réaction d'isomérisation du *trans*-cinnamate d'éthyle (**33E**) et ce pour deux cycles consécutifs. Nous pouvons donc affirmer que l'immobilisation sur solide, bien que non-covalente, a été efficace car elle a permis d'une part d'effectuer des réactions photochimiques et d'autre part de recycler facilement le photocatalyseur pour l'engager à nouveau dans un second test. Les étapes à venir pour cette méthode d'ancrage seraient, dans un premier temps, l'utilisation et le recyclage de ce catalyseur dans au moins 5 cycles d'isomérisation afin d'en connaître l'efficacité à relativement plus long terme. Ensuite, la synthèse de **SPC4.2** devrait être effectuée à nouveau afin d'évaluer la répétabilité de la procédure d'immobilisation. De plus, la réaction click thiol-ène n'ayant pas fonctionné, une optimisation est nécessaire. Celle-ci pourrait être réalisée par voie photochimique par exemple. Ceci ferait également en sorte que le couplage soit plus en accord avec les principes de chimie verte.<sup>21</sup> Enfin, à plus long terme, d'autres réactions photochimiques pourraient être développées, telles que des cycloadditions [2+2], afin d'étendre les applications possibles comme décrit à la section *III. 1. 5. Réactions diverses*.

Une dernière alternative serait de changer de stratégie d'ancrage. Dans ce cas, nous pourrions, par exemple, imaginer une synthèse similaire à ce que décrivait Fengshou Wu en 2014.<sup>90</sup> Ici, un nouveau ligand **42** pourrait être synthétisé au départ du dMBPy (**26**) et d'un (4-chlorobutyl)triméthoxysilane (**41**). Dans ce cas, ce ligand pourrait être fixé sur **NP1** via condensation permettant d'obtenir un ligand greffé **S42.1**. Ce dernier pourrait complexer avec **31** afin de former un nouveau photocatalyseur supporté : **SPC6.1**. Cette voie de synthèse fort différente de celles employées démontre à quel point les approches peuvent varier quand il s'agit de greffer des photocatalyseurs sur des nanoparticules de silice.

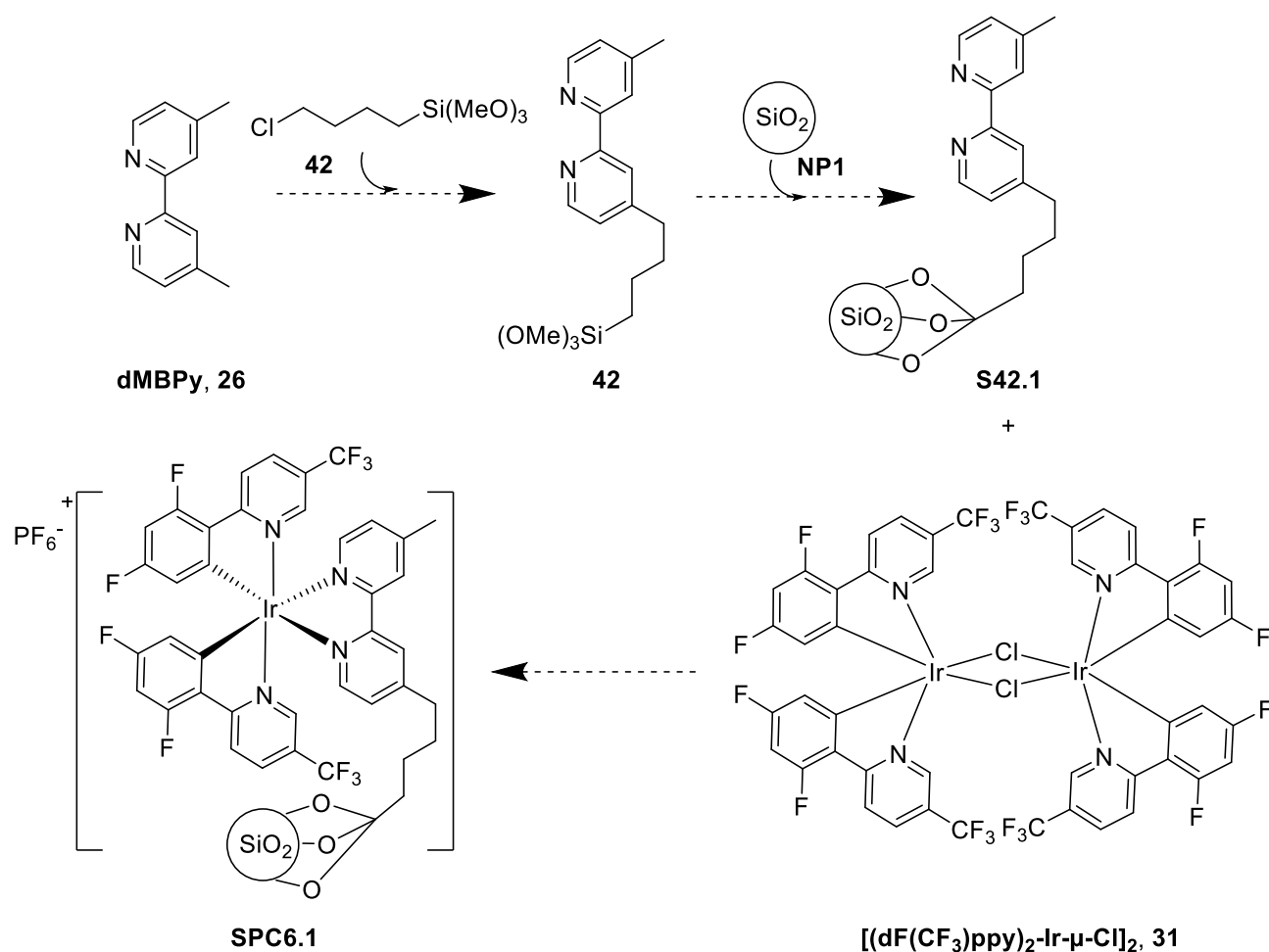


Schéma 26 – Voie de synthèse hypothétique d'un nouveau photocatalyseur greffé de manière covalente **SPC6.1**.

Deuxièmement, nous avons pour but de fixer un photocatalyseur sur des nanoparticules de silice *via* des interactions électrostatiques. Dans ce contexte, nous avons pu directement utiliser le catalyseur commercial **PC3**, ce dernier étant chargé positivement. Pour cela, nous voulions fonctionnaliser nos nanoparticules de silice afin de créer des sites chargés négativement, compatibles avec **PC3**. De ce fait, des groupements sulfonates ont été synthétisés à partir de la silice thiolée **NP2**, obtenue préalablement, pour donner **NP3**. Les analyses XPS

confirmant la présence de groupements sulfonates sur les nanoparticules de silice, la réaction de couplage permettant de former le photocatalyseur supporté **SPC3.3** a été effectuée. **SPC3.3** n'a cependant pas permis d'effectuer la réaction d'isomérisation de la molécule **33E**. De fait, les analyses XPS et ICP-AES effectuées ont indiqué l'absence du photocatalyseur et donc l'échec du couplage entre le support et le catalyseur. La méthode de greffage électrostatique s'est donc avérée inefficace. La silice formée par cette méthode présentant beaucoup de contamination à sa surface (notamment par du sodium), il est probable que les interactions entre le support et le photocatalyseur ait été empêchées. Différents paramètres pourraient être variés afin d'étudier cette interaction plus en profondeur. Un catalyseur présentant une charge plus accessible et moins écrantée par les ligands permettrait peut-être d'effectuer plus facilement ce couplage et donc de vérifier la validité de la fonctionnalisation sulfonate. La formation de **NP3** pourrait aussi être modifiée de façon à limiter la contamination de la silice fonctionnalisée par des cations présents lors de la synthèse. De plus, n'ayant pas la certitude qu'une partie du réactif de départ ne se serait pas adsorbé à la surface de nos nanoparticules, il est difficile d'estimer la quantité de sulfonates réellement fixés à leur surface. Des expériences supplémentaires mettant uniquement les nanoparticules et la 1,3-propane sulfone en contact, ainsi que la sulfone et le catalyseur en phase homogène, pourrait aider à mieux comprendre ce problème.

Enfin, une découverte inattendue nous a permis d'effectuer un couplage encore inexplicé. En effet, lors d'un simple test de comparaison, nous avons réussi à fixer le photocatalyseur **PC1** sur les nanoparticules **NP3** et **NP2**. Ces deux immobilisations ont permis d'obtenir respectivement les photocatalyseurs supportés **SPC1.3** et **SPC1.2**. Le premier a pu être utilisé dans 4 cycles de photoisomérisation en présentant d'excellentes conversions, aussi bonnes qu'en conditions homogènes, donnant des rapports 75/25 à 81/19 de Z/E. Le second a également permis d'obtenir d'aussi bons rapports **33E/33Z** avec 76/24 de Z/E au premier cycle. Nous savons donc qu'il est possible de greffer le photocatalyseur **PC1** sur des nanoparticules de silice portant des groupement thiols ou sulfonate. Les perspectives à court terme pour **SPC1.2** sont les mêmes que pour **SPC4.2** : tester la répétabilité du greffage et déterminer le nombre de cycles de recyclage maximal. A long terme, une extension des applications de ces photocatalyseurs supportés dans d'autres réactions pourrait être aussi intéressante à investiguer. Mais, prioritairement à toutes ces manipulations, il est important d'essayer de comprendre l'interaction permettant la fixation de ce photocatalyseur à l'aide de soufre. Il serait intéressant de tester un couplage entre **PC1** et une molécule de type propane thiol et d'en étudier le produit par RMN, spectrométrie de masse et par spectroscopie UV. Ceci pourrait nous éclairer sur la nature de l'interaction à l'origine du coulage. Des études plus approfondies pourraient permettre

de découvrir une nouvelle méthode de greffage ouvrant potentiellement la voie à un large champ de nouveaux catalyseurs supportés.

## V. Supporting information

### V. 1. General

Reactions were monitored by Thin Layer Chromatography (TLC) using E. Merck-coated silica gel plates (Kieselgel 60 F264). The products were revealed with a short wavelength UV light and/or with solutions of  $\text{KMnO}_4$  followed by heating. Flash column chromatography was performed on silica gel (ROXX 60, 40-63  $\mu\text{m}$ ). Silica-supported catalysts were filtered using PVDF filters of 0.1  $\mu\text{m}$ . All photocatalytic tests were conducted using Aldrich® blue LED lights with an AC/DC input 100 V / 240 V AC and a universal plug set or violet light from *buyledstrip.com*. Every reaction is Unless otherwise mentioned, every reaction is performed under argon and in previously flame-dried flasks performed under argon and in previously flame-dried flasks unless otherwise mentioned.

### V. 2. Instruments

#### NMR

The  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded in  $\text{CDCl}_3$  or MeOD at room temperature on Bruker Advance device operating at 300 MHz. All the  $^1\text{H}$  spectra were calibrated at  $\delta$  7.26 ppm (signal of  $\text{CDCl}_3$ ). Spectral features for  $^1\text{H}$  spectra are designed as follow: chemical shift (multiplicity, coupling constant (Hz), integration), and for the multiplicity: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, qu = quintuplet, m = multiplet, dd = doublet of doublet, td = triplet of doublet, bs = broad singlet, *etc.*

#### XPS

XPS measurements were performed by Sarah Eeckhout with a SSX 100/206 photoelectron spectrometer from Surface Science Instruments (USA) equipped with a monochromatized microfocused Al X-ray source (powered at 20 mA and 10 kV). The samples were stuck on a ceramic carousel with double-sided conductive tape and an 8 eV electron flood gun was used to avoid charging. The angle between the surface normal and the axis of the analyser lens was  $55^\circ$ . The elemental scans analysed area was approximately 1.4  $\text{mm}^2$  and the pass energy was set at 50 eV for elemental analysis. The Si peak was fixed at 103.5 eV to set the binding-energy scale. The results were interpreted in CasaXPS and peak-fitting was done using a Shirley background.

#### TEM

Transmission electron microscopy was performed by Dr. Fabien Drault using the LEO 922 OMEGA Energy Filter microscope (Zeiss) operating at 120 kV. Sample preparation involved suspending a small quantity of the sample in ethanol and then depositing a few drops of the supernatant onto a copper TEM grid (CF-1.2/1.3-2 Cu-50, C-flatT, Protochips USA) and allowing it to air-dry for 15 hours prior to analysis at room temperature.

### **DLS**

DLS analyses were performed on an ALV/CGS-3 Compact Goniometer System using an ALV/LSE-5003 Digital Correlator. Nanoparticle radii were obtained with ALV-5000 Software. An aliquot of 1 mL is taken from the silica mixture. It is added to a transparent tube which is immersed in a toluene bath maintained at 25°C. The detection angle is set up at 90°. A laser, with a 632.8 nm wavelength, illuminates the sample and its intensity is measured over time.

### **TGA**

Thermogravimetric analysis was performed using the TGA/SDTA 851° instrument from Mettler Toledo. Around 5 mg of the sample was loaded into a quartz crucible and heated to 850 °C at a speed of 10 °C per minute under a flow of air (100.0 ml/min) following a temperature program consisting of dynamic steps and isotherms.

### **UV-vis**

UV-vis spectra were recorded on a Shimadzu spectrophotometer with a resolution of 1 nm, using quartz cuvettes.

### **ICP-AES**

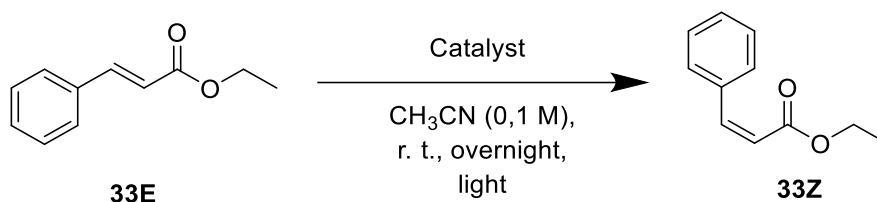
The ICP analyses have been performed by Roland Gustin at the Centre Terre et Pierre (CTP, Belgium). It started by an alkali fusion dissolution of the entire sample (5 to 10 mg) followed by acid recovery. Then quantifications of Ir in solution was performed on an ICP Agilent 5800 instruments: using calibration standards of Ir at 0.5 - 1 - 2 - 4 mg/L concentrations.

### **Diffuse reflectance**

Powder UV-Vis analyses were carried out using a Shimadzu 3600plus spectrometer with wavelengths ranging from 300 to 600 nm. The Harrick Praying Mantis diffuse reflectance modulus was used to perform the experiments. Background of Spectralon from Shimadzu was recorded prior to sample analysis.

### V. 3. Experimental procedures

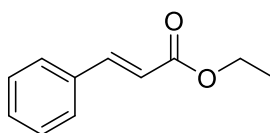
**General procedure A for the isomerization of *trans*-ethyl cinnamate (**33E**) via homogeneous photocatalysis.**



The photocatalyst (0,005 mmol, 0,05 eq.) was added to a 3 ml vial. After argon-vacuum cycles, CH<sub>3</sub>CN (1 mL) and *trans*-ethyl cinnamate (**33E**) (0,1760 g, 0,100 mmol, 1 eq.) were added to give a yellow solution. The reaction mixture was stirred overnight under blue light irradiation. The solution was then evaporated with a rotary evaporator and then concentrated under vacuum to obtain a yellow oil, which was analysed by NMR in CDCl<sub>3</sub>.

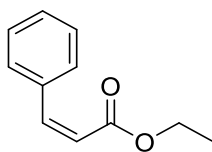
**General procedure B for the isomerization of *trans*-ethyl cinnamate (**33E**) via supported homogeneous photocatalysis.**

The heterogenized photocatalyst (0,015 g) was added to a 5 ml flask, under air atmosphere. (A test reaction was performed under an inert atmosphere, yielding similar results to the reaction under ambient air.) After the addition of CH<sub>3</sub>CN (2,5 mL), the mixture underwent sonication for 20 minutes at power level 3 to properly disperse the nanoparticles. *Trans*-ethyl cinnamate (**33E**) (0,1760 g, 0,100 mmol, 1 eq.) was then introduced to give a yellow solution. The reaction mixture was stirred overnight under blue light irradiation. The solution was then filtrated on a 0.1 μm PVDF filter to recover the catalyst, and the filtrate was evaporated with a rotary evaporator to obtain a yellow oil, which was analysed by NMR in CDCl<sub>3</sub>.



**33E**

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.59 – 7.46 (m, 2H), 7.46 – 7.33 (m, 3H), 6.44 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 4.27 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.34 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).



**33Z**

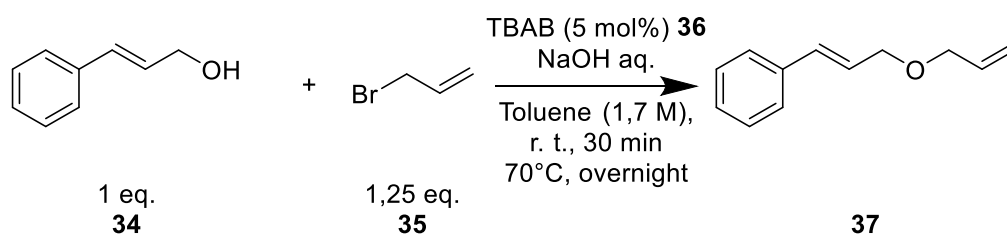
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.40 – 7.27 (m, 3H), 6.94 (dt,  $J = 12.6, 0.7$  Hz, 1H), 5.95 (d,  $J = 12.6$  Hz, 1H), 4.17 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 1.24 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H)<sup>80</sup>.

Tableau 26 – Summary table of all reference reactions performed.

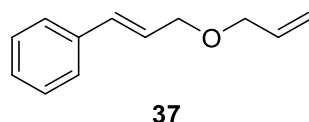
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
005	A	<b>lum1</b>	<b>PC1</b>	/	0,0006	0,001	0,01	inert	17/83
006	A	<b>lum4</b>	<b>PC1</b>	/	0,0006	0,001	0,01	air	71/29
007	A	<b>lum1</b>	<b>PC1</b>	/	0,0006	0,001	0,01	air	76/24
025	B	<b>lum1</b>	LEG022 SPC3.1	1	0,0101			air	7/93
026	A	<b>lum1</b>	LEG022 SPC3.1	2	0,0039			air	10/90
029	A	<b>lum1</b>	LEG027 SPC3.1	1	0,0091	0,00005	0,0005	air	4/96
030	B	<b>lum1</b>	<b>NP1</b>	/	0,0104			air	0/100
031	B	<b>lum1</b>	LEG027 SPC3.1	2	0,0072			air	0/100
034	B	<b>lum1</b>	LEG032 SPC3.3	/	0,0151			air	2/98
035	A	<b>lum1</b>	<b>PC3</b>	/	0,0011	0,001	0,01	air	36/64
036	A	<b>lum2</b>	<b>PC3</b>	/	0,0014	0,001	0,01	air	62/38
039	B	<b>lum1</b>	LEG037 SPC3.3	1	0,0155	0,00008	0,0008	air	5/95
040	B	<b>lum1</b>	LEG038 SPC1.3	1	0,0148	0,0028	0,0028	air	76/24
041	B	<b>lum1</b>	LEG037 SPC3.3	2	0,0090			air	1/99
042	B	<b>lum1</b>	LEG038 SPC1.3	2	0,0139			air	75/25
044	B	<b>lum1</b>	LEG038 SPC1.3	3	0,0110			air	76/24
048	B	<b>lum1</b>	LEG038 SPC1.3	4	0,0088			air	81/19
049	B	<b>lum1</b>	LEG045 SPC1.1	/	0,0152			air	3/97
050	B	<b>lum1</b>	LEG038 SPC1.3	5	0,0091			air	2/98
053	B	<b>lum1</b>	LEG051 SPC1.2	/	0,0148	0,0024	0,024	air	76/24
054	A	<b>lum3</b>	<b>PC3</b>	/	0,0012	0,001	0,01	air	64/36
056	B	<b>lum1</b>	LEG052 SPC1.3	/	0,0153			air	76/24
057	B	<b>lum1</b>	LEG055 SPC4.2	1	0,0099	0,0002	0,002	air	47/53
058	B	<b>lum1</b>	LEG055 SPC4.2	2	0,0088			air	38/62

*a*: Reaction code ; *b*: Procedure; *c*: Light with **lum1** = Blue LED circle, **lum2** = UV LED spots, **lum3** = Purple LED coil and **lum4** = Blue LED coil; *d*: Catalyst; *e*: cycle; *f*:  $m_{\text{catalyst}}$  (g); *g*:  $n_{\text{catalyst}}$  (mmol); *h*:  $e_{\text{catalyst}}$ ; *i*: Atmosphere; *j*: NMR ratio *Z/E*.

