



Développement de systèmes photochimiques à base de Quantum Dots hydrosolubles de type coeur CdSe et coeur-coquille CdSe/ZnS

Timothée Chauviré

► To cite this version:

Timothée Chauviré. Développement de systèmes photochimiques à base de Quantum Dots hydrosolubles de type coeur CdSe et coeur-coquille CdSe/ZnS. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENV039 . tel-01319569v2

HAL Id: tel-01319569

<https://theses.hal.science/tel-01319569v2>

Submitted on 3 Jul 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie physique moléculaire et structurale**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Timothée CHAUVIRÉ

Thèse dirigée par **Serge GAMBARELLI**

co-encadrée par **Vincent MAUREL**

préparée au sein du **Laboratoire de Résonances Magnétiques
SCIB (UMR-E3 CEA/UJF / INAC**

**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives,
centre de Grenoble**

dans l'École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant

Développement de systèmes photochimiques à base de Quantum Dots hydrosolubles de type cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS

Thèse soutenue publiquement le **15 décembre 2014**,
devant le jury composé de :

Mme Frédérique, LOISEAU

Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble, Président du Jury

M. Bruno GUIGLIARELLI

Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, Marseille, Rapporteur

Mme Chantal GUILLARD

Directeur de recherche CNRS à l'IRCE à Lyon, Examineur

Mme Nathalie HERLIN

Docteur au CEA à Saclay, Rapporteur

M. Serge GAMBARELLI

Docteur au CEA à Grenoble, Directeur de thèse

M. Vincent MAUREL

Docteur au CEA à Grenoble, co-Directeur de thèse



« Ce qui constitue l'essence d'être un être humain, c'est de ne pas rechercher la perfection »
(George Orwell)

Sommaire

Remerciements	1
Introduction générale.....	5
Liste des abréviations utilisées.....	8

Chapitre I : Réalisation de réactions photochimiques à base de nanoparticules semi-conductrices colloïdales (quantum dots)

1. Introduction.....	13
2. Mécanismes de photocatalyse avec des semi-conducteurs	15
2.1. Photocatalyse redox : le transfert de charge photoinduit.....	15
2.2. Les potentiels de bandes des solides semi-conducteurs.....	17
3. Effet de taille sur les propriétés semi-conductrices	18
3.1. Le confinement quantique.....	18
3.2. Influence du confinement quantique sur les niveaux électroniques de l'exciton.....	20
3.3. Effet du confinement quantique sur l'énergie du gap	22
3.4. Influence d'une couche coquille sur la structure électronique du cœur du QD's.....	24
4. Propriétés des QD's de type cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS	26
4.1. Propriétés électroniques des QD's	26
4.2. Propriétés optiques des QD's CdSe et CdSe/ZnS	29
5. Propriétés photocatalytiques des QD's CdSe et CdSe/ZnS.....	35
5.1. Etude du transfert de charge photoinduit avec des QD's CdSe par spectroscopie (détection des espèces radicalaires et des QD's excités)	35
5.2. Etude de réactions photochimiques à base de quantum dots CdSe par l'identification des produits de réaction.....	39
5.3. Facteurs limitant le transfert de charge photoinduit.....	46
5.4. Propriétés photocatalytiques des QD's CdSe/ZnS	47
5.5. Exemples de réaction photocatalytiques à base de QD's par relai redox.....	50
6. Conclusions	53
7. Annexes : synthèses des nanoparticules semi-conductrices.....	55
7.1. Synthèses des nanoparticules en milieu organique	55
7.2. Protocoles d'échange de ligand pour rendre les QD's hydrosolubles.....	57
8. Références.....	62

Chapitre II : Etude de systèmes photochimiques à base de quantum dots et d'acides aminés modifiés.....

1. Introduction.....	71
1.1. Buts et Objectifs	71
1.2. Plan du chapitre.....	71
1.3. Présentation des QD's étudiés.....	72
1.4. Caractéristiques physico-chimiques des acides aminés modifiés.....	73
1.5. Techniques de caractérisation du transfert de charge photoinduit.....	76

2.	Oxydation par transfert de trou photoinduit de substrats acides aminés modifiés	77
2.1.	Identification de radicaux par RPE à température ambiante	77
2.2.	Observation de radicaux par spectroscopie RPE en solution gelée.....	79
2.3.	Observation du transfert de trou par Quenching de fluorescence	82
2.4.	Conclusion.....	84
3.	Oxydation par transfert de trou photoinduit de ligands dithiocarbamates d'acides aminés	85
3.1.	Synthèses des QD's cœur CdSe stabilisés par des ligands dithiocarbamates.....	85
3.2.	Caractérisation du transfert de trou photoinduit avec les ligands dithiocarbamates	89
3.3.	Calculs DFT des potentiels redox à un électron des dérivés de dithiocarbamates.....	92
4.	Conclusion et perspectives	96
5.	Annexes	97
5.1.	Diagramme de Pourbaix du 3,5-diiodotyrosine.....	97
5.2.	Diagramme de Pourbaix de l'indole	97
5.3.	Diagramme de Pourbaix du 5-hydroxyindole.....	98
5.4.	Diagramme de Pourbaix du 3-aminotyrosine.....	99
6.	Références :.....	100

Chapitre III : Réactions photochimiques de la vanilline par photo-excitation des quantum dots.....101

1.	Introduction.....	103
1.1.	Mécanismes de réactions photochimiques avec l'oxygène.....	103
1.2.	Buts et objectifs de l'étude.....	105
1.3.	Mécanismes de réactions pouvant être réalisées avec la vanilline	105
1.4.	Plan d'étude.....	107
2.	Etude des propriétés photocatalytiques des QD's sous air	108
2.1.	Suivi de la réaction photochimique par HPLC.....	108
2.2.	Suivi de la réaction photochimique par RMN.....	111
2.3.	Identification des espèces radicalaires dérivées de la vanilline par RPE à onde continue.....	116
2.4.	Synthèse des résultats et mécanismes réactionnels	124
3.	Etude cinétique des radicaux par RPE pulsée résolue en temps	127
3.1.	Présentation de la séquence d'impulsions choisie	127
3.2.	Analyse par RPE pulsée des radicaux dérivés de la vanilline dans le toluène	129
3.3.	Analyse par RPE pulsée des radicaux dérivés de la vanilline dans l'eau.....	133
3.4.	Discussion et comparaison des résultats.....	136
4.	Conclusion	137
5.	Références	138

Chapitre IV : Réactions photochimiques entre quantum dots, bases de l'ADN et un nitroaromatique 141

1. Introduction.....	143
1.1. Mécanismes de transfert de charge photoinduit avec les QD's	143
1.2. Mécanismes redox des substrats utilisés.....	144
1.3. Buts et objectifs de l'étude.....	147
1.4. Plan d'étude.....	147
2. Etudes spectroscopiques des transferts d'électron photo-induits avec les QD's CdSe/ZnS ₅₀₈	148
2.1. Création de radicaux par transfert de charge photo-induit étudiés par RPE	148
2.2. Observation du transfert d'électron par Quenching de fluorescence.....	153
2.3. Etude des mécanismes de transfert d'électron par photolyse éclair	156
2.4. Conclusion intermédiaire	161
3. Etude cinétique des réactions photochimiques avec les QD's CdSe/ZnS ₅₀₈	162
3.1. Etude préliminaire des standards de réaction détectés par HPLC.....	162
3.2. Etude de l'oxydation des substrats donneurs d'électron.....	165
3.3. Etude de la réduction du substrat accepteur d'électron : la NO ₂ PhAlaMe	168
3.4. Caractérisation des produits de réaction de la 8oxodG	169
3.5. Caractérisation des produits de réaction de la NO ₂ PhAlaMe	172
3.6. Evaluation du rendement quantique photochimique et du nombre de turnover.....	175
3.7. Récapitulatifs des résultats et bilan de la réaction photochimique	176
4. Discussion des mécanismes de transfert d'électron réalisés au sein des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS ₅₀₈	177
5. Conclusions.....	181
6. Annexes	182
6.1. Caractéristiques physico-chimiques des radicaux dérivés de la 8oxodG.....	182
6.2. Caractérisation par masse des produits de réaction dérivés de la 8oxodG.....	184
7. Références.....	186

Chapitre V : Matériels et Méthodes..... 189

1. Synthèses et caractérisations des QD's.....	191
1.1. Synthèses et caractérisations des QD's CdSe en solvant organique	191
1.2. Synthèse de QD's CdSe hydrosolubles stabilisés par des ligands dithiocarbamates d'acides aminés	194
1.3. Caractérisations des QD's Commerciaux NN-labs CdSe ₅₁₂ et CdSe/ZnS ₅₀₈ dans le toluène	200
1.4. Synthèses de QD's CdSe/ZnS ₅₀₈ hydrosolubles stabilisés par des ligands histidine	202
2. Synthèses et caractérisations des substrats et des produits de réaction.....	204
2.1. Produits chimiques commerciaux.....	204
2.2. Caractérisation de la vanilline	204
2.3. Synthèse et caractérisation du dimère de vanilline	207
2.4. Synthèse et caractérisations de la 4-aminophénylalaninéméthylester (NH ₂ PhAlaMe)	209

3.	Techniques d'analytiques et protocoles expérimentaux d'irradiation.....	213
3.1.	Protocole expérimental d'irradiation lors des analyses HPLC ou RMN	213
3.2.	Analyses par HPLC	214
3.3.	Analyses par RMN	214
3.4.	Analyses par Spectrométrie de masse	214
3.5.	Analyses par fluorescence à l'état stationnaire.....	215
3.6.	Analyses par absorbance UV-Visible à l'état stationnaire.....	215
3.7.	Analyses par actinométrie.....	216
4.	Techniques d'analyses spectroscopiques	221
4.1.	Analyses par RPE en onde continu	221
4.2.	Analyses par RPE pulsé résolue en temps	222
4.3.	Simulation RPE.....	223
4.4.	Calculs par DFT	223
4.5.	Analyses par spectroscopie d'absorption UV-Visible résolue en temps.....	224
5.	Références	226
Conclusion générale et Perspectives.....		229
Annexes		231
1.	Notions sur la physique des semi-conducteurs	233
1.1.	Approximation des masses effectives	233
1.2.	Structure de bande des semiconducteurs de type II-VI.....	234
1.3.	Nomenclature de la structure de bande de l'exciton dans un QD's semi-conducteur de type II-VI.....	235
1.4.	Structure fine de l'exciton.....	236
2.	Outils d'analyse de réactions photochimiques	237
3.	Modèles utilisés pour l'interprétation du quenching de fluorescence des QD's	238
4.	Calcul du diamètre total des nanoparticules de type CdSe/ZnS	241
5.	Calculs DFT des couplages hyperfins des radicaux anions de la NO ₂ PhAlaMe et de la NO ₂ PhAla	242
6.	Le blanchissement des QD's CdSe/ZnS ₅₀₈ en condition multiphotonique	247
7.	Références	249
Résumé		252

Remerciements

En écrivant ces quelques lignes, je me rends compte qu'on rencontre beaucoup de gens en trois ans de thèse et qu'il y a donc tellement de personnes à remercier !

Je voudrais remercier tout d'abord l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) qui m'ont permis de mener à bien cette thèse grâce à un financement de trois ans. Par ailleurs, merci aux ingénieurs ADEME, Christophe Stavrakakis et Aude-Claire Houdon qui m'ont guidé et ont interagi durant cette thèse.



Je voudrais remercier très chaleureusement mon encadrant de thèse Vincent Maurel. J'espère n'avoir pas été trop « facile » à supporter ! J'ai beaucoup appris à tes côtés et surtout été super bien encadré. Merci beaucoup pour ta pédagogie durant ces trois années et demi, tant pour toutes les expériences scientifiques que nous avons menées ensemble, que pour tes réponses à toutes mes questions scientifiques et interrogations diverses. De manière plus personnelle, j'ai aussi beaucoup apprécié tout ce que nous avons pu partager durant ces trois années de thèse. Courage pour la suite ! Et pleins de bonheur pour toi et ta famille.

J'aimerais remercier mon directeur de thèse Serge Gambarelli. Tes avis étaient toujours perspicaces et pertinents. Je regretterai les rires et imitations cocasses entre Vincent et toi, les fameux « bruits de couloirs » de l'aile A du C5.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Michel Bardet, pour m'avoir accueilli dans le Laboratoire de Résonance Magnétique (LRM). L'ambiance au laboratoire est très agréable et je pense que c'est très important. Tu sais à la fois détendre et guider les gens, ce qui fait de toi un très bon chef de laboratoire ! Je regrette tout de même de ne pas avoir pris le temps d'une randonnée à la recherche de champignons ! Cela aurait été sûrement très intéressant !

Merci à Jean-Marie Mouesca qui a pris le temps de relire une partie de mon manuscrit de thèse avec de nombreux commentaires fort pertinents. J'ai beaucoup aimé travailler avec toi ! Enfin les discussions sur de nombreux sujets à la pause-café m'ont toujours beaucoup intéressé et m'ont fait notamment réfléchir sur le monde et mon avenir !

Merci à Giuseppe, qui a eu la lourde tâche d'égayer mon bureau durant ces six derniers mois de la thèse grâce à sa bonne humeur et son optimisme ! Oui, toi aussi tu deviendras un « Lao Ban » à ton tour !!! Merci enfin pour toutes ces madeleines distribuées qui m'ont sans doute fait prendre quelques kilos...

Un remerciement spécial pour Zohra Termache pour son efficacité à toute épreuve dans mes démarches administratives. Ton aide m'a été très précieuse durant toute ma thèse.

J'aimerais également remercier tous les collaborateurs qui m'ont aidé durant les expériences que j'ai pu réaliser à droite et à gauche pendant cette thèse. Je voudrais donc exprimer mes remerciements à Gérard Desfonds pour sa disponibilité, sa sympathie et son aide technique en RPE. Merci à Colette Lebrun pour toutes les analyses de spectrométrie de masse. Merci à Pierre-Alain Bayle pour son aide en RMN. Un grand remerciement à Christine St-Pierre pour ses conseils en HPLC et pour les analyses de MALDI-TOF que nous avons réalisées. Merci à Didier

Gasparutto pour ses bons conseils et ses analyses en HPLC. J'ai beaucoup aimé travailler avec toi. Merci à Jean-Luc Ravanat pour sa précieuse aide et sa précieuse machine HPLC/MS/MS qui peut faire des miracles, surtout en fin de thèse... Merci à Marina Gromova pour les expériences en RMN diffusionnelle, la collaboration était très agréable. Enfin merci à Pierre-Henry Jouneau pour les analyses TEM et STEM. J'ai enfin pu visualiser les nanoparticules que j'ai utilisées durant toute ma thèse sans que cela reste une boîte noire !

Un grand remerciement à Sandrine Ollagnier de Choudens pour les manipulations de Biochimie que j'ai réalisées durant la thèse. Je trouve toujours très intéressant de découvrir de nouveaux domaines scientifiques et cela m'a permis d'élargir mes compétences.

Merci à Jérôme Chauvin pour les expériences de photolyse éclair, pour ton aide et le temps que tu as pu mettre à ma disposition. Cela a été très agréable de travailler avec toi durant ces expériences.

Je tiens à remercier Thierry Douki et Pascale Maldivi pour m'avoir accueilli au sein du Service de Chimie Inorganique et Biologique (SCIB). Plus généralement, je remercie tous les membres du SCIB (LRM, LAN, RICC) pour leur accueil, leur sympathie ainsi que leurs idées constructives.

Merci à toute ma famille, mon père, ma mère, et mon frère, qui m'a soutenu durant toute ma scolarité, m'a écouté et m'a conseillé dans tous mes moments difficiles. Je vous estime beaucoup et je ne pense pas être arrivé jusqu'ici sans vos encouragements. J'ai été très heureux que vous puissiez m'assister et m'aider durant le jour J, la soutenance de thèse. C'est un moment qui restera très important dans ma vie et je sais que cela le restera pour vous !

Je voudrais remercier la bande des « fakeux » (avec un « k » bien sûr !). Je m'en suis rendu compte ces derniers mois, vous êtes des amis formidables. Et malgré le temps et la distance, j'ai l'impression que nos relations restent inchangées, seront toujours aussi agréables et (j'en suis sûr) s'amélioreront toujours et à jamais !!!

Je voudrais remercier tous les amis et amis d'amis que j'ai pu rencontrer sur Grenoble, au théâtre, à l'escalade ou en spéléo ! Merci pour tous ces bons moments de partage !

Merci à ma grande sœur spirituelle, nous nous sommes un peu éloigné ces derniers temps mais sache que tu restes très chère dans mon cœur !

Je voudrais remercier mes colocataires qui ces deux dernières années m'ont supporté ! Cela a été dur n'est-ce pas ? Tout le partage et toute l'aide que nous avons échangés créent des liens très forts ! J'avoue que cela a été dur de vous quitter même si je ne l'ai pas montré ! Vous êtes des gens formidables et j'espère que vous le resterez... Toi Charlotte ! N'oublie pas, quand on y croit ça ne peut que réussir, et il est hors de question de ne pas y croire. Toi David, tu resteras toujours un frère pour moi ! Ça a été rigolo de se compléter tout au long de ces années. Toi Laeticia, pour ta gentillesse et ta sensibilité ! Tu feras un docteur formidable ! Et j'espère que tu es heureuse aujourd'hui !

Voici le temps pour moi de tourner la page ! Trois années à Grenoble cela prend du temps, de l'énergie, mais j'en garde tellement de bons souvenirs ! Que la vie continue !

