

L'IODE : 210 ANS DE RECHERCHE AU SERVICE DE LA SOCIÉTÉ

ANTOINE BRUNEL, CÔME CATTIN, CAMILLE CHARTIER

Découvert par hasard au début du XIX^e siècle, l'iode a rapidement fait l'objet de nombreuses recherches et applications qui n'ont cessé de croître au fil des années. Différent des autres halogènes, il se démarque par ses propriétés rédox, sa faible électronégativité, sa grande polarisabilité et son hypervalence. L'iode est présent au quotidien dans le sel de table, dans des colorants alimentaires et dans les lampes à halogène. Il joue un rôle clé en tant que catalyseur dans la production industrielle d'acide acétique. Il est aussi largement utilisé en chimie des solutions grâce à ses propriétés rédox qui font de lui une espèce oxydoréductrice de choix. En synthèse organique, l'iodation des composés organiques présente un fort intérêt et les composés à base d'iode hypervalent sont utilisés pour leur propriété oxydante. En plus de ses propriétés antiseptiques et de son utilisation en radioprotection et en imagerie médicale, l'iode est un oligo-élément régulant les systèmes hormonaux. Les carences en iode restent un problème majeur de santé publique aujourd'hui.

1. INTRODUCTION

Découvert par erreur en 1811 durant les guerres napoléoniennes, l'iode a toujours été un sujet de recherche important en chimie.

Pour célébrer les 210 ans de cet événement, cet article retrace les grandes étapes de son histoire et présente les principales caractéristiques et utilisations de cet élément pour lequel la recherche est toujours active.

Nous présenterons dans un premier temps la découverte de l'élément, sa localisation sur Terre, les méthodes d'extraction et ses principales propriétés physico-chimiques. Nous étudierons ensuite ses diverses applications industrielles, quotidiennes mais aussi son usage en chimie organométallique, en synthèse organique et en chimie des solutions. Enfin, nous traiterons les applications médicales de l'iode et des composés iodés ainsi que le rôle de cet élément dans l'organisme.

2. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE L'IODE

2.1. Historique de la découverte de l'iode

La première indication de l'existence de l'iode remonte à 1811. Le chimiste français Bernard Courtois choisit alors d'utiliser des cendres de varech, un mélange d'algues, pour remplacer la cendre de bois dans le processus de production du salpêtre. Ce composé est nécessaire à la création de poudre à canon. En voulant ajouter de l'acide sulfurique concentré pour enlever la matière organique des

cendres, il observe la formation d'une vapeur violette. Il s'agit de l'iodure I^- présent dans les algues qui s'est oxydé en diiode I_2 puis sublimé. Bernard Courtois récupère ensuite des cristaux de ce composé par condensation de la vapeur formée.^{1,2}

En 1813, Nicolas Clément présente les travaux de Bernard Courtois au Conservatoire national des Arts et Métiers ce qui permet à la découverte de paraître dans les Annales de Chimie.³ La même année, Humphrey Davy et Joseph-Louis Gay-Lussac étudient la nouvelle substance et publient des articles sur ses diverses propriétés.⁴ Gay-Lussac propose le nom « iode » issue du mot grec *ioeides* « couleur de la violette » pour faire référence à la couleur violette des vapeurs de diiode.⁵

En 1831, Bernard Courtois est récompensé d'un prix décerné par l'Académie Royale pour sa découverte.⁵

2.2. Origine de l'iode sur Terre

L'iode est peu présent sur Terre avec une abondance de 0,05 ppm, ce qui le classe 47^e dans l'ordre d'abondance des éléments.⁵ Dans la nature, l'iode se trouve à l'état d'iodure I^- et d'iodate IO_3^- qui se combinent à des cations pour former des composés neutres. L'iode s'isole sous forme diatomique, le diiode I_2 .⁶ À température et pression ambiantes, c'est un solide luisant de couleur grise à pourpre noir visible sur la Figure 1.

Même si l'iode est peu abondant, il est possible de l'extraire des algues, des caliches du Chili, des saumures du Japon et des États-Unis ou des gisements de phosphate de Chine où sa concentration est plus élevée.⁶

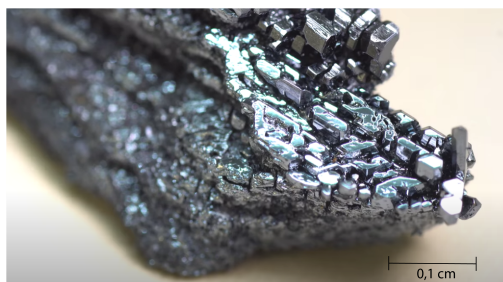


Fig. 1 Photo d'un cristal d'iode à température ambiante : c'est un solide luisant de couleur grise à pourpre noir⁷

2.2.1. Dans les algues marines

Les principales sources d'iode sont l'eau de mer (environ 0,05 ppm) et les organismes marins comme les éponges, les coraux et les algues. Par exemple, la concentration en iode peut atteindre jusqu'à 4500 ppm après séchage chez les algues brunes du genre *Laminaria* et *Fucus*.^{5,6} Dans ces organismes, l'iode joue un rôle de défense antioxydante inorganique face à un stress oxydant. À marée basse en particulier, les algues sont exposées au soleil et à l'ozone, générant un stress oxydant (Figure 2). Les oxydants atmosphériques réagissent avec l'iodure qui est en forte concentration à la surface des algues. Cette réaction protège donc la plante en formant des oxydes d'iode.^{8,9}

L'iode est extrait des algues par séchage et incinération. L'élément est ensuite extrait des cendres par lixiviation, technique d'extraction de substances solubles par un solvant. Puis, les iodures présents dans les eaux mères sont acidifiés et oxydés au dichlore pour récupérer le diiode. Le diiode est finalement séparé par des sels de cuivre puis traité par fusion avec du carbonate de soufre. Pour obtenir 1 kg diiode, il faut environ 200 kg d'algues séchées.⁶

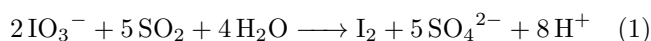


Fig. 2 Photographie d'algues brunes du genre *Lamaria* prise à marée basse à Dunstaffnage (Écosse). Ces algues subissent ici un stress oxydant (exposition au soleil et aux oxydants atmosphériques) et utilisent l'iodure comme antioxydant pour s'en protéger.¹⁰

2.2.2. Dans les caliches

Dans les minerais de nitrate de sodium, potassium et magnésium du Chili, appelés caliches, l'iode est présent sous forme d'iodate, IO_3^- , en tant qu'impureté (400 ppm).⁶ Grâce à sa taille similaire à celle du nitrate NO_3^- , il substitue ces derniers pour former des sels d'iodate de sodium, potassium et magnésium.

Pour être extraits, les sels d'iode sont traités par lixiviation avec de l'eau. Puis, l'iodate contenu dans la solution de lixiviation est réduit par le dioxyde de soufre en diiode selon la Réaction 1. Le diiode étant peu soluble dans l'eau et se sublimant facilement, il est récupéré par flottation. La flottation est un procédé de séparation fondé sur des différences d'hydrophobicité des surfaces des particules à séparer. La surface de la molécule d'intérêt est rendue hydrophobe afin de lui conférer une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide. La molécule se fixe ensuite à la surface de bulles d'air et est transportée pour être séparée de la solution d'origine. Le diiode est ensuite récupéré par extraction à l'aide de kérosène, un mélange d'hydrocarbures contenant des alcanes possédant de 10 à 14 carbones, ou par entraînement par soufflage d'air (*blowing-out process*) (Figure 3a).⁶



2.2.3. Dans les saumures

L'iode est également présent dans les saumures naturelles, solutions aqueuses de sel. On retrouve ces saumures dans des gisements de gaz et de pétrole au Japon et aux États-Unis. L'iode est alors sous forme d'iodure de potassium ou de sodium (130 à 1300 ppm).⁶ Les saumures contenant l'iodure sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique puis mélangées avec du dichlore pour oxyder l'iodure en diiode. L'iode est ensuite récupéré par des procédés d'entraînement par soufflage d'air (Figure 3a) ou par fixation via l'adsorption par du charbon ou des échanges d'ions sur résine (Figure 3b).

2.2.4. Dans les gisements de phosphate

L'iode est aussi présent dans les gisements de phosphate de Chine (500 ppm).⁶ Il substitue les anions phosphates PO_4^{3-} dans les sels formés. Lors de l'extraction, l'iode est volatilisé par calcination puis récupéré par absorption dans des solutions de soude, de sulfite de sodium ou d'iodure de potassium.