### Synthesis of (E)-3-(allyloxy)prop-1-en-1-yl)benzene (**37**)

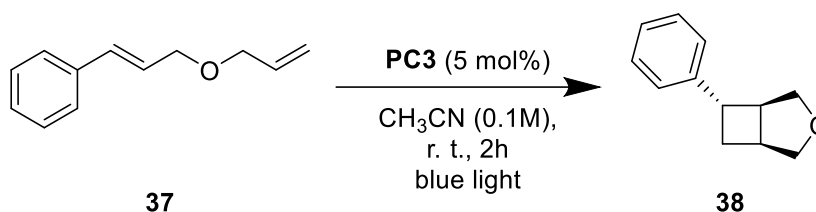


Cinnamyl alcohol (**34**, 1,29 ml, 10,00 mmol, 1 eq.) and toluene (6 ml) were added to a 50 ml flask. Tetrabutylammonium bromide (TBAB, **36**) (0,1612 g, 0,50 mmol, 0,05 eq.) and aqueous NaOH (50% in weight) (0,57 ml, 14,4000 mmol, 1,44 eq.) were then added before stirring for 30 minutes at room temperature, during which the orange solution became red. Allyl bromide (**35**, 1,08 ml, 12,50 mmol, 1,25 eq.) was then added before overnight reflux (70°C). The obtained yellow mixture with white precipitate was cooled to room temperature before the addition of water (6 ml). Extraction with ethyl acetate was performed, and the organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtrated, and evaporated with a rotary evaporator to give a yellow oil. After *in vacuo* concentration, the product was purified through flash silica column chromatography using petroleum ether and ethyl acetate (10:1). A transparent oil was obtained (**37**, 1,4107g, 81%).



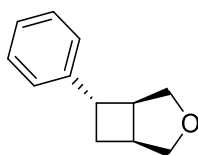
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.42 – 7.36 (m, 2H), 7.31 (ddd, *J* = 7.6, 6.7, 1.5 Hz, 2H), 7.27 – 7.19 (m, 1H), 6.62 (dt, *J* = 15.9, 1.5 Hz, 1H), 6.30 (dt, *J* = 15.9, 6.0 Hz, 1H), 5.96 (ddt, *J* = 17.3, 10.3, 5.6 Hz, 1H), 5.31 (dq, *J* = 17.3, 1.7 Hz, 1H), 5.21 (dq, *J* = 10.4, 1.5 Hz, 1H), 4.16 (dd, *J* = 6.0, 1.5 Hz, 2H), 4.04 (dt, *J* = 5.6, 1.4 Hz, 2H).

### Synthesis of (1S,5R,6S)-6-phenyl-3-oxabicyclo[3.2.0]heptane (**38**)



[Ir(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>(bmbpy)](PF<sub>6</sub>) (**PC3**, 0,0056 g, 0,0050 mmol, 0,05 eq.), CH<sub>3</sub>CN (1,00 ml), and (E)-3-(allyloxy)prop-1-en-1-yl)benzene (**37**, 0,0174 g, 0,100 mmol, 1 eq.) were added to a 2 mL flask to give a yellow solution. The reaction mixture was stirred under purple light

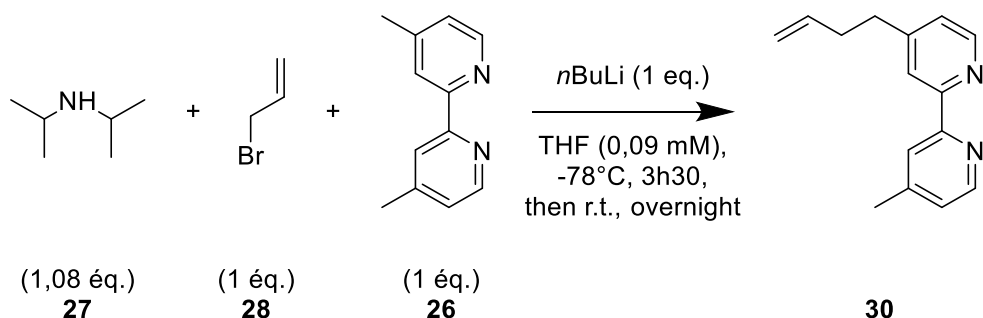
**(lum3)** for 2 hours. An internal standard of trimethoxybenzene (0.0164 g, 0.10 mmol, 1 eq.) was added to the solution. A  $^1\text{H}$  NMR spectrum was acquired and demonstrated the absence of the desired product.



**38**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.20–7.12 (m, 5 H), 3.96–3.91 (m, 2 H), 3.59–3.54 (m, 1 H), 3.54–3.44 (m, 1 H), 3.20–3.18 (m, 1 H), 2.96–2.91 (m, 2 H), 2.27–2.23 (m, 1 H), 2.16–2.11 (m, 1 H).<sup>91</sup>

**General procedure C for the synthesis of 4-(but-3-en-1-yl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine or bmbpy (30)**

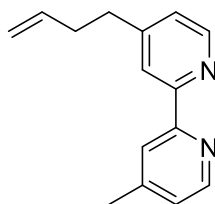


Diisopropylamine (DIPA) (**27**, 0,76 ml, 5,40 mmol, 1,08 eq.) and dry THF (19,00 ml) were added to a 100 ml flask. After the addition of *n*BuLi (1,29 M) ( 3,88 ml, 5,00 mmol, 1 eq.) at  $-78^\circ\text{C}$ , the solution was stirred for 30 minutes and took a yellow coloration. In a separate 100 ml flask, 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl (dMBPy) (**26**, 0,9210 g, 5,00 mmol, 1 eq.) was diluted in dry THF (38,00 ml) and then added to the reactional mixture *via* cannula. The solution directly turned brown and was stirred for 1 hour at  $-78^\circ\text{C}$  before the addition of allyl bromide (**28**, 0,43 ml, 5,00 mmol, 1 eq.). The solution was then stirred for 2 hours at  $-78^\circ\text{C}$ , then overnight at room temperature, and went from brown to an opaque orange-yellow colour. The reaction was quenched with water (3,75 ml) to become a clear and orange solution with an orange precipitate. The THF was evaporated with a rotary evaporator and extraction with diethyl ether was performed. The organic phase was dried with  $\text{MgSO}_4$ , filtrated, and evaporated to give an orange oil (**30**, 1,2905 g, 5,75 mmol, 115%) with some impurities.

The following table describes the variations performed in the general procedure C (Tableau 27).

Tableau 27 – Listing of the different reaction conditions.

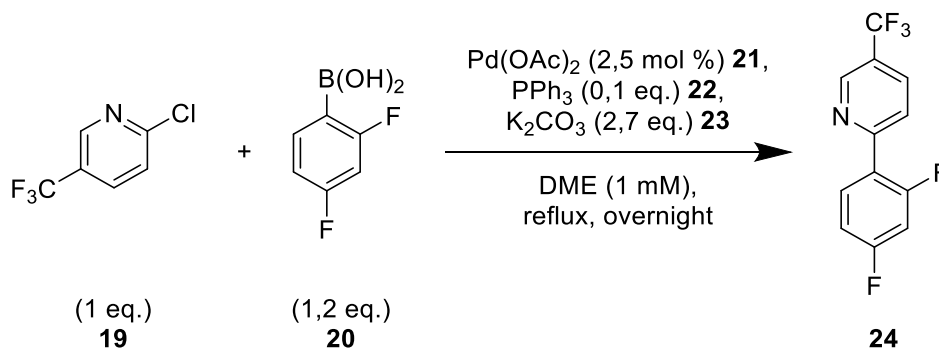
Reaction	Conditions	Yield
LEG014	0°C, directly quenched after room temperature.	/
LEG017	0°C, directly quenched after room temperature, and vacuum sublimation to purify.	/
LEG019	As described in general procedure C	59%
LEG020	General procedure C with 5-bromo-1-pentene ( <b>29</b> ) instead of allyl bromide and at 0°C	74%
LEG021	As described in general procedure C with commercial dry THF, at 0°C	125%
LEG023	As described in general procedure C	115%



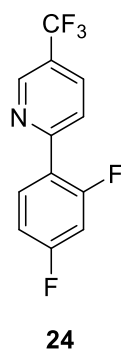
**30**

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 8.55 (ddt, J = 8.7, 5.0, 1.2 Hz, 2H), 8.30 – 8.19 (m, 2H), 7.30 – 7.09 (m, 2H), 5.85 (ddt, J = 16.9, 10.2, 6.5 Hz, 1H), 5.12 – 4.95 (m, 2H), 2.90 – 2.75 (m, 2H), 2.52 – 2.43 (m, 2H), 2.44 (s, 3H).

**Synthesis of 2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine or dF(CF<sub>3</sub>)ppy (**24**)**

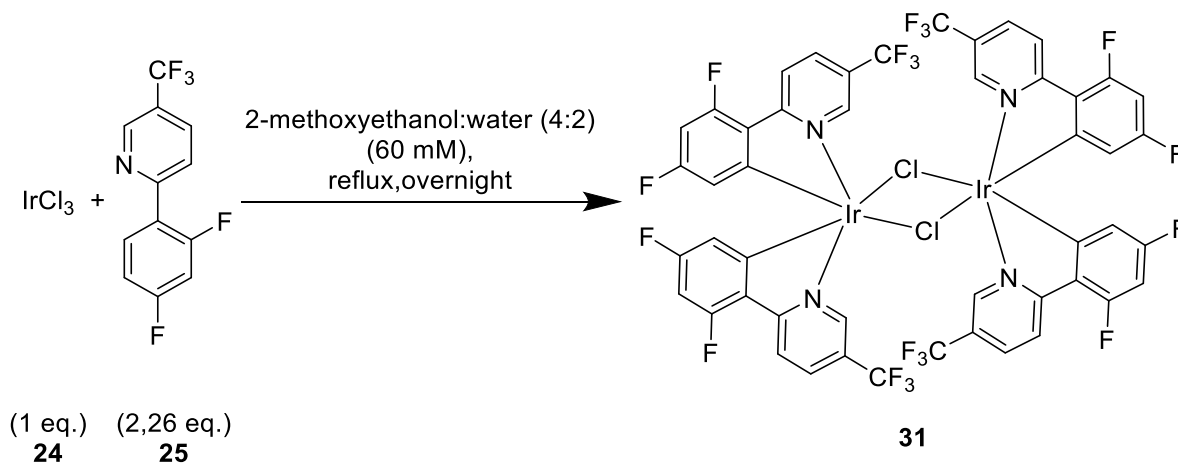


To a 10 ml two-neck flask were added 2-chloro-5-(trifluoromethyl)pyridine (**19**, 0,9038 g, 5,00 mmol , 1 eq.), (2,4-difluorophenyl)boronic acid (**20**, 0,7945 g, 6,00 mmol, 1,2 eq.), triphenylphosphine (**22**, 0,1384 g, 0,50 mmol, 0,1 eq.) and potassium carbonate (**23**, 1,8636 g, 13,50 mmol, 2,7 eq.). After 3 argon-vacuum cycles, dimethoxyethane (5,0 ml) was added, and argon was bubbled into the colourless solution for 15 minutes. Palladium acetate (**21**, 0,0298 g, 0,125 mmol, 0,025 eq.) was then added to the flask before bubbling argon into the solution for another 15 minutes. The then greenish solution was heated under reflux (90°C) overnight. A brown product was then obtained and extracted with DCM and water. The organic phase was washed with brine and dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> before being evaporated with a rotary evaporator to obtain an orange oil. Flash silica column chromatography was performed to purify the product with petroleum ether: ethyl acetate (90: 10) eluant. A whitish product was thus obtained (**24**, 0,5888 g, 2,27 mmol, 45%).

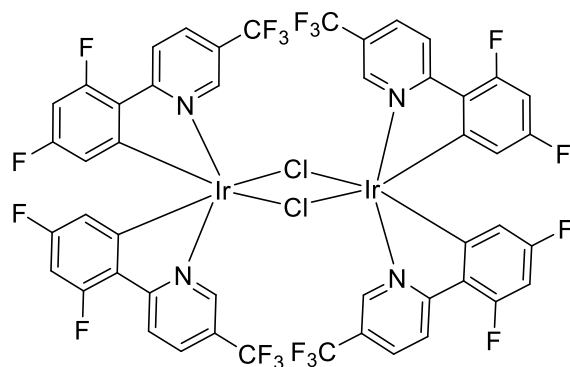


<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 8.96 (dt, J = 2.0, 0.9 Hz, 1H), 8.10 (td, J = 8.9, 6.6 Hz, 1H), 7.99 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 7.91 (ddt, J = 8.3, 1.8, 0.8 Hz, 1H), 7.11 – 6.86 (m, 2H).

**Synthesis of Dichlorotetrakis [2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)pyridyle] diiridium(III) or [(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>-Ir-μ-Cl]<sub>2</sub> (**31**)**



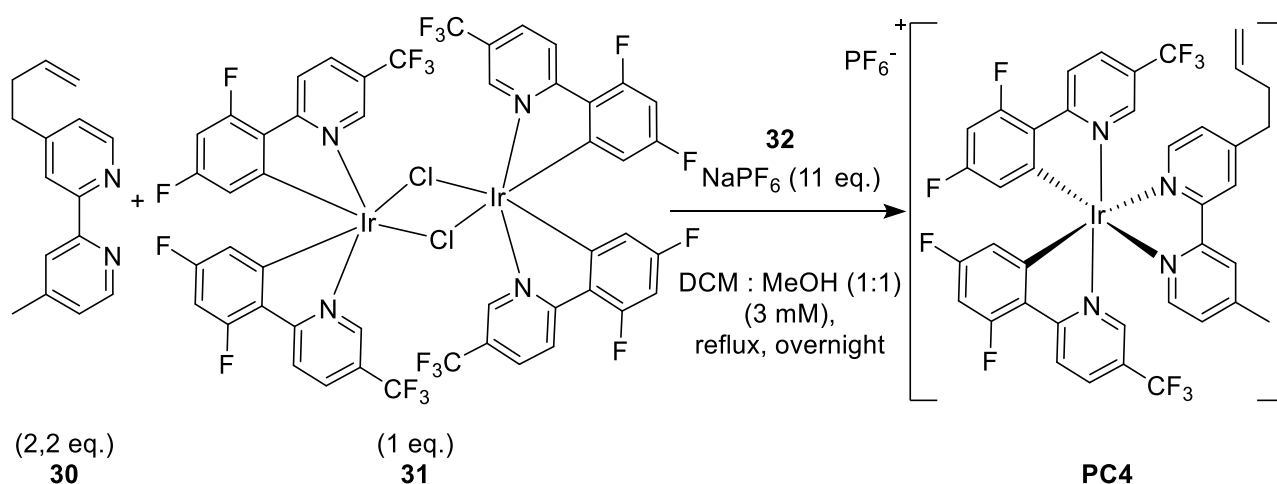
12,75 ml of a 2-methoxyethanol: water (4: 2) solution and 2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine (**25**, 0,3697 g, 1,426 mmol, 2,26 eq.) were added to a 50 ml two-neck flask. Iridium (III) chloride (**24**, 0,1892 g, 0,631 mmol, 1 eq.) was then added to the flask to give a greenish colour to the reaction mixture. The solution was heated under reflux (120°C) overnight and took a yellow coloration as a yellow precipitate appeared. The mixture was cooled down to room temperature and then filtrated and washed 3 times with water. The obtained yellow powder (**31**, 0,3340 g, 0,224 mmol, 71%) was dried under vacuum.



**31**

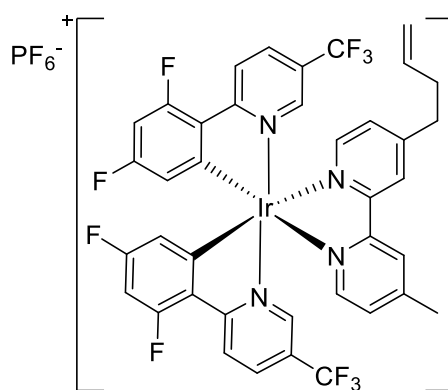
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  9.54 (d,  $J = 16.5$  Hz, 4H), 8.47 (dt,  $J = 8.3, 4.0$  Hz, 4H), 8.07 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 6.47 – 6.39 (m, 4H), 5.07 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H).

#### Synthesis of $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{bmbpy})](\text{PF}_6)$ (**PC4**)



To a 50 ml two-neck flask previously flame-dried were added  $[(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2\text{-Ir-}\mu\text{-Cl}]_2$  (**31**, 0,1498 g, 0,10 mmol, 1 eq.) and **bmbpy** (**30**, 0,0500 g, 0,22 mmol, 2,2 eq.) to a solution of methanol and dichloromethane (1:1) (31,24 ml). The obtained orange solution was heated under reflux (52°C) and stirred overnight. The mixture was then cooled down to room temperature,

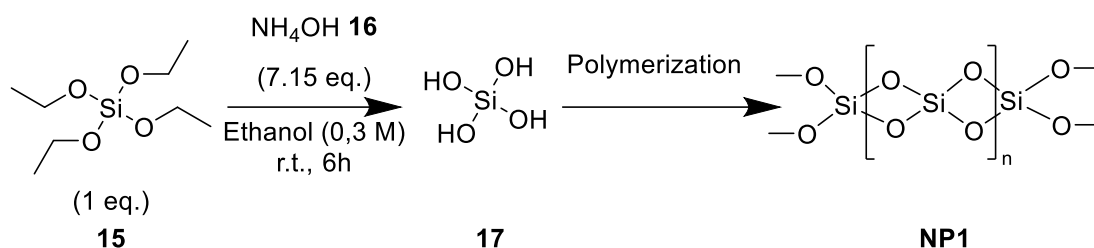
evaporated with a rotary evaporator, and concentrated *in vacuo*, to give an orange oil. This oil was taken up with methanol, and NaPF<sub>6</sub> (**32**, 0,1822 g, 1,10 mmol, 11 eq.) was added to the solution before stirring for two hours at room temperature. Diethyl ether was then added to the mixture to precipitate a white solid. Filtration on Buchner was performed, and the filtrate was evaporated with a rotary evaporator and concentrated *in vacuo* to give a dark-orange oil. This oil was afterward treated with diethyl ether to give an orange-red precipitate. Another filtration on Buchner was thus performed, and the resulting orange-red solid (**PC4**, 0,0853 g, 0,079 mmol, 79 %) was dried under vacuum.



**PC4**

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, MeOD)** :  $\delta$  8.74 – 8.64 (m, 2H), 8.56 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 8.30 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.98 – 7.86 (m, 2H), 7.77 – 7.65 (m, 2H), 7.65 – 7.40 (m, 2H), 6.80 (ddd,  $J = 12.7, 9.2, 2.3$  Hz, 2H), 6.00 – 5.81 (m, 1H), 5.78 (dt,  $J = 8.3, 2.4$  Hz, 2H), 5.05 – 4.92 (m, 2H), 3.01 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.64 (s, 3H), 2.52 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H).