"People take different roads seeking fulfillment and happiness. Just because they're not on your road doesn't mean they've gotten lost." (Dalai Lama XIV)

PS : Je ne sais pas si vous avez compté le nombre de points d'exclamations sur ces deux pages. C'est un de mes défauts d'écriture que je conserverai car il amène des rires et des sourires ...

Introduction générale

L'utilisation de nanoparticules semi-conductrices en photocatalyse est en pleine expansion. Les photocatalyseurs employés actuellement sont pour la plupart composés de semi-conducteurs à grand gap comme l'oxyde de Titane TiO_2 . Lorsque les nanoparticules de TiO_2 sont irradiées par des rayonnements de type ultra-violet, elles sont capables de réaliser une minéralisation de substrats organiques pour les convertir en petites molécules (H_2O , CO_2 , HCl ...). Des applications commerciales utilisent ainsi ce type de nanoparticules pour le traitement des déchets, de l'air, de l'eau, ou des surfaces.

Un deuxième type de photocatalyse dite « photocatalyse redox » est aussi développé pour réaliser des réactions de synthèse en chimie organique dans des conditions douces avec de la lumière visible. Des réactions complexes peuvent alors être réalisées par voie photochimique. Les photocatalyseurs les plus étudiés pour la photocatalyse redox sont des chromophores organiques et des complexes à base de métaux de transition (complexes de ruthénium, d'iridium ...). Les nanoparticules de semi-conducteurs à faible gap peuvent aussi a priori être utilisées pour ce type d'application.

Dernièrement, une nouvelle classe de nanoparticules semi-conductrices a été développée. Ces nanoparticules à faible gap (CdSe , ZnSe , InP ...) sont sous forme colloïdale, de quelques nanomètres de diamètre, stabilisées en solution par des ligands. Ces nanoparticules sont très prometteuses en photocatalyse pour plusieurs raisons. Premièrement, elles subissent à cette échelle nanométrique un effet appelé « confinement quantique » qui leur confère des propriétés électroniques et optiques modulables avec leur taille. Pour cette raison, ces nanoparticules semi-conductrices sont appelées quantum dots. Les quantum dots peuvent ainsi absorber la lumière sur une large gamme spectrale du proche UV, au visible et jusqu'à l'infrarouge.

Deuxièmement, les ligands stabilisant les nanoparticules peuvent être optimisés pour les rendre solubles dans des solvants polaires ou apolaires. Les quantum dots peuvent notamment être stabilisés en solvant aqueux pour réaliser une photocatalyse dans des conditions « éco-compatibles ». **L'objectif de la thèse a donc été de développer des quantum dots hydrosolubles qui puissent réaliser une photocatalyse redox efficace en utilisant la lumière visible.**

Durant cette thèse, nous avons choisi des quantum dots de type cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS comme photocatalyseurs. Ils possèdent un fort coefficient d'absorption dans le visible, une propriété fondamentale pour être un photocatalyseur efficace.

D'autre part, ce sont des nano-objets dont la structure chimique est bien maîtrisée. En effet, différentes familles de ligands peuvent être utilisées pour stabiliser les nanoparticules. Ainsi de nombreux protocoles existent dans la littérature pour rendre ces quantum dots hydrosolubles ou pour les fonctionnaliser.

Pour réaliser une photocatalyse redox avec des nanoparticules, le paramètre clé à maîtriser est la séparation de charge entre les nanoparticules et le substrat. Deux modifications de structure peuvent être envisagées pour améliorer l'activité photochimique de quantum dots CdSe . D'une part, des ligands redox actifs peuvent être employés comme relai redox. D'autre part, des nanoparticules de type hétérostructure cœur-coquille comme les quantum dots CdSe/ZnS peuvent être testés.

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes fixés différents objectifs. Tout d'abord, nous avons essayé de réaliser un relai redox pour améliorer l'activité photocatalytique des quantum dots de type cœur CdSe. Pour cela, nous avons étudié les transferts d'électron photoinduits entre quantum dots et dérivés d'acides aminés. Nous avons voulu dans un second temps démontrer et évaluer l'activité photocatalytique des quantum dots de type cœur-coquille CdSe/ZnS avec différents substrats organiques (cf. description des chapitres III et IV page suivante). Pour cela, nous avons cherché à identifier et doser les produits de réaction obtenus. Nous avons par ailleurs essayé de comprendre les différents mécanismes photocatalytiques mis en jeu. Notamment le transfert de charge photoinduit lors de l'irradiation des systèmes photochimiques a été mis en évidence par des techniques spectroscopiques complémentaires, la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), la spectroscopie de fluorescence et la photolyse éclair. Nous avons de plus tenté de comprendre quels paramètres permettaient d'améliorer l'efficacité des réactions photochimiques à base de nanoparticules.

Ce manuscrit de thèse a été organisé en 5 chapitres principaux.

Le chapitre I présente l'état actuel des connaissances sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS et les protocoles de synthèses existant pour les rendre hydrosolubles. 1) Nous décrivons dans un premier temps l'effet du confinement quantique et les modèles expliquant la structure électronique des quantum dots. 2) Nous montrons dans un second temps comment cet effet de confinement quantique influe sur les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de type CdSe et CdSe/ZnS. 3) Nous détaillons ensuite des exemples de systèmes photocatalytiques basés sur les quantum dots CdSe et CdSe/ZnS décrits dans la littérature. 4) Enfin nous détaillons les différents protocoles de synthèse permettant de rendre hydrosolubles les nanoparticules.

Dans le chapitre II, nous avons cherché à réaliser des quantum dots cœur CdSe contenant un relai redox de type acide aminé. L'étude a été réalisée en deux étapes. 1) La première s'intéresse directement aux acides aminés modifiés de type tyrosine et tryptophane comme substrats pour montrer qu'ils sont bien redox-actifs vis-à-vis des quantum dots. Dans cette étape, nous avons observé que les quantum dots étudiés sont efficaces pour oxyder des substrats jusqu'à une valeur limite de potentiel redox ($E^0_{\text{Substrat}}=0,77\text{V/ENH}$). 2) La seconde étape concerne la synthèse de quantum dots fonctionnalisés par des ligands redox-actifs de type dithiocarbamates d'acides aminés (groupement chimique de type R-NH-CS_2^-) et l'étude des propriétés photochimiques des quantum dots ainsi fonctionnalisés.

Le chapitre III porte sur l'étude des réactions photochimiques réalisées entre des quantum dots de type cœur-coquille CdSe/ZnS et la vanilline comme substrat donneur d'électron. La vanilline a été choisie car il s'agit d'un réactif couramment utilisé dans l'industrie et elle peut être oxydée par les quantum dots photo-excités d'après les résultats du chapitre II. Différents mécanismes de réactions photochimiques ont ainsi pu être proposés. Le rôle de l'oxygène dans les mécanismes réactionnels photochimiques a notamment été mis en évidence.

Dans le chapitre IV, une étude de l'activité photocatalytique de quantum dots de type CdSe/ZnS a été réalisée en essayant de suivre des réactions photocatalytiques d'oxydation et de réduction avec deux substrats différents de manière simultanée.

Le donneur d'électron est une lésion de l'ADN dérivée de la guanine : la 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine (8oxodG). L'accepteur d'électron est une phénylalanine modifiée la 4-aminophénylalanineméthylester (NO₂PhAlaMe).

L'activité photocatalytique des QD's a tout d'abord été évaluée et les mécanismes réactionnels ont pu être déterminés. Enfin différents facteurs influençant la vitesse de la réaction photocatalytique ont pu être mis en évidence, en particulier l'influence de la concentration d'accepteur d'électron sur la vitesse de consommation du donneur d'électron.

Le chapitre V est une partie expérimentale rassemblant tous les outils qui ont été utilisés pour les études des chapitres II, III et IV. Tout d'abord, nous décrivons la synthèse et la caractérisation des QD's utilisés. Nous détaillons ensuite les protocoles de synthèses des composés qui ont permis la détection des produits de réactions photochimiques. Nous détaillons ensuite le protocole d'irradiation qui a été utilisé durant l'étude des réactions photochimiques, et nous présentons les différentes techniques d'analyses qui sont employées. Enfin nous présentons les différentes techniques spectroscopiques utilisées durant cette thèse.

Liste des abréviations utilisées

Composés chimiques :

QD's = Quantum Dots = Nanoparticules semi-conductrices colloïdales

QD's CdSe/ZnS = Nanoparticules cœur-coquille de cœur CdSe et de coquille ZnS

QD's CdSe_{xxx} = Nanoparticules cœur CdSe dont la longueur d'onde du pic excitonique est $\lambda=xxx$ nm

A = substrat accepteur d'électron

D = substrat donneur d'électron

Acides aminés modifiés :

NO₂PhAlaMe = 4-NitroPhénylalanineméthylester

NO₂PhAla = 4-NitroPhénylalanine

NH₂PhAlaMe = 4-AminoPhénylalanineméthylester

NH₂PhAla = 4-AminoPhénylalanine

IndOH = 5-hydroxyindole

Ind = Indole

Y = Tyrosine

YCS₂ = Dithiocarbamate de Tyrosine

YI₂ = 3,5-diiodotyrosine

YI₂CS₂ = Dithiocarbamate de 3,5-diiodotyrosine

YNH₂ = 3-aminotyrosine

YNH₂CS₂ = Dithiocarbamate de 3-aminotyrosine

W = Tryptophane

WCS₂ = Dithiocarbamate de Tryptophane

Dérivés de bases de l'ADN

8oxodG = 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine

dG = 2'-Deoxyguanosine

Gh = 2'-deoxy-Guanidinodihydantoïne

Sp = 2'-deoxy-spiroiminodihydantoïne

Autres composés :

Dim = Dimère de vanilline ou dehydrodivanilline ou 6,6'-dihydroxy-5,5'-dimethoxy-(1,1'-biphényl)-3,3'-dicarboxaldehyde

MBQ = Méthoxybenzoquinone ou 2-methoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione

MV²⁺ = Methylviologène ou 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium

Van = Vanilline ou (3-methoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde)

DPPH = 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (Facteur de Landé isotrope g=2,0036)

Outils Photochimiques

QY = Quantum Yield ou rendement quantique photochimique de réaction

RC = Rendement de conversion

TON = Nombre de turnover

Autres Abréviations

BC = Bande de Conduction

BV = Bande de Valence

DFT = Théorie de la fonctionnelle de la densité

E_{gap} = Energie de la bande Interdite

ENH = électrode normale à l'hydrogène

G = Gauss ($1\text{G} = 10^{-4}$ Tesla)

HOMO = Orbitale Moléculaire la plus haute occupée

HPLC = Chromatographie Liquide Haute Performance

HPLC-MS/MS = HPLC couplée à la spectrométrie de masse en mode tandem

LUMO = Orbitale Moléculaire la plus basse occupée

MS = Spectrométrie de Masse

Quenching de fluorescence = Phénomène d'extinction de la fluorescence

K_{SV} = constante de quenching de Stern-Vollmer

RPE = Résonance Paramagnétique Electronique

RPE-CW = RPE à onde continue

RPE-FT-RT = RPE Pulsée résolue en temps

ROS = Espèces réactives de l'oxygène

u.a. = unité arbitraire

UV = rayonnement Ultra-Violet

[Ox] = Mécanisme d'oxydation

[Red] = Mécanisme de réduction

Chapitre I : Réalisation de réactions photochimiques à base de nanoparticules semi-conductrices colloïdales (quantum dots)



Sommaire

1. Introduction.....	13
2. Mécanismes de photocatalyse avec des semi-conducteurs	15
2.1. Photocatalyse redox : le transfert de charge photoinduit.....	15
2.2. Les potentiels de bandes des solides semi-conducteurs	17
3. Effet de taille sur les propriétés semi-conductrices.....	18
3.1. Le confinement quantique.....	18
3.2. Influence du confinement quantique sur les niveaux électroniques de l'exciton.....	20
3.2.1. Cas simplifié d'un semi-conducteur à deux bandes	20
3.2.2. Structure électronique de l'exciton dans le cas d'un semi-conducteur II-VI.....	21
3.3. Effet du confinement quantique sur l'énergie du gap.....	22
3.4. Influence d'une couche coquille sur la structure électronique du cœur du QD's.....	24
3.4.1. Classification des hétérostructures.....	24
3.4.2. Effet d'une couche coquille sur la structure électronique du cœur dans le cas d'une hétérostructure de type I	25
4. Propriétés des QD's de type cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS.....	26
4.1. Propriétés électroniques des QD's	26
4.2. Propriétés optiques des QD's CdSe et CdSe/ZnS	29
4.2.1. Propriétés d'absorbance des QD's CdSe	29
4.2.2. Propriétés de photoluminescence des QD's CdSe	32
4.2.3. Propriétés optiques des QD's CdSe/ZnS.....	34
5. Propriétés photocatalytiques des QD's CdSe et CdSe/ZnS.....	35
5.1. Etude du transfert de charge photoinduit avec des QD's CdSe par spectroscopie (détection des espèces radicalaires et des QD's excités).....	35
5.2. Etude de réactions photochimiques à base de quantum dots CdSe par l'identification des produits de réaction.....	39
5.3. Facteurs limitant le transfert de charge photoinduit	46
5.4. Propriétés photocatalytiques des QD's CdSe/ZnS.....	47
5.5. Exemples de réaction photocatalytiques à base de QD's par relai redox.....	50
6. Conclusions	53
7. Annexes : synthèses des nanoparticules semi-conductrices	55
7.1. Synthèses des nanoparticules en milieu organique	55
7.2. Protocoles d'échange de ligand pour rendre les QD's hydrosolubles.....	57
7.2.1. La fonction soufrée	57
7.2.2. La fonction amine	59
7.2.3. Les ligands acides aminés	59
7.2.4. Fonctions d'accroche mixtes et ligands polydentates.....	60
8. Références	62

1. Introduction

Les nanoparticules semi-conductrices sont des cristaux de taille nanométrique (voir Figure I-1A) composées de matériaux semi-conducteurs purs (éléments de la colonne IV : Si, Ge), binaires de type II-VI (CdSe, CdS, ZnSe, CdTe, PbS...), III-V (GaAs, GaP, InP), I-VII (CuCl, CuBr, AgBr...) ou encore ternaires de type I-III-VI (CuInSe₂, CuInS₂...) (1).

Les nanoparticules semi-conductrices sont constituées de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'atomes suivant leur taille. Elles peuvent être dispersées en solution en étant sous forme colloïdale. Les nanoparticules sont alors recouvertes d'une couche de molécules organiques, les ligands. Ces molécules assurent la stabilité colloïdale des nanoparticules en solution (voir Figure I-1B). Par ailleurs, elles influent grandement sur les propriétés physico-chimiques de surface des nanoparticules. Maîtriser la couche de ligands des nanoparticules permet ainsi de contrôler et moduler leurs propriétés.

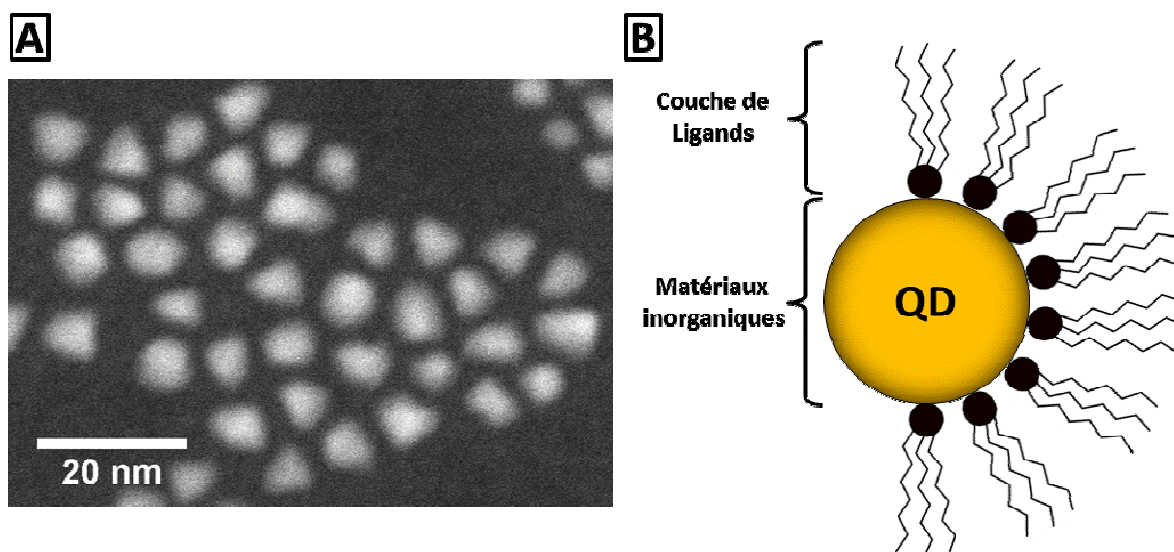


Figure I-1 : A) Observation STEM (scanning transmission electron microscopy) en mode « dark field » de nanoparticules semi-conductrices cœur-coquille CdSe/ZnS stabilisées dans le toluène d'environ 5 nm de diamètre. B) Représentation d'un nanocristal semi-conducteur sous forme colloïdale (QD) stabilisé en solution par des ligands. (Ici des ligands d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) sont représentés schématiquement)

A cette taille nanométrique, les nanoparticules semi-conductrices sont caractérisées par des effets quantiques liés à leurs faibles dimensions (2). On parlera alors de « confinement quantique ». Nous utiliserons, dans tout ce manuscrit de thèse, le terme quantum dots (QD's), pour désigner des nanoparticules semi-conductrices colloïdales dont le confinement quantique s'applique dans les trois directions de l'espace. Cet effet de confinement quantique affecte les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules.