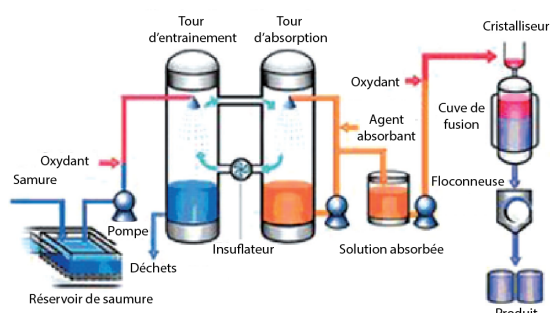
2.3. Propriétés physico-chimiques générales

2.3.1. La famille des halogènes

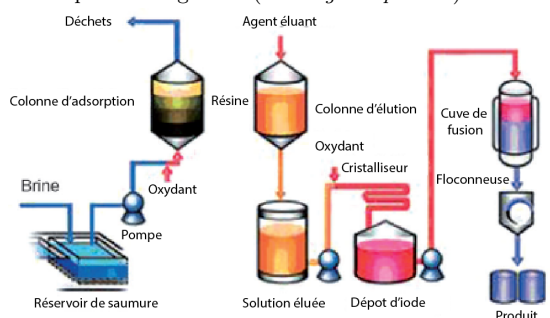
Les halogènes sont les éléments chimiques du 17^e groupe du tableau périodique. Ce sont le fluor, le chlore, le brome, l'iode, l'astate et le tennessé. Toutefois, comme l'astate et le tennessé sont très radioactifs, très peu abondants dans le cas de l'astate ou absent du milieu naturel terrestre, comme le tennessé, ils sont moins bien caractérisés que les quatre premiers halogènes. Le fluor, le chlore, le brome et l'iode forment donc une famille d'éléments chimiques aux propriétés très similaires. Par la suite le terme ha-

Propriété	F	Cl	Br	I
Numéro atomique	9	17	35	53
Masse atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	19,00	35,45	79,90	126,90
Configuration électronique	[He] $2s^2 2p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$
Température de fusion (°C)	-218,6	-101,0	-7,3	113,7
Température d'ébullition (°C)	-188,1	-34,9	59,5	184,4
Distance X-X (Å)	1,43	1,99	2,28	2,66
Rayon covalent (Å)	0,64	0,99	1,14	1,33
Rayon de X^- (Å)	1,19	1,67	1,82	2,06
Electronégativité (Pauling)	3,98	3,16	2,96	2,66
Polarisabilité ($10^{-24} \text{C}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}$)	0,557	2,18	3,05	5,35

Tab. 1 Propriétés physiques et chimiques des halogènes.^{11,12}



(a) Schéma d'extraction industrielle du diiode par entraînement par soufflage d'air (*blowing-out process*).



(b) Schéma d'extraction industrielle du diiode par échange d'ions sur résine.

Fig. 3 Deux procédés d'extraction du diiode, d'après.¹⁰

logène leur sera attribué. Les propriétés importantes des halogènes sont rassemblées dans le Tableau 1.

Les halogènes possèdent 7 électrons sur leur couche de valence. Ils peuvent ainsi gagner facilement un électron et former des anions. Dans la nature, on les trouve donc sous forme d'anions combinés à des cations, appelés halogénures. Ils sont isolés sous forme diatomique : F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 .^{5,6,11,13}

Les halogènes ont des polarisabilités différentes : la polarisabilité augmente en passant du fluor à l'iode. Cette caractéristique a des conséquences importantes notamment sur les températures de fusion et d'ébullition. En effet, on peut relier la température de changement d'état pour des liquides et solides moléculaires aux interactions intermoléculaires, ici de types van der Waals. La force de ces interactions augmente avec la polarisabilité des molécules mises en jeu. Ainsi, dans l'état standard de référence, le difluor et le dichlore sont à l'état gazeux alors que le di-

brome est à l'état liquide et le diiode à l'état solide.^{5,6,13}

Le groupe des halogènes est le groupe le plus électro-négatif et le plus oxydant du tableau périodique. L'iode est le moins électro-négatif et le moins oxydant des halogènes. Les halogènes oxydent la plupart des métaux et forment des composés appelés halogénures métalliques.^{5,13}

Les halogènes sont également de bons nucléophiles. L'iode, grâce à sa faible électro-négativité par rapport aux autres halogènes et sa forte polarisabilité, est le meilleur nucléophile du groupe.

Ils ont également la capacité de se combiner entre eux et de former des interhalogènes, comme ClF , ICl , BrF_3 , $BrCl$, IF_5 et IF_7 . Ces composés sont de puissants agents oxydants et d'halogénéation.⁵

Tous les halogènes réagissent avec l'hydrogène pour former des halogénures d'hydrogène HF , HCl , HBr et HI . Dans l'eau, ils forment des acides halogénohydriques. L'acide fluorhydrique est un acide faible ($pK_a(HF/F^-) = 3,2$) alors que les autres sont des acides forts, l'acide iodhydrique étant le plus fort ($pK_a(HI/I^-) = -10$). Dans l'eau, les halogénures peuvent également former des oxoacides de formule générale HXO_n , $n \in \mathbb{N}^*$, avec des degrés d'oxydation différents. L'acidité des oxoacides croît avec le nombre n d'atomes d'oxygène et décroît avec l'augmentation du numéro atomique.¹¹

Enfin, l'iode, le brome et le chlore peuvent être hyper-valents contrairement au fluor.^{5,13}

2.3.2. Propriétés physiques de l'iode

Les propriétés physiques principales de l'atome d'iode sont données dans le Tableau 1.

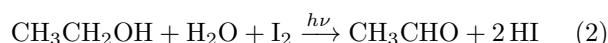
Le diiode I_2 est le corps simple associé, ses propriétés physiques sont résumées dans le Tableau 2.

Propriété	Valeur
Réseau cristallin	orthorombique
Température de fusion	$T_f = 113,7^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$T_{eb} = 184,35^\circ\text{C}$
Masse volumique à 20°C	$\rho_{solide} = 4,93 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
à 120°C	$\rho_{liquide} = 3,96 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
à 185°C	$\rho_{gaz} = 6,75 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Tab. 2 Propriétés physiques du diiode.^{11,12}

La solubilité du diiode est faible dans l'eau à tempéra-

ture ambiante : $s_{\text{eau}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Le diode est une molécule apolaire, sa solubilité est donc plus élevée dans des solvants apolaires comme le benzène ($164 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Cependant, le diiode est aussi très soluble dans l'éthanol ($271,7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) qui est un solvant polaire. Une explication de cette forte solubilité serait une réaction photochimique d'oxydation de l'éthanol en éthanal par le diiode formant le triiodure I_3^- (Réactions 2 et 3).¹⁴ Ces ions I_3^- formés sont très solubles dans l'éthanol (solvant polaire). On remarque que les solutions de diiode sont brunes dans les solvants oxygénés (couleur caractéristique de la présence de triiodure) et violettes dans les solvants non-oxygénés.



Le diiode ne se sublime pas à pression atmosphérique pour toutes températures.

On dénombre 37 isotopes de l'iode : 22 sont artificiels, 14 sont des radionucléides et seul ^{127}I est stable. Parmi les isotopes notables, on peut citer ^{131}I : c'est un sous-produit courant des réactions de fission nucléaire qui a des applications en radiothérapie.⁶

2.3.3. Propriétés chimiques de l'iode

L'iode étant l'élément le moins électronégatif des halogènes, cela lui confère des propriétés et une réactivité spécifique. Cette faible électronégativité lui permet notamment d'être un excellent nucléophile comme précisé précédemment.

La liaison C-I est très polarisable ce qui implique que l'orbitale moléculaire BV (la plus basse vacante) du composé est basse en énergie. Cette caractéristique explique pourquoi les iodoalcanes sont des composés assez électrophiles et des réactifs de choix en synthèse organique.

Puisque l'iode est un élément assez polarisable et peu électronégatif, l'iodure et les cations de l'iode ont un caractère mou suivant la théorie HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*).¹⁵

L'iode a aussi la particularité d'être hypervalent car ses orbitales 5d vides sont proches en énergie de ses orbitales 5p et 5s de valence. Les électrons de valence vont donc pouvoir se répartir dans les orbitales 5d ce qui permet à l'iode de former jusqu'à 7 liaisons. Ainsi, la chimie de l'iode est marquée par une tendance à la multicoordination : l'iode forme des liaisons relativement faibles mais nombreuses avec des atomes ou des groupements d'atomes fortement électroattracteurs comme les autres halogènes.