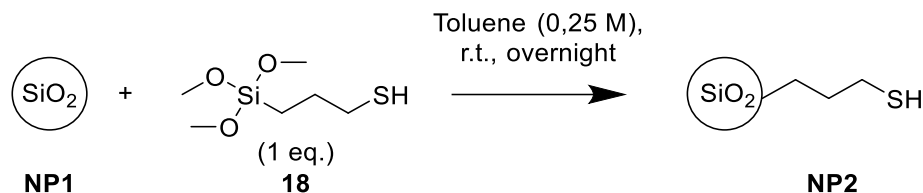
### Synthesis of silica nanoparticles (NP1)



Ethanol (150,00 ml) and NH<sub>4</sub>OH (**16**, 6,00 ml, 0,32 mol, 7,15 eq.) were added to a 250 ml erlenmeyer under strong agitation. Tetraethoxysilane (**15**, 10,00 ml, 0,045 mol, 1 eq.) was added dropwise (Razel, index: 0,3, 80,0) to the solution. After six hours of stirring at room temperature, ethanol (100 ml) was added. The solution was put in centrifugation tubes and centrifugated for 50 minutes at 9000 rpm, sonicated for 20 minutes, and then washed with

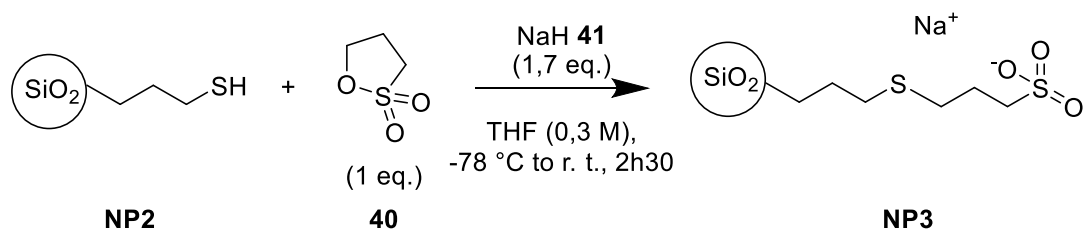
ethanol. This process was repeated 3 times. The obtained white powder (**NP1**, 1,0582 g) was then dried overnight at 100°C.

### Synthesis of thiolated silica nanoparticles (**NP2**)



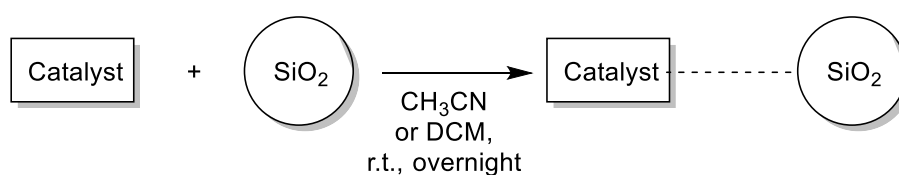
Silica nanoparticles (**NP1**, 0,2065 g) were added to a 20 ml flask. After 3 vacuum-argon cycles, dry toluene (13,20 ml) was added to the flask, and the solution was sonicated for 30 minutes at power level 3 in a VWR ultrasonic cleaner. (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (**18**, 0,62 ml, 3,33 mmol, 1 eq.) was added to the solution, and the mixture was then stirred overnight at room temperature. The solution was then filtrated on a 0.1  $\mu\text{m}$  PVDF filter, and the obtained white solid (**NP2**, 0,1970 g) was washed with THF and dried under vacuum.

### Synthesis of silica nanoparticles with sulfonates (**NP3**)



Dry THF (1,00 ml) was added to a 5 ml flask before the addition of NaH (**41**, 0,0350 g, 1,30 mmol, 1,7 eq.) at -78°C. A solution of thiolated silica nanoparticles (0,1000 g) in dry THF (1,50 ml), previously sonicated for 10 minutes at power level 3, was added dropwise to the solution. After 30 minutes of stirring, 1,3-propane sulfone (**40**, 0,1068 g, 0,78 mmol, 1 eq.) was added, then stirred for 2 hours at room temperature. Hexane was added to the flask, and the solution was filtrated on a 0,1  $\mu\text{m}$  PTFE filter. The obtained white solid (**NP3**, 0,1607 g) was washed with hexane and dried under vacuum.

### Grafting of catalysts on silica nanoparticles



The silica nanoparticles ( $\pm 0,0300$  g) were added to a 5 ml flask with a solvent ( $\pm 3,75$  ml). After 15 minutes of sonication, the catalyst ( $\pm 0,0075$  g) was added, and the solution was stirred overnight at room temperature. The mixture was filtrated on a  $0,1 \mu\text{m}$  PVDF filter, washed with solvent and the obtained solid was dried under vacuum.

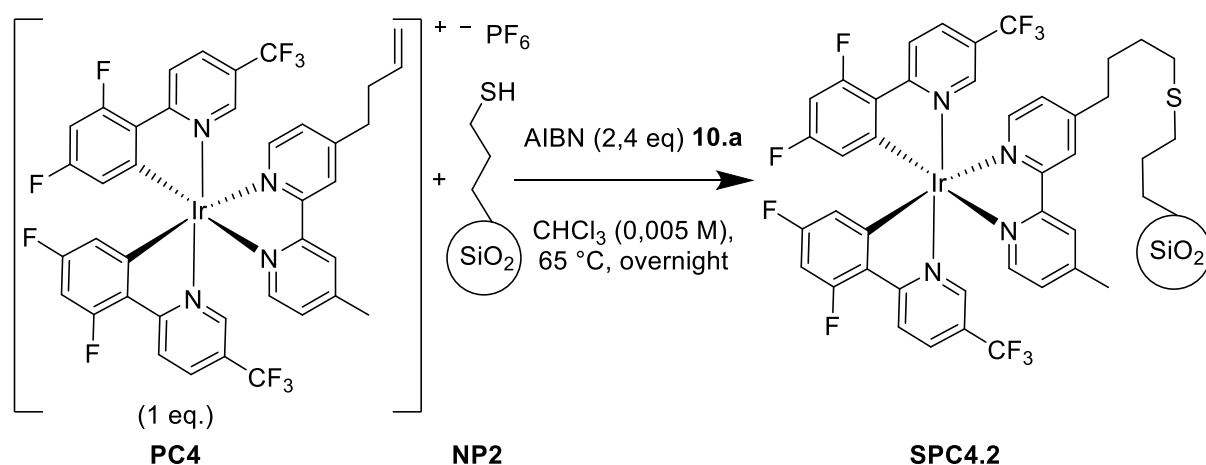
The table below describes all the grafting conditions performed. The nomenclature of the products is as follows: "S" indicates that the catalyst is supported, "PCX" signifies that the attached photocatalyst is PCX, and ".X" specifies which nanoparticle this catalyst is grafted onto ().

Tableau 28 – Descriptive table of the different grafting conditions.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
022	<b>PC3</b>	0,0055	<b>NP1</b>	0,0182	DCM	2,50	<b>SPC3.1</b>	0,0160	Whitish
027	<b>PC3</b>	0,0056	<b>NP1</b>	0,0190	CH <sub>3</sub> CN	2,50	<b>SPC3.1</b>	0,0146	Whitish
032	<b>PC3</b>	0,0082	<b>NP3</b>	0,0288	CH <sub>3</sub> CN	3,60	<b>SPC3.3</b>	0,0267	Whitish
037	<b>PC3</b>	0,0152	<b>NP3</b>	0,0311	DCM	3,50	<b>SPC3.3</b>	0,0263	Whitish
038	<b>PC1</b>	0,0092	<b>NP3</b>	0,0291	CH <sub>3</sub> CN	3,50	<b>SPC1.3</b>	0,0355	Yellow
045	<b>PC1</b>	0,0078	<b>NP1</b>	0,0300	DCM	3,50	<b>SPC1.1</b>	0,0274	Whitish
051	<b>PC1</b>	0,0078	<b>NP2</b>	0,0295	CH <sub>3</sub> CN	3,75	<b>SPC1.2</b>	0,0304	Yellow
052	<b>PC1</b>	0,0072	<b>NP3</b>	0,0305	CH <sub>3</sub> CN	3,75	<b>SPC1.3</b>	0,0352	Yellow

*a*: Reaction code ; *b*: Catalyst; *c*:  $m_{\text{catalyst}}$  (g); *d*: Silica nanoparticles; *e*:  $m_{\text{silica}}$  (g); *f*: Solvent; *g*:  $v_{\text{solvent}}$  (ml); *h*: Product; *i*:  $m_{\text{product}}$  (g); *j*: Colour.

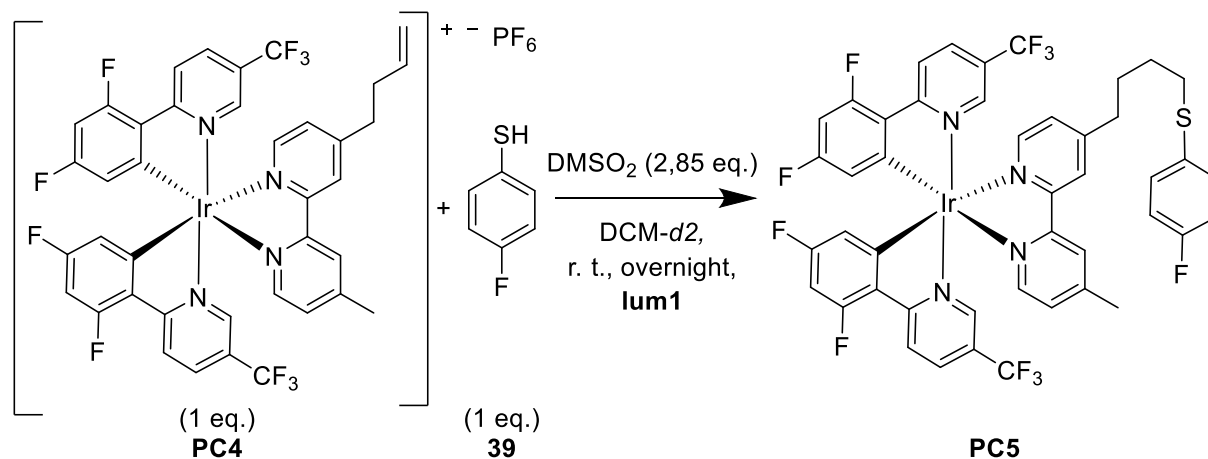
### Non-photocatalytic thiol-ene click reaction to form SPC4.2



Thiolated silica (**NP2**, 0,0205 g) was added to a 5 ml flask. The  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{bmbpy})](\text{PF}_6)$  (**PC4**, 0,0106 g, 0,01 mmol, 1 eq.) complex was dissolved in chloroform (2,00 ml) and added to the silica. AIBN (0,0049 g, 0,024 mmol, 2,4 eq.) was added

to the solution to give an orange solution, and then the mixture was sonicated at power level 3 for 30 minutes. The solution was stirred overnight under reflux (62°C) to give a yellowish solution with a white precipitate. The solid was filtrated on a 0,1 µm PVDF filter and washed with ethanol 3 times to give a whitish solid (0,0208 g).

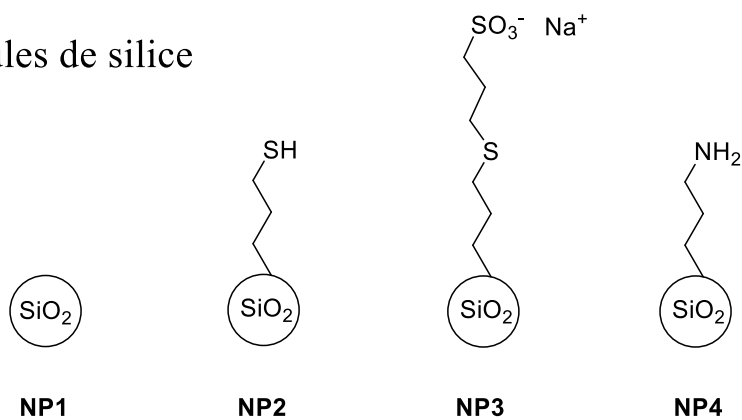
### Photocatalytic thiol-ene click reaction to form SPC4.2



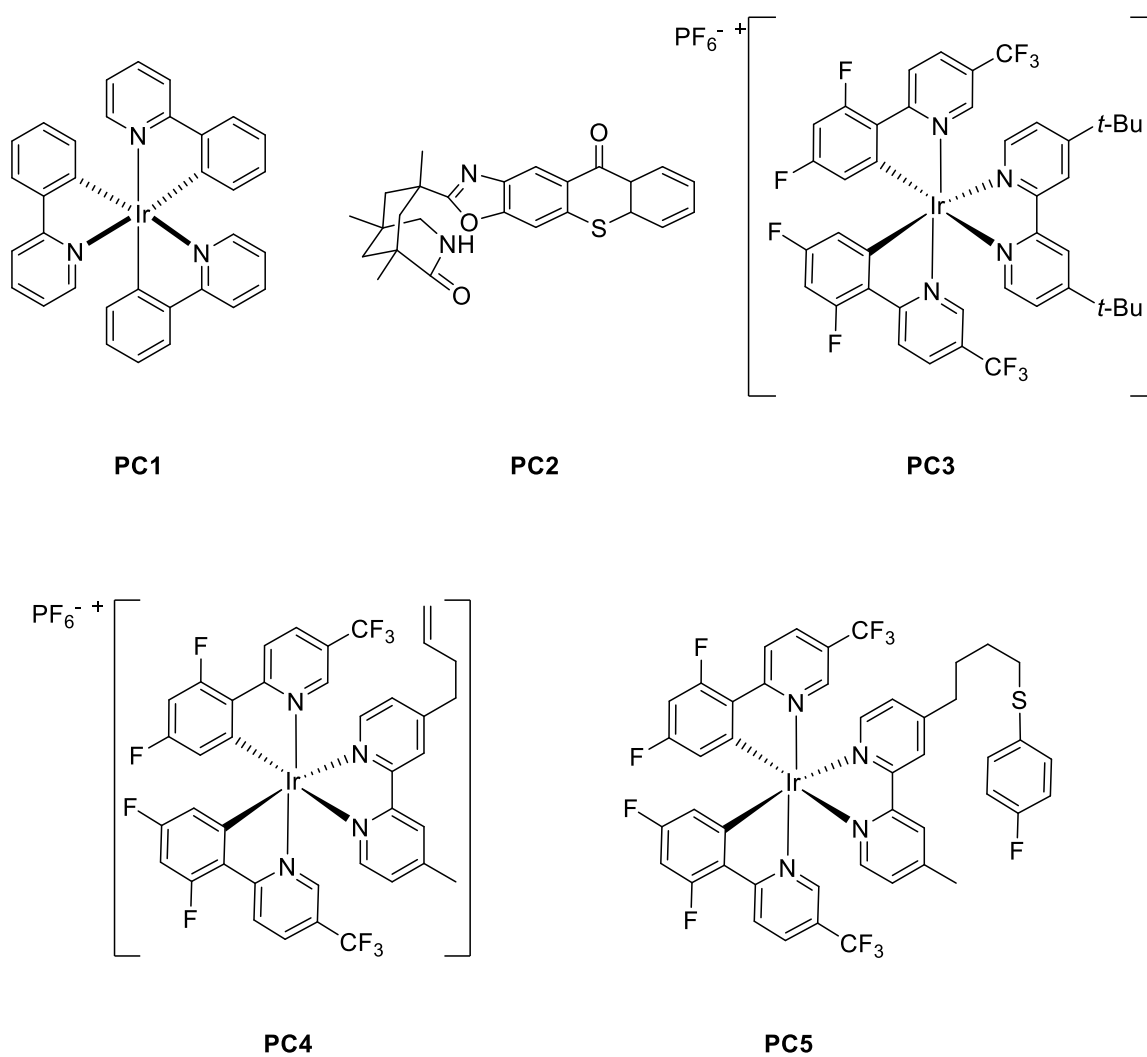
[Ir(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>(bmbpy)](PF<sub>6</sub>) (**PC4**, 0,0204 g, 0,0186 mmol, 1 eq.) and dimethyl sulfone (DMSO<sub>2</sub>, 0,0049 g, 0,0531 mmol, 2,85 eq.) were added to a vial. Previously degassed deuterated DCM (1,00 ml) was added to the vial. Part of this solution (0,50 ml) was put in a previously flame-dried NMR tube under inert atmosphere. 4-fluorobenzenethiol (**39**, 0,0020 ml, 0,0186 mmol, 1 eq.) was added in the tube and an <sup>1</sup>H NMR analysis was performed. The tube was then irradiated under blue led light (**lum1**) for 1 hour before another <sup>1</sup>H NMR spectrum recording and this for the next 3 hours. Therefore, we obtained an NMR spectrum after 1, 2, and 3 hours of reaction. The tube was then put under light irradiation overnight before a last <sup>1</sup>H NMR analysis. According to the <sup>1</sup>H NMR analysis, it appears that the product was not obtained.