Les QD's de type CdSe ont l'avantage d'être largement étudiés dans la littérature (1). Le premier objectif de la thèse a été de réaliser des réactions photochimiques à base de nanoparticules semi-conductrices de ce type. Pour cela la nature semi-conductrice CdSe du cœur inorganique des nanoparticules est mise à profit pour transformer la lumière par transfert de charge photoinduit.

Plan du chapitre

Dans un premier temps, nous présenterons les différents matériaux semiconducteurs existant et définirons les mécanismes généraux de photocatalyse redox qu'ils peuvent réaliser. Ce sujet fera l'objet de la partie I-2. Ces mécanismes de photocatalyse redox seront ensuite adaptés aux quantum dots dans la suite du manuscrit.

Les mécanismes de photocatalyse des semi-conducteurs dépendent directement de la structure de bande du matériau. Or, au sein des QD's cette structure de bande est complètement modifiée par la taille nanométrique, et l'effet de confinement quantique. Nous expliquerons donc dans la partie I-3 en page 18, l'origine de ce confinement quantique et son effet sur les niveaux d'énergie des quantum dots de type II-VI (comme les CdSe).

Ce confinement quantique influence l'ensemble des propriétés des quantum dots. Les propriétés électroniques, optiques et photochimiques seront détaillées dans la partie I-4 en page 26 pour les QD's de type cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS.

Ces propriétés (optiques et électroniques) spécifiques aux QD's sont ensuite mises à profit pour réaliser des réactions photochimiques à base de nanoparticules cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS (partie I-5 en page 35).

Enfin nous expliquerons comment les nanoparticules cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS peuvent être obtenues en milieu aqueux sous forme colloïdale. Les différents protocoles de synthèse permettant d'obtenir ces nanoparticules seront présentés en annexe à la fin du chapitre I dans la partie I-7 en page 55.

2. Mécanismes de photocatalyse avec des semi-conducteurs

La photocatalyse est l'action combinée d'un composé nommé « photocatalyseur » et de la lumière qui induit ou accélère une transformation chimique (3). Le terme photocatalyse est trompeur car il est associé au terme catalyse qui est l'accélération d'une réaction qui peut être activée thermiquement. Un photocatalyseur n'est donc pas en soi un catalyseur car il ne permet pas d'accélérer ce genre de réaction. Un photocatalyseur permet donc de réaliser des photo-réactions mais il n'accélère pas la vitesse d'une réaction chimique de manière classique comme un catalyseur.

Différents types de photocatalyseurs sont répertoriés dans la littérature. D'un côté, les composés de type inorganique (complexe de ruthénium, complexes de cobalt ...)(4) et organiques (5) sont largement développés. Ils font partie des espèces qui réalisent une photocatalyse dite homogène en solution. D'un autre côté, des composés généralement de type semi-conducteur sont employés (3,6). Une photocatalyse dite hétérogène est alors réalisée. Dans les deux cas, un substrat est converti en produit de réaction par l'action du photocatalyseur sous irradiation.

La différence entre photocatalyse homogène et photocatalyse hétérogène réside dans l'état (solide soluble ou solide insoluble) du photocatalyseur. Si celui-ci est sous forme de molécules ou de complexes métalliques, le photocatalyseur est généralement dissout dans le solvant du milieu réactionnel. Une photocatalyse homogène est alors réalisée avec le substrat (lui-même dissout dans le milieu réactionnel) sous irradiation. Si le photocatalyseur est sous forme solide, en suspension dans le milieu réactionnel, une photocatalyse hétérogène est réalisée. Une étape dite d'adsorption du substrat à la surface du photocatalyseur est nécessaire pour que celui-ci soit converti en produit de réaction lors de la réaction photochimique.

Dans tout ce manuscrit de thèse, nous réaliserons des réactions de photocatalyse avec des composés semi-conducteurs sous forme de nanoparticules. De par leur taille, ils peuvent potentiellement réaliser des mécanismes photocatalytiques spécifiques à la photocatalyse hétérogène (adsorption des substrats à leur surface) et à la photocatalyse homogène (nanoparticules sous forme colloïdales dispersées en solution). Nous discuterons, dans la partie I-2.1, du mécanisme réactionnel spécifique aux composés semi-conducteurs.

2.1. Photocatalyse redox : le transfert de charge photoinduit

Le transfert de charge photoinduit est la première étape permettant de réaliser une réaction photocatalytique à partir d'un semi-conducteur (7). Les processus de transfert de charge photoinduit sont représentés dans le schéma I-1.

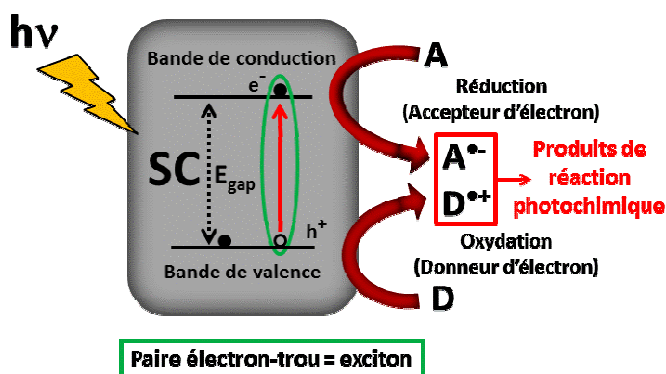


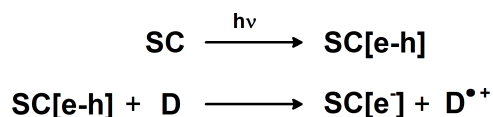
Schéma I-1 : Schéma de principe du transfert d'électron photo-induit réalisé par un semi-conducteur SC avec un substrat donneur d'électron D et/ou un substrat accepteur d'électron A. En première étape, le solide semi-conducteur absorbe la lumière. Une paire électron-trou (ou exciton) est créée. Un électron est transféré de la bande de valence à la bande de conduction. A ce stade, des réactions redox avec des espèces chimiques en solution (substrats) peuvent avoir lieu. En réduction, une espèce acceptrice d'électron A peut recevoir l'électron de la bande de conduction du semi-conducteur. Un radical $A^{\bullet-}$ associé est créé. De même en oxydation, l'espèce donneuse d'électron D reçoit un trou de la bande de valence des QD's et devient le radical $D^{\bullet+}$ associé.

Tout d'abord, le solide semi-conducteur est éclairé. Un photon est alors absorbé à une énergie au moins supérieure à l'énergie de la bande interdite du solide semi-conducteur (E_{gap}). Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Une lacune électronique appelée trou (h^+) est créée dans la bande de valence. Une paire électron-trou (ou exciton) est formée. L'exciton peut alors soit se recombiner de manière non-radiative, soit réémettre de la lumière, soit, et c'est cette dernière propriété qui nous intéresse, effectuer un transfert de charge vers une espèce proche (substrat) du semi-conducteur.

Deux types de substrats peuvent réagir, classiquement nommés donneur d'électron (D) et accepteur d'électron (A). Des radicaux libres à partir de ces espèces sont créés en solution lors du transfert de charge photoinduit. Ils peuvent ensuite participer à une réaction chimique.

D'un point de vue thermodynamique, lorsqu'un semi-conducteur est irradié, une réaction redox pourra avoir lieu avec des substrats dont les potentiels redox sont situés entre l'énergie de la bande de conduction (E_{CB}) et l'énergie de la bande de valence (E_{VB}). E_{CB} et E_{VB} sont généralement exprimées en eV. Pour les comparer avec les potentiels redox des substrats (exprimés en Volt par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène), ces énergies sont rapportées à l'électrode normale à l'hydrogène, grâce à l'ajout d'une constante $\Delta E^0(\text{NHE}) = -4,28$ (8).

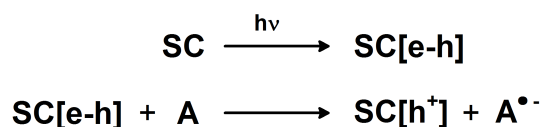
Au niveau de la bande de valence du semi-conducteur, une oxydation peut être réalisée. Dans ce cas, un transfert de trou a lieu du semi-conducteur vers le substrat (Schéma I-2A). Une oxydation a alors lieu et le mécanisme réactionnel est décrit par les réactions successives suivantes :



Connaissant le potentiel d'oxydation à 1 électron $E^0(\text{D}/\text{D}^{\bullet+})$ de l'espèce donneuse d'électron, la condition thermodynamique pour que le transfert d'électron ait lieu est la suivante :

$$E^0(\text{D}^{\bullet+}/\text{D}) < E^0(\text{Bande de valence des SC})$$

De même, au niveau de la bande de conduction du semi-conducteur, une réduction peut avoir lieu par un transfert d'électron photoinduit vers le substrat accepteur d'électron (Schéma I-2B). Une réduction a alors lieu et le mécanisme réactionnel est décrit par :



La condition thermodynamique pour que le transfert d'électron soit possible vers une molécule acceptrice d'électron (potentiel de réduction à 1 électron $E^0(\text{A}/\text{A}^{\bullet-})$) est alors la suivante :

$$E^0(\text{A}/\text{A}^{\bullet-}) > E^0(\text{Bande de conduction des SC})$$

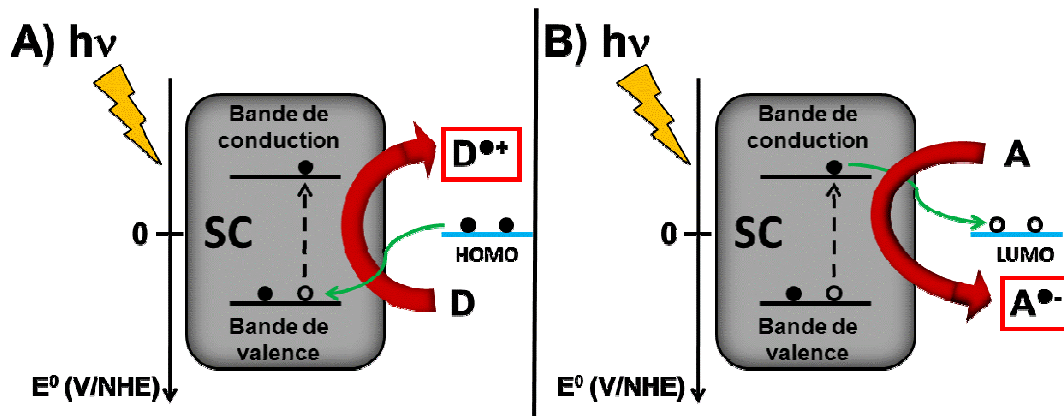


Schéma I-2 : Transfert de charge photoinduit entre un semi-conducteur SC et A) un substrat donneur d'électron (D) et B) un substrat accepteur d'électron (A). A) Une oxydation du donneur D par transfert de trou photoinduit a lieu. B) Une réduction de l'accepteur d'électron A par transfert d'électron photoinduit a lieu.

Les valeurs des potentiels de la bande de valence et de la bande de conduction du matériau sont donc très importantes à connaître. Elles déterminent 1) quelle est l'énergie lumineuse qu'il est nécessaire d'envoyer pour réaliser des réactions photochimiques (énergie du gap) et 2) à quelle condition le transfert de charge peut avoir lieu vers les substrats (potentiels de la bande de valence et de la bande de conduction).

2.2. Les potentiels de bandes des solides semi-conducteurs

L'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs est mesurée précisément dans la littérature (9). Par contre les valeurs des potentiels de la bande de valence et de la bande de conduction sont plus difficiles à obtenir expérimentalement. Elles peuvent dépendre des conditions de mesure (solvant, états de surface, pH, ...). Ces mesures ont été réalisées dans les années 1970 (10,11). Les valeurs obtenues pour différents solides semi-conducteurs sont présentées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Valeurs expérimentales de potentiels de bande de valence (BV) et de conduction (BC) de différents solides semi-conducteurs mesurées à pH=1 (10) et à pH=7 (11).

Type de Semi-conducteur	Bande interdite E_{gap} (eV) (9)	BV (V/NHE) ($\pm 0,1$ V)		BC (V/NHE) ($\pm 0,1$ V)	
		pH=1	pH=7	pH=1	pH=7
SnO₂	3,5	+3,8	+3,3	+0,3	-0,2
WO₃	2,7	+2,9	-	+0,2	-
TiO₂ (anatase)	3,0	+3,0	+2,7	+0,0	-0,3
ZnO	3,35	+3,1	+2,8	-0,1	-0,4
InP	1,35	+1,2	-	-0,1	-
CdSe	1,70	+1,6	+1,1	-0,1	-0,8
CdS	2,42	+2,1	+1,6	-0,4	-0,8
GaAs	1,42	+0,8	-	-0,6	-
GaP	2,26	+1,3	+0,8	-1,0	-1,5
ZnSe	2,67	+1,4	-	-1,3	-
SiC	3,0	+1,6	-	-1,4	-

Ainsi, les oxydes métalliques, SnO₂, WO₃, TiO₂ et ZnO absorbent typiquement de l'UV proche au visible sur une plage de longueur d'onde de λ =[350–460 nm] soit [2,7-3,5 eV]. Le potentiel de la bande de conduction de ces oxydes métalliques est centré autour de 0 V/ENH. Par contre le potentiel de la bande de valence de ces semi-conducteurs est très élevé. D'après la partie I-2.1, les solides semi-conducteurs de type oxyde métallique sont ainsi adaptés pour réaliser l'oxydation de substrats donneurs d'électron. Par contre, ils seront peu actifs pour réduire des accepteurs d'électron.

Les semi-conducteurs de type II-VI (CdSe, CdS, ZnSe) et de type III-V (GaAs, GaP et InP) absorbent plutôt dans le visible et le proche infra-rouge de [420-920 nm] soit [1,35-3,0 eV]. La valeur de potentiel de bande de conduction pour ces composés est plus basse (-0,1 à -1,0 V/ENH suivant les matériaux). Ces solides semi-conducteurs sont donc plus adaptés comme photocatalyseurs pour réaliser la réduction d'espèces acceptrices d'électron.

L'avantage à utiliser des nanoparticules semi-conductrices colloïdales est lié au phénomène de confinement quantique. Les valeurs de potentiel de bande de valence et de bande de conduction varient théoriquement avec la taille. Il est donc nécessaire de bien connaître les propriétés électroniques et optiques des QD's pour pouvoir optimiser leurs propriétés photocatalytiques. Pour cela la structure électronique de l'exciton dans les QD's est tout d'abord introduite ci-dessous.

3. Effet de taille sur les propriétés semi-conductrices

3.1. Le confinement quantique

Discrétisation des bandes d'énergie

Dans les semi-conducteurs solides, les propriétés du matériau sont seulement dépendantes de sa composition chimique et de la phase cristalline. Lorsque le solide semi-conducteur est sous forme de nanoparticule, seulement une centaine à un millier d'atomes constituent sa structure inorganique.

Les bandes électroniques de valence et de conduction du cristal semi-conducteur évoluent donc vers des niveaux électroniques quantifiés et discrets (Schéma I-3).

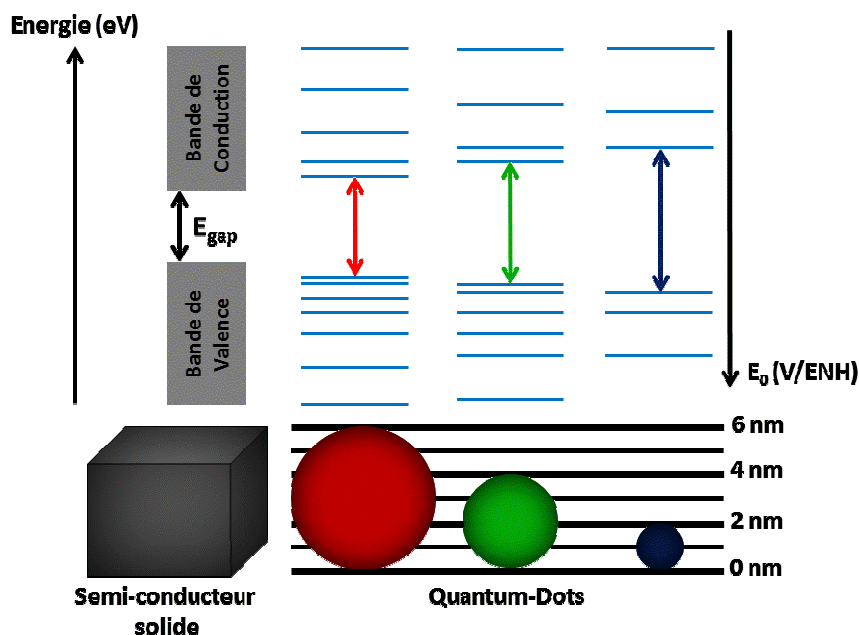


Schéma I-3 : Evolution de la structure électronique entre le matériau semi-conducteur solide et le même matériau sous forme de nanoparticules. Deux bandes électroniques (de valence et de conduction) sont représentées.

Le confinement quantique

Lorsqu'une nanoparticule semi-conductrice est excitée par un photon, une paire électron-trou (exciton) est formée comme pour le matériau semi-conducteur solide. Comme la taille du semi-conducteur est nanométrique, le nanocristal agit alors comme un puits de potentiel. Les fonctions d'onde associées à l'électron et au trou de l'exciton vont donc être confinées dans le cœur inorganique du QD's. Cet effet est appelé confinement quantique (1).

La première conséquence est la variation de l'énergie de la bande interdite (E_{gap} dans le Schéma I-3) (énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction) avec la taille des nanoparticules. Plus la taille des nanoparticules est petite et plus le gap est élevé. De manière plus complexe, l'énergie des niveaux discrets électroniques est aussi modifiée lorsque la taille des QD's varie.