Les propriétés rédox de l'iode sont riches et utilisées dans de nombreux procédés chimiques et applications. Les degrés d'oxydation de l'iode sont nombreux, de -I à +VII. En milieu aqueux, seules sont stables les espèces au degré d'oxydation -I, I, V et VII,⁶ comme l'indique le tableau 3. Les principaux couples rédox de l'iode et leur potentiel rédox standard sont présentés dans le tableau 4. On retrouve le diagramme E-pH complet de l'iode Figure 4 qui résume graphiquement ses propriétés rédox en milieu aqueux.

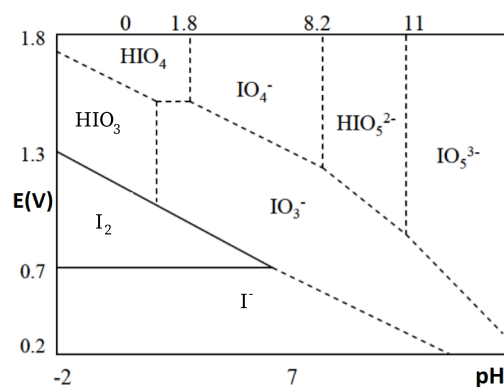


Fig. 4 Diagramme E-pH complet de l'iode ($C_{\text{tracé}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).¹⁶

Degré d'oxydation	Espèces associées
+ VII	I^{7+} , IF_7
+ V	I^{5+} , IO_3^- , I_2O_5
+ III	PhICl_2
0	I_2
- I	I^-

Tab. 3 Degrés d'oxydation de l'iode et espèces courantes associées.¹¹

3. APPLICATIONS DE L'IODE AU QUOTIDIEN, EN INDUSTRIE ET EN LABORATOIRE

3.1. L'iode dans le quotidien

3.1.1. Alimentation et iode

L'iode se retrouve dans divers composés alimentaires et procédés de contrôle de la qualité des denrées alimentaires.

La principale source d'iode dans notre alimentation est le sel de table iodé. C'est un sel alimentaire enrichi en iode qui permet de réduire les risques de carence.

Des composés à bases d'iode sont aussi utilisés comme colorants, dont l'érythrosine B qui est l'additif alimentaire rouge E127 (Figure 5). Ce colorant est ajouté à des préparations alimentaires pour les colorer car il a la propriété d'être très soluble dans l'eau.¹⁷ L'érythrosine B remplace parfois le bleu trypan pour la coloration et l'identification des cellules mortes.¹⁸

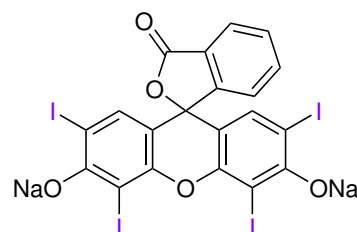


Fig. 5 Structure de l'érythrosine B.

Une autre utilisation de l'iode dans le secteur de l'agro-alimentaire est la mesure de l'indice d'iode qui permet de caractériser les lipides. C'est une grandeur égale à la masse de I_2 (en centigrammes), capable de se fixer sur les insa-

Couple redox	Demi-équation redox	E^0 (V/ESH)
$I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$	$I_{2(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2I_{(aq)}^-$	0,621
$I_{2(s)}/I_{(aq)}^-$	$I_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow 2I_{(aq)}^-$	0,535
$I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-$	$I_{3(aq)}^- + 2e^- \longrightarrow 3I_{(aq)}^-$	0,536
$IO_{3(aq)}^-/I_{2(aq)}$	$2IO_{3(aq)}^- + 12H_{(aq)}^+ + 10e^- \longrightarrow I_{2(aq)} + 6H_2O_{(l)}$	1,195
$IO_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-$	$IO_{3(aq)}^- + 3H_2O_{(l)} + 6e^- \longrightarrow I_{(aq)}^- + 6HO_{(aq)}^-$	0,257

Tab. 4 Potentiels standards des couples rédox principaux de l'iode définis par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).¹²

turations des acides gras contenus dans 100 g de matière grasse. Expérimentalement, il est déterminé par la méthode de Wijs : une dihalogénéation par ICl sur un corps gras suivi d'un titrage iodométrique pour déterminer la quantité de ICl consommée.¹⁹ Cet indice est notamment utilisé dans la production de charcuterie. En effet, la qualité du salage est liée à la qualité du tissu adipeux de la pièce : il doit être riche en acides gras saturés et donc avoir un indice d'iode faible.¹⁹

3.1.2. Lampe à incandescence halogène

L'une des utilisations la plus connue dans la vie quotidienne du diiode est la lampe à incandescence halogène qui a été inventée en 1959 par les chimistes Edward Zubler et Frederick Mosby, chercheurs chez General Electric.²⁰ Elle est composée d'un filament de tungstène avec un gaz halogène (diiodé ou dibrome) à basse pression dans une petite ampoule en verre de quartz. Le quartz est utilisé puisqu'il est très résistant thermiquement.

L'incandescence est un phénomène physique d'émission de lumière due à la température d'un corps chauffé. Le principe d'incandescence consiste donc à faire chauffer un filament en tungstène par effet Joule jusqu'à ce qu'il émette de la lumière. Cependant, il n'est pas possible d'augmenter énormément la température du filament car celui-ci peut alors spontanément s'évaporer, se diriger par convection vers l'ampoule en verre de quartz froid et se recristalliser sur cette surface. Ce phénomène finit par rompre le filament et fait noircir l'ampoule.²⁰

En utilisant un gaz halogène à la place d'un gaz rare, un nouveau phénomène a lieu : le cycle tungstène-halogène présenté et expliqué Figure 6. Ce phénomène permet de limiter les principaux problèmes de la lampe à incandescence standard à base de gaz rare.

Ce cycle est basé sur :

- La formation d'halogénures de tungstène WX_n ($n = 5$ ou 6) par oxydation du tungstène par le dihalogène X à température moyenne (vers 800°C).
- La décomposition de ce composé à haute température (vers 3000°C), ce qui redonne du $W_{(s)}$ et $X_{2(g)}$.

Ce processus d'évaporation puis redéposition auto-entretenu permet d'empêcher le filament de se rompre et le tungstène de se déposer sur la surface de l'ampoule en verre de quartz.²⁰

Grâce au cycle tungstène-halogène, la durée de vie de l'ampoule est augmentée en maintenant la température du filament constante et son efficacité lumineuse est améliorée en augmentant la température. La couleur de la lumière

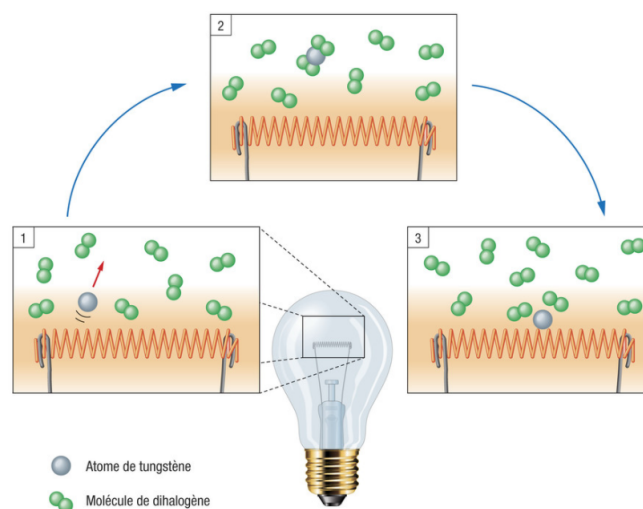


Fig. 6 Cycle tungstène-halogène d'une lampe à incandescence à gaz halogène.²¹ Le cycle débute par le décrochage d'un atome de tungstène lors de la sublimation du filament (1) puis il y a la formation de l'halogénure de tungstène (2) qui empêche le composé de recrystalliser sur la surface de l'ampoule en verre de quartz. Enfin, l'halogénure de tungstène se décompose et l'atome de tungstène se dépose sur le filament (3).

est plus blanche par rapport à une lampe à incandescence standard.²⁰

3.2. Applications industrielles et au laboratoire

3.2.1. L'iode en catalyse industrielle

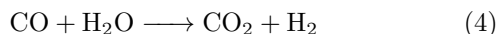
La production industrielle d'acide acétique (15 Mt/an) est actuellement dominée par la carbonylation du méthanol.²²

Les procédés utilisés se déroulent en trois étapes, faisant intervenir l'iodométhane comme intermédiaire et nécessitant un catalyseur. C'est le procédé Monsanto basé sur un complexe d'iodure de rhodium qui est développé en premier à partir de 1960. Il est remplacé en 1996 par le procédé Cativa utilisant l'iodure d'iridium (Schéma 7).^{22,23}