## VI. Nomenclature des photocatalyseurs, supports et photocatalyseurs supportés

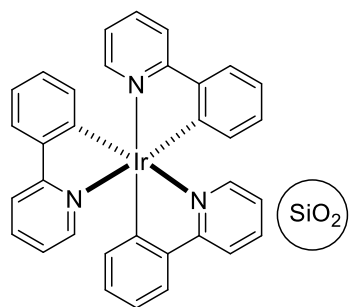
Nanoparticules de silice



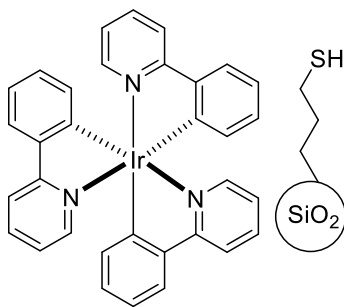
Photocatalyseurs



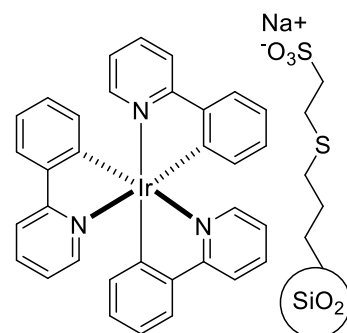
# Photocatalyseur supportés



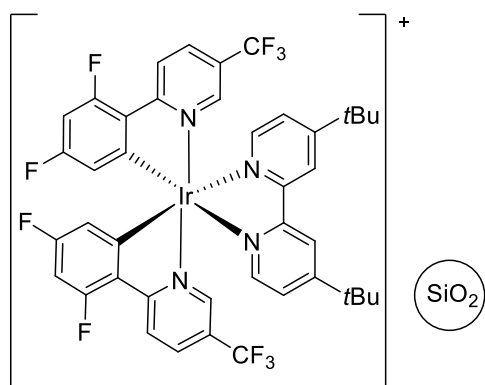
SPC1.1



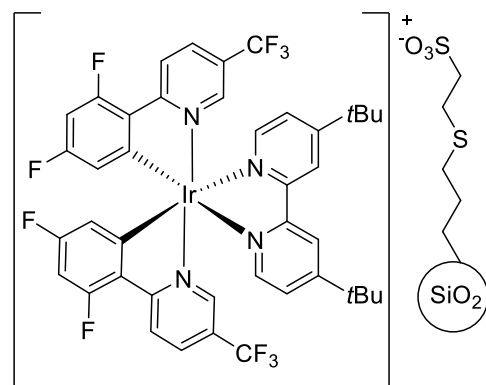
SPC1.2



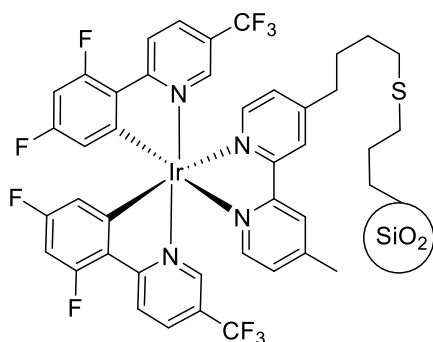
SPC1.3



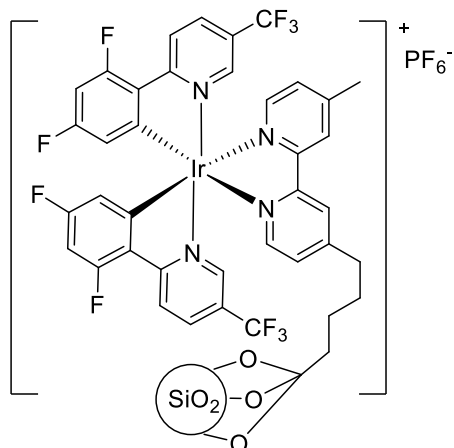
SPC3.1



SPC3.3



SPC4.2



SPC6.1

## VII. Annexes

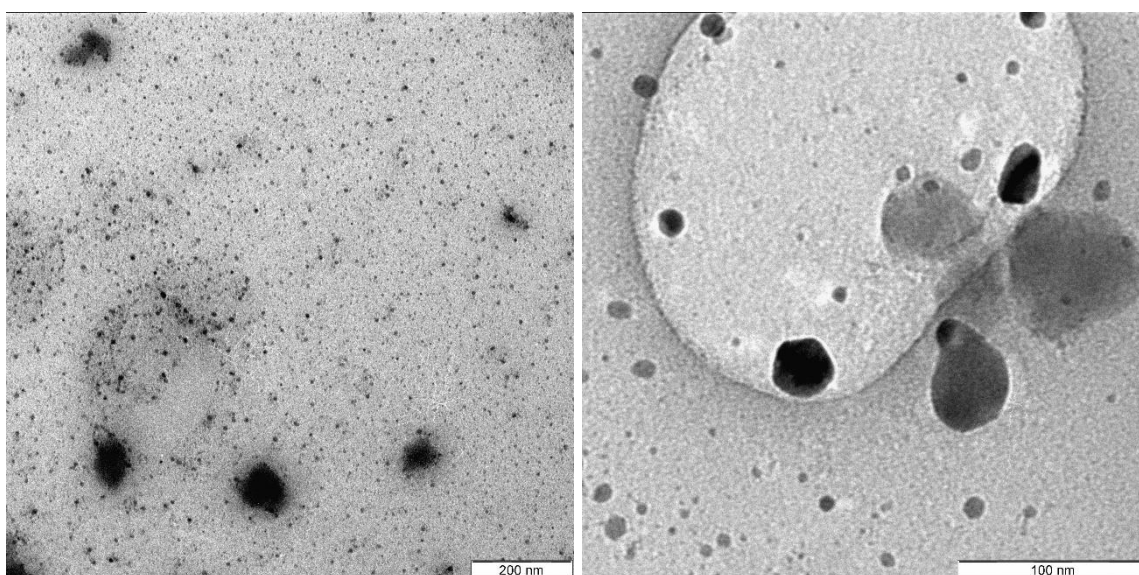
### Annexe 1

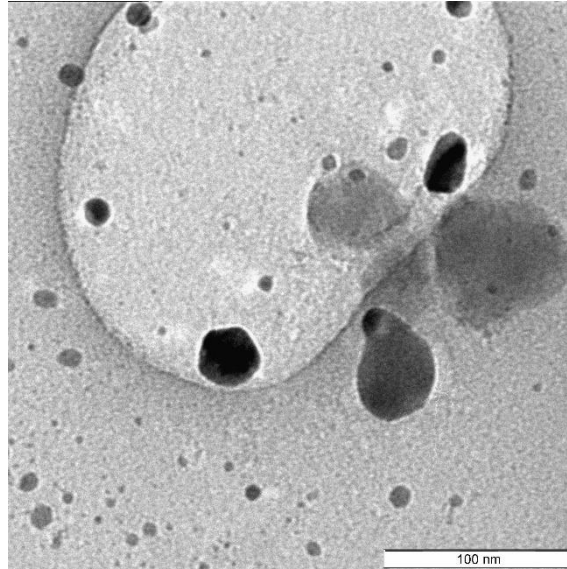
Données de l'analyse par DLS des nanoparticules de silice **NP1** :

Mesure	Pic 1			
	Rayon (nm)	Pourcentage (%)	Début (nm)	Fin (nm)
1	3,93	13,1	3,93	3,93
2	/	/	/	/
3	/	/	/	/
4	6,42	10,1	6,42	6,42
5	5,06	3,9	5,05	6,42
Pic 2				
1	56,63	35,0	43,25	88,82
2	53,75	24,5	43,25	69,88
3	56,67	26,5	43,25	69,88
4	55,24	89,9	43,76	70,70
5	54,40	21,5	43,77	70,71
Pic 3				
1	452,00	51,8	374,50	476,10
2	471,90	75,5	374,50	605,10
3	553,90	73,5	476,10	605,10
4	/	/	/	/
5	618,50	74,6	612,30	778,30

### Annexe 2

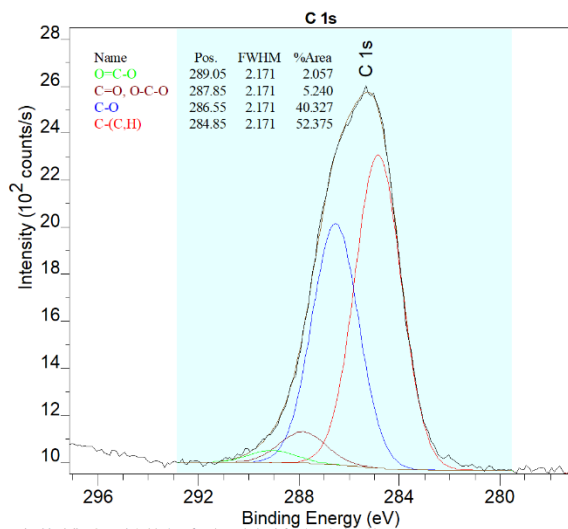
Images TEM de **NP1** :



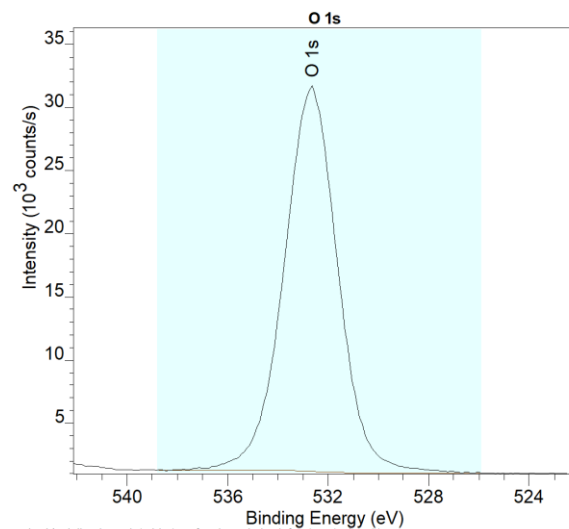


### Annexe 3

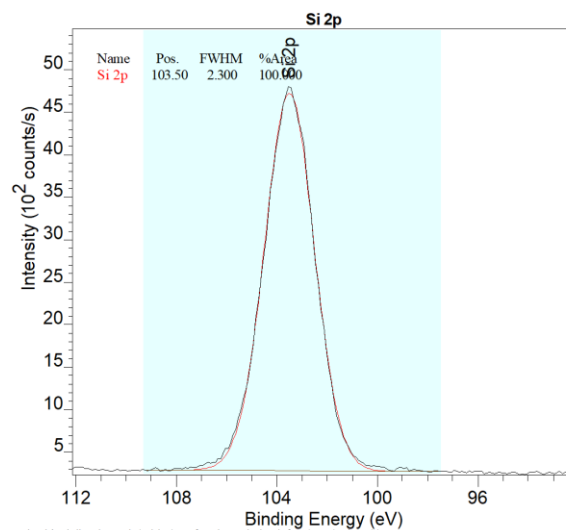
Spectres XPS à haute résolution de NP1 :



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



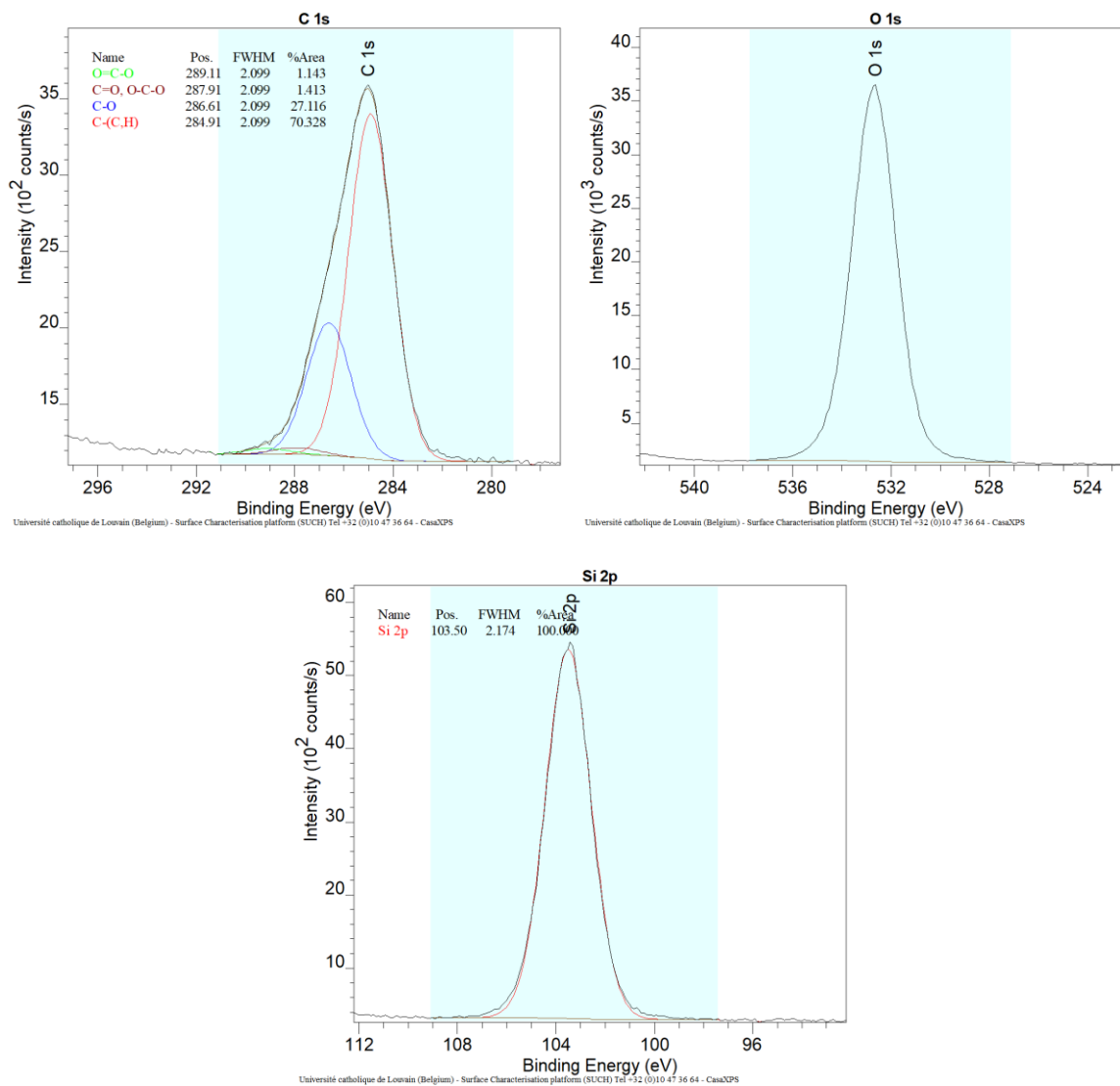
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

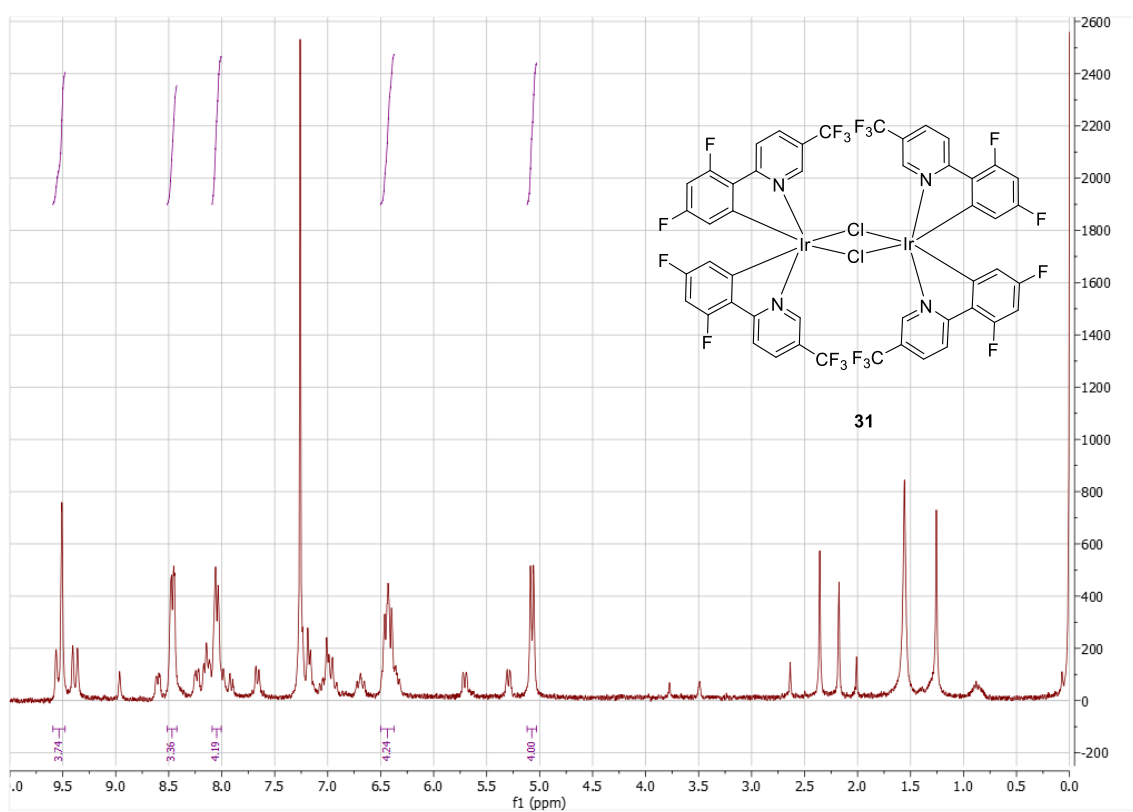
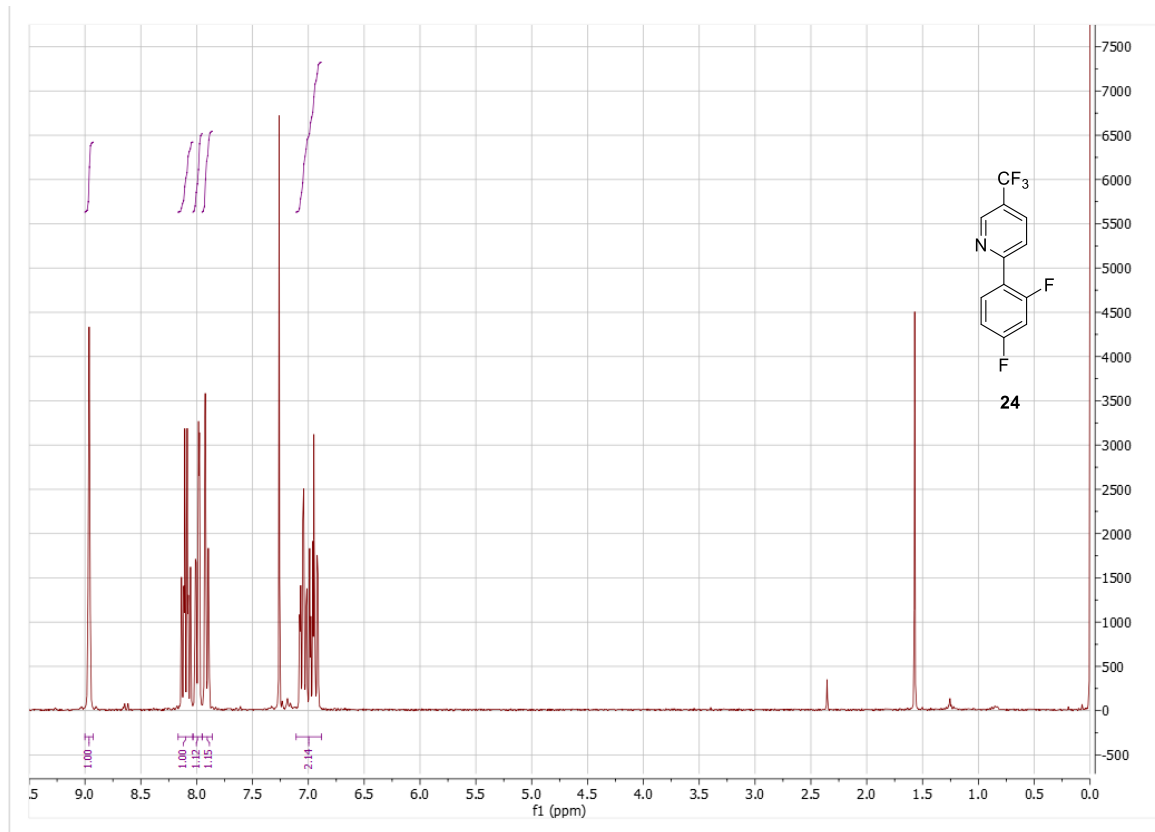
## Annexe 4

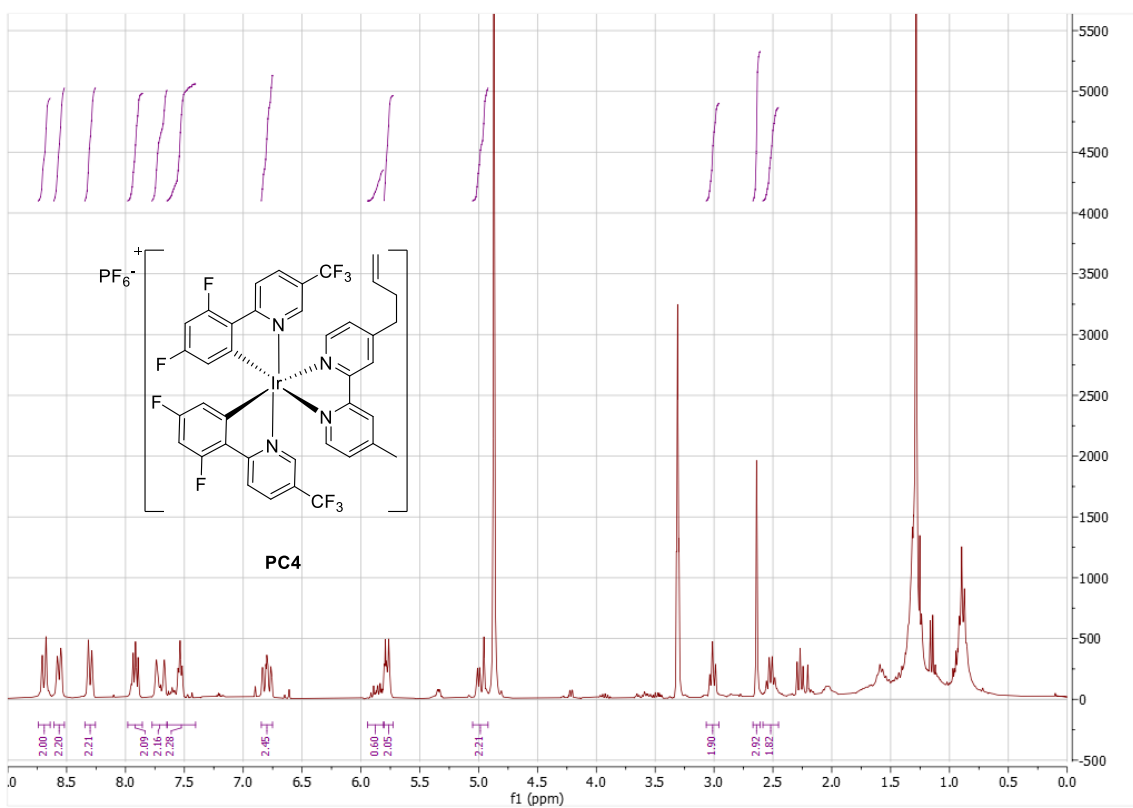
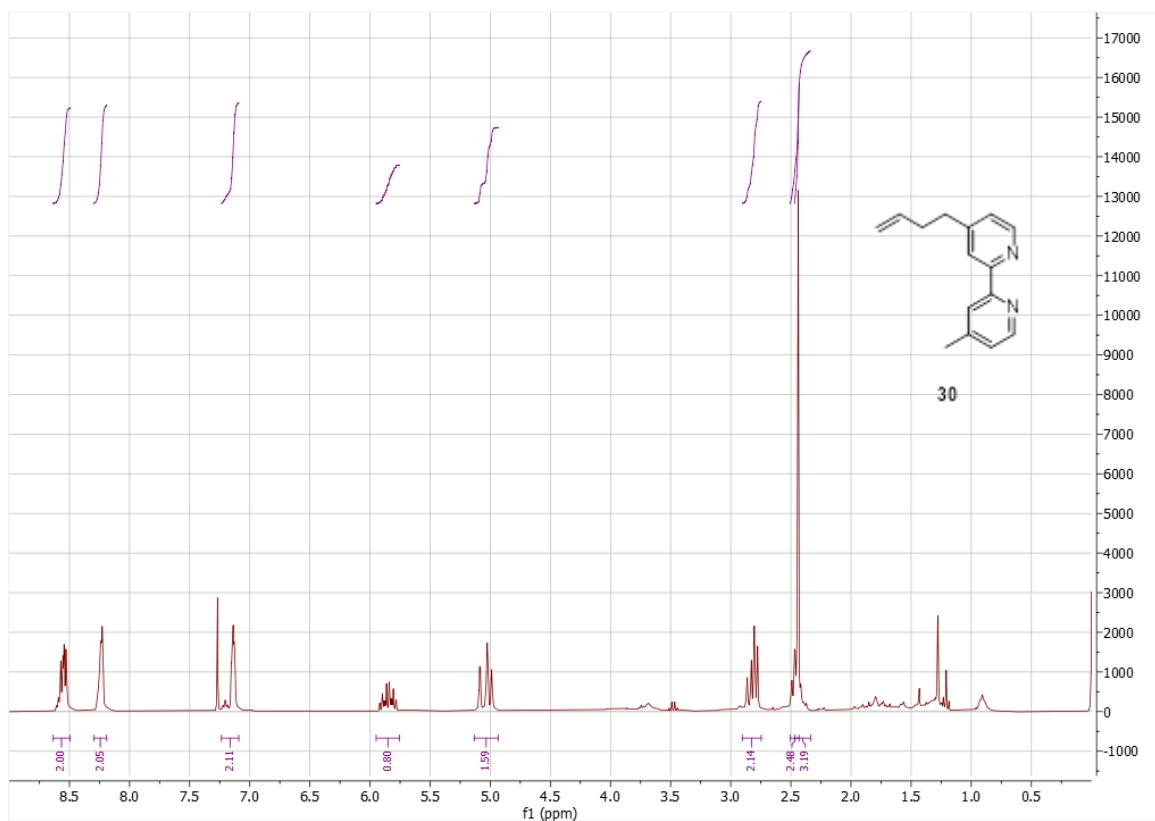
### Spectres XPS de NP2 :