La seconde conséquence est la modification des propriétés électroniques et optiques (voir la Figure I-4 en page 23) des QD's avec la taille des nanoparticules.

Critère de taille

L'exciton au sein de la nanoparticule semi-conductrice peut être assimilé à un « pseudo atome d'hydrogène » ou hydrogénoïde. L'approximation dite des masses effectives (voir l'annexe VI-1.1 en page 233) peut être réalisée en introduisant une masse effective pour chacune des charges. L'électron dans le matériau semi-conducteur considéré (voir le Tableau I-2) possède une masse notée m_e^* et le trou une masse notée m_h^* .

De manière similaire à l'atome d'hydrogène, un rayon dit de Bohr spécifique au matériau semi-conducteur est défini par l'équation I-1 :

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{e^2m_e} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{Équation I-1})$$

Où m_e^* et m_h^* sont les masses effectives respectives de l'électron et du trou de l'exciton, $\hbar$ la constante de Planck réduite ($\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ J.s), m_e la masse de l'électron dans le vide ($m_e = 9,110 \cdot 10^{-31}$ kg), ϵ_r étant la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m) et e la charge élémentaire ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Les m_e^* et m_h^* , rayons de Bohr et ϵ_r dépendent du matériau considéré. Leurs valeurs pour différents semi-conducteurs sont présentées dans le Tableau I-2 en page 22.

Trois régimes de confinements différents peuvent alors être rencontrés suivant la taille de la nanoparticule semi-conductrice. Ils dépendent de la taille du rayon de Bohr du matériau semi-conducteur.

- 1) Lorsque la taille du semi-conducteur est très grande devant le rayon de Bohr $r \gg r_B$, le régime du confinement électronique est faible. Ni l'électron, ni le trou de l'exciton obtenu après irradiation ne sont confinés.
- 2) Lorsque $r \approx r_B$, le régime de confinement est intermédiaire. Seul l'électron de la paire électron-trou est alors confiné au sein du nanocristal.
- 3) Lorsque $r \ll r_B$, le régime de confinement est fort. Cette fois-ci le trou et l'électron sont tous les deux confinés par la taille des nanoparticules.

Pour les nanoparticules semi-conductrices utilisées durant cette thèse (des cœurs CdSe et des cœur-coquilles CdSe/ZnS) un confinement quantique fort est observé. Le cœur de CdSe au sein de ces nanoparticules possède une taille comprise entre 2 et 4 nm bien inférieure au rayon de Bohr du matériau $r_B = 5,3$ nm (voir le Tableau I-2 en page 22).

Dans le paragraphe suivant, nous décrirons donc plus en détail la structure électronique du semi-conducteur composant la nanoparticule liée à ce régime de confinement. Nous montrerons que des modèles existent permettant de calculer de façon correcte la structure électronique de l'exciton.

3.2. Influence du confinement quantique sur les niveaux électroniques de l'exciton

3.2.1. Cas simplifié d'un semi-conducteur à deux bandes

Dans ce paragraphe, nous nous plaçons dans le cas d'un solide semi-conducteur possédant deux bandes d'énergie, une bande de valence et une bande de conduction, séparées par le gap électronique (voir le Schéma I-3).

Effet du confinement quantique

A partir d'une certaine taille (le rayon de Bohr du matériau), le confinement quantique induit une modification de la structure électronique que l'exciton vient peupler. Une structure de type orbitale atomique peut être utilisée pour représenter cette structure électronique (voir le Schéma I-4).

L'approximation des masses effectives (voir l'annexe VI-1.1) est employée pour calculer les valeurs des niveaux électroniques de l'exciton dans la nanoparticule semi-conductrice. Mathématiquement les variations en fonction de la taille des niveaux électroniques de l'exciton au sein des nanoparticules sont obtenues grâce à l'équation de Schrödinger avec un Hamiltonien lié à l'exciton du type :

$$\begin{cases} H\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t) \\ H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} + U(r) \end{cases} \quad (\text{Equation I-2})$$

Les fonctions d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ sont associées aux deux porteurs de charge de l'exciton : l'électron et le trou. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont liés aux énergies cinétiques de chacun des porteurs de charges de l'exciton (électron et trou). Le troisième terme correspond au potentiel de Coulomb entre ces deux porteurs de charge. $|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$ correspond à la distance séparant l'électron du trou. Le dernier terme $U(r)$ est un potentiel lié au confinement quantique. Le confinement quantique est réalisé en première approximation en symétrie sphérique. Les niveaux d'énergie de l'exciton reprennent donc la nomenclature des orbitales dans un atome hydrogénoïde. La dénomination et classification des niveaux d'énergie de l'exciton utilise la notation simplifiée atomique nQ de chaque porteur de charge (12,13).

Q=S, P, D ... est la notation spectroscopique standard des valeurs des états excités liés au moment angulaire de l'exciton $\vec{L}$. Le second nombre n classe les orbitales électroniques de même symétrie (12). Les niveaux d'énergie de l'exciton, sont alors nommés 1S(e), 1P(e), 1D(e) ... pour l'électron et 1S(h), 1P(h) et 1D(h) pour le trou (voir le Schéma I-4).

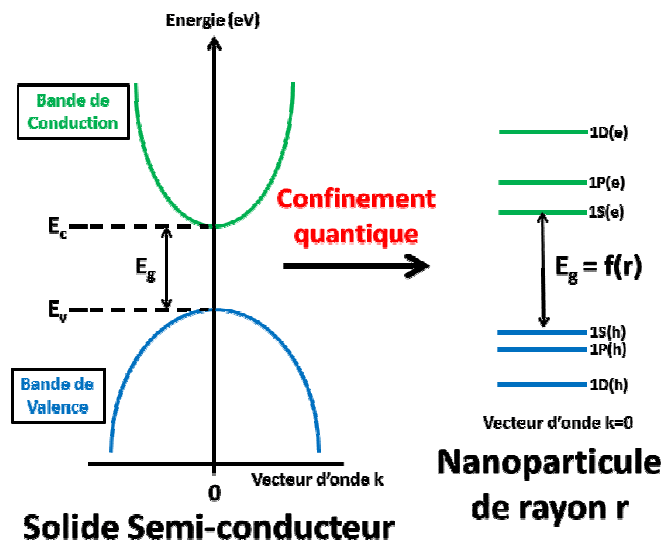


Schéma I-4 : Effet du confinement quantique sur la structure électronique des nanoparticules semi-conductrices.

3.2.2. Structure électronique de l'exciton dans le cas d'un semi-conducteur II-VI

La description classique d'une structure à deux bandes pour les semi-conducteurs n'est pas assez précise pour les semi-conducteurs de type II-VI. Cette approche néglige en effet les symétries liées aux atomes composant le cœur semi-conducteur de la nanoparticule. Ainsi pour les semi-conducteurs de type II-VI, la bande de conduction est constituée d'orbitales atomiques de type s reliées aux anions constituant le cristal (S^{2-} , Se^{2-}). La bande de valence est constituée, quant à elle, d'orbitales de type p reliées aux cations (Zn^{2+} , Cd^{2+}) constituant le cristal (14). Une description plus complexe à 4 bandes est donc utilisée pour comprendre la structure électronique de l'exciton dans le cas de semi-conducteurs de type II-VI (14). Cette description est traitée en annexe VI-1.2 en page 234.

Structure électronique de l'exciton

Pour obtenir la variation d'énergie de la structure électronique en fonction de la taille, il est nécessaire de résoudre de nouveau l'équation de Schrödinger liée à l'hamiltonien de l'électron présenté dans l'équation I-2. Cette fois-ci il faut prendre en compte la multiplicité de la bande de valence des semi-conducteurs de type solide. Les modèles permettant de résoudre l'équation de Schrödinger sont appelés « multiband mass effective approximation » (12,15) (voir l'annexe VI-1.2). La variation des différents niveaux d'énergies obtenus pour l'exciton dans un de ces modèles est présentée dans la Figure I-2.

Dans ces calculs, les états de l'exciton de plus basse énergie sont notés $1S_e$ pour l'électron et $1S_{3/2}(h)$ pour le trou. Cette notation est définie en détail dans l'annexe VI-1.3. D'après la Figure I-2, l'énergie des niveaux électroniques de l'exciton varie avec la taille des QD's. L'énergie du premier exciton correspond à la transition $1S_e-1S_{3/2}(h)$. Cette énergie augmente lorsque la taille de la nanoparticule diminue (de manière similaire à un solide semi-conducteur à deux bandes sous forme de nanoparticule). Elle correspond à l'énergie de la bande interdite.

Par contre, lorsque ces niveaux d'énergie sont pris séparément, la valeur de potentiel des niveaux d'énergie $1S_e$ varie plus rapidement que celle du niveau $1S_{3/2}(h)$ lorsque la taille diminue. Les propriétés électroniques et photocatalytiques des QD's en dépendront par la suite.

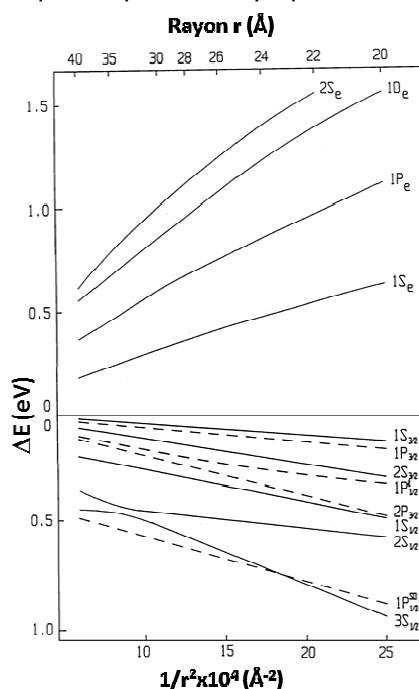


Figure I-2 : Dépendance théorique en taille des niveaux d'énergie de l'électron et du trou dans les nanocristaux de CdSe, en structure zinc-blende dans un modèle à « 6 bandes » (multiband effective mass approximation). Les énergies sont données respectivement par rapport au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence. La figure est tirée de la référence (12).

3.3. Effet du confinement quantique sur l'énergie du gap

L'énergie du gap peut être obtenue en résolvant l'équation schrodinger I-2 liée à l'exciton. Brus a proposé un modèle (16,17) pour résoudre cette équation en se plaçant dans l'approximation des masses effectives. Il a supposé par ailleurs que l'électron et le trou de l'exciton étaient placés dans un puits de potentiel parfaitement sphérique.

Dans ces conditions, la relation entre le diamètre et l'énergie de la bande interdite des nanoparticules semi-conductrices est obtenue par l'équation I-3 (17):

$$E_{gap}^{QD's} = E_{gap}^{solide} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - 1,8 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r(nm)} \quad (\text{Equation I-3})$$

Où E_{gap}^{solide} correspond au gap du cristal massif vers lequel $E_{gap}^{QD's}$ tend quand r croît indéfiniment. Le deuxième terme en $\frac{1}{r^2}$ (avec r en nm) est le terme lié au potentiel de confinement quantique calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives respectives m_e^* et m_h^* . Le troisième terme décrit l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou dans ce milieu confiné.

Par l'introduction du rayon de Bohr r_b défini dans l'équation I-1, la largeur de la bande d'énergie interdite peut être ensuite exprimée par :

$$E_{gap}^{QD's} (eV) = E_{gap}^{solide} (eV) + \frac{2,6}{\epsilon_r r(nm)} \left(2,74 \frac{r_b(nm)}{r(nm)} - 1 \right) \quad (\text{Équation I-4})$$

La variation du gap E_g des QD's en fonction du rayon r des différents matériaux peut ainsi être obtenue à partir des paramètres du solide massif de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V présentés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Propriétés physiques de semi-conducteurs des groupes II-VI et III-V (18).

Matériau	Structure	Type	E_{gap}^{solide} (eV) (à 300 K)	$\frac{m_e^*}{m_e}$ [a]	$\frac{m_h^*}{m_e}$ [a]	ϵ_r	r_b (nm)
ZnO	würtzite	II-VI	3,3	0,26	0,6	8,2	2,4
ZnSe	zinc blende	II-VI	2,7	0,157	0,75	8,7	3,6
ZnS	zinc blende	II-VI	3,6	0,28	0,61	8,9	2,5
CdS	würtzite	II-VI	2,52	0,2	0,7	8,8	3,0
CdSe	würtzite	II-VI	1,76	0,12	0,45	9,5	5,3
CdTe	zinc blende	II-VI	1,45	0,1	0,4	7,2	4,8
GaAs	zinc blende	III-V	1,42	0,063	0,5	12,9	12,2
InP	zinc blende	III-V	1,34	0,075	0,64	12,6	9,9
InAs	zinc blende	III-V	0,35	0,027	0,41	14,9	31,2

[a] Où m_e est la masse de l'électron libre égale à $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg.

L'énergie du gap est tracée en fonction du rayon des QD's de divers matériaux semi-conducteurs dans la Figure I-3. Selon le type de matériau semi-conducteur utilisé et la taille des nanoparticules, différentes énergies de gap sont ainsi obtenues. Ils confèrent aux QD's des propriétés d'absorption permettant de couvrir une large gamme spectrale de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge et explique qualitativement la couleur des solutions colloïdales de la Figure I-4.

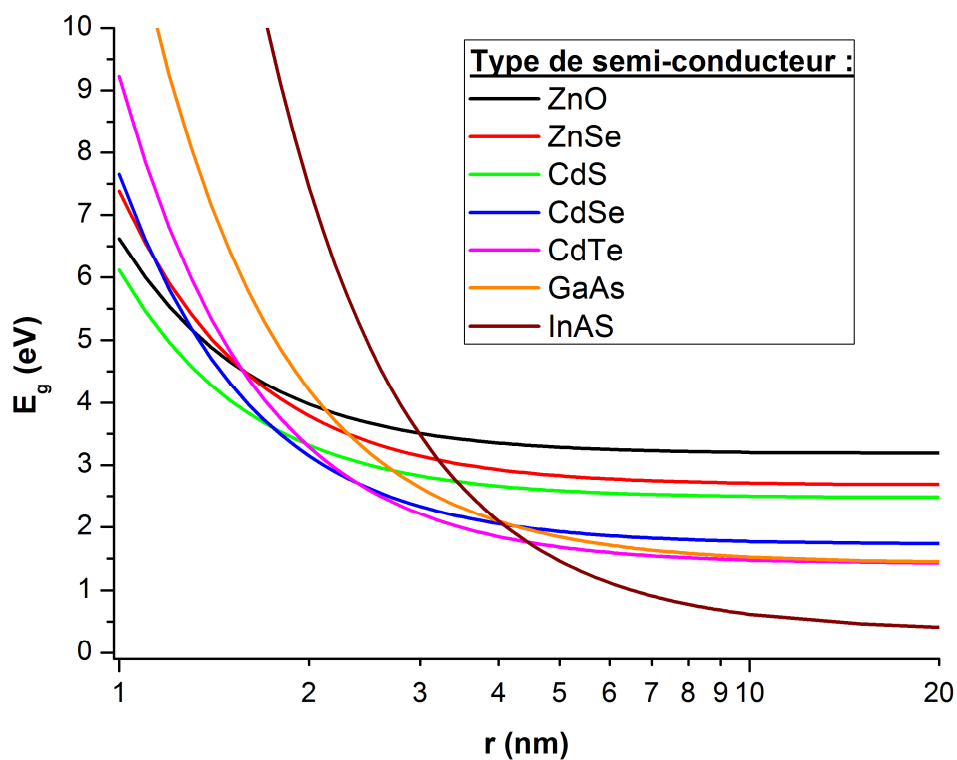


Figure I-3 : Evolution théorique de l'énergie de la bande interdite E_g pour des nanoparticules sphériques semi-conductrices en fonction de leur taille (d'après l'équation I-4).

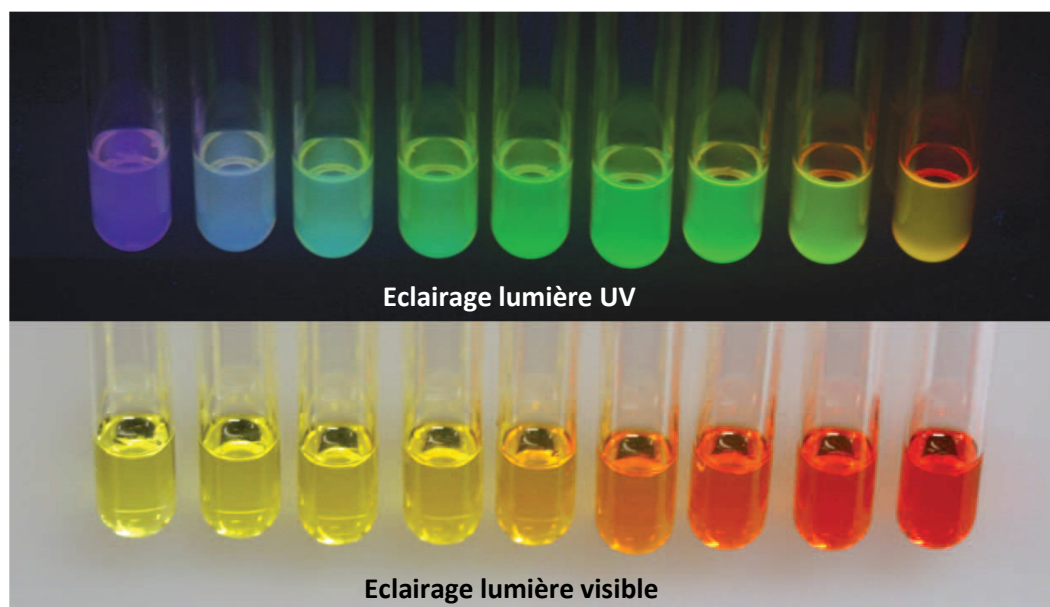


Figure I-4 : Images représentatives des propriétés de photoluminescence (image du haut) et d'absorbance (image du bas) de solutions de nanoparticules semi-conductrices colloïdales de CdSe de tailles croissantes, échelonnées de 2 nm de diamètre (à gauche) à 3 nm de diamètre environ (à droite). La figure est tirée de la référence (19). Les spectres d'absorption et d'émission, associés à ces échantillons, sont présentés dans la suite du texte dans les figures I-6 et I-9.