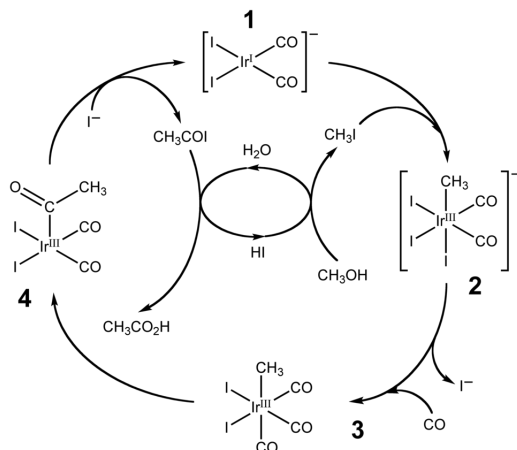
Le changement de métal (rhodium à iridium) permet notamment d'accélérer l'étape d'addition oxydante de l'iodométhane et de diminuer la formation d'impuretés comme l'acide propanoïque. En effet, l'addition oxydante est 150 fois plus rapide avec l'iridium.²⁴

L'un des plus grands avantages du procédé Cativa est qu'il nécessite moins de eau dans le milieu réactionnel pour être à son maximum d'efficacité. Cette modification va permettre de diminuer le nombre d'étapes de séchage et de

limiter de 50 % la formation de CO_2 par la réaction 4.



Cela permet au procédé Cativa d'avoir un impact environnemental bien plus faible que son prédécesseur tout en limitant les coûts de production.²⁴

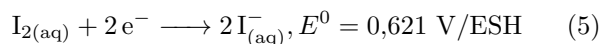


Sch. 7 Cycle catalytique du procédé Cativa. Le composé **1** est le complexe iodure de rhodium utilisé comme catalyseur pour la réaction.^{24,25}

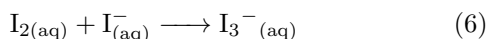
L'iodure de rhodium est aussi utilisé comme catalyseur dans la synthèse industrielle des anhydrides d'acide $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. C'est le procédé Tennessee-Eastman.²⁶

3.2.2. Chimie des solutions et électrochimie

L'iode est généralement utilisé pour faire des titrages, on parle de titrages par iodométrie. C'est une méthode de dosage indirect qui fait appel au couple rédox I_2/I^- . Le plus souvent, cette technique consiste à oxyder l'iodure en diiode qui est ensuite titré par l'ion thiosulfate. L'iodométrie doit son importance au potentiel rédox moyen du couple I_2/I^- (Équation 5) qui est plus faible que celui des autres agents oxydants. Ainsi, l'iodométrie permet aussi bien de faire des oxydations que des réductions.²⁷



Les titrages iodométriques sont facilités par la couleur que prend l'iode en solution. En effet, si la solubilité de l'iode dans l'eau est faible, elle augmente en présence d'ions I^- puisqu'il y a la réaction de formation du triiodure I_3^- (Équation 6).



En solution aqueuse, l'ion I_3^- est de couleur ambre grâce à ses propriétés de complexe de transfert de charge. Dans ce complexe, l'iodure I^- agit comme donneur de charge tandis que le diiode neutre I_2 devient accepteur de charge. Lors de l'excitation par la lumière, on observe alors un profond remaniement de la distribution de charge dans le complexe. Il en résulte des transitions électroniques intenses appelées transitions de transfert de charge. Dans le

cas de I_3^- , ce sont des transitions de transfert de charge qui donnent sa couleur ambre en solution aqueuse.^{28,29}

En présence d'amidon, il se forme un complexe amidon-triiodure de teinte bleue foncée illustré par la Figure 8. On retrouve l'amidon sous le nom commercial de Thiodène®, qui désigne de l'empois d'amidon traité par de l'urée pour le rendre davantage soluble en solution aqueuse. L'amidon est composé de deux polymères du glucose $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$: l'amylose linéaire et l'amylopectine ramifiée. En solution, l'amylose linéaire forme une hélice creuse à l'intérieur de laquelle les ions I_3^- peuvent s'insérer à l'aide d'interactions de van der Waals pour former un polyiodure $[\text{In}^{x-}]$ ($n \geq 3, x \geq 1$). Ce complexe amylose-polyiodure est aussi un complexe de transfert de charge de couleur bleu foncé en solution aqueuse.^{29,30}

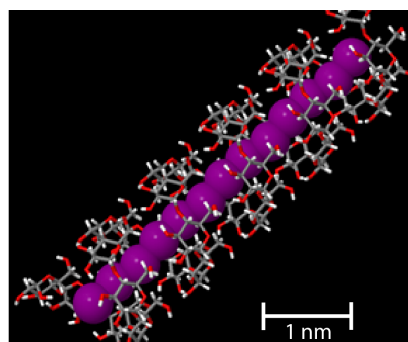
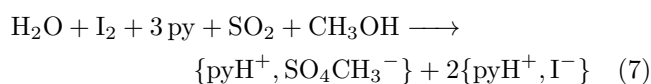


Fig. 8 Complexe hélice de couleur bleue foncée formé entre les ions triiodure et l'amidon. Les ions triiodures sont représentés par des sphères violettes et l'amidon par un style 3D de bâtonnets.³¹

Cette couleur bleue disparaît à chaud car l'hélice se détend et le triiodure s'échappe : il n'y a plus d'effet de confinement. Même en présence de traces infimes d'ion triiodure, insuffisantes pour colorer la solution en jaune-ambre, l'ajout d'amidon colore la solution d'un bleu foncé. C'est pourquoi l'ajout d'amidon est généralement utilisé lors d'un titrage pour mettre en évidence l'apparition ou la disparition du diiode et pour déterminer précisément l'équivalence. La cinétique de dissociation du complexe étant très lente, il est ajouté en faible quantité uniquement en fin de titrage pour ne pas fausser la détermination de l'équivalence.³¹

L'iodométrie peut être utilisée pour doser l'eau dans un échantillon : c'est la méthode de titrage coulométrique Karl Fischer largement utilisée dans l'industrie pour réaliser des contrôles qualité. La coulométrie est une technique permettant de déterminer la quantité de matière transformée durant une électrolyse en mesurant la quantité d'électricité consommée ou produite. Cette méthode se base sur la réaction d'oxydo-réduction (7). Historiquement, les réactifs sont le diiode, l'eau, le dioxyde de soufre, la pyridine py et le solvant, le méthanol. Le procédé a été depuis largement modifié. Par exemple, on utilise du 2-méthoxyéthanol comme solvant et de l'imidazole au lieu de pyridine.²⁷



Pour mesurer la masse d'eau dans un échantillon, on utilise un système avec un dispositif d'électrolyse, électrode génératrice, et un dispositif de détection, électrode indicatrice, comme l'indique la Figure 9. Le diiode est généré par électrolyse à partir d'ions iodures en solution. Le diiode formé dans le solvant méthanol réagit totalement avec l'eau. La différence de potentiel est élevée car il n'y a que l'iodure présent. Cependant, quand il n'y a plus d'eau dans la solution, le diiode et l'iodure sont alors présents simultanément en solution. La tension aux bornes de l'électrode indicatrice diminue donc rapidement car le couple rédox est rapide. Cela indique le point de fin de titrage. Au cours de cette réaction, la quantité de diiode formée est directement liée à la charge qui traverse le circuit lors du titrage et il est donc possible de remonter à la masse d'eau dans l'échantillon.²⁷

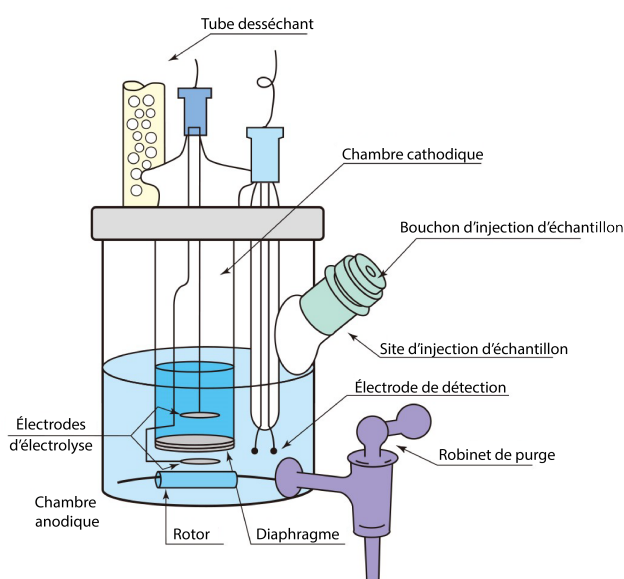


Fig. 9 Schéma de la cellule galvanique dans laquelle se déroule le dosage par la méthode Karl Fischer.³²

L'iodométrie permet également de doser le dioxygène dissous dans de l'eau pour contrôler la qualité de celle-ci.³³ C'est la méthode de Winkler de dosage indirect. Pour cela, des ions Mn^{2+} sont introduits en excès en milieu basique dans l'eau à doser et un précipité d'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$ est formé. Tout le dioxygène présent dans l'eau oxyde Mn^{II} en Mn^{III} sous sa forme $Mn(OH)_3$ en milieu basique. L'oxydation du manganèse Mn^{II} s'arrête quand tout le dioxygène a été réduit. En ajoutant de l'acide sulfurique, les hydroxydes de manganèse se transforment en leurs formes ioniques. Un sel d'iodure est ensuite ajouté et l'iodure est oxydé en diiode par les ions Mn^{3+} uniquement. La solution devient jaune-orange car du diiode a été formé. La dernière étape consiste à titrer le diiode par du thiosulfate de sodium. On remonte ainsi par ce titrage à la quantité d'oxygène dissous.