## Annexe 5

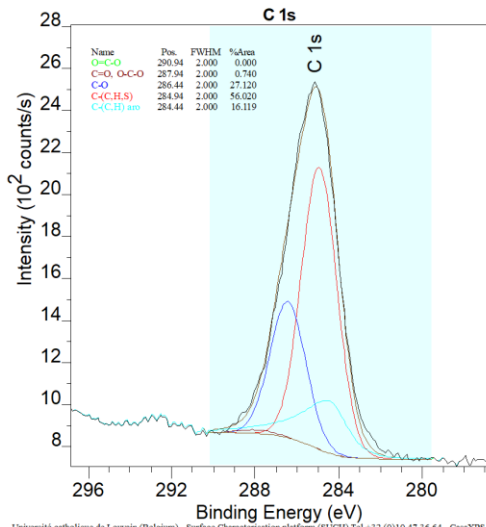
### Spectres RMN de la synthèse de PC4 :



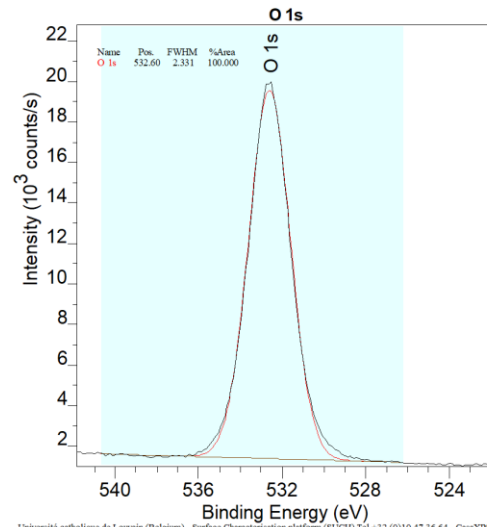


## Annexe 6

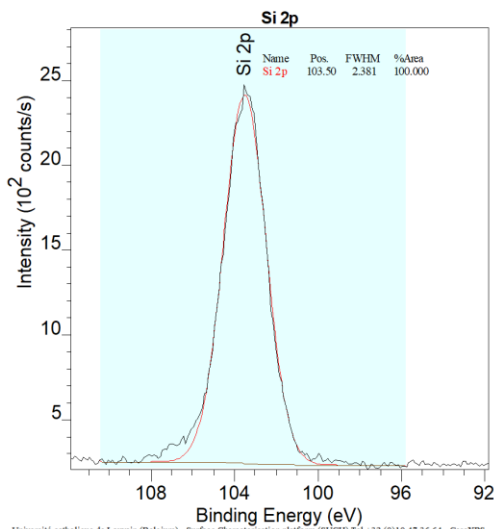
Spectres XPS de SPC4.2 avant réaction :



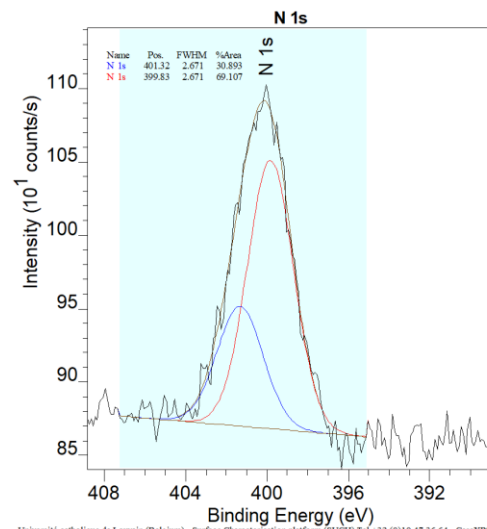
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



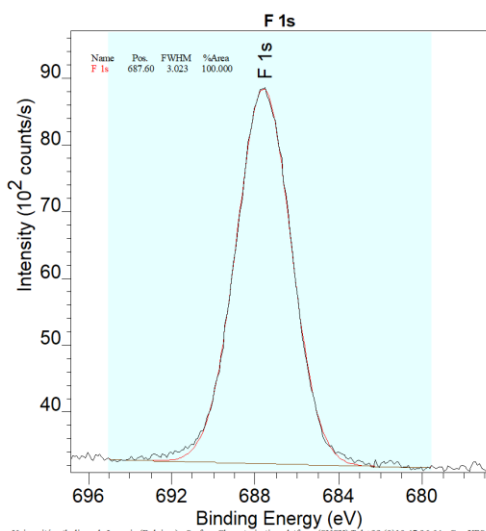
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



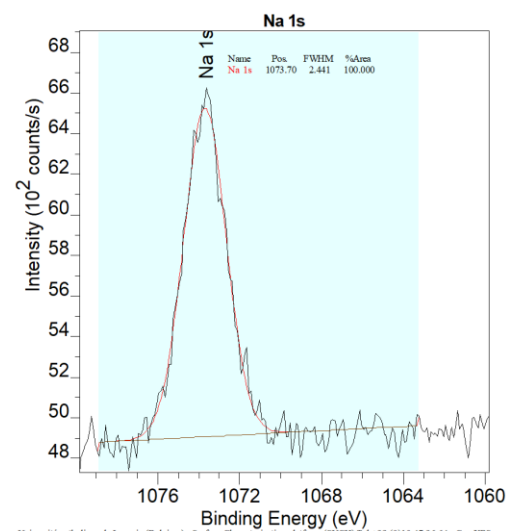
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



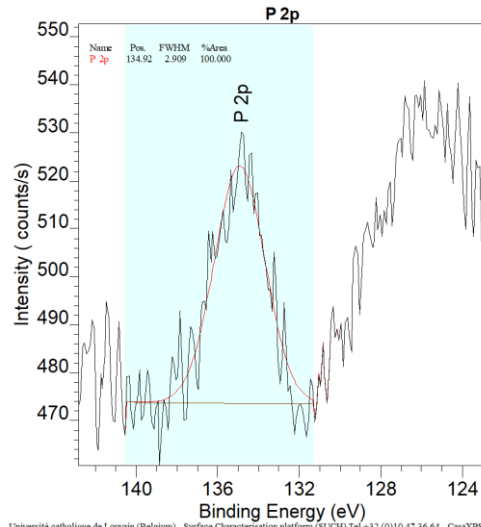
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



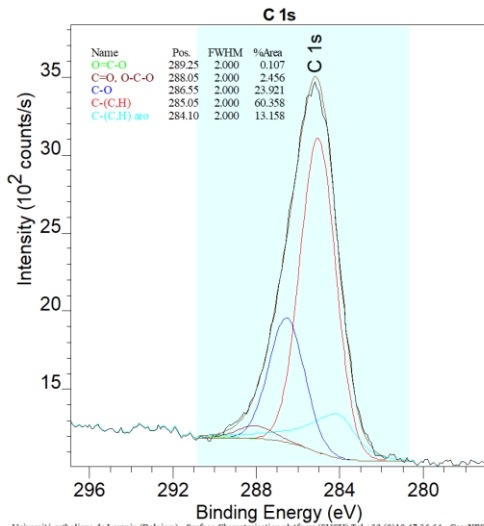
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



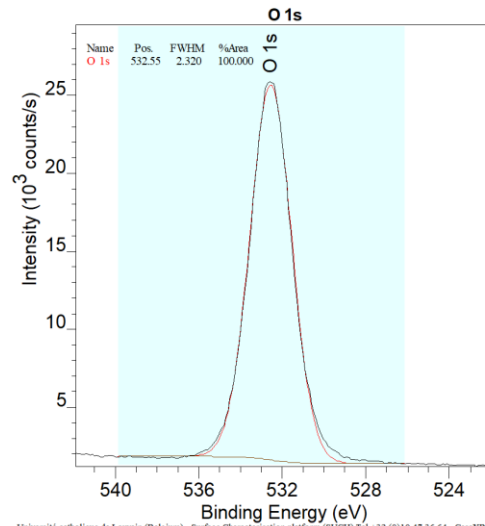
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

## Annexe 7

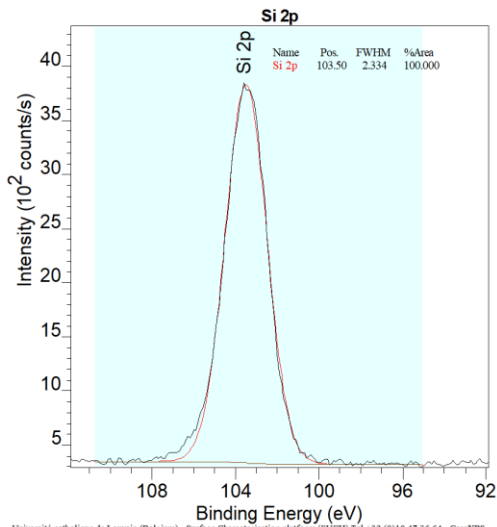
Spectres XPS de SPC4.2 après réaction :



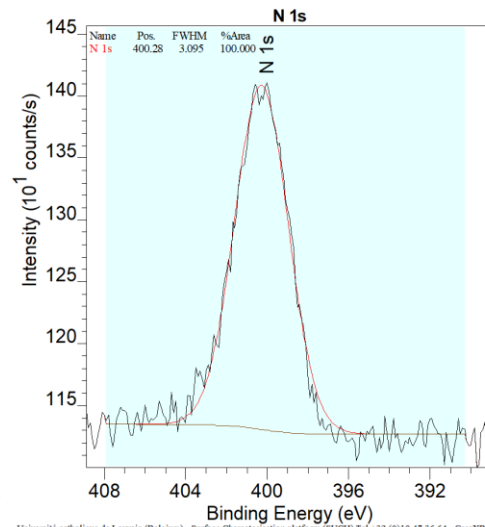
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



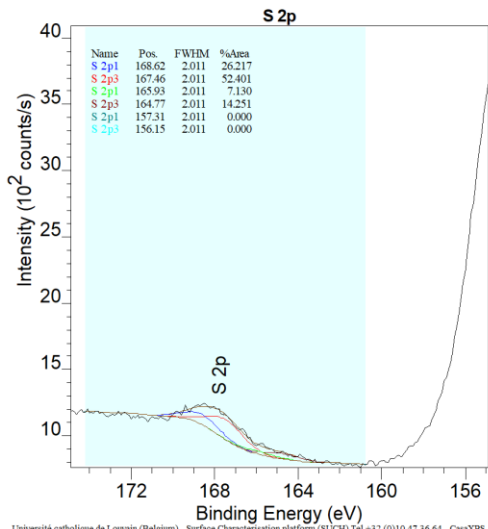
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



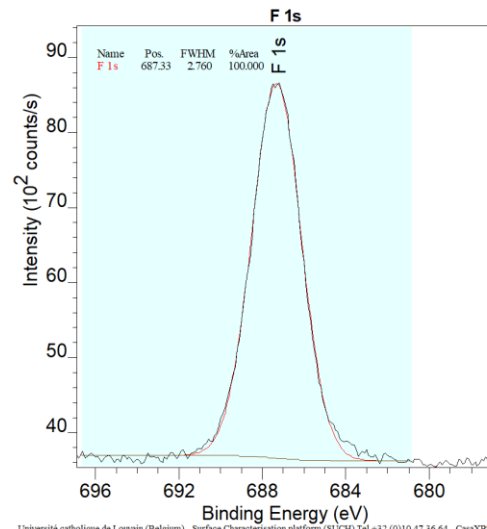
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



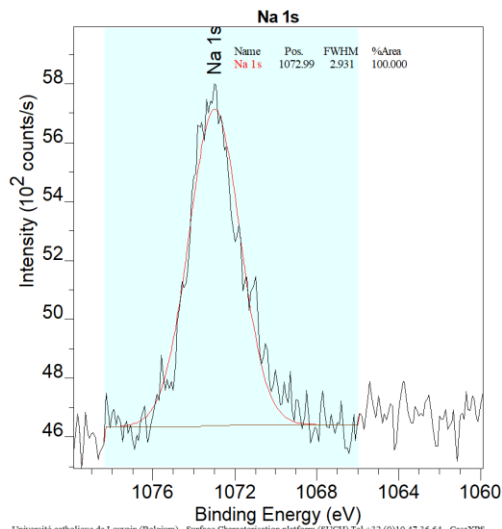
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



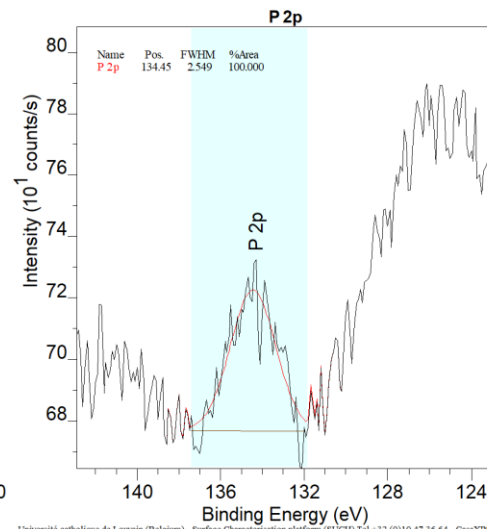
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



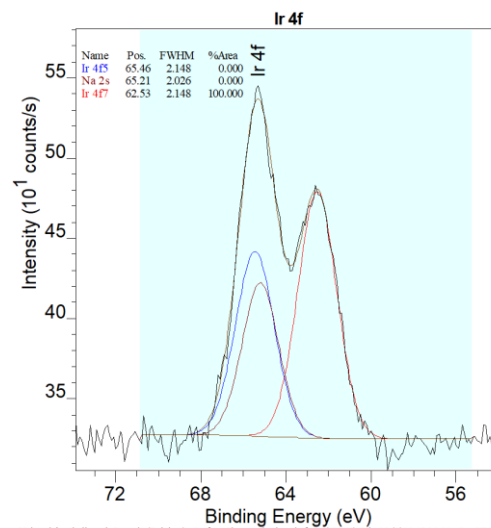
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



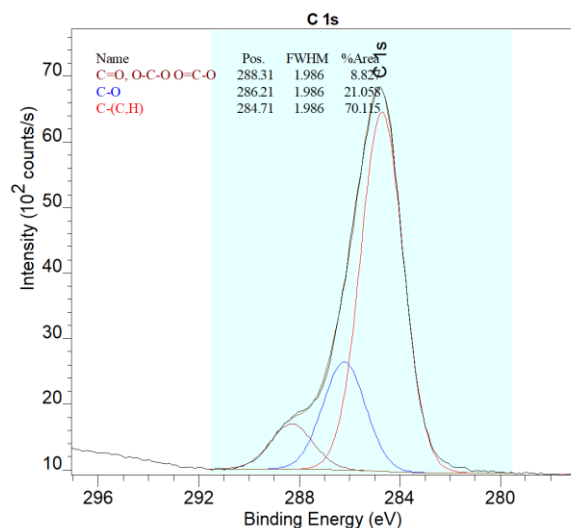
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



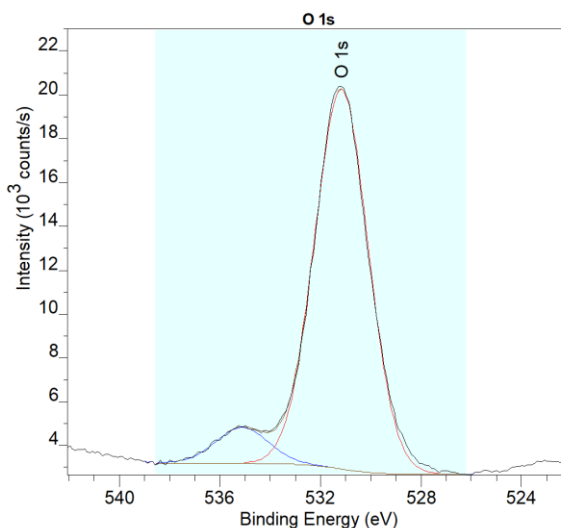
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

## Annexe 8

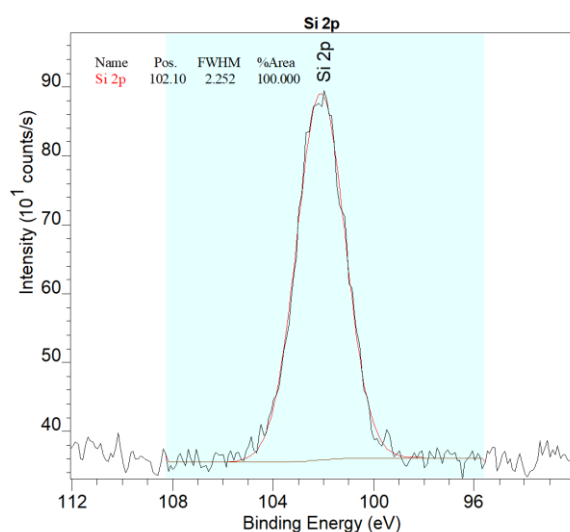
Spectres XPS de NP3 :



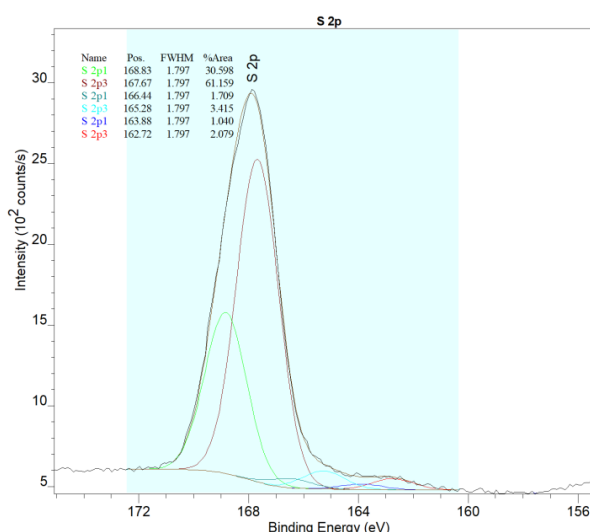
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