3.4. Influence d'une couche coquille sur la structure électronique du cœur du QD's

Nous avons présenté jusqu'ici l'effet de la taille sur la structure électronique des nanoparticules de type cœur simple. Comment se comporte cet effet dans une architecture de type hétérostructure cœur-coquille (voir le Schéma I-5)? Comme nous l'avons montré précédemment, pour un cœur semi-conducteur la structure électronique dépend avant tout de la composition atomique du cœur inorganique. Pour une nanoparticule de type hétérostructure, nous devons donc considérer la structure électronique des semi-conducteurs composant à la fois le cœur et la coquille du QD's.

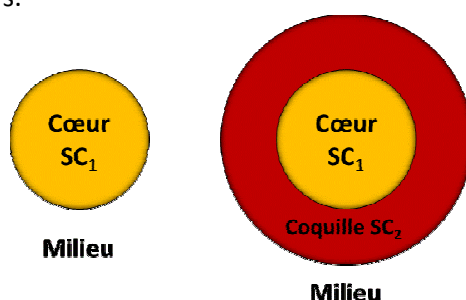


Schéma I-5 : Représentation des différents type cœur et cœur-coquille de QD's.

3.4.1. Classification des hétérostructures

4 types d'hétérostructure peuvent être rencontrés suivant les valeurs d'énergies des différentes « bande de valence » et « bande de conduction » de chacun des semi-conducteurs constituant le cœur et la coquille du QD's. Trois dénominations ont ainsi été définies pour les systèmes cœur/coquille de QD's, suivant l'ajustement énergétique de ces bandes (voir le Schéma I-6). Ils sont appelés type I, type II et type I inversé (20).

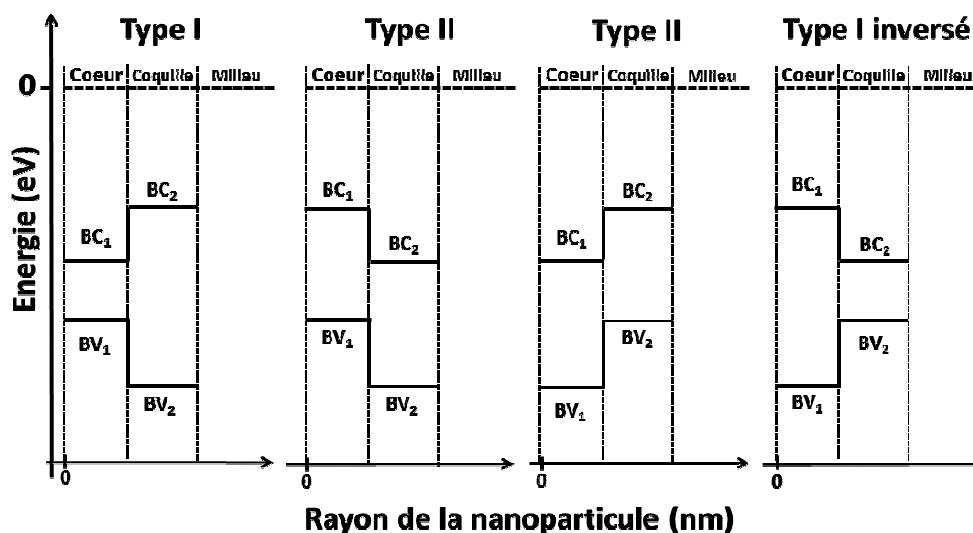


Schéma I-6 : Représentation des alignements des bandes d'énergies des différents type de nanostructures semi-conductrices de type Cœur-coquille. BC = Bandes de conduction, BV = Bandes de valence.

Type I : Autour du matériau semi-conducteur cœur des nanoparticules, une coquille d'un autre semi-conducteur possédant un « gap » plus grand que celui du cœur est déposée. L'énergie (exprimée en eV) de la bande de conduction de la coquille possède une valeur plus élevée que celle du cœur. De plus, l'énergie (exprimée en eV) de la bande de valence de la coquille possède une valeur plus basse que celle du cœur. Les électrons et les trous de l'exciton se retrouvent a priori localisés au sein du cœur des QD's lors de l'irradiation. (Ce type d'hétéro-structure est retrouvé par exemple pour des quantum dots CdSe/ZnS).

Type II : Deux structures cœur-coquille similaires de ce type existent. Dans la première, les valeurs de potentiel (en eV) des bandes de valence et de conduction du cœur sont inférieures à celles de la coquille. Dans la deuxième structure, à l'inverse, les énergies des bandes de valence et de conduction du cœur sont supérieures à celles de la coquille. Les deux charges de l'exciton sont cette fois-ci séparées. Suivant l'hétérostructure de type II envisagé, une des charges est localisée au sein de la couche coquille tandis que l'autre charge reste localisée au sein du cœur. (Ce type de structure est illustré par exemple par des QD's cœur-coquille CdTe/CdSe ou ZnTe/CdTe).

Type I inversé : Enfin un dernier type de configuration existe. Cette fois-ci, la coquille semi-conductrice possède un gap plus petit que celui du cœur des QD's. La bande de conduction de la coquille a une valeur de potentiel plus basse que celle du cœur. Inversement la bande de valence de la coquille possède une valeur de potentiel plus élevée que celle du cœur. Les électrons et les trous de l'exciton sont localisés seulement au sein de la coquille semi-conductrice lors de l'irradiation. (Les QD's cœur-coquille CdS/CdSe appartiennent par exemple à cette catégorie).

Les QD's cœur-coquilles utilisés dans ce travail de thèse sont de type I (voir Schéma I-7). Nous présenterons donc plus en détail l'effet d'une coquille sur la structure électronique dans ce type de configuration.

3.4.2. Effet d'une couche coquille sur la structure électronique du cœur dans le cas d'une hétérostructure de type I

Lorsque les QD's cœur-coquille de type I sont excités, seules les propriétés semi-conductrices du cœur sont généralement intéressantes. L'irradiation des QD's de type I est donc généralement réalisée à une longueur d'onde suffisamment élevée pour que seul le cœur des QD's soit excité. L'exciton créé au sein du cœur semi-conducteur est donc confiné au sein de ce cœur. Quand les QD's CdSe/ZnS de type I sont excités de cette manière, tout se passe donc comme si le cœur CdSe était excité en l'absence de la coquille.

Les propriétés électroniques et optiques des QD's cœur et des QD's cœur-coquille sont a priori attendues identiques. Par contre, les propriétés photocatalytiques des QD's peuvent être améliorées par la présence d'une couche coquille. Cela sera traité en détail dans les parties I-5.4 en page 47.

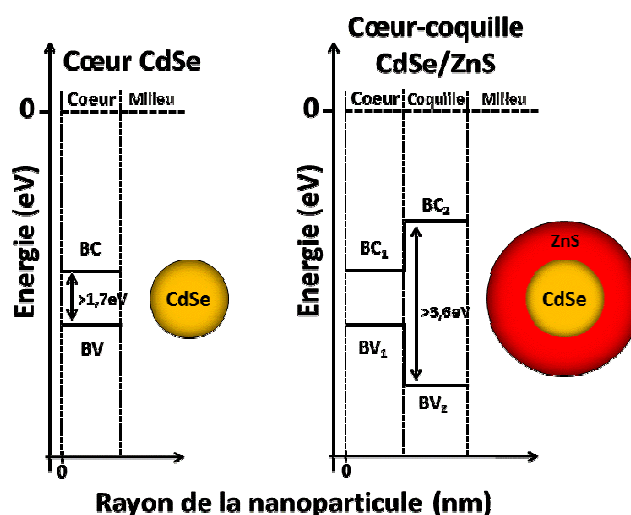


Schéma I-7 : Représentation des deux QD's cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS dont les propriétés sont décrites dans la suite de ce chapitre.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les propriétés électroniques (parties I-4.1) et optiques (partie I-4.2) qui peuvent être mesurées expérimentalement pour deux types de QD's (voir le Schéma I-7 ci-dessus) :

- des cœurs CdSe
- et des cœur-coquilles CdSe/ZnS (hétérostructure de type I).

Nous montrerons que leurs propriétés sont directement reliées à la structure électronique de l'exciton. Les modèles introduits jusqu'ici permettent ainsi d'expliquer correctement les propriétés des QD's.

4. Propriétés des QD's de type cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS

4.1. Propriétés électroniques des QD's

Etudes expérimentales sur les QD's CdSe

Connaître expérimentalement les potentiels de bande de valence et de bande de conduction des nanoparticules est particulièrement intéressant notamment pour des applications en photocatalyse. Malheureusement peu d'études sont réalisées dans la littérature car des difficultés expérimentales sont rapidement rencontrées avec notamment une possible agrégation des nanoparticules lors des expériences. Différentes techniques d'analyse ont été employées pour obtenir des valeurs expérimentales des potentiels de bande des nanoparticules : voltampérométrie cyclique (21-26), voltampérométrie impulsionnelle différentielle (27,28), et spectroscopie de Photoémission à l'air (PESA)(29).

Une publication de Jasienak et al. (29) présente une étude comparative entre leurs mesures expérimentales réalisées par spectroscopie de Photoémission et les précédentes études effectuées par électrochimie dans la littérature. Les différents résultats expérimentaux obtenus sont résumés par le graphique de la Figure I-5.

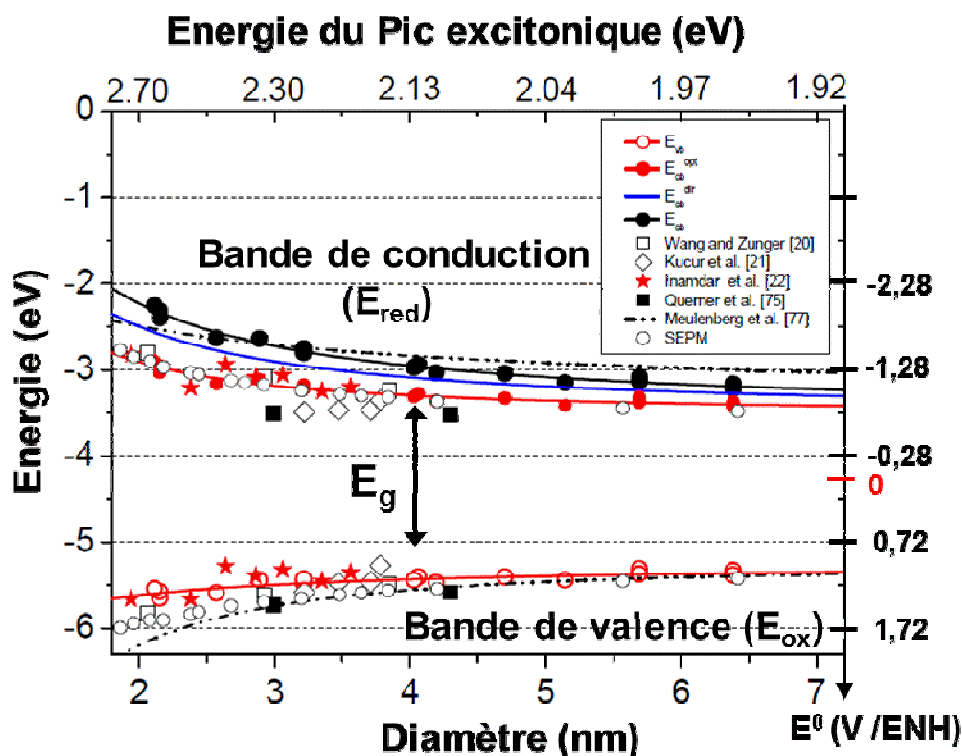


Figure I-5 : Comparaison trouvée dans la littérature des différentes valeurs d'énergie des bandes de conduction et de valence des nanoparticules de CdSe. Cette figure est tirée de la référence (29).

Dans ce graphique, les valeurs des potentiels de la bande de valence et de la bande de conduction varient avec la taille des nanoparticules. En accord avec les modèles théoriques (voir parties I-3.3), lorsque la taille des nanoparticules diminue, la valeur du gap électronique augmente. Ainsi la valeur du potentiel en volt (par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (NHE)) de la bande de valence augmente lorsque le diamètre de la nanoparticule de CdSe diminue. Inversement, le potentiel de la bande de conduction diminue lorsque le diamètre de la nanoparticule de CdSe diminue.

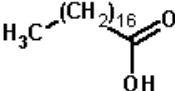
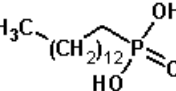
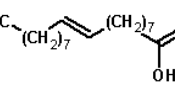
Par ailleurs, nous pouvons constater que, lorsque la taille des QD's diminue, la variation du potentiel de la bande de conduction (correspondant à l'état $1S(e)$ de la Figure I-2) est plus grande que la variation du potentiel de la bande de valence (correspondant à l'état $1S_{3/2}(e)$ de la Figure I-2). Ce résultat est en accord avec les calculs de structure électronique de l'exciton réalisés en utilisant un modèle de type « multiband effective mass approximation » (voir la partie I-3.2.2).

Les valeurs de potentiel présentées dans la Figure I-5 restent tout de même très dispersées. Les nanoparticules de CdSe de 3 nm de diamètre possèdent des valeurs variant de +0,9 à +1,4 V/NHE pour la bande de valence et des valeurs variant de -0,9 V à -1,4 V/NHE pour la bande de conduction. Un écart de 0,3V peut être observé pour des nanoparticules de tailles similaires. Différents facteurs peuvent être à l'origine de ces variations. Les techniques expérimentales utilisées peuvent être différentes et l'environnement chimique (solvant et ligands) autour des nanoparticules peut varier.

Différentes études ont montré que les ligands avaient une importance cruciale dans les valeurs de potentiels de bandes des nanoparticules (21,27). Ainsi dans la récente publication de 2014 de Liu et al. (21), 4 échantillons de QD's CdSe stabilisés par 4 ligands différents (classiquement utilisés durant les synthèses en milieu organique des nanoparticules, voir partie I-7 en page 55) ont été testés. Les mesures ont été réalisées dans l'acétonitrile par voltampérométrie cyclique. Les caractéristiques physico-chimiques et les potentiels redox obtenus sont présentés dans le Tableau I-3.

Des variations de $\pm 0,1$ V pour la bande de valence (E_{ox}) et de $\pm 0,2$ V pour la bande de conduction (E_{red}) sont observées en fonction de la couche de ligands utilisée. L'environnement chimique expliquerait dans cette publication la dispersion des différentes mesures expérimentales.

Tableau I-3 : Récapitulatif des valeurs de potentiels de bandes trouvés dans la publication de Liu et al. (21) pour des quantum dots CdSe stabilisés par des ligands différents : Pyridine, Acide stéarique, Acide tétradécylphosphonique et acide oléique. Les mesures sont réalisées par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile.

Ligands utilisés	QD's CdSe				Solide CdSe
	Pyridine	Acide stéarique	Acide Tétradécyl-phosphonique	Acide Oléique	
Représentation chimique du ligand					—
Diamètre (nm)	7,6	7,6	7,6	7,6	—
E_{ox} (V/ENH) (BV)	1,44	1,35	1,45	1,48	1,13
E_{red} (V/ENH) (BC)	-0,58	-1	-0,65	-0,84	-0,6
E_{gap}^{el} (eV)	2,02	2,35	2,1	2,32	—
E_{gap}^{opt} (eV)	1,85	1,86	1,85	1,84	1,73

Etudes expérimentales avec les QD's CdSe/ZnS

Des valeurs de potentiels de bande de valence et de bande de conduction de QD's cœur-coquilles de type CdSe/ZnS ont été déterminées par le groupe de Raymo (30). Des nanoparticules cœurs CdSe et cœur-coquilles CdSe/ZnS ont été analysées comparativement par voltampérométrie cyclique. Leurs valeurs de potentiels de bandes sont présentées dans le Tableau I-4. Deux paramètres principaux ont été étudiés, la taille du cœur CdSe des nanoparticules et la taille de la coquille des nanoparticules.

Tableau I-4 : Récapitulatifs des valeurs de potentiels de bandes trouvés dans la publication (30) sur deux types de quantum dots différents : des cœurs CdSe et des cœur-coquilles CdSe/ZnS. Les deux quantum dots sont stabilisés dans le Tétrahydrofurane (THF) avec des ligands n-decanethiol.