L'iode est aussi utilisé pour doser l'ozone, un oxydant fort qui est toxique pour la faune et la flore. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2.1, les algues utilisent de l'iode pour se protéger du stress oxydant de l'ozone. L'ozone intercepte la majorité des rayons ultraviolets du Soleil dans la haute atmosphère alors que c'est un polluant dans les

basses couches de l'atmosphère. Comme c'est un oxydant fort, il est possible de doser sa quantité par iodométrie.³³

Une autre utilisation de l'iode en électrochimie est l'électrode spécifique aux ions iodures qui permet de suivre l'activité des ions iodures en solution. Son schéma est indiqué Figure 10. Elle est constituée d'une membrane polycristalline contenant des sulfures d'argent et de l'iodure d'argent (Ag_2S/AgI). Un fil d'argent trempe dans une solution d'iodure à l'intérieur de l'électrode et sert de référence interne. Lorsque l'électrode est en contact avec la solution à analyser contenant des ions iodures, il y a un échange d'iodures entre la solution et la membrane et entre la membrane et la solution interne ($I_{(aq)}^- = I_{(memb)}^-$). Cet échange crée une différence de potentiel entre l'extérieur et l'intérieur de la membrane qui est mesurée à l'aide de la référence externe et de la référence interne.³⁴

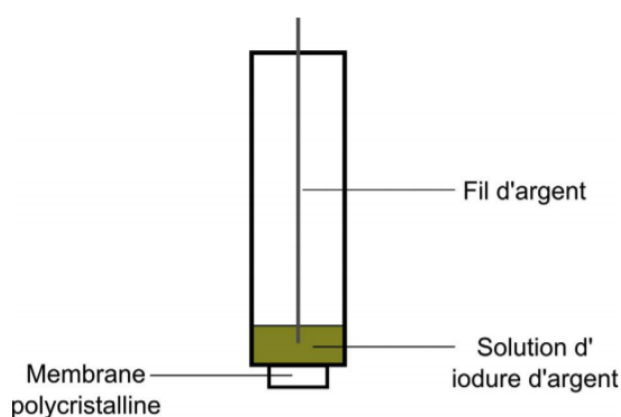


Fig. 10 Schéma de l'électrode spécifique aux ions iodures [34].

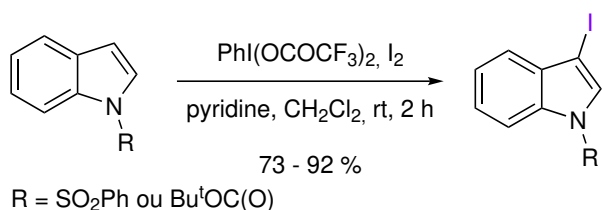
3.2.3. Synthèse organique et iode

Les diverses propriétés chimiques de l'iode en font un élément très utilisé en chimie organique. Il peut être employé sous forme inorganique (I_2 et I^- principalement) mais aussi sous forme organique (les composés à base d'iode sont très réactifs).

L'iodation des composés organiques est une réaction utile en chimie de synthèse. Cette réaction peut avoir un mécanisme du type substitution nucléophile grâce à un ion iodure. Comme énoncé dans la partie 2.3.3, l'ion iodure est un excellent nucléophile pour beaucoup d'électrophiles et peut être utilisé pour faire des substitutions nucléophiles. Dans le cas de l'iodation, l'ion iodure est introduit dans le milieu grâce à des sels inorganiques tels que NaI et KI ou par un sel organique tel que Bu_4NI pour avoir une meilleure solubilité dans les solvants organiques.

L'iodation oxydante des composés aromatiques ou hétéroaromatiques se fait en introduisant du diiode et un composé où l'iode est hypervalent tels que le diacétate d'iodobenzène $PhI(OAc)_2$ ou $PhI(O_2CCF_3)_2$ ^{35,36}. Un exemple d'utilisation de l'iodation oxydante est présenté Schéma 11.

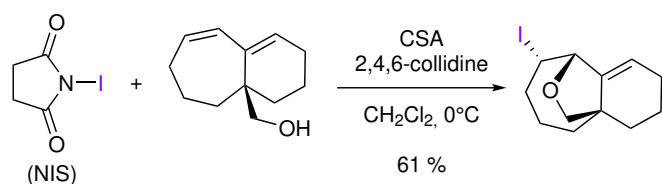
La diiodation des alcènes et des alcynes se fait grâce à l'ajout de I_2 qui forme un cycle iodé cationique ouvert par un iodure libre ou un autre nucléophile. Cette réaction a la particularité d'être stéréospécifique.



Sch. 11 Préparation d'un dérivé de 3-iodoindole par iodation oxydante. Ces produits sont difficiles à obtenir par d'autres méthodes à cause de leurs instabilités chimiques.³⁵

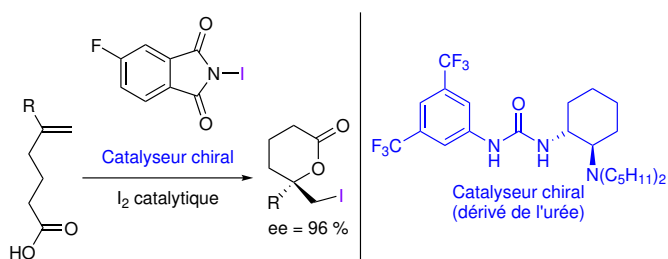
Une source organique d'iode cationique couramment utilisée est le N-iodosuccinimide (NIS). Ce réactif permet de réaliser des iodations électrophiles sans formation d'iodure libre possiblement nucléophile. Il est également une source d'iode dans les réactions radicalaires. Le N-iodosuccinimide est ainsi utilisé dans une vaste gamme de réactions dont l'iodoéthérisation et l'iodation électrophile des aromatiques.

La réaction d'iodoéthérisation permet d'obtenir un éther à partir d'un alcool insaturé. Cette réaction est notamment utilisée dans la synthèse de la histrionicotoxine, une toxine produite par certaines grenouilles tropicales (Schéma 12).³⁷



Sch. 12 Etape d'iodoéthérisation par NIS lors de la synthèse de l'histrionicotoxine.³⁷

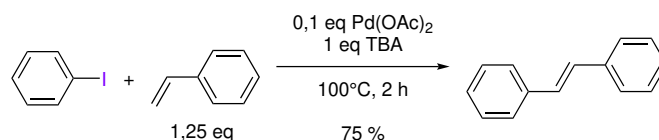
L'iodolactonisation est une réaction reportée par M. J. Bougalt en 1904. Elle consiste à faire réagir, dans des conditions basiques, un acide carboxylique insaturé avec du I₂. Le mécanisme est une diiodation de l'alcène suivi d'une substitution nucléophile intramoléculaire pour former la lactone.³⁸ Des recherches récentes ont aussi pu montrer qu'une catalyse par des bases de Lewis permet de modifier la régiosélectivité de la réaction.³⁹ Cette réaction est une méthode souvent utilisée en synthèse multi-étapes pour créer des centres stéréogènes.⁴⁰ Un moyen pour augmenter l'énantiosélectivité de la réaction est l'utilisation d'un catalyseur organique chiral (Schéma 13).⁴¹