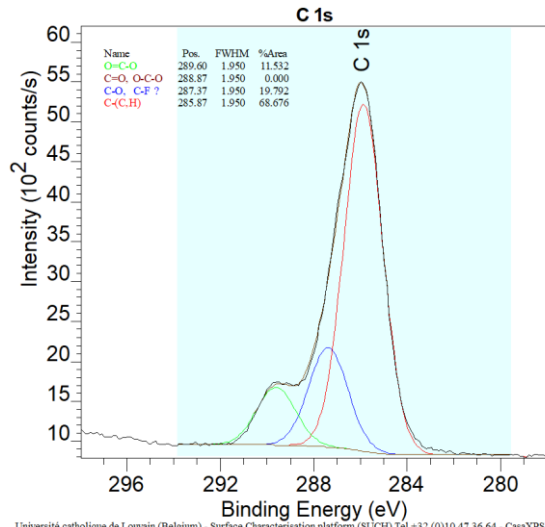


Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

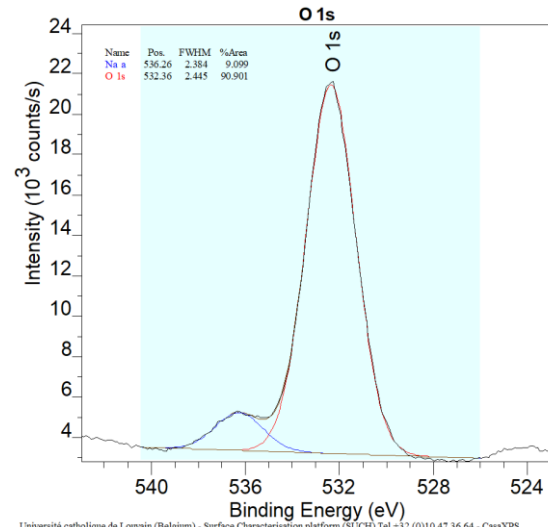
## Annexe 9

Données et spectres XPS de **SPC3.3** avant réaction :

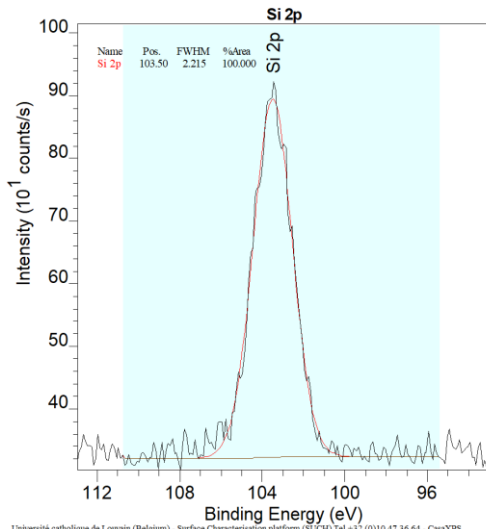
Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
Na 1s	1071,540	10,477	6,764
F 1s	689,640	0,461	0,298
O 1s	532,360	19,712	12,726
N 1s	400,440	0,070	0,045
C tot.	0,000	13,580	8,767
C-(O,N)	287,370	2,688	1,735
C-(C,H, S)	285,870	9,326	6,021
C-(C,H) aro	0,000	0,000	0,000
S tot.	0,000	2,428	1,567
S-(C,H)	163,840	0,039	0,025
Si 2p	103,500	1,549	1,000
P 2p	0,000	0,000	0,000
Ir 4f	0,000	0,000	0,000



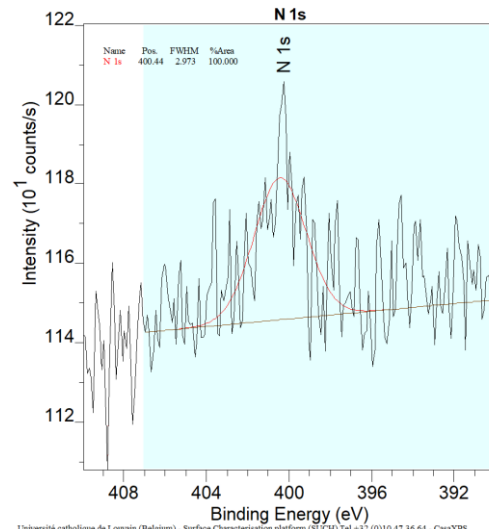
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



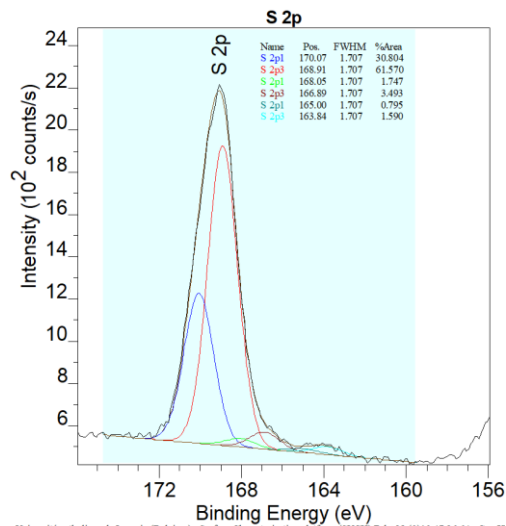
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



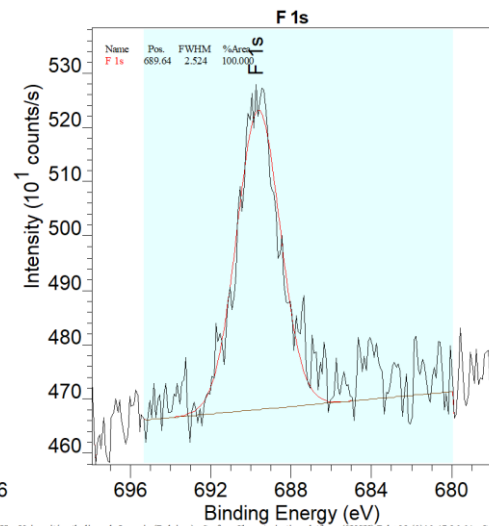
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



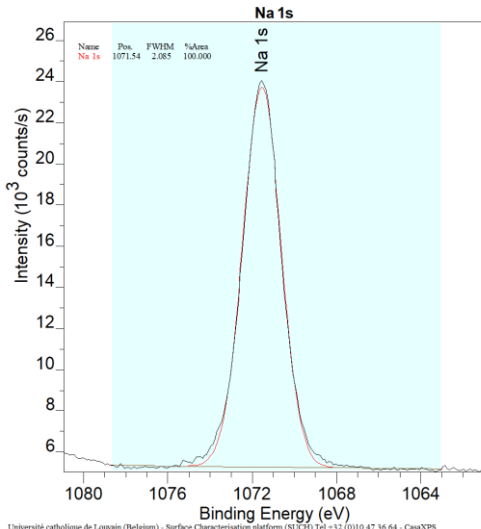
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



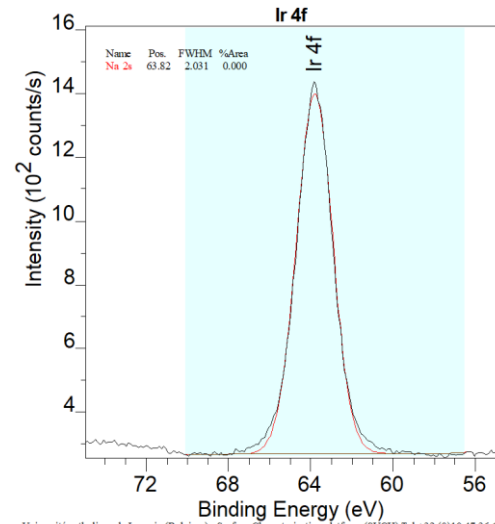
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



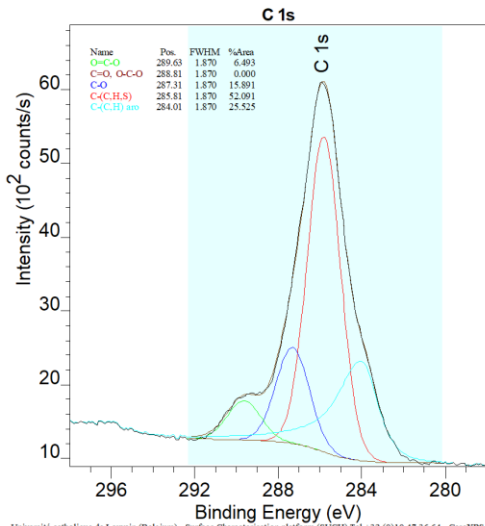
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



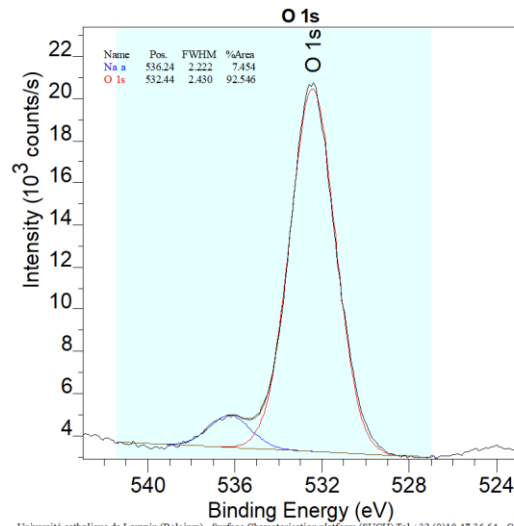
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64

## Annexe 10

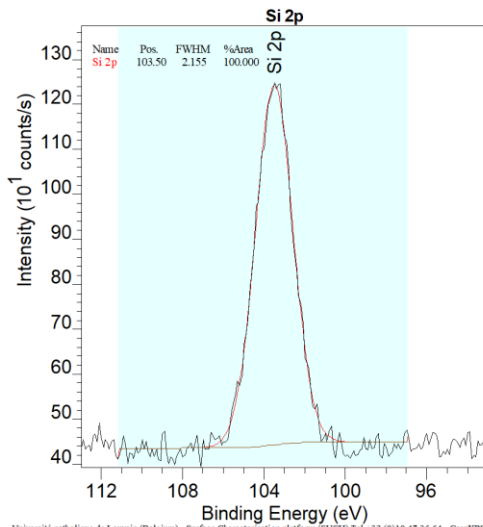
Spectres XPS de SPC1.3 avant réaction :



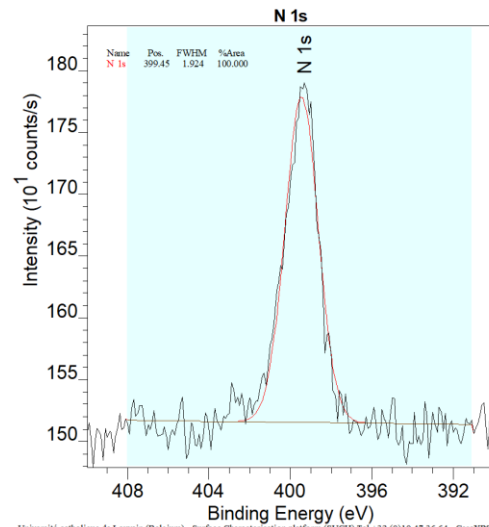
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



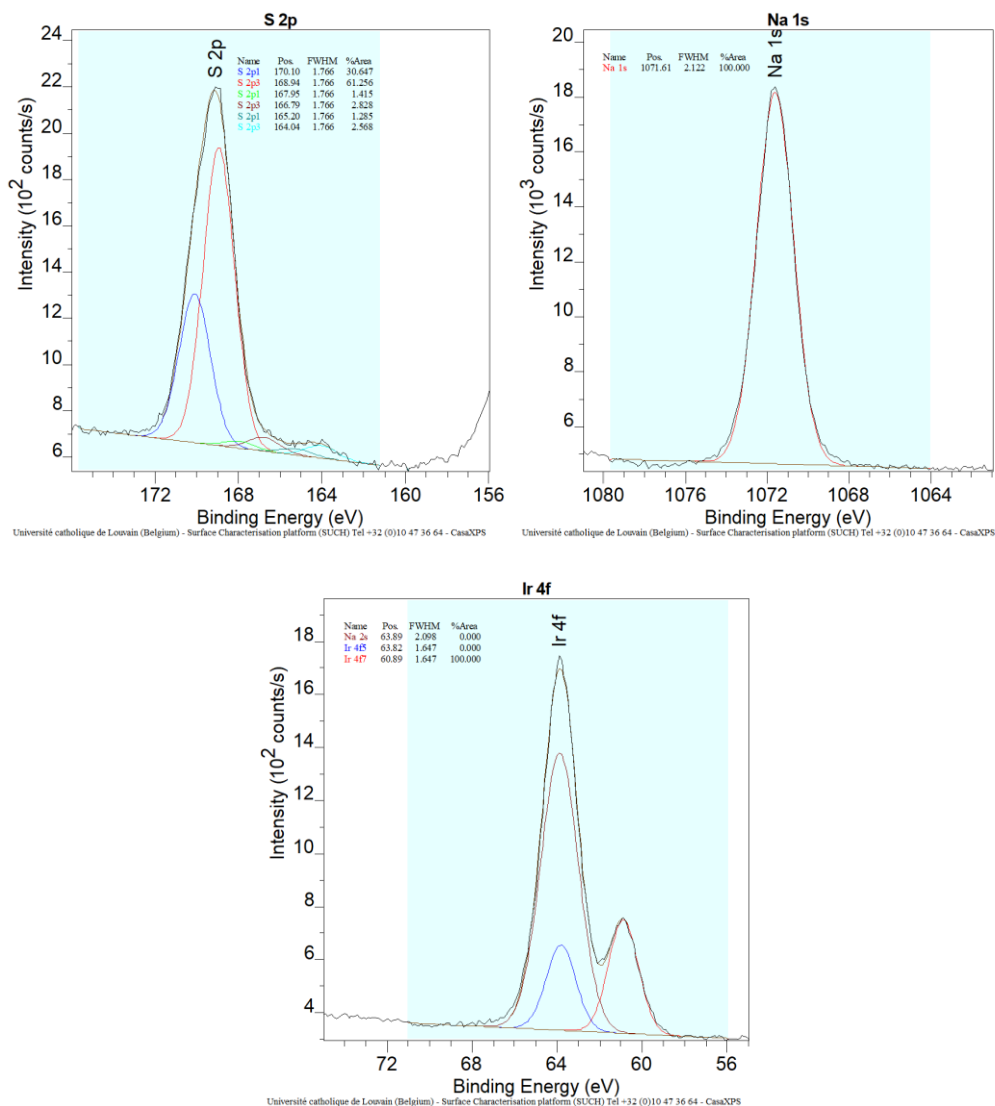
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



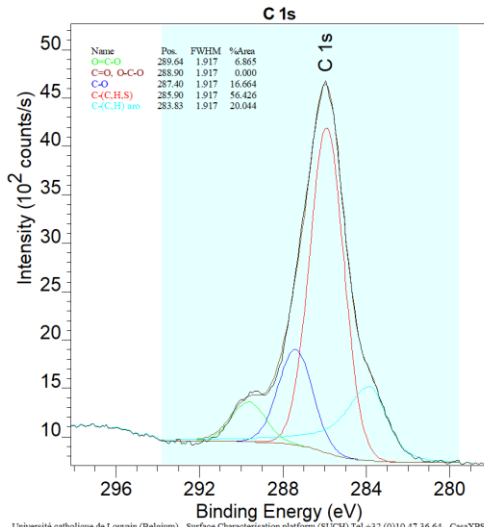
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



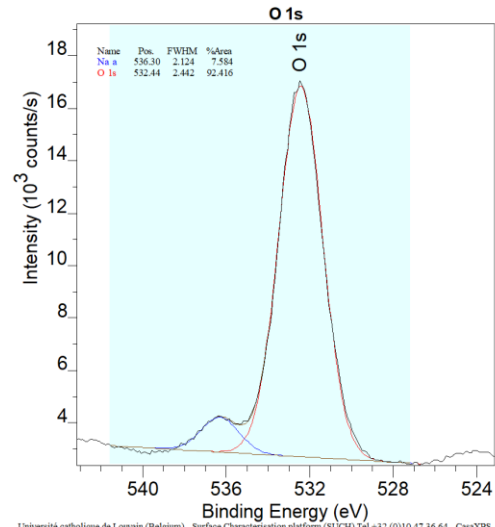
## Annexe 11

Données et spectres XPS de **SPC1.3bis** avant réaction :

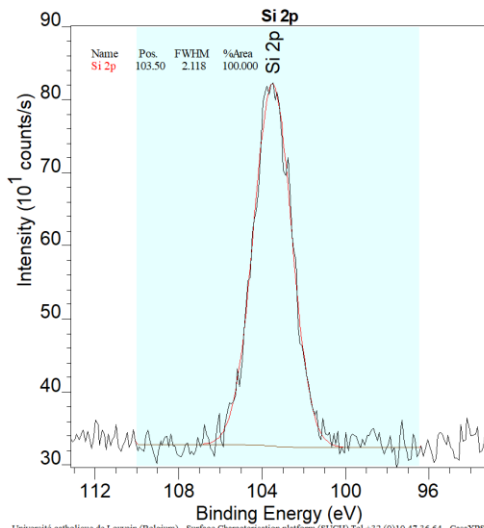
Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
Na 1s	1071,610	18,792	5,874
O 1s	532,440	38,064	11,899
N 1s	399,270	0,480	0,150
C tot.	0,000	31,451	9,832
C-(O,N)	287,400	5,226	1,634
C-(C,H, S)	285,900	17,697	5,532
C-(C,H) aro	283,830	6,286	1,965
S tot.	0,000	4,889	1,528
S-(C,H)	164,150	0,065	0,020
Si 2p	103,500	3,199	1,000
Ir 4f	0,000	0,128	0,040



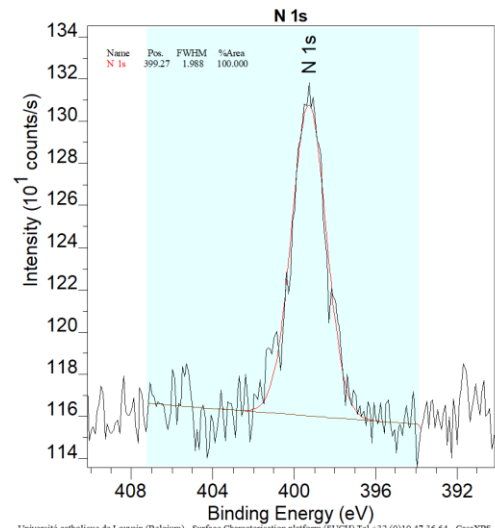
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



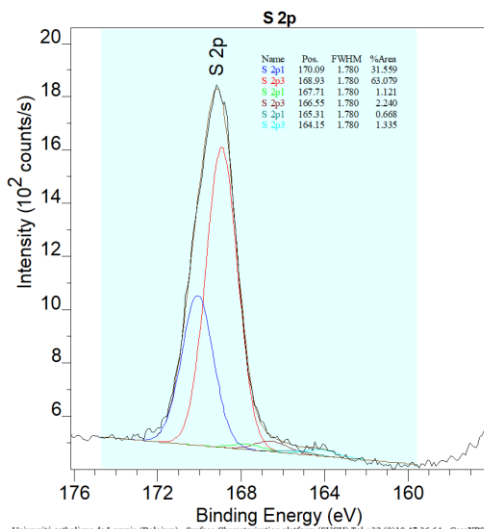
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



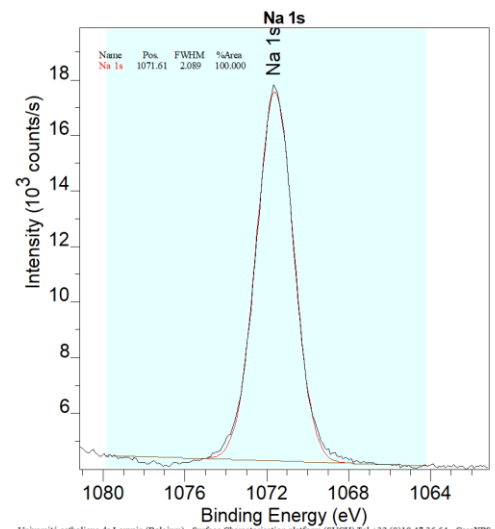
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