	Cœur CdSe			Cœur-coquille CdSe/ZnS		
Diamètre CdSe (nm)	2,1	2,3	2,5	2,2	2,2	2,2
Diamètre ZnS (nm)	-	-	-	1,4	2,2	5,0
$\lambda_{\text{excitonique}}$ (nm)	467	491	514	485	487	491
$(E_{\text{gap}}^{\text{opt}} \text{ (eV)})$	(2,66)	(2,53)	(2,41)	(2,56)	(2,55)	(2,53)
E_{ox} (V/ENH) (BV)	1,37	1,03	0,89	1,77	1,66	1,46
E_{red} (V/ENH) (BC)	-0,86	-0,99	-1,05	-0,77	-0,79	-0,91
$E_{\text{gap}}^{\text{el}} (= E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}) \text{ (eV)}$	2,24	2,03	1,94	2,54	2,45	2,37

Pour les nanoparticules cœur CdSe, la diminution du gap $E_{\text{gap}}^{\text{el}}$ avec la taille du cœur est bien retrouvée. Lorsqu'une couche de ZnS est ajoutée autour du cœur de CdSe, la valeur du gap électrique augmente de 200 à 400 mV. Par ailleurs, une augmentation pouvant aller jusqu'à 400 mV à 600 mV est observée au niveau de la valeur du potentiel de la bande de valence. Par contre, la valeur (absolue) du potentiel de la bande de conduction est augmentée de 100 à 200 mV.

Les nanoparticules CdSe/ZnS sembleraient donc posséder un potentiel d'oxydation (bande de valence) plus élevée que les QD's cœur CdSe. Ce potentiel serait donc adapté pour réaliser un transfert de trou photoinduit. Les propriétés réductrices (au niveau de la bande de conduction) des nanoparticules CdSe/ZnS sembleraient par contre diminuées par rapport aux QD's cœur CdSe.

Conclusion

La variation de la structure électronique de l'exciton est bien retrouvée expérimentalement pour les deux types de QD's cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS lorsque la taille des nanoparticules varie.

La valeur exacte des potentiels de bande de valence et de conduction est difficile à mesurer et une grande dispersion des valeurs est observée. Seule une approximation des valeurs de potentiel de bandes est donc disponible dans la littérature pour réaliser dans la suite des études expérimentales en photocatalyse.

Les valeurs de potentiel des bandes de valence et de conduction des QD's CdSe et CdSe/ZnS peuvent ainsi être estimées comme variant respectivement autour de +1,1 ($\pm 0,3$) V/ENH, et autour de -1,1 ($\pm 0,3$) V/ENH.

4.2. Propriétés optiques des QD's CdSe et CdSe/ZnS

La plupart des propriétés optiques des QD's sont expliquées grâce aux modèles théoriques développés dans la partie I-3.3. Les propriétés d'absorbance et de photoluminescence des QD's CdSe observées expérimentalement seront présentées respectivement dans les paragraphes I-4.2.1 et I-4.2.2. Les propriétés optiques des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS sont peu modifiées et présentées dans le paragraphe I-4.2.3.

4.2.1. Propriétés d'absorbance des QD's CdSe

Les spectres d'absorbance UV-Visible des nanoparticules peuvent dans un premier temps être mesurés à l'état stationnaire (« steady-state »).

Spectre d'absorbance des nanoparticules à l'état stationnaire

Le spectre d'absorbance UV-Visible (de $\lambda=450$ nm à $\lambda=600$ nm) de QD's de CdSe est présenté dans la Figure I-6. Cette série de spectres correspond aux échantillons de la photographie présentée dans la Figure I-4. Les solutions colloïdales de QD's absorbent dans l'UV et dans le visible jusqu'à $\lambda=600$ nm. Leurs spectres d'absorption varient en fonction de la taille. Ici des nanoparticules possédant un diamètre de 2 nm environ possèdent un pic d'absorbance à $\lambda \approx 470$ nm tandis que des nanoparticules de 3 nm de diamètre possèdent un pic d'absorbance à $\lambda \approx 550$ nm. Ce pic est classiquement nommé pic excitonique¹.

Ce pic excitonique est lié à la première transition $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ de la structure électronique discrète de l'exciton. Comme prédit par les modèles théoriques, lorsque le diamètre des nanoparticules diminue, la longueur d'onde du pic excitonique diminue et donc l'énergie du gap optique augmente.

Le pic excitonique correspond idéalement à une seule transition énergétique ($1S(e)-1S_{3/2}(h)$). Une seule raie d'absorbance très fine devrait donc être observée théoriquement dans la Figure I-6. Pourtant une largeur de raie en longueur d'onde de presque 40 nm est observée. La dispersion en taille des nanoparticules en solution est principalement à l'origine de cet élargissement en longueur d'onde. Dans un échantillon de QD's sous forme colloïdale une dispersion en taille de 0,2 à 0,4 nm sur le diamètre est en effet fréquemment rencontrée. Comme les mesures d'absorbance sont réalisées sur l'ensemble de la solution, un élargissement des pics excitoniques est donc observé et il est représentatif de la distribution de tailles de la population des nanoparticules étudiées.

Détermination expérimentale de la taille des QD's CdSe à l'aide des spectres d'absorbance

Cette dépendance du pic excitonique avec la taille est un moyen commode pour évaluer la taille des nanoparticules. Dans la littérature, le rayon des nanoparticules a pu être relié à la longueur d'onde du pic excitonique.

Cette relation est basée sur une publication de 2003 réalisée par Yu et al. (31), qui a été réexaminée par Jasieniak et al. (32) en 2009. Expérimentalement, différentes nanoparticules ont été synthétisées et leur taille a été mesurée par microscopie électronique (TEM et HRTEM). Une relation empirique entre la taille des nanoparticules cœur CdSe et la longueur d'onde du pic excitonique a ainsi été obtenue. Elle est présentée dans l'équation I-5.

$$D(nm) = 59,6082 - 0,5474 * \lambda + 1,8873. 10^{-3} * \lambda^2 - 2,8574. 10^{-6} * \lambda^3 + 1,6297. 10^{-9} * \lambda^4 \quad (\text{Equation I-5})$$

¹ Dans tout ce manuscrit, les QD's CdSe et CdSe/ZnS sont nommés grâce à la longueur d'onde de leur pic excitonique par la nomenclature suivante CdSeXXX ou CdSe/ZnSXXX où XXX est la longueur d'onde en nm du pic excitonique. Ainsi les nanoparticules de CdSe de 3 nm de diamètre seront nommées CdSe₅₅₀ tandis que les nanoparticules de CdSe de 2 nm de diamètre seront nommées CdSe₄₇₀.

Une deuxième relation a par ailleurs été obtenue pour le coefficient d'extinction molaire ϵ (équation I-6).

$$\epsilon(L.mol^{-1}.cm^{-1}) = 155507 + 6,67054.10^{13} \exp\left(-\left(\frac{E_g}{0,10551}\right)\right) \text{ (Équation I-6)}$$

Ainsi le spectre d'absorbance des nanoparticules permet d'obtenir à la fois la taille des nanoparticules en solution et leur concentration (par le coefficient extinction molaire ϵ) grâce à la position et à l'intensité du pic excitonique. Dans tout le manuscrit de thèse, les résultats de Jasieniak et al. (32) seront ainsi utilisés pour évaluer (à partir des spectres d'absorbance UV-Visible) la taille et la concentration en solution des nanoparticules utilisées.

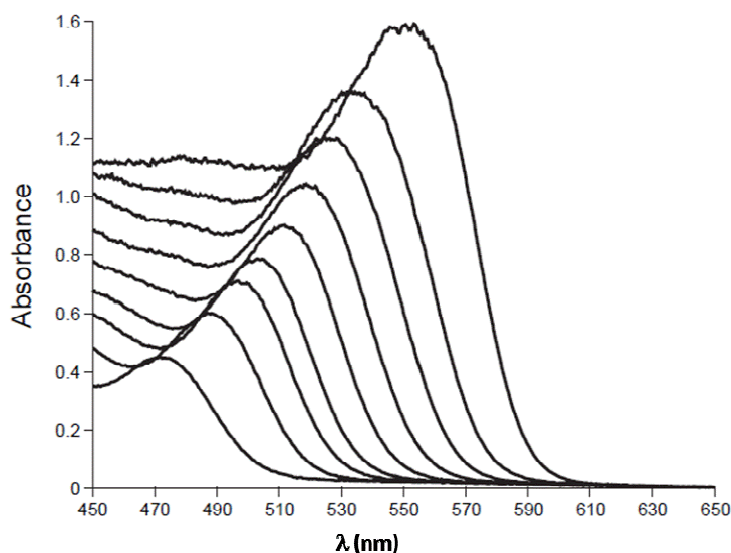


Figure I-6 : Spectres d'absorption des échantillons de QD's CdSe à taille croissante présentés dans la Figure I-4. Le pic excitonique varie avec la taille des QD's. Ce pic est lié à la structure électronique de l'exciton avec la transition $1S(e)-1S_{3/2}(h)$. Cette figure est tirée de la référence (19).

Lorsque la solution de QD's est très mono-disperse en taille, les différentes transitions électroniques peuvent être observées à différents pics d'absorbance. On notera en particulier que le pic de plus basse énergie correspond à l'énergie de la bande interdite des quantum dots CdSe. Ainsi dans la Figure I-7, 4 pics d'absorption correspondant à 4 transitions électroniques ont pu être attribués.

Les quantum dots ont donc des propriétés d'absorbance remarquables. Elles sont modulables en taille et permettent une excitation des nanoparticules sur une large plage d'énergie.

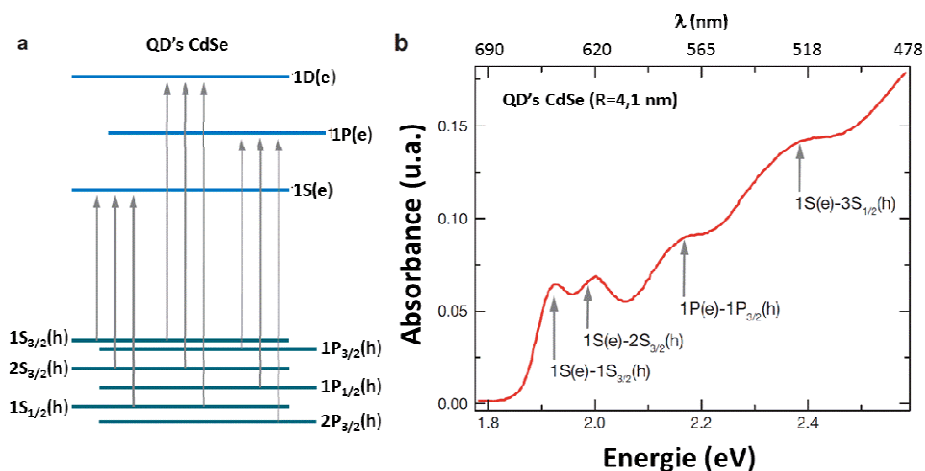


Figure I-7 : a) Structure électronique schématique de l'exciton au sein de nanoparticules cœur CdSe. Les flèches indiquent les transitions optiques inter-bande permises. b) Spectre d'absorption expérimental de nanoparticules cœur CdSe de 4,1 nm de rayon et sa relation avec la structure électronique de l'exciton. Cette figure est tirée de la référence (13).

Absorbance résolue en temps : le blanchissement des nanoparticules

Les états énergétiques de l'exciton ont aussi pu être mis en évidence dans la littérature par des expériences de spectroscopie d'absorption UV-Visible résolue en temps (aussi nommée photolyse éclair).

Lorsqu'une solution de QD's est testée par cette technique spectroscopique, une première excitation crée un exciton au sein des QD's. Cette espèce est appelée **QD's[e-h]**. Lorsque l'absorbance (2^{ème} excitation) de l'échantillon est testée, une baisse de l'absorption de la solution de QD's est observée. La différence d'absorption $\Delta A = \alpha_0 - \alpha$ entre l'état initial non excité (QD's) et l'état final excité (QD's[e-h]) est négative (voir la Figure I-8a). Ce signal est appelé blanchissement (ou bleaching). Ce bleaching est relié au peuplement par un électron du niveau électronique 1S(e) de l'exciton lors de l'excitation des QD's.

La baisse d'absorbance se traduit par une valeur de coefficient d'extinction molaire plus faible de l'espèce transitoire QD's[e-h] par rapport à l'espèce QD's à l'état fondamental. Comme le niveau d'énergie 1S(e) est déjà occupé par un électron, la probabilité de transférer un deuxième électron de la bande de valence vers l'état 1S(e) est divisée par deux et théoriquement,

$$\varepsilon_{QD's[e-h]} = \frac{\varepsilon_{QD's}}{2}.$$

Un exemple de la signature spectrale obtenue par spectroscopie résolue en temps par Bawendi et al. (33) est présenté dans la Figure I-8c. Dans cet exemple, les mesures sont réalisées à basse température (15 K) pour augmenter la durée de vie du bleaching des QD's. Le spectre d'absorption transitoire du bleaching coïncide avec le spectre d'absorption UV-Visible à l'état stationnaire des QD's (respectivement les figures I-8c et I-8b). Les différents pics d'absorption mettent en évidence les différentes transitions énergétiques de l'exciton des QD's. Dans la Figure I-8c, le pic A correspond ainsi à la transition 1S(e)-1S_{3/2}(h) et le pic B à la transition 1S(e)-2S_{3/2}(h).

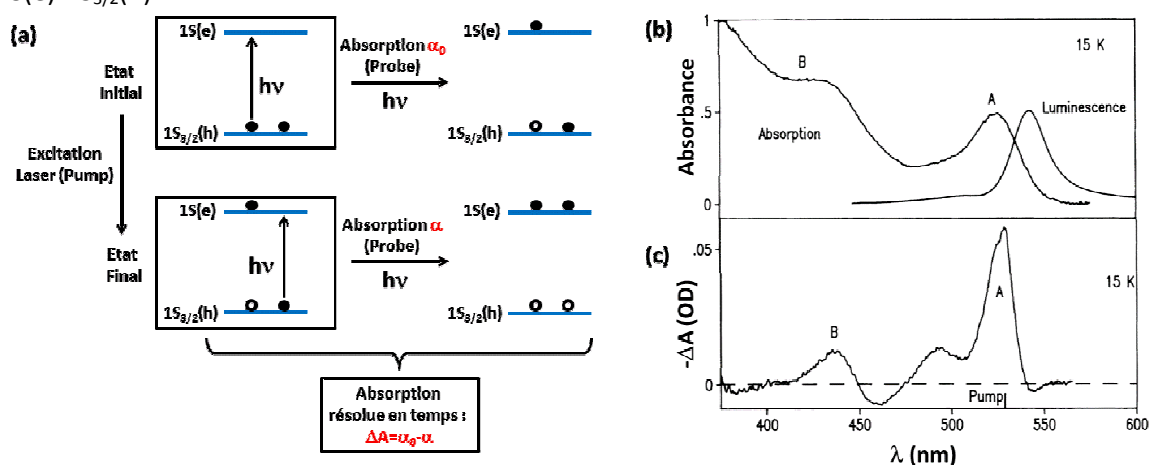


Figure I-8 : a) Représentation schématique des niveaux d'énergies testés lors d'une expérience d'absorption résolue en temps réalisée sur des QD's CdSe. La différence d'absorbance $\Delta A = \alpha_0 - \alpha$ est négative. b) Spectres d'absorption et de fluorescence à l'état stationnaire d'une solution de QD's CdSe (3,2 nm de diamètre environ) mesurés à froid à 15K. c) Spectre d'absorption transitoire du même échantillon de QD's mesuré par spectroscopie d'absorption résolue en temps (technique Pump-Probe). Une absorption transitoire ΔA négative est mesurée. Elle est appelée « bleaching » dans la littérature. Les figures a) et b) sont tirées de la référence (33).

Une autre information obtenue durant cette expérience est le temps d'excitation et la durée de vie de l'exciton des QD's. Dans les publications de Mohamed et al. (34) et Zhu et al. (35), le temps de création du bleaching (croissance exponentielle) est estimé à ≈ 300 fs. Le bleaching décroît ensuite de manière multi-exponentielle. Les différents temps de recombinaison du bleaching sont encore difficiles à attribuer et toujours sujets à des débats dans la littérature. Pour des QD's seuls sans substrat, le quenching disparaît durant une dizaine à une centaine de nanoseconde (35).

4.2.2. Propriétés de photoluminescence des QD's CdSe

Spectre d'émission des nanoparticules à l'état stationnaire

Dans la Figure I-9, les spectres d'émission d'échantillons de QD's CdSe (mêmes échantillons analysés dans les figures I-4 et I-6) ont été enregistrés. Les QD's cœur CdSe présentent l'avantage d'avoir une émission de fluorescence étroite et modulable en énergie. Comme pour les spectres d'absorbance, lorsque la taille des QD's CdSe augmente, le pic de fluorescence est décalé vers les basses énergies et donc vers les hautes longueurs d'onde.

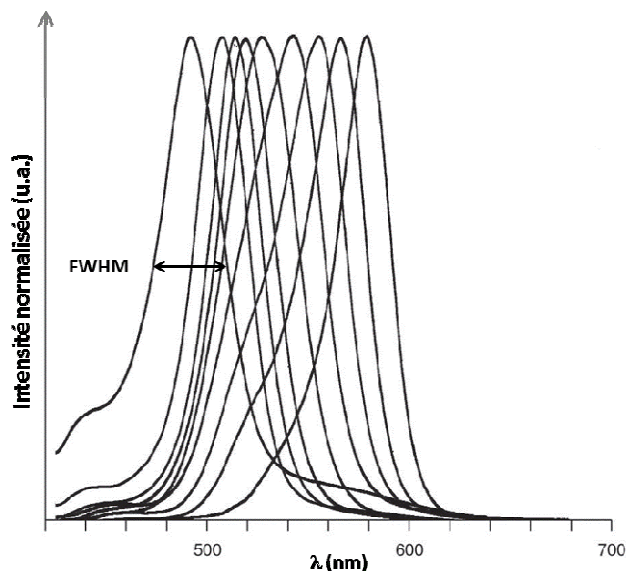


Figure I-9 : Spectres d'émission d'échantillons de QD's CdSe à taille croissante présentés dans la Figure I-4. Le pic de photoluminescence des QD's varie avec la taille des nanoparticules. Cette figure est tirée de la référence (19).