Sch. 13 Iodolactonisation en présence d'un catalyseur chiral.⁴¹

L'iode est notamment utilisé dans la réaction de Heck qui est une création de liaison C-C à partir d'un halogé-

nure d'aryle et d'un alcène par couplage avec un catalyseur au palladium (0). La réaction décrite par Heck en 1972 est représentée Schéma 14 : l'iodobenzène et le styrène forment le (E)-stilbène en présence Pd(OAc)₂ en quantité catalytique et d'une base, la tributylamine (TBA). Pour les réactions de couplage C-C, les iodures d'aryle sont les halogénures d'aryle les plus réactifs. Cette caractéristique permet de mener les réactions dans des conditions plus douces en comparaison avec les couplages à base de chlorures d'aryle et de bromures d'aryle. Heck, Negishi et Suzuki ont reçu en 2010 le prix Nobel de Chimie pour leurs recherches sur le couplage carbone-carbone catalysé par le palladium en synthèse organique.^{42,43}



Sch. 14 Réaction historique de couplage C-C, découverte par Richard Heck en 1972. Dans ces conditions opératoires, la forme active du catalyseur (Pd⁰) provient de la réduction du Pd^{II} par le styrène en excès.⁴³

Certains composés à base d'iode hypervalent sont des oxydants moyens et puissants, utilisables sur un large éventail de fonctions. Ces oxydants permettent aussi d'éviter les problématiques de toxicité et pollution liées à l'utilisation d'oxydants formés à partir de métaux de transition. L'un des oxydants à base d'iode hypervalent les plus connus est le périodiane de Dess-Martin (DMP), représenté Schéma 15a, qui a été développé en 1983. C'est un oxydant moyennement puissant, très chimiosélectif et sans métal qui permet de convertir les alcools en aldéhydes et cétones sans suroxydation. De récentes recherches se sont portées sur l'utilisation d'un autre périodiane, l'acide 2-iodoxybenzoïque (IBX), représenté Figure 15b pour l'oxydation des alcools.^{44,45}

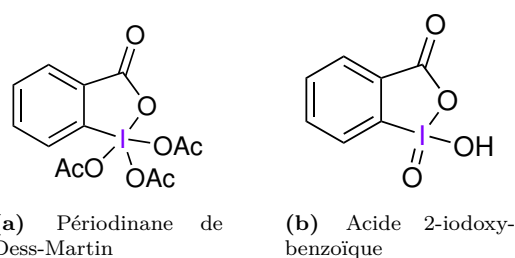


Fig. 15 Structure d'oxydants à base d'iode hypervalent.

Un autre oxydant à base d'iode est le périodate de sodium NaIO₄ où l'iode est au degré d'oxydation VII. Ce réactif est utilisé pour la coupure oxydante de la liaison C-C d'un diol vicinal (1,2-diols) en deux groupements carbonyles. Cette réactivité fait qu'il est notamment utilisé dans les réactions de clivage oxydant des alcènes (réaction type Lemieux-Johnson). L'ion périodate IO₄⁻ joue un double rôle : il est le cooxydant régénérant le catalyseur, OsO₄ pour la réaction de Lemieux-Johnson, et il réalise la coupure oxydante du diol vicinal créé.⁴⁶

L'iodure est enfin utilisé pour la catalyse des réactions

de protection des carbonyles sous forme d'acétals ou de thioacétals. Une quantité infime de HI est alors formée dans le milieu et va agir comme catalyseur de la réaction.⁴⁷

3.2.4. Iode et cellule solaire

Récemment, divers laboratoires se sont intéressés à l'utilisation de l'iode dans la création de matériaux innovants. L'iode est notamment testé dans les cellules solaires à pigment photosensible.

Les cellules solaires à pigment photosensible, autrement appelées cellules Grätzel du nom de leur inventeur, ont été développées à partir de 1991. Depuis une dizaine d'années, elles font leur apparition sur le marché.⁴⁸

Le principe de base du fonctionnement de ces cellules, présenté Figure 16 est le suivant : la lumière est absorbée par un pigment photosensible, *dye* en anglais, déposé à la surface des nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 jouant le rôle de semi-conducteur. Les pigments photosensibles investigués sont notamment des complexes de ruthénium. Ces nanoparticules baignent dans un électrolyte, une solution organique composée d'ions iodure et triiodure (I^-/I_3^-), qui assure la conduction jusqu'aux électrodes. En présence de lumière, le colorant absorbe les photons ce qui l'excite et génère un électron qui est injecté dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons traversent la fine couche de TiO_2 jusqu'à l'anode, et circulent dans un circuit électrique où l'énergie électrique est récupérée. Le colorant, qui a perdu un électron, réagit alors avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en ion triiodure. L'ion I_3^- est finalement réduit à la cathode.^{48,49}

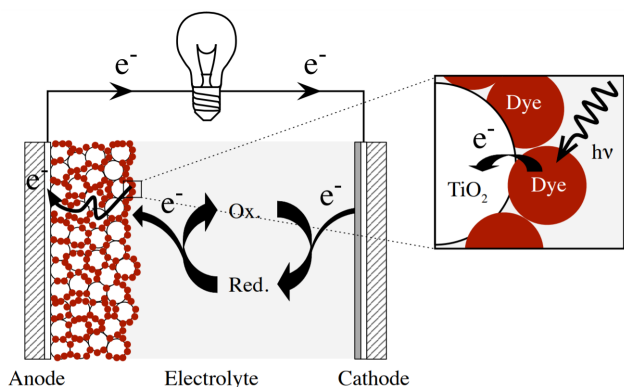


Fig. 16 Principe de fonctionnement des cellules Grätzel.⁵⁰

Le couple I^-/I_3^- est utilisé ici car il permet de faire des réactions rédox rapides. De plus, I_3^- , en formant un complexe de transfert de charges, permet de transporter rapidement les électrons et contribue à la très bonne conductivité de l'électrolyte. Enfin, cet électrolyte présente d'autres caractéristiques recherchées dans la conception de cellule solaire : il est non volatil, stable et à un coût faible.^{48,49}

C'est une technologie prometteuse car elle fait intervenir des matériaux bon marché et permet la production d'énergie verte. Elle a aussi l'avantage d'être flexible au niveau de sa conception : il est possible de créer des cellules transportables et des cellules transparentes qui ouvrent la voie à de nombreuses applications. On les retrouve notamment dans des sacs et sur des façades de bâtiment comme le SwissTech Convention Center à Lausanne.⁵¹

4. APPLICATIONS MÉDICALES

4.1. Utilisation de composés iodés comme antiseptiques

En principe tous les halogènes pourraient être utilisés comme désinfectants grâce à leurs propriétés oxydantes. Cependant, le fluor, le brome et le chlore sont trop dangereux pour la peau, seuls les dérivés de l'iode sont donc utilisés.⁵

L'iode et les iodophores sont des antiseptiques à large spectre d'action antimicrobienne utilisés dans le traitement et la prévention de l'infection des plaies.⁵² Un iodophore est composé d'iode complexé avec un agent solubilisant (polymère hydrosoluble ou tensioactif). Il libère de l'iode libre lorsqu'il est en solution aqueuse.

L'iodophore le plus populaire est la povidone iodée commercialisée sous le nom de Bétadine®. C'est un complexe entre un polymère de la povidone (PVP, acronyme de polyvinylpyrrolidone) et du triiodure I_3^- (Figure 17). Cette solution contient 10 % en masse de povidone avec un total de 1 % d'espèces iodées.⁵³

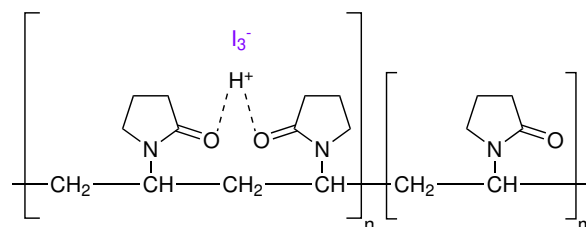


Fig. 17 Structure de la povidone iodée, PVP-I.

Ces formes ont remplacé en grande partie les teintures d'iode, antiseptiques composés d'iodure de potassium ou d'iodure de sodium dissous dans un mélange eau/éthanol. En effet, les antiseptiques à base d'iodophores ne provoquent pas de sensation de brûlure lorsqu'elles sont appliquées sur la peau et les plaies.⁵²

4.2. Rôle de l'iode dans l'organisme

L'iode est présent dans l'organisme, il s'agit d'un oligo-élément : un élément nécessaire à la vie de l'organisme, présent en très faible quantité dans ce dernier (quelques ppm).