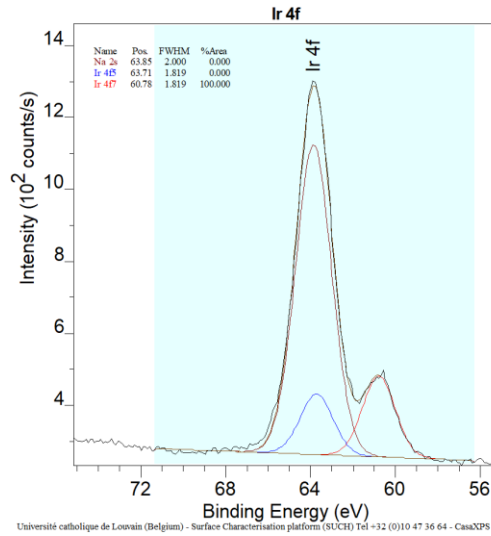
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

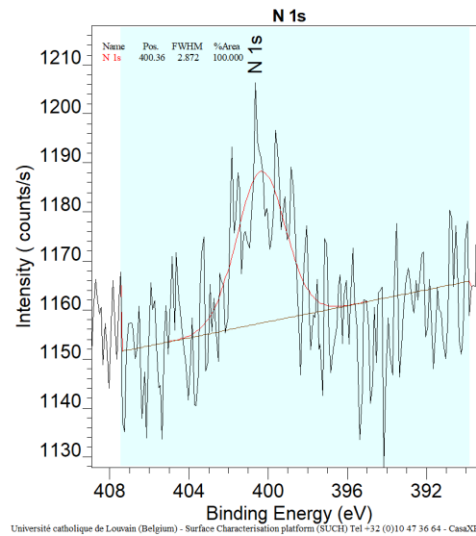
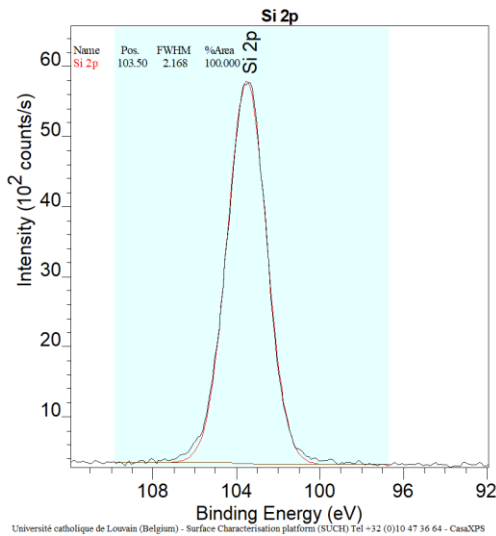
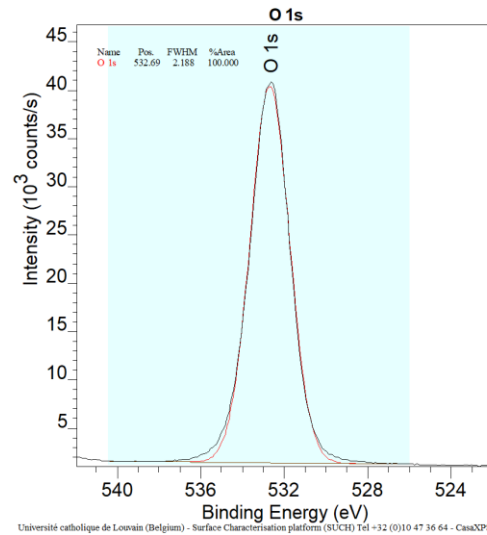
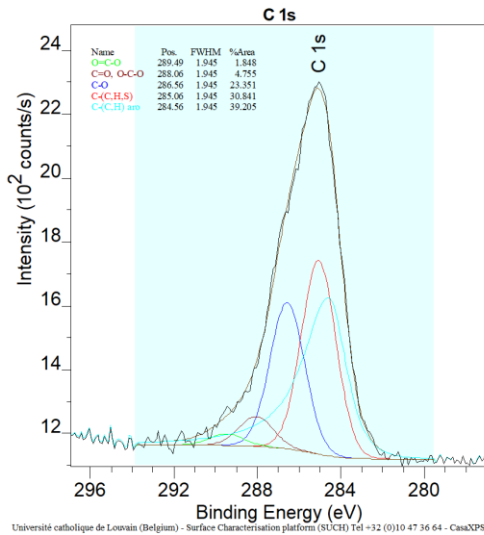


Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



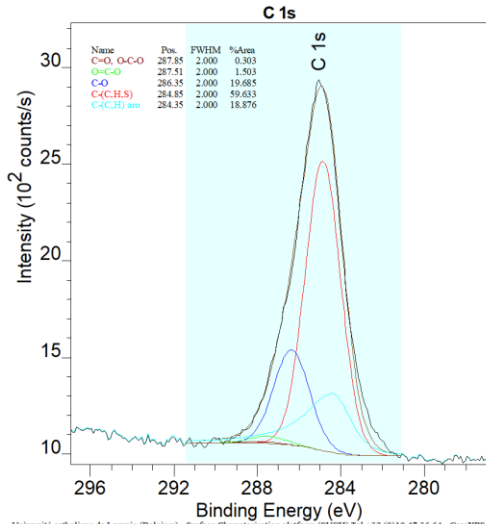
## Annexe 12

Spectres XPS de SPC1.1 avant réaction :

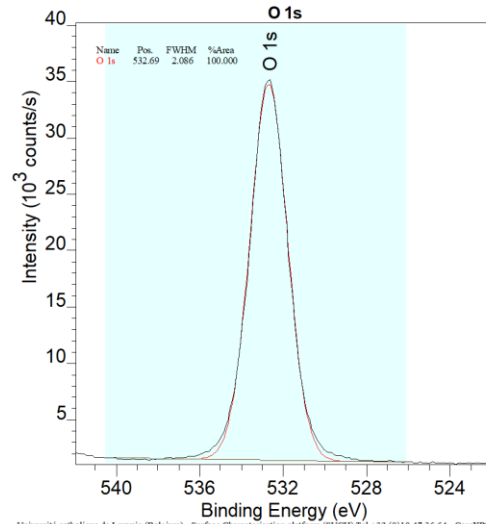


# Annexe 13

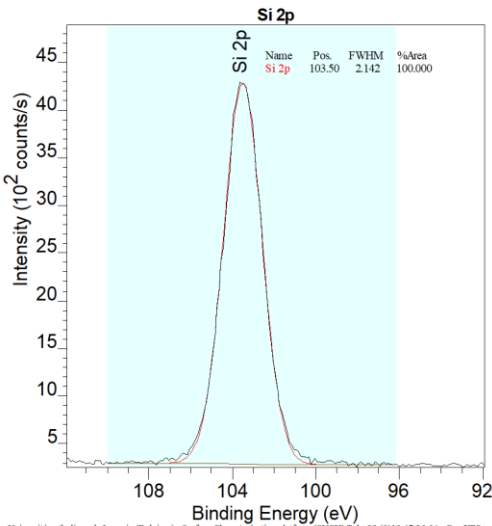
Spectres XPS de SPC1.2 avant réaction :



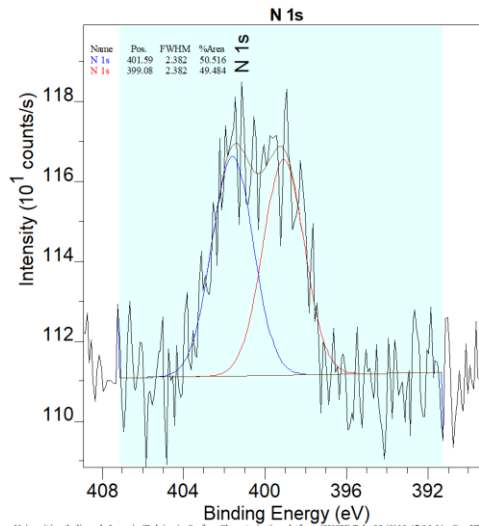
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



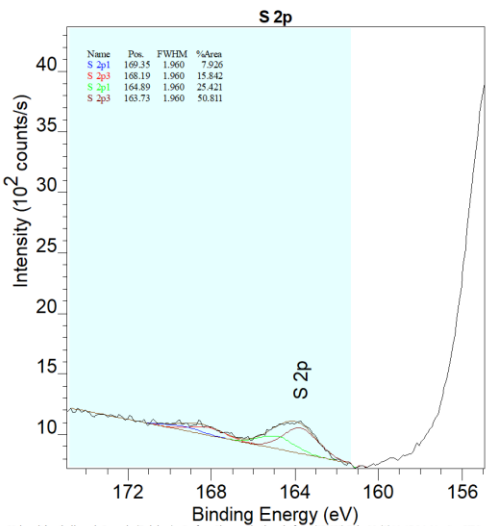
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



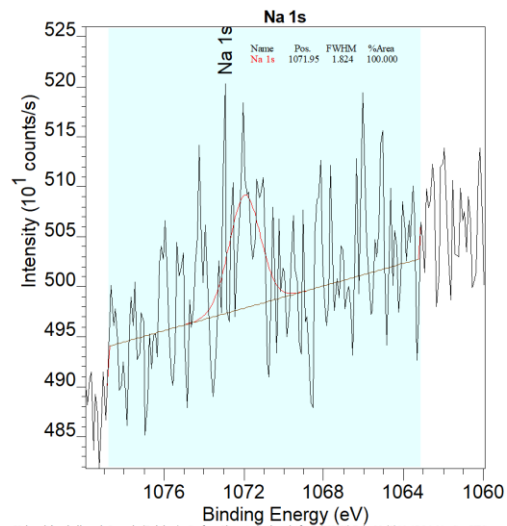
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



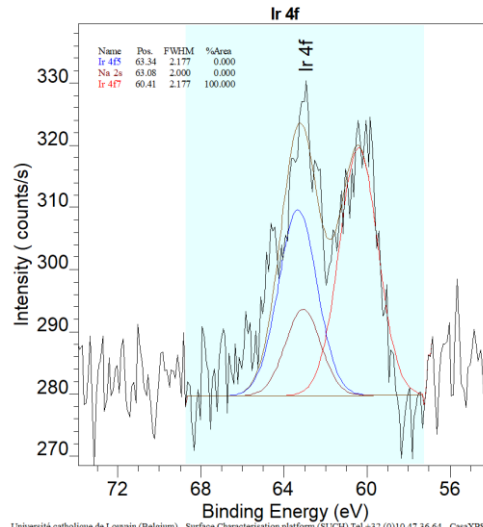
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

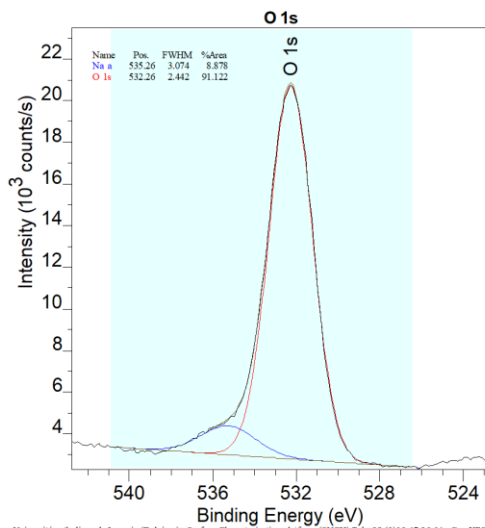


Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCHO) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

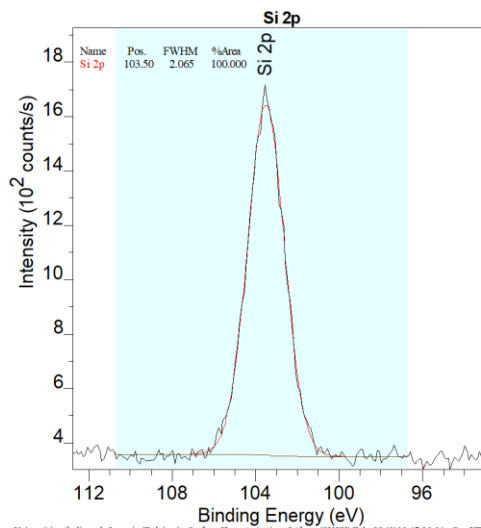
## Annexe 14

Données et spectres XPS de **SPC1.3** après 5 cycles réactionnels :

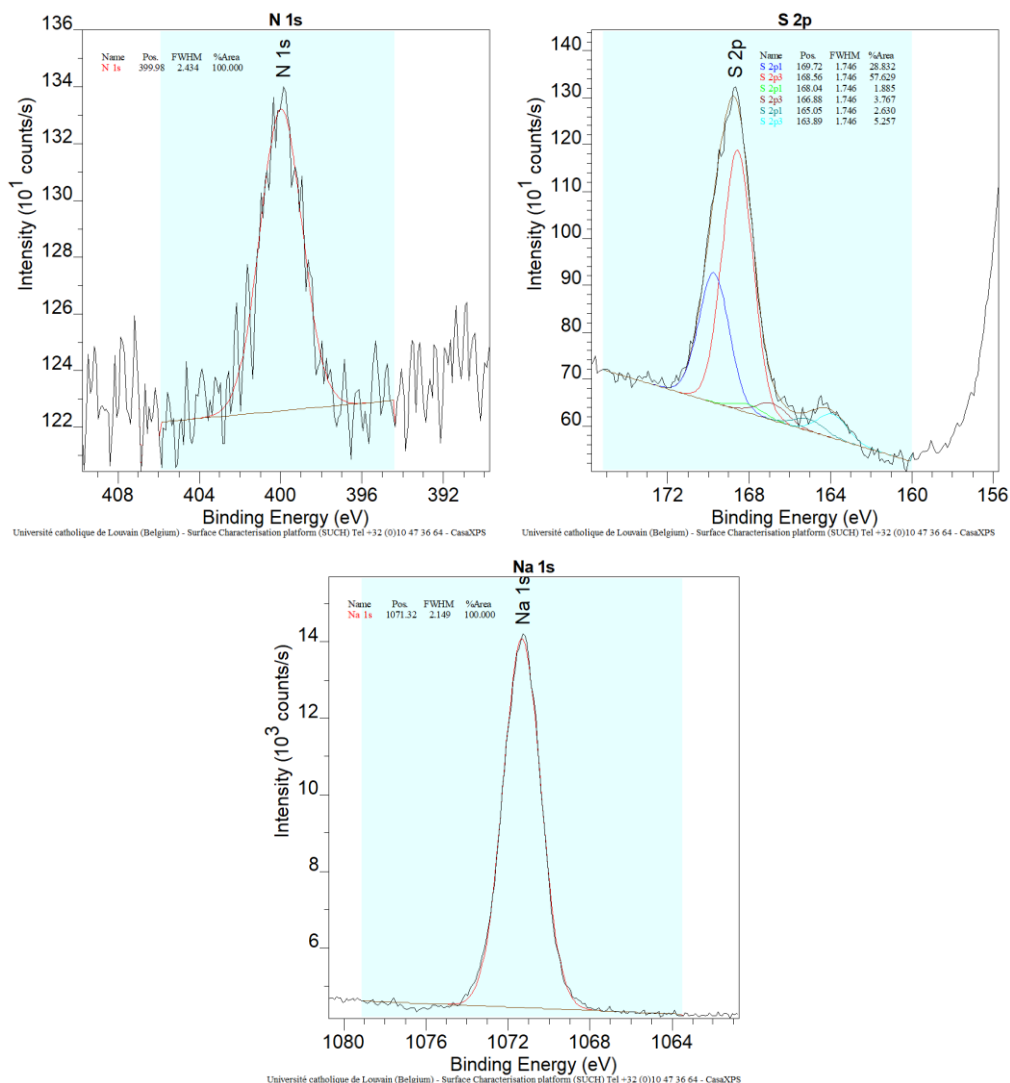
Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
Na 1s	1071,320	11,552	1,736
O 1s	532,260	39,655	5,960
N 1s	399,980	0,348	0,052
C tot.	0,000	35,531	5,341
C-(O,N)	286,810	5,523	0,830
C-(C,H, S)	285,310	15,686	2,358
C-(C,H) aro	284,810	6,290	0,945
S tot.	0,000	2,117	0,318
S-(C,H)	163,890	0,111	0,017
Si 2p	103,500	6,653	1,000
Ir 4f	0,000	0,000	0,000



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCHO) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



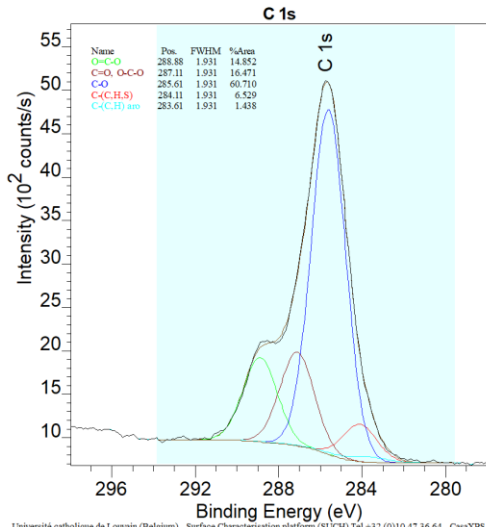
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCHO) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



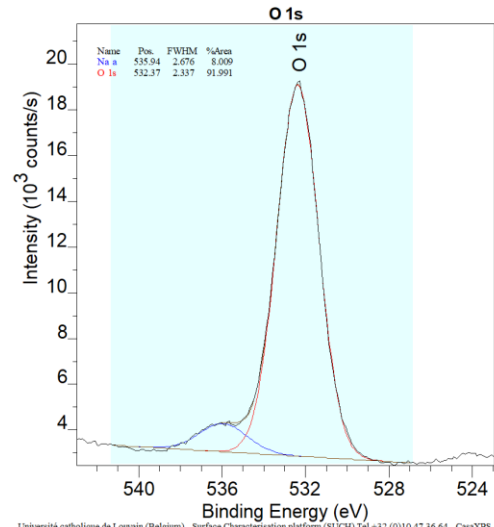
## Annexe 15

Données et spectres XPS de **SPC1.3bis** après 1 cycle réactionnel :

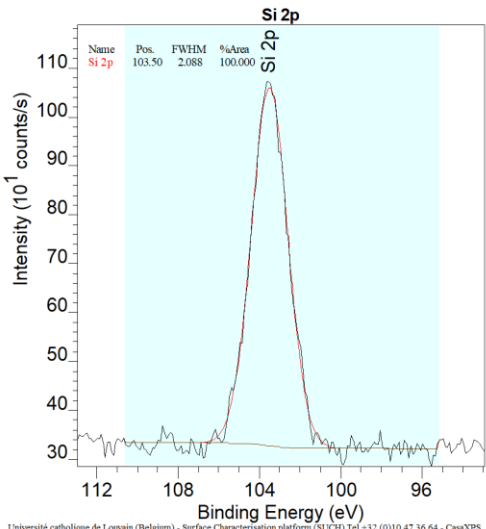
Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
Na 1s	1071,520	17,004	3,906
O 1s	532,370	39,035	8,967
N 1s	399,700	0,338	0,078
C tot.	0,000	32,428	7,450
C-(O,N)	285,610	3,766	0,865
C-(C,H, S)	284,110	16,594	3,812
C-(C,H) aro	283,610	7,714	1,772
S tot.	0,000	3,359	0,772
S-(C,H)	164,150	0,076	0,017
Si 2p	103,500	4,353	1,000
Ir 4f	0,000	0,085	0,020