Les pics des spectres d'émission des QD's CdSe possèdent une certaine largeur à mi-hauteur (FWHM : *full width at half maximum*). Le FWHM du pic de fluorescence des QD's reflète la dispersion en taille de l'échantillon. Pour une population de nanoparticules de CdSe de faible dispersion en taille (< 5%), la largeur à mi-hauteur sera comprise entre 25 et 30 nm environ. Par contre, si les QDs sont polydisperses en taille, la largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence peut atteindre des valeurs de 50-60 nm. Dans la Figure I-9, une FWHM de 35 nm est obtenue indiquant que les QD's sont relativement monodisperses avec un écart de taille de $\pm 0,2$ nm environ.

Enfin une propriété remarquable des QD's CdSe est leur haut rendement quantique de fluorescence (36). Ces nanoparticules sont donc des objets de choix pour être utilisées comme fluorophores et remplacer les molécules organiques fluorescentes.

Dans la Figure I-10, les spectres d'absorbance (en noir) et d'émission (en rouge) de QD's cœur CdSe₅₁₂ (commerciaux de NN-Labs) sont comparés. Un décalage bathochrome entre le maximum d'absorption du premier exciton et le maximum de fluorescence est observé. Cet écart est appelé décalage de Stokes Δ_s^g (Stokes shift). Son origine physique est généralement attribuée à la structure fine du premier exciton (13,37) (voir l'annexe VI-1.4).

Détermination de la taille des QD's à l'aide des spectres de fluorescence

Les spectres d'émission peuvent être utilisés de façon quantitative pour déduire le diamètre des nanoparticules. Différentes publications de Qu et al. (36) et Mutavdzic et al. (38) ont évalué l'influence de la taille sur la longueur d'onde du maximum du pic d'émission. Une relation empirique a pu être établie de la même manière que pour les spectres d'absorbance UV-Visible. Cette relation semble tout de même moins précise que les études menées sur les pics d'absorption. Elle est donc moins utilisée dans la littérature.

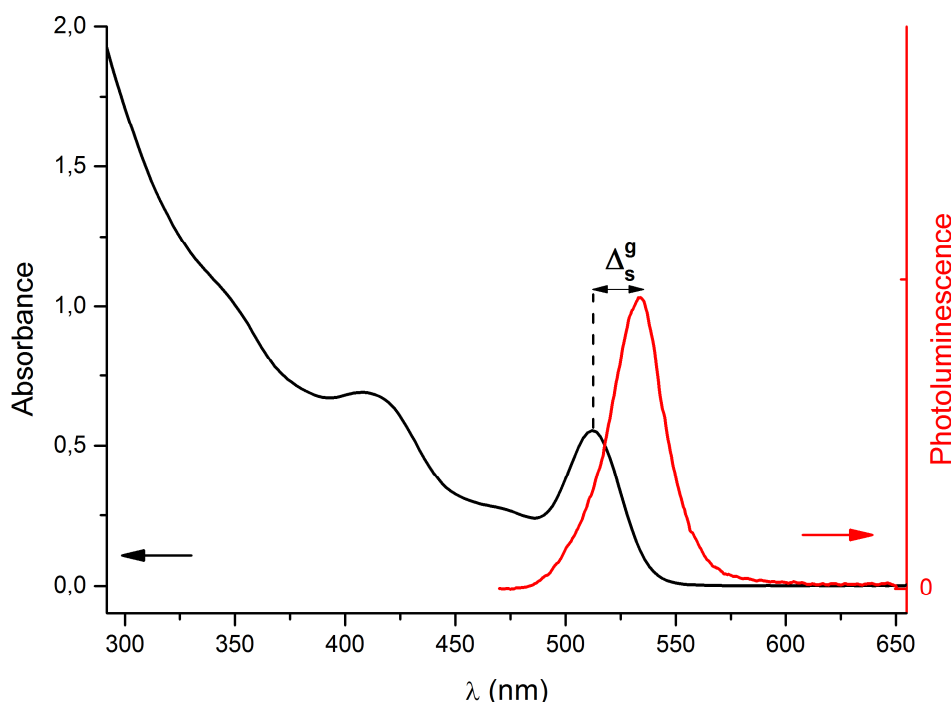


Figure I-10 : Comparaison du spectre d'absorbance UV-Vis en noir de coeur CdSe₅₁₂ (NN-Labs) et du spectre d'émission en rouge des mêmes nanoparticules. Le décalage Δ_s^g bathochrome vers les basses énergies de la fluorescence est le décalage de Stokes (Stokes-Shift).

Spectre d'émission résolue en temps, temps de vie de la photoluminescence des nanoparticules

Des techniques de fluorescence résolue en temps ont été utilisées pour évaluer les temps de vie de la fluorescence et en déduire les différents mécanismes de désexcitation. Expérimentalement, le temps de vie de fluorescence de molécules organiques est classiquement de quelques nanosecondes (39) à température ambiante. Lors des premières expériences de fluorescence résolue en temps à 10K (40), les propriétés de photoluminescence des QD's ont montré :

- 1) la présence de différents temps de décroissance de la fluorescence indiquant différents mécanismes de désexcitation,
- 2) l'observation d'un mécanisme de désexcitation à longue durée de vie inhabituel avec un temps de décroissance supérieur à 2000 ns.

A cause de ce long temps de « fluorescence » des QD's, le terme photoluminescence est ainsi préféré au terme fluorescence.

A température ambiante, la fluorescence des QD's cœur CdSe possède classiquement un temps de vie 50 à 100 ns. Des spectres de fluorescence résolue en temps de QD's sont par exemple présentés dans la Figure I-13 (courbe a) en page 37.

4.2.3. Propriétés optiques des QD's CdSe/ZnS

Une publication de revue de Reiss et al. (20) décrit l'influence d'une couche coquille sur les propriétés optiques des nanoparticules de type cœur-coquille. Dans la Figure I-11, les spectres classiques d'absorbance (en noir) et de photoluminescence (en rouge) des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS sont comparés. La couche de ZnS modifie peu la structure électronique des QD's liée au cœur CdSe. Ainsi l'allure des spectres de la Figure I-11 est similaire à ceux de QD's cœur CdSe de la Figure I-10.

Les propriétés d'absorbance des QD's sont tout de même légèrement modifiées par la présence de la couche de ZnS. Dans la troisième ligne du Tableau I-4 en page 28, une variation (effet bathochrome) de l'énergie du pic excitonique est observée lorsque la couche coquille ZnS est déposée autour du cœur CdSe et l'épaisseur de cette couche augmentée. La longueur d'onde d'absorption du pic excitonique des QDs cœur/coquille est connue dans la littérature pour être en effet décalée de seulement quelques nanomètres vers le rouge par rapport à celle du cœur CdSe seul (41). Ce déplacement vers le rouge est détectable au cours de la croissance de la coquille, et est dû à une « fuite partielle » de l'exciton dans la matrice de la coquille, réduisant ainsi l'effet du confinement quantique (20,42).

Les propriétés de photoluminescence des QD's cœur CdSe sont par contre grandement améliorées par la couche coquille de ZnS. Le rendement quantique de fluorescence est en effet largement augmenté par cette couche coquille. Des rendements quantiques supérieurs à 60% ont pu être obtenus pour des synthèses de QD's CdSe/ZnS (43). Souvent, la surface des nanoparticules cœur CdSe contient des imperfections et des défauts comme des liaisons pendantes ou des sites vacants dans la maille cristalline. Ces imperfections constituent des pièges pour les charges de l'exciton. Lorsque la couche de ZnS est ajoutée, ils sont en grande partie éliminés et les performances optiques des QD's sont améliorées (41,43).

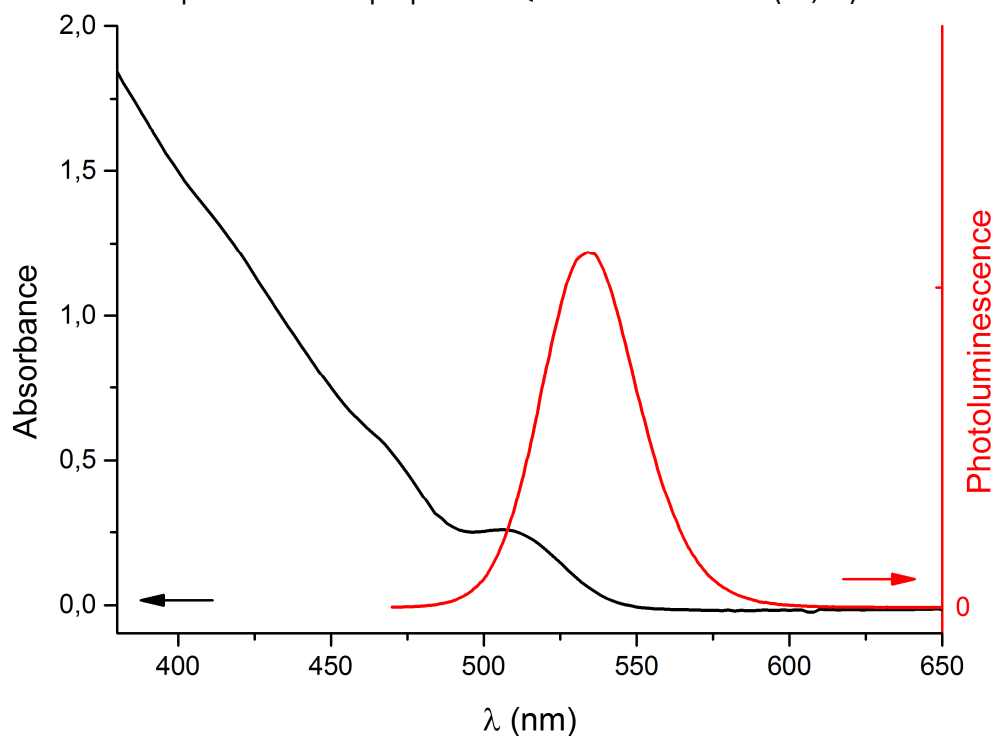


Figure I-11 : Comparaison du spectre d'absorbance UV-Vis en noir de cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ (NN-Labs) et du spectre d'émission en rouge des mêmes nanoparticules.

5. Propriétés photocatalytiques des QD's CdSe et CdSe/ZnS

Les nanoparticules cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS sont bien adaptées pour réaliser des réactions photochimiques pour deux raisons. Elles absorbent la lumière visible grâce au cœur semi-conducteur de CdSe avec un haut coefficient d'extinction molaire ϵ (voir l'équation I-6). Deuxièmement, les propriétés électroniques des QD's, et donc les valeurs de potentiels de bandes, sont modulables avec leur taille.

Toutes ces caractéristiques peuvent donc être mises à profit pour réaliser des réactions photochimiques à base de QD's.

Dans ce paragraphe, nous traiterons des propriétés photocatalytiques des QD's cœur CdSe, et cœur-coquille CdSe/ZnS. Le principal mécanisme réactionnel mis en jeu durant ces réactions photochimiques est le transfert de charge photoinduit (voir la partie I-2.1 en page 15). Dans ce mécanisme, les potentiels redox du photocatalyseur semi-conducteur et du substrat sont importants à connaître.

Plusieurs publications de revue décrivent ainsi l'utilisation de nanoparticules semi-conductrices en photocatalyse (44,45). Deux types d'études sont souvent réalisées pour mettre en évidence les propriétés photocatalytiques des QD's. Le premier type identifie les intermédiaires réactionnels apparaissant durant le transfert de charge photoinduit entre QD's et substrats par des techniques spectroscopiques. Le second type s'intéresse aux produits finaux de la réaction photochimique par des techniques analytiques. Ils feront l'objet des deux premiers paragraphes I-5.1 et I-5.2.

5.1. Etude du transfert de charge photoinduit avec des QD's CdSe par spectroscopie (détection des espèces radicalaires et des QD's excités)

Les intermédiaires réactionnels identifiés lors du transfert de charge photoinduit sont :

- 1) les radicaux dérivés des substrats (des espèces donneuses d'électrons ou acceptrices d'électron),
- 2) les QD's sous forme excitée **QD's[e-h]** ou les QD's ayant réagi avec un donneur d'électron **QD's[e⁻]**.

Les études tirées de la littérature utilisent généralement des techniques d'absorption et/ou de fluorescence résolues en temps pour les détecter (46-53). Nous présenterons ici un exemple tiré de la publication de Sharma et al. (53) car il montre bien les informations qui peuvent être obtenues par ces techniques.

Dans cette publication, les auteurs se sont intéressés au système « QD's CdSe₅₄₅ + 1,4-phénylenediamine (PPD) ». Lorsque le système photochimique est irradié, les réactions suivantes ont lieu et sont présentées dans le Schéma I-8. Par absorption d'un photon, un exciton est créé au sein de QD's (QD[e-h]). Les nanoparticules sous forme excitée peuvent réaliser un transfert de trou photoinduit avec le substrat donneur d'électron PPD. Les espèces PPD^{•+} et QD[e⁻] sont alors obtenues.

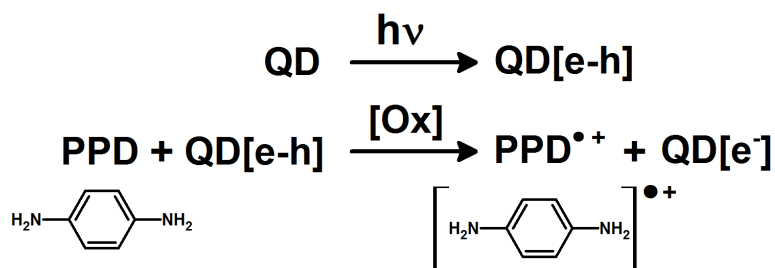


Schéma I-8 : Réaction d'oxydation par transfert de trou photoinduit de la p-phénylenediamine avec les QD's CdSe₅₄₅.

Détection par spectroscopie d'absorbance UV-Visible

La technique la plus utilisée pour identifier le transfert de charge photoinduit est l'**absorption résolue en temps ou photolyse éclair**. Elle permet de détecter dans un premier temps le blanchissement des QD's (partie I-4.2.1). Ici les deux espèces QD[e-h] et QD[e⁻] peuvent créer ce bleaching. Elles possèdent en effet toutes deux un électron peuplant le niveau électronique 1S(e) de l'exciton.

Le blanchissement des QD's cœur CdSe est observé dans la Figure I-12. Un signal transitoire négatif est ainsi observé dans la zone spectrale de $\lambda=420$ nm à $\lambda=520$ nm.

Le blanchissement des QD's CdSe seuls en solution s'observe d'après Zhu et al. (35) durant l'échelle de temps allant de la picoseconde à la nanoseconde. Dans cette publication un temps de décroissance de 100 ns est observé. Ce bleaching serait créé dans ce cas par l'espèce QD's[e-h] et son temps de décroissance est représentatif de la cinétique de recombinaison de l'exciton. Ainsi dans la Figure I-12A, lorsque l'échantillon de QD's seuls est analysé, aucun signal transitoire de bleaching n'est observé 20 μ s après le pulse laser par Sharma et al. (53).

Lorsque la PPD est ajoutée à la solution de QD's, le bleaching (de $\lambda=420$ nm à $\lambda=520$ nm) possède alors un temps de décroissance beaucoup plus long de plusieurs centaines de microsecondes. Il est présenté dans la Figure I-12B.

Le bleaching serait dû ici à l'espèce QD[e⁻]. Le temps de vie du bleaching des QD's est augmenté par la présence de l'espèce PPD en solution car le transfert de trou photoinduit des QD's[e-h] vers l'espèce PPD empêcherait la recombinaison de l'exciton d'avoir lieu à l'échelle nanoseconde.

Pour que ce transfert de trou photoinduit ait lieu, il est nécessaire que le potentiel redox d'oxydation à 1 électron soit accessible à la bande de valence (niveau 1S_{3/2}(h)) des QD's). La valeur de potentiel de la bande de valence des QD's est estimée à environ $+1,1 \pm 0,3$ V/ENH (voir partie I-4.1). Ainsi lorsque la PPD (dont le potentiel d'oxydation est de +0,26 V/ENH) est testée, un signal de bleaching des QD's sur l'échelle microseconde est bien créée. Par contre, lorsque la n-butylamine (dont le potentiel d'oxydation est estimé à 1,9 V/ENH) est testée, aucun signal n'est observé (voir Figure I-12A). Son potentiel redox n'est en effet pas accessible au QD's pour réaliser une oxydation du substrat.

La photolyse éclair permet aussi de détecter les radicaux créés par le mécanisme de transfert de trou photoinduit entre les QD's et le substrat. Dans la Figure I-12B, l'absorption transitoire du radical cation PPD^{•+} est observée dans la zone spectrale de $\lambda=550$ nm à $\lambda=700$ nm.