Dans le corps humain, on retrouve surtout l'iode dans la thyroïde, une glande située sur la face antérieure du cou, régulant beaucoup de systèmes hormonaux. Les hormones thyroïdiennes (Figure 18) sont produites dans la thyroïde à partir de la tyrosine (un acide aminé) et d'iode.^{54,55} Ces hormones sont essentielles à la croissance, au développement et à la différenciation des cellules notamment des cellules du système nerveux central.

Un manque d'iode provoque un ralentissement de la biosynthèse des hormones thyroïdiennes conduisant à un gonflement important de la thyroïde appelé goitre. Pour des carences ou des dysfonctionnements graves de la thyroïde, des symptômes de crétinisme peuvent apparaître comme une petite taille et un retard mental (Figure 19). Le crétinisme est aussi nommé insuffisance thyroïdienne congénitale quand la carence provient d'une insuffisance ma-

ternelle. Les carences en iode sont particulièrement dangereuses chez les femmes enceintes, augmentant la mortalité périnatale, et les jeunes enfants.⁵⁶ L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) considère la carence en iode comme étant la principale cause de déficience mentale évitable durant l'enfance.⁵⁷

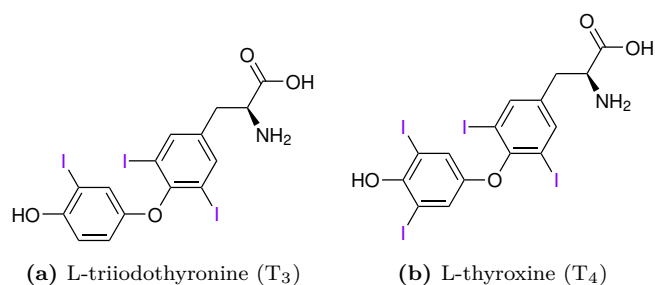


Fig. 18 Hormones thyroïdiennes.



Fig. 19 Joseph le crétin photographié dans les Pyrénées par Eugène Trutat (1840-1910) montrant les symptômes du crétinisme provoqués par un manque d'iode : une petite taille et un retard mental.⁵⁸

Pour palier les risques de carence en iode, l'OMS préconise un apport journalier de 150 μg d'iode.^{59,60} L'organisation recommande également que cet apport se fasse par la consommation de sel iodé.⁵⁹

La carence en iode est un enjeu sanitaire mondiale. En effet, on estime que 36,5 % des enfants entre 6 et 12 ans et que 35,2 % de la population mondiale a un apport journalier insuffisant en iode.⁵⁷ L'Europe est la région du monde la plus touchée par un apport d'iode insuffisant par rapport à sa population : on estime que 59,9 % de sa population est concernée.⁵⁷

4.3. Utilisation en cas de catastrophe nucléaire

Il est recommandé aux populations en cas de catastrophe nucléaire (accident ou attaque) d'ingérer des pastilles d'iodure de potassium (KI). Ces pastilles vont saturer la glande thyroïdienne en iode, empêchant les isotopes d'iode radioactifs libérés (voir partie 2.3.2) de se fixer sur

la thyroïde et de répandre des radiations sur les tissus proches qui endommagent l'ADN. Des tumeurs sur la thyroïde sont ainsi évitées. Ces pastilles sont souvent composées de 100 mg de KI.

La prise est surtout recommandée chez les enfants et les jeunes adultes. Il est considéré qu'au delà de 40 ans, le rapport bénéfice/risque est trop faible. La DL₅₀, dose létale médiane, dose causant la mort de 50 % de la population, pour l'homme sont entre 10 et 22 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.⁶¹

Les pastilles d'iodure de potassium doivent être consommées dans les 24 heures suivant la catastrophe pour être efficaces. Dans le cas de la catastrophe de Tchernobyl, le 26 avril 1986, les pastilles ont été distribuées à la population locale 2 jours après l'explosion, les rendant totalement inutiles.⁶²

En France, jusqu'en 1996, les pastilles de KI étaient centralisées et stockées dans l'enceinte des centrales EDF (Électricité De France) ou au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives).⁶² Si un accident survenait, il était de l'autorité du préfet d'ordonner et d'organiser la distribution en faisant appel aux pompiers et à la gendarmerie. Ce fonctionnement en plus d'être dangereux pour les personnes distribuant les pastilles n'était pas suffisamment efficace. Entre 1996 et 2016, les pastilles étaient disponibles en pharmacie dans un rayon de 5 km autour des centrales nucléaires, pour être élargi ensuite à 10 km. Suite à la catastrophe de Fukushima le 11 mars 2011, ce rayon a été étendu à 20 km en 2016. Toutes les pharmacies dans ce rayon sont effectivement approvisionnées en pastilles depuis 2019.

4.4. Agent de contraste en imagerie médicale

Les composés iodés sont utilisés en tant qu'agents de contraste lors d'examens aux rayons X puisqu'ils permettent d'augmenter artificiellement le contraste des images et ainsi de mieux visualiser les structures anatomiques. En effet, le noyau des atomes d'iode absorbe fortement les rayons X en raison de sa masse atomique élevée (Tableau 1). Il empêche les rayons X de pénétrer dans les tissus. En plus d'être opaques aux rayons X, les agents de contraste doivent être sains pour l'organisme, solubles dans l'eau, stables chimiquement, peu visqueux et avoir une faible osmolalité afin de réduire la toxicité chimique. L'osmolalité est la mesure du nombre d'osmoles (moles de particules effectivement en solution) de soluté par kilogramme de solvant. Des agents de contraste iodés non-ioniques développés dans les années 1980 répondent à ces critères. C'est le cas de l'ioversol, de l'iopamidol, de l'iohexol et de l'ipromide, dont certaines structures sont données en exemple Figure 20. Ces agents sont éliminés par voie urinaire.^{10,63,64}

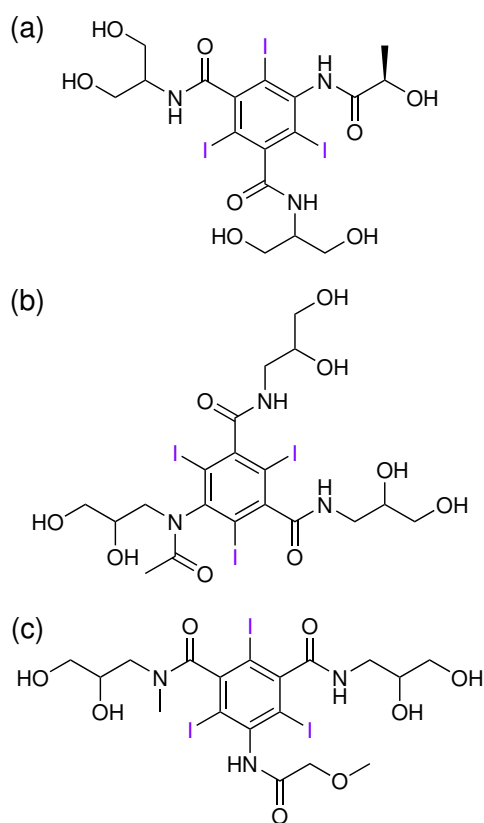


Fig. 20 Exemples d'agents de contraste iodés pour des examens aux rayons X : (a) l'iopamidol, (b) l'iohexol et (c) l'iopromide.¹⁰

5. CONCLUSION

La recherche sur l'iode n'a cessé de se développer à l'échelle mondiale depuis sa découverte il y a 210 ans par Bernard Courtois.

Ses propriétés physico-chimiques et sa réactivité spécifiques permettent à l'iode d'occuper une place unique dans le tableau périodique, mais aussi dans son propre groupe, les halogènes.

Ainsi, ses caractéristiques lui permettent une large utilisation dans divers domaines de la chimie comme par exemple la catalyse organométallique, la synthèse organique ou la chimie des solutions.

Cependant, ses applications ne se cantonnent pas qu'à ces domaines comme le montrent ses vastes applications médicales en imagerie médicale, en radioprotection ou en antisepsie.

Actuellement, un tiers de la population mondiale reste déficiente en iode. C'est un problème majeur de santé publique sachant que la carence en iode est l'une des causes importantes de retard mental et de maladies liées à la thyroïde.

De nos jours, le place de l'iode dans nos sociétés ne cesse d'augmenter. On retrouve notamment l'iode dans la création de matériaux innovants comme composants majeurs de dispositifs électrochimiques présents dans les panneaux solaires de troisième génération.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Belén Albela et Laurent Bonnevot pour nous avoir permis de mener à bien ce projet. Merci pour leur écoute et leurs précieux conseils. Nous souhaitons également remercier l'ensemble des personnes ayant relu cet article et les membres du JCPE pour leurs relectures.