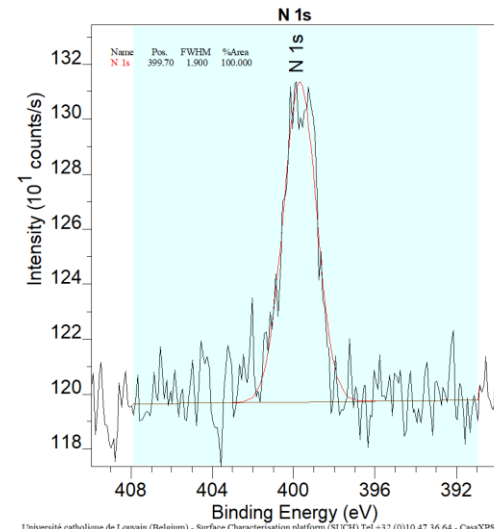
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



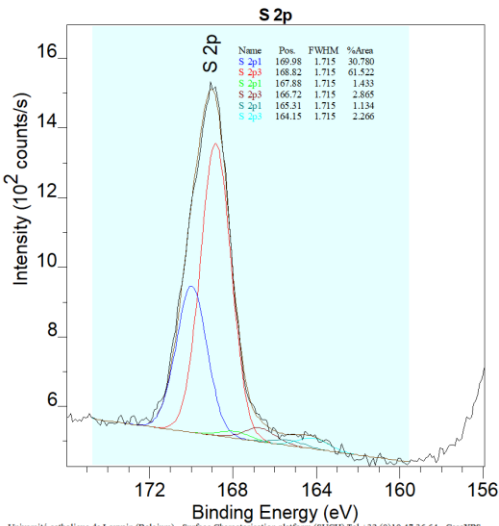
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



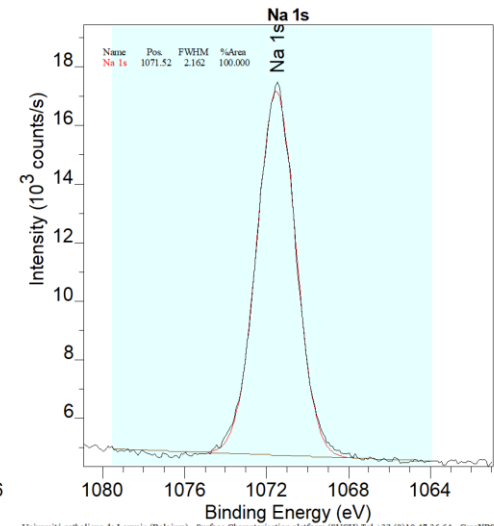
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



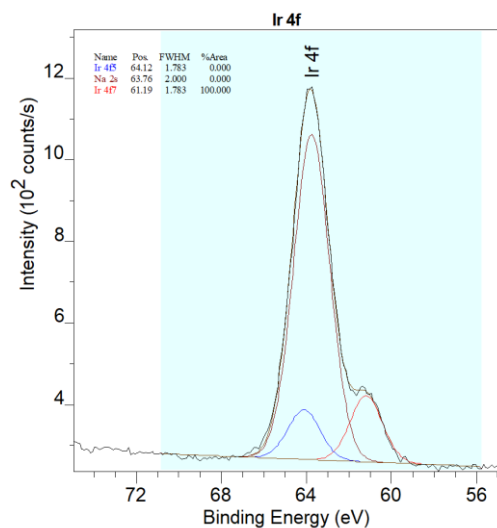
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

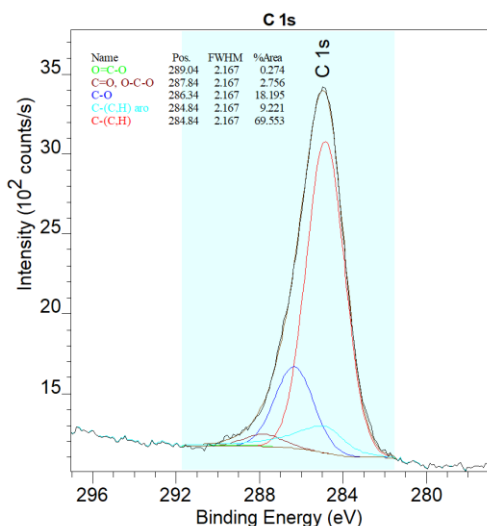


Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

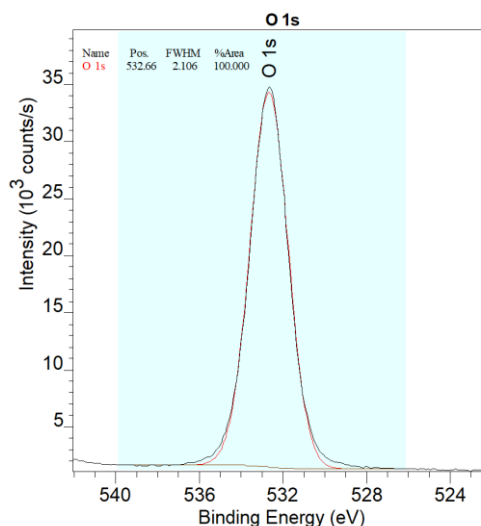
## Annexe 16

Données et spectres XPS de **SPC1.2** après 1 cycle réactionnel :

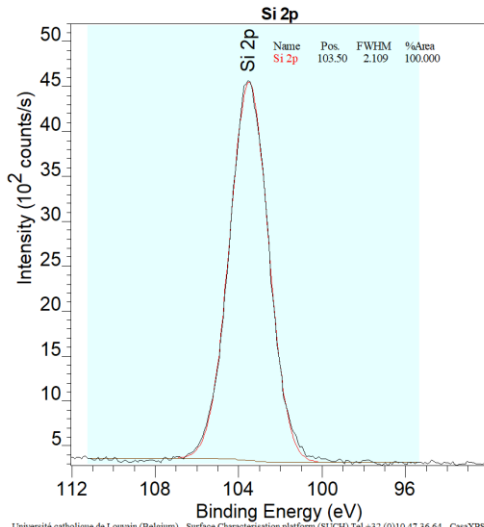
Élément	Position (eV)	% atomique	Élément/Si
Na 1s	1071,920	0,212	0,010
F 1s	0,000	0,000	0,000
O 1s	532,660	62,817	2,829
N 1s	400,030	0,574	0,026
C tot.	0,000	13,781	0,621
C-(O,N)	286,340	2,507	0,113
C-(C,H, S)	284,840	1,271	0,057
C-(C,H) aro	284,840	9,585	0,432
S tot.	0,000	0,354	0,016
S-(C,H)	156,470	0,000	0,000
Si 2p	103,500	22,206	1,000
P 2p	0,000	0,000	0,000
Ir 4f	0,000	0,053	0,002



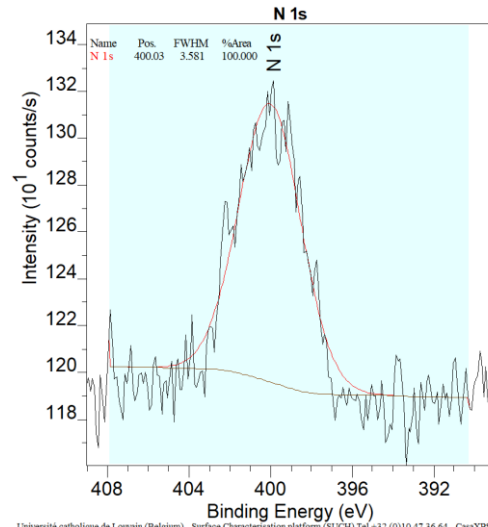
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



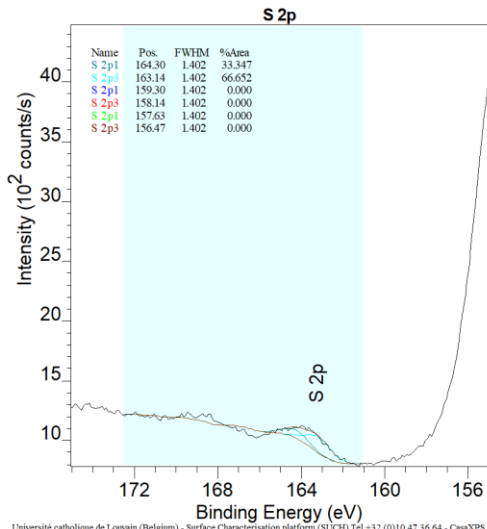
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



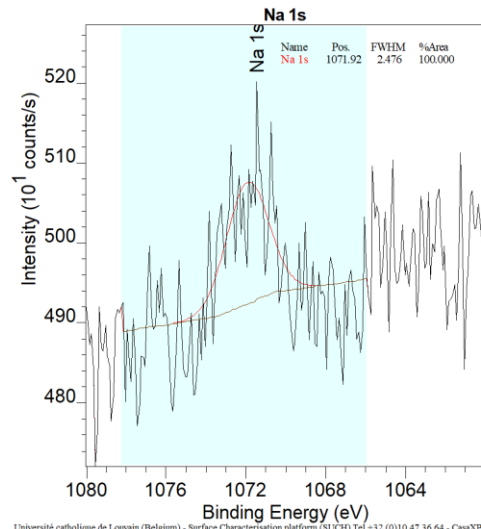
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



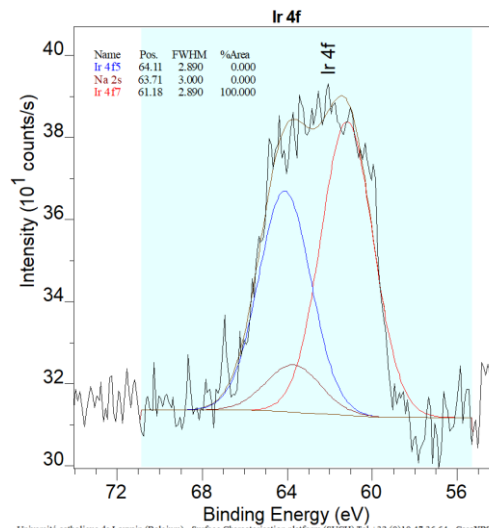
Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCh) Tel +32 (0)10 47 36 64 - CasaXPS

## VIII. Bibliographie

1. IUPAC, I. *the "Gold Book."* Blackwell Scientific Publications Oxford **1997**.
2. Roduner, E. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8226-8239.
3. Roberts, M. *Catal. Lett.* **2000**, *67*, 1-4.
4. Damerow, P. *Cuneiform Digital Library Journal* **2012**, *2*, 1-20.
5. McGovern, P. E.; Zhang, J.; Tang, J.; Zhang, Z.; Hall, G. R.; Moreau, R. A.; Nuñez, A.; Butrym, E. D.; Richards, M. P.; Wang, C.-s. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2004**, *101*, 17593-17598.
6. Wisniak, J. *Educación química* **2010**, *21*, 60-69.
7. Ault, A. J. *Chem. Educ.* **2002**, *79*, 572-577.
8. Suzuki, A.; Heck, R. F.; Negishi, E.-i. *TRENDS IN THE SCI* **2010**, *16*, 10.
9. Hargittai, I. *Struct. Chem.* **2022**, 1-3.
10. Armor, J. N. *Catal. Today* **2011**, *163*, 3-9.
11. Vogt, E. T.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7342-7370.
12. Linthorst, J. *Foundations of chemistry* **2010**, *12*, 55-68.
13. Anastas, P.; Warner, J. *Green Chemistry* **1999**, G21-G22.
14. Perrin, C. L.; Agranat, I.; Bagno, A.; Braslavsky, S. E.; Fernandes, P. A.; Gal, J.-F.; Lloyd-Jones, G. C.; Mayr, H.; Murdoch, J. R.; Nudelman, N. S. *Pure Appl. Chem.* **2022**, *94*, 353-534.
15. Buckley, B. R. *Annual Reports Section" B"(Organic Chemistry)* **2013**, *109*, 189-206.
16. Gagnon, C.; Godin, É.; Minozzi, C.; Sosoe, J.; Pochet, C.; Collins, S. K. *Science* **2020**, *367*, 917-921.
17. Bell, E. L.; Finnigan, W.; France, S. P.; Green, A. P.; Hayes, M. A.; Hepworth, L. J.; Lovelock, S. L.; Niikura, H.; Osuna, S.; Romero, E. *Nature Reviews Methods Primers* **2021**, *1*, 1-21.
18. Debe, M. K. *Nature* **2012**, *486*, 43-51.
19. Ciamician, G. *Bull. Soc. Chim. Fr* **1908**, *4*, 1-27.
20. Albin, A.; Fagnoni, M. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 1-6.
21. Ravelli, D.; Protti, S.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 2366-2373.
22. Schwinger, J.; Englert, B., Springer, New York: **2001**.
23. Delaire, J.; Piard, J.; Meallet-Renault, R.; Clavier, G. **2016**, Chapitre 4.
24. Wardle, B., John Wiley & Sons: **2009**; p Chapter 3.

25. Strieth-Kalthoff, F.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190-7202.
26. Stark, M. Université de Strasbourg, Strasbourg, **2010**.
27. Metternich, J.; Gilmour, R. *Synlett* **2016**, *27*, 2541-2552.
28. Singh, K.; Staig, S. J.; Weaver, J. D. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 5275-5278.
29. Nevesely, T.; Wienhold, M.; Molloy, J. J.; Gilmour, R. *Chem. Rev.* **2021**, *122*, 2650-2694.
30. Lu, Z.; Yoon, T. P. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10475-10478.
31. Nuss, P.; Eckelman, M. J. *PloS one* **2014**, *9*, 1-12.
32. Alonso, R.; Bach, T. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4457-4460.
33. Kleinmans, R.; Pinkert, T.; Dutta, S.; Paulisch, T. O.; Keum, H.; Daniliuc, C. G.; Glorius, F. *Nature* **2022**, *605*, 477-482.
34. Parshall, G. *J. Mol. Catal.* **1978**, *4*, 243-270.
35. Cole-Hamilton, D. J. *Science* **2003**, *299*, 1702-1706.
36. Corma, A.; Garcia, H. *Top. Catal.* **2008**, *48*, 8-31.
37. Ross, J. R., Elsevier: **2011**; Vol. Chapter 4.
38. Tundo, P.; Perosa, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 532-550.
39. Schlögl, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465-3520.
40. Fecheté, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. *Catal. Today* **2012**, *189*, 2-27.
41. Argyle, M. D.; Bartholomew, C. H. *Catalysts* **2015**, *5*, 145-269.
42. Corma, A.; Garcia, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391-1412.
43. Huebner, S.; de Vries, J. G.; Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3-25.
44. McMorn, P.; Hutchings, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 108-122.
45. Heitbaum, M.; Glorius, F.; Escher, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732-4762.
46. Gheorghiu, C. C.; de Lecea, C. S.-M.; Román-Martínez, M. C. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *478*, 194-203.
47. Tambosco, B.; Segura, K.; Seyrig, C.; Cabrera, D.; Port, M.; Ferroud, C.; Amara, Z. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 4383-4389.
48. Choudary, B. M.; Chowdari, N. S.; Jyothi, K.; Kantam, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5341-5349.
49. Mori, K.; Kawashima, M.; Che, M.; Yamashita, H. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8780-8783.

50. Corma, A.; García, H.; Moussaif, A.; Sabater, M. J.; Zniber, R.; Redouane, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1058-1059.
51. Baleizão, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *J. Catal.* **2004**, *221*, 77-84.
52. Hao, Z.; Li, S.; Sun, J.; Li, S.; Zhang, F. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *237*, 366-372.
53. Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540-1573.
54. Kolb, H. C.; Finn, M.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
55. Wu, P., ACS Publications: **2022**; p 2959–2961.
56. Das, A.; Thomas, K. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 7214-7218.
57. Tyson, E. L.; Ament, M. S.; Yoon, T. P. *The Journal of organic chemistry* **2013**, *78*, 2046-2050.
58. Yakushev, A. A.; Abel, A. S.; Averin, A. D.; Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V.; Ziankou, I. S.; Bonneviot, L.; Bessmertnykh-Lemeune, A. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 1-81.
59. Jacques, A.; Devaux, A.; Rubay, C.; Pannetreau, F.; Desmecht, A.; Robeyns, K.; Hermans, S.; Elias, B. *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202201672.
60. Fujishima, A.; Zhang, X. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 750-760.
61. Materna, K. L.; Hammarström, L. *Chemistry—A European Journal* **2021**, *27*, 16966-16977.
62. Jeelani, P. G.; Mulay, P.; Venkat, R.; Ramalingam, C. *Silicon* **2020**, *12*, 1337-1354.
63. Rastegari, E.; Hsiao, Y.-J.; Lai, W.-Y.; Lai, Y.-H.; Yang, T.-C.; Chen, S.-J.; Huang, P.-I.; Chiou, S.-H.; Mou, C.-Y.; Chien, Y. *Pharmaceutics* **2021**, *13*, 3-56.
64. Selvarajan, V.; Obuobi, S.; Ee, P. L. R. *Frontiers in chemistry* **2020**, *8*, 1-16.
65. Wu, S.-H.; Mou, C.-Y.; Lin, H.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3862-3875.
66. Rahman, I. A.; Padavettan, V. *Journal of nanomaterials* **2012**, *2012*, 8-8.
67. Rao, K. S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 125-131.
68. Liberman, A.; Mendez, N.; Trogler, W. C.; Kummel, A. C. *Surf. Sci. Rep.* **2014**, *69*, 132-158.
69. Body, N.; Lefebvre, C.; Eloy, P.; Haynes, T.; Hermans, S.; Riant, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2023**, *440*, 1-11.
70. Biesinger, M. C. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *597*, 1-11.
71. Wagner, C. D.; Naumkin, A. V.; Kraut-Vass, A.; Allison, J. W.; Powell, C. J.; Rumble Jr, J. R., Version: **2003**.

72. Haynes, T.; Bounouch, O.; Dubois, V.; Hermans, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *306*, 1-8.
73. Yan, X.; Meng, J.; Hu, X.; Feng, R.; Zhou, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2019**, *89*, 617-622.
74. Rasool, N.; Negi, D.; Singh, Y. *ACS Biomaterials Science & Engineering* **2023**, A-K.
75. Singh, A.; Teegardin, K.; Kelly, M.; Prasad, K. S.; Krishnan, S.; Weaver, J. D. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *776*, 51-59.
76. Boyaala, R.; Peng, M.; Tai, W.-S.; Touzani, R.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Chi, Y.; Guerschais, V.; Doucet, H.; Soulé, J.-F. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13898-13911.
77. Kobayashi, A.; Watanabe, S.; Ebina, M.; Yoshida, M.; Kato, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2017**, *347*, 9-16.
78. Lowry, M. S.; Goldsmith, J. I.; Slinker, J. D.; Rohl, R.; Pascal, R. A.; Malliaras, G. G.; Bernhard, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712-5719.
79. Nguyen, J. V.; Jones, C. W. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1190-1203.
80. Yan, M.; Yan, M. *Development of New Catalytic Performance of Nanoporous Metals for Organic Reactions* **2014**, 55-91.
81. Xu, P.; Wang, F.; Fan, G.; Xu, X.; Tang, P. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1121-1124.
82. Elliott, L. D.; Kayal, S.; George, M. W.; Booker-Milburn, K. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 14947-14956.
83. Guerrero-Corella, A.; Martinez-Gualda, A. M.; Ahmadi, F.; Ming, E.; Fraile, A.; Alemán, J. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10463-10466.
84. Jiang, Y.; Qin, Y.; Xie, S.; Zhang, X.; Dong, J.; Ma, D. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5250-5253.
85. Seitz, A. K.; Kohlpaintner, P. J.; van Lingen, T.; Dyga, M.; Sprang, F.; Zirbes, M.; Waldvogel, S. R.; Goßen, L. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, 1-66.
86. Safaei, S.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Khosropour, A. R.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2017**, *14*, 1583-1589.
87. Shan, Y.; Cao, L.; Xu, C.; Zhao, P.; Cao, C.; Li, F.; Xu, B.; Huang, Q. *International Journal of Molecular Sciences* **2019**, *20*, 1-13.
88. Pridmore, R. W. *Color Research & Application* **2021**, *46*, 482-488.
89. Singh, S. K.; Das, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 9596-9612.
90. Wu, F.; Feng, Y.; Jones, C. W. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 1365-1375.
91. Malik, C. K.; Vaultier, M.; Ghosh, S. *Synthesis* **2007**, *2007*, 1247-1250.



UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN  
Faculté des sciences

Place des sciences, 2 bte L6.06.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | [www.uclouvain.be/sc](http://www.uclouvain.be/sc)