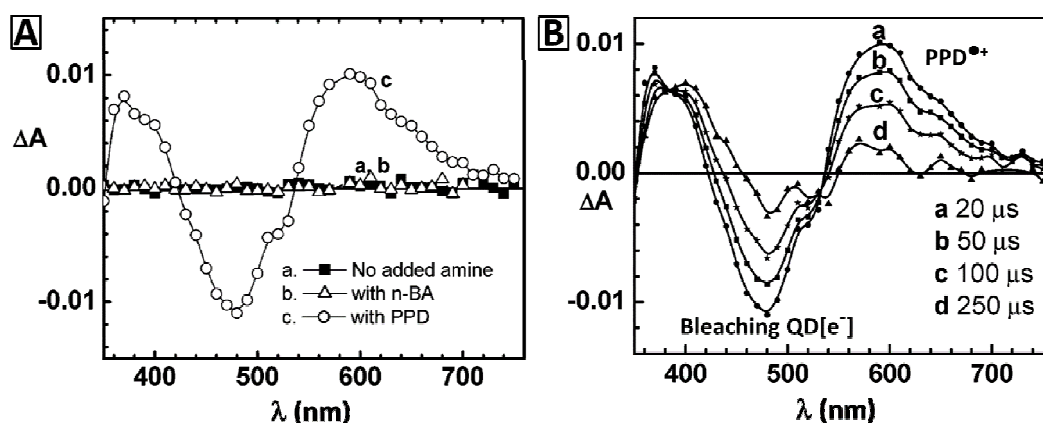


Figure I-12 : A) Spectres d'absorbance résolue en temps des systèmes photochimiques (a) « QD's cœur CdSe₅₄₅ seuls », (b) « QD's cœur CdSe₅₄₅ + n-Butylamine », et (c) « QD's cœur CdSe₅₄₅ + PPD » mesurées 20 μ s après le pulse laser à $\lambda=532$ nm. B) Spectres d'absorbance résolue en temps des QD's cœur CdSe₅₄₅ avec 2mM de substrats PPD enregistrés à différents temps après le pulse laser à $\lambda=532$ nm. La figure est tirée de la référence (53).

Détection par spectroscopie de fluorescence

La **technique de fluorescence résolue en temps** permet d'obtenir une information sur les temps de vie de photoluminescence des QD's. Ces temps de vie diminuent lorsqu'un substrat redox actif est ajouté. Dans la Figure I-13, par exemple, lorsque la PPD est ajoutée à la solution, une cinétique de décroissance de la fluorescence plus rapide est observée. Une extinction de la fluorescence (quenching) des QD's a donc lieu.

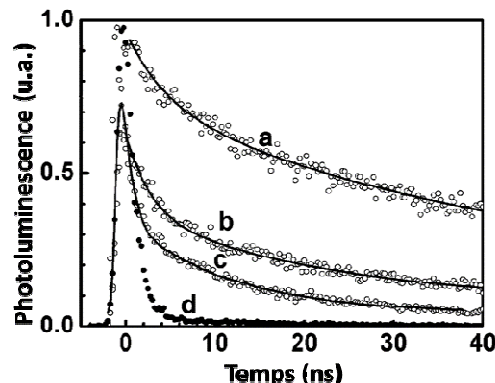


Figure I-13 : Spectres d'émission résolue en temps de QD's cœur CdSe₅₄₅ observés à différentes concentrations du substrat p-phénylenediamine en solution : (a) 0, (b) 0,1, (c) 0,275 mM et en (d) la réponse liée à la diffusion du pulse-laser. La figure est tirée de la référence (53).

Lorsque la fluorescence est étudiée à l'état stationnaire (« steady state »), un **quenching de fluorescence** des QD's est retrouvé lors de l'ajout du substrat PPD. Dans la Figure I-14 une expérience de quenching de fluorescence des QD's a été réalisée en ajoutant différentes concentrations de substrat PPD.

Dans la Figure I-14A, les différents spectres d'émission des QD's sont présentés. L'intensité (I) de fluorescence des QD's dans chacun des spectres peut être mesurée. Lorsque cette intensité est tracée en fonction de la concentration de quencher ajoutée, une relation linéaire est observée respectant l'équation de Stern-Vollmer (39) suivante :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[C_{\text{quencher}}] \quad (\text{Équation I-7}).$$

Deux modèles peuvent être invoqués pour justifier cette dépendance linéaire (39). Le premier modèle suppose qu'un quenching statique a lieu. Dans cette analyse, un complexe non-radiatif serait créé entre les QD's et le substrat PPD. Plus le substrat est ajouté en solution, plus le nombre de complexes non-radiatifs est élevé et plus l'intensité de la fluorescence des QD's diminue.

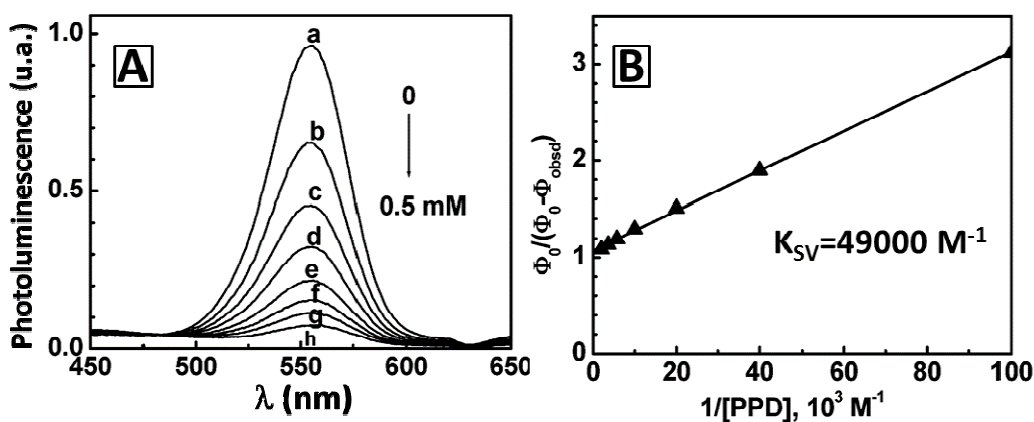


Figure I-14 : Quenching de photoluminescence de QD's cœur CdSe₅₄₅ observé lors de l'ajout du substrat p-phénylenediamine. A) Spectres d'émission des QD's enregistrés à concentration croissante de substrats p-phénylenediamine (PPD). B) Courbe de Stern-Vollmer déduites des intensités des spectres d'émission. Une constante de quenching de Stern-Vollmer $K_{SV} = 49000 \text{ M}^{-1}$ est obtenue. Les figures sont tirées de la référence (53).

Le deuxième modèle suppose qu'un quenching dynamique est réalisé. Dans ce cas, l'extinction de fluorescence est due à la collision entre les QD's et les substrats. Ce type de quenching est alors complètement régulé par la diffusion de chacune des espèces en solution. Une description plus complète des modèles utilisés pour analyser le quenching de fluorescence est décrite dans l'annexe VI-3 en page 238.

En conclusion, le quenching de fluorescence des QD's est une méthode efficace pour montrer qu'un substrat peut être redox-actif. Malheureusement, l'observation d'un quenching de fluorescence ne prouve pas qu'un transfert de charge photoinduit a lieu. Différents mécanismes de recombinaison non-radiative peuvent en effet avoir lieu. Le transfert d'énergie par un mécanisme de type Förster (FRET) ou une recombinaison de charge non radiative sans transfert de charge photoinduit sont des mécanismes qui peuvent eux aussi expliquer l'observation d'un quenching de fluorescence des QD's.

Détection par spectroscopie RPE

Une dernière technique, la **technique de résonance paramagnétique électronique (RPE)**, peut être mise en place pour étudier le transfert de charge photoinduit lors des réactions photochimiques.

Peu d'études ont été réalisées pour identifier les radicaux produits lors du transfert de charge photoinduit dérivés des substrats en utilisant cette technique de caractérisation. Une publication de Li et al. (54) utilise un spin-trap pour détecter les radicaux par RPE.

Souvent les radicaux générés par cette technique à l'ambiante possèdent un temps de vie court. L'ajout d'un spin-trap en solution, ici le DMPO, permet la création d'adduits radicalaires avec les radicaux dérivés des substrats. Ces adduits sont souvent assez stables pour pouvoir être observés à l'ambiante.

Les adduits de spin-traps présentent généralement un spectre RPE caractéristique du type de radical piégé ($R_3C^\bullet$, $RS^\bullet$, $H^\bullet$, etc...). Dans cette publication, on détecte avec le spin-trap DMPO des espèces radicalaires générées de manière photoinduite avec les QD's CdSe. Pour cela, le système photochimique « QD's CdSe + $RS^- + H^+$ » a été irradié.

Les radicaux créés lors de la réaction photochimique sont les espèces $H^\bullet$ et $RS^\bullet$. Dans cette expérience, deux adduits spin-traps ont ainsi pu être mis en évidence, l'adduit DMPO avec $H^\bullet$ et l'adduit DMPO avec $RS^\bullet$. Les spectres RPE obtenus sont présentés dans la Figure I-15. L'adduit $DMPO^\bullet-H$ possède des constantes de couplages hyperfins $2 \cdot a(^1H) = 22,6$ G et $a(^{14}N) = 16,6$ G. Il crée un signal du type 1-1-2-1-2-1-2-1-1 ($\blacktriangle$) détectable sur le spectre b) de la Figure I-15. L'adduit $DMPO^\bullet-SR$ possède des constantes de couplage hyperfins $a(^1H) = 17,0$ G et $a(^{14}N) = 15,2$ G. Il crée un signal du type 1-1-1-1 ($*$) sur le spectre b) de la Figure I-15. La réaction mène ensuite à la création des produits de réaction RSSR et H_2 (voir le Schéma I-10). La détection de ces produits de réaction est traitée en détail dans le paragraphe suivant I-5.2.

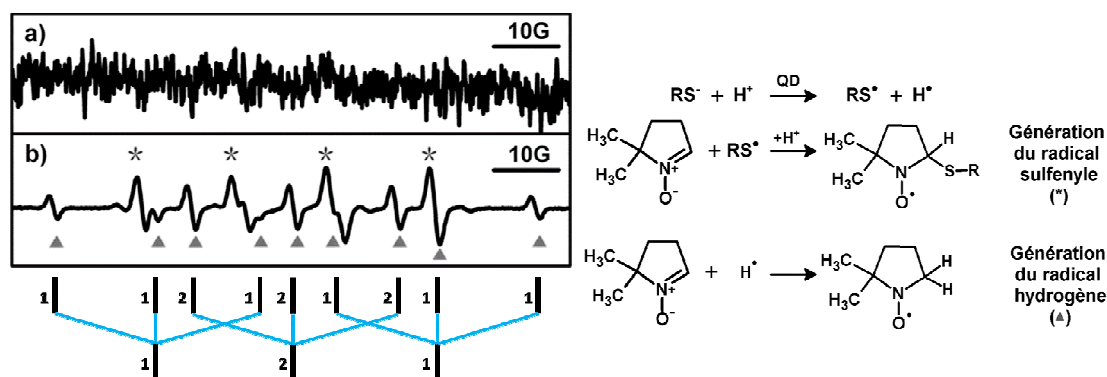


Figure I-15 : Détection par RPE des adduits spin-traps DMPO•-SR (*) et DMPO•-H (Δ) a) avant irradiation et b) lors de l'irradiation du système photochimique « QD's CdSe + $RS^- + H^+$ ». La figure est tirée de la référence (54).

Dans tout ce paragraphe I-5.1, nous avons présenté les techniques spectroscopiques qui peuvent être utilisées dans la littérature pour mettre en évidence le mécanisme de transfert de charge photoinduit. Ces techniques sont capables de réaliser la détection et l'identification des espèces intervenant dans ce mécanisme. Dans le paragraphe suivant, nous montrerons comment les produits finaux de réaction photochimique peuvent être analysés et quantifiés.

5.2. Etude de réactions photochimiques à base de quantum dots CdSe par l'identification des produits de réaction

Différentes techniques analytiques peuvent être utilisées pour identifier les produits de réaction photochimique, comme la RMN, l'HPLC, ou la chromatographie en phase gazeuse. Ces techniques sont de manière plus générale fréquemment utilisées en photocatalyse (3).

Nous présentons dans le Tableau I-5, une sélection de différents systèmes photochimiques à base de QD's CdSe. Pour chaque système photochimique, les produits de réaction ont été évalués et quantifiés. Les différents types de rendements et de taux de conversion utilisés sont définis précisément dans l'annexe VI-2 en page 237.

Tableau I-5 : Sélection de quelques travaux rapportés dans la littérature qui étudient le transfert de charge photoinduit par détection des produits de réaction photochimique lors de l'irradiation de systèmes à base de QD's CdSe.

Photo-catalyseur	Irradiation	Accepteur d'électron	Donneur d'électron	Techniques d'analyse [a]	Lit.
CdSe	UV-Visible (≥370nm)	Méthylviologène (QY=0,25%) (RC≤10%)	Na ₂ SO ₃ (Sacrificiel)	Absorbance (UV-Visible)	(55)
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{CH}_3 + e^- \xrightarrow{[\text{Red}]} \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{CH}_3$			$\text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{[\text{Ox}]} \text{SO}_3^{\bullet-} + e^-$		
CdSe ou CdS	Visible (≥400nm)	Azoture aromatique (QY≤60%) [b] (RC≤33%) [b]	HCO ₂ ⁻ (Sacrificiel)	RMN	(56)
$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \xrightarrow{[\text{Red}]} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{N}_2$			$\text{HCOO}^- \xrightarrow{[\text{Ox}]} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2e^-$		
CdSe	Visible (≥400nm)	H ⁺ (RC=70-90%) (TON = 800-1000) [b]	Thiol (RC=70-90%) (TON = 800-1000)	RMN GC RPE	(54)
$2\text{H}^+ + 2e^- \xrightarrow{[\text{Red}]} \text{H}_2$			$2\text{RS}^- \xrightarrow{[\text{Ox}]} 2\text{RSSR} + 2e^-$		
CdSe	LED-Visible	O ₂	1,1-dithiooxalate (QY=3-5%)	Absorbance (UV-Visible) GC	(57)
(voir texte)			$\text{S}^- \text{C}(=\text{O}) \text{C}(=\text{O}) \text{O}^- \xrightarrow{[\text{Ox}]} \text{CS}_2 + \text{CO}_2 + 2e^-$		
CdSe	λ=560nm	Cinnamate (RC=80-90%)	-	Fluorescence	(58)
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R} \xrightarrow{\text{Lactonisation}} \text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O} + \text{R}-\text{OH}$					

[a] IR = Absorption infra-rouge, HPLC = High Performance Liquid Chromatography, GC-MS = Gaz-Chromatography couplé à une spectrométrie de masse, RMN = Résonance Magnétique Nucléaire. [b] QY = rendement quantique photochimique, RC = rendement de conversion, TON = nombre de turnover. Pour la définition détaillée de ces notions, voir l'annexe VI-2.

Etude d'une réaction photochimique avec transfert photoinduit d'un seul électron des QD's CdSe

Dans la publication de Stroyuck et al. (55), le composé méthylviologène (MV^{2+}) a été testé comme accepteur d'électron avec différents types de nanoparticules semi-conductrices dont CdSe et ZnO. Le méthylviologène est un composé modèle pour tester le transfert d'électron avec un photocatalyseur car il ne se dégrade pas durant la réaction photochimique (réaction redox réversible) et parce que le radical dérivé de MV^{2+} est facilement détectable par absorbance UV-Visible à l'état stationnaire.

Ainsi dans la Figure I-16, deux pics d'absorbance caractéristiques de la création de $MV^{\bullet+}$ en solution permettent de mettre en évidence le mécanisme de transfert de charge photoinduit. Ces pics à $\lambda=396$ nm et $\lambda=600$ nm possèdent des coefficients d'extinction molaire connus dans la littérature (59) ($\epsilon_{396} = 42100 \pm 800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{600} = 13700 \pm 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Le rendement quantique de réaction photochimique peut ainsi être évalué. Pour CdSe, un rendement quantique (QY) de 0,25% de réduction du MV^{2+} a ainsi été obtenu dans ces conditions expérimentales.

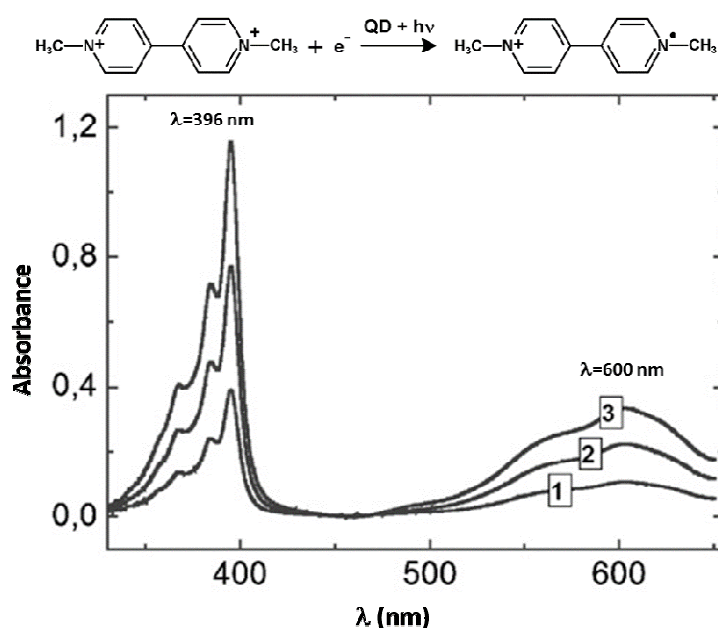


Figure I-16 : Spectres d'absorption du radical cation ($MV^{\bullet+}$) du méthylviologène produit de manière photochimique en présence de QD's ZnO (solvant 1:1, eau/méthanol) à 1 minute (courbe 1), 2 minutes (courbe 2) et 3 minutes (courbe 3) d'irradiation ($\lambda \geq 370$ nm). La figure est tirée de la référence (55).

En oxydation (voir le Tableau I-5), seul un donneur d'électron sacrificiel a été utilisé, le sulfite SO_3^{2-} . La réaction d'oxydation du sulfite n'a pas été étudiée dans cette publication (