RÉFÉRENCES

- (1) WISNIAK, J. *Indian Journal of Chemical Technology* **2001**, *8*, 518-526.
- (2) ABRAHAM, G. *The Original Internist* **2006**.
- (3) COURTOIS, B. *Annales de Chimie* **1813**, *88*, 304-310.
- (4) GAY-LUSSAC, M. *The Annals of philosophy* **1814**, *5*, 101-109.
- (5) HALKA, M.; NORDSTROM, B., *Halogens and Noble Gases*; Facts On File Inc : 2010.
- (6) BLAZY, P.; JDID, E. *Techniques de l'ingénieur Ressources marines et biotechnologies bleues* **2009**.
- (7) Iodine, the most colorful element on earth. https://www.youtube.com/watch?v=_e194ZAxwko.
- (8) KÜPPER, F.; CARRANO, C. *Metallomics* **2019**, *11*, 756-764.
- (9) LEBLANC, C.; COLIN, C.; COSSE, A.; DELAGE, L.; LA BARRE, S.; MORIN, P.; FIÉVET, B.; VOISEUX, C.; AMBROISE, Y.; VERHAEGHE, E.; AMOUROUX, D.; DONARD, O.; TESSIER, E.; POTIN, P. *Biochimie* **2006**, *88*, 1773-1785.
- (10) KÜPPER, F.; FEITERS, M.; OLOFSSON, B.; KAIHO, T.; YANAGIDA, S.; ZIMMERMANN, M.; CARPENTER, J.; LUTHER, G.; LU, Z.; JONSSON, M.; KLOO, L. *Angew Chem Int Ed Engl.* **2011**, *50*, 11598-11620.
- (11) WILKINSON, G.; COTTON, A.; MURILLO, C.; BOCHMANN, M., *Advanced Inorganic Chemistry*; Wiley-interscience : 1999.
- (12) HAYNES, W., *Handbook of Chemistry and Physics (93rd edition)*; CRC Press : 2012.
- (13) MÁZOR, L., *Analytical Chemistry of Organic Halogen Compounds*; Pergamon Press : 1975.
- (14) BATLEY, A. *Trans. Faraday Soc.* **1928**, *24*, 438-452.
- (15) WULFSBERG, G., *Chimie inorganique : Théorie et applications*; Dunod : 2002.
- (16) POURBAIX, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*; Gauthier-Villars et Cie : 1963.
- (17) HOUSECROFT, C.; SHARPE, A., *Inorganic Chemistry (2nd edition)*; Prentice Hall : 2004.
- (18) KIM, S.; KIM, H.; LEE, H.; LEE, K.; HONG, D.; LIM, H.; CHO, K.; JUNG, N.; YI, Y. *Analytical Biochemistry* **2016**, *492*, 8-12.
- (19) SOLIGNAT, G. *Techniques de l'ingénieur* **2006**.

- (20) ZISSIS, G.; DAMELINCOURT, J. *Techniques de l'ingénieur Optique instrumentale* **2004**.
- (21) BOISCLAIR, G., *Physique de la lumière*; CCDMD : 2016.
- (22) DESHMUKH, G.; MANYAR, H. *IntechOpen* **2020**.
- (23) PERRIN, R.; SCHARFF, J., *Chimie industrielle*; Dunod : 1999.
- (24) JONES, J. *Platinum Metals Review* **2000**, *44*, 94-105.
- (25) MILLS, B. Cativa process catalytic cycle <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cativa-process-catalytic-cycle.png>.
- (26) ZOELLER, J.; AGREDA, V. *Catalysis Today* **1992**, *13*, 73-91.
- (27) BAYLOCQ-FERRIER, D.; BAILLET-GUFFROY, A.; PELLERIN, F. *Techniques de l'ingénieur Chimie organique et minérale* **1991**.
- (28) SHRIVER, D.; ATKINS, P., *Inorganic Chemistry (3rd edition)*; Oxford University Press : 1999.
- (29) GOEDECKE, C. Why does iodine turn starch blue? <https://www.chemistryviews.org/view/0/index.html>.
- (30) SAENGER, W. *Naturwissenschaften* **1984**, *71*, 31-36.
- (31) IMMEL, S.; HERRÁEZ, A. Le complexe Iode et Amidon. https://lyc-bascan.fr/tumblr/amidon_iode/index.html.
- (32) ALLAIN, P. What is the Karl Fischer Method? <https://mckkf.com/english/kf-basic/what.html>.
- (33) TOUPANCE, G.; PERSON, A.; LE MOULLEC, Y.; MASCLÉ, P.; PERROS, P. *Techniques de l'ingénieur Ressources marines et biotechnologies bleues* **2004**.
- (34) GRUBER, R.; GOY, E.; DUMONT, E., *Union des professeurs de physique et de chimie. Electrodes sélectives*. 2015.
- (35) ZHDANKIN, V., *Hypervalent Iodine Chemistry : Preparation, Structure, and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*; Wiley : 2013.
- (36) MERKUSHEV, E. *Synthesis* **1988**, *1988*, 923-937.
- (37) ADACHI, Y.; KAMEI, N.; YOKOSHIMA, S.; FUKUYAMA, T. *Organic Letters* **2011**, *13* (16), 4446-4449.
- (38) DOWLE, M.; DAVIES, D. *Chemical Society Reviews* **1979**, *8*, 171-197.
- (39) DENMARK, S.; BURK, M. *PNAS* **2010**, *107*, 20655-20660.
- (40) FRENCH, A.; BISSMIRE, S.; WIRTH, T. *Chemical Society Reviews* **2004**, *33*, 354-362.
- (41) VEITCH, G.; JACOBSEN, E. *Angewandte Chemie* **2010**.
- (42) NEGISHI, E. *Chemical Review* **1982**, *15*, 340-348.
- (43) HECK, R. F.; NOLLEY, J. P. *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37* (14), 2320-2322.
- (44) TOHMA, H.; KITA, Y. **2004**, *346*, 111-124.
- (45) ZHDANKIN, V. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 1185-1187.
- (46) PAPPO, R.; ALLEN Jr., D.; LEMIEUX, R.; JOHNSON, W. *The Journal of Organic Chemistry* **1956**, *21* (4), 478-479.
- (47) DAS, S.; BORAH, R.; DEVI, R.; THAKUR, A. **2008**, *2008*, 2741-2762.
- (48) GRÄTZEL, M.; OREGAN, B. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- (49) HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595-6663.
- (50) SOLARONIX Dye Solar Cells for real The assembly guide for making your own cells https://www.solaronix.com/documents/dye_solar_cells_for_real.pdf.
- (51) SOLARONIX Solaronix - Solar cells https://www.solaronix.com/documents/solaronix_solar_cells.pdf.
- (52) STUART, M.; KOUIMTZI, M.; HILL, S. **2008**, 321-323.
- (53) MARK HERMAN, F., *Encyclopedia of polymer science and technology (3rd edition)*, 2013.
- (54) ALLAIN, P. Hormones thyroïdiennes T4 et T3 www.pharmacorama.com/pharmacologie/hormones-cytokinesantigenes-anticorps/trh-tsh-hormones-thyroïdiennes-antithyroïdiens-synthese/hormones-thyroïdiennes-t4-t3/.
- (55) BORON, W.; BOULPAEP, E., *Medical Physiology*; Elsevier/Saunders : 2012, p. 1044-1056.
- (56) THE LANCET *The Lancet* **2008**, *372*, 88.
- (57) OMS WHO Global Database on Iodine Deficiency **2004**.
- (58) TRUTAT, E., *Joseph le crétin*; Muséum de Toulouse.
- (59) OMS Iode et santé, l'élimination sans risque des troubles dus à une carence en iode par iodation du sel https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/59049/WHO_NUT_94.4_fre.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- (60) NIH Dietary Reference Intakes : Recommended Intakes for Individuals, Elements. https://ods.od.nih.gov/HealthInformation/Dietary_Reference_Intakes.aspx.
- (61) INRS Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, Iode, Fiche toxicologique n°207. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_207.
- (62) ÉCOIFFIER, M. En cas de nuage nucléaire, une dose d'iode, Libération.fr Section : Événement, <https://www.liberation.fr/evenement/1996/04/26/en-cas-de-nuage-nucleaire-une-dose-d-iode-167700>.

-
- (63) MORFIN, J. ; BELOEIL, J. ; TOTH, E. *Techniques de l'ingénieur Chimie organique et minérale* **2014**. *nal of Clinical Pharmacy and Therapeutics* **1995**, 20, 75-81.
- (64) MARTIBONMATI, L. ; RONCHERAOMS, C. ; ESPINÓS, M. ; JORDÁN, Y. ; LUCAS, A. *Jour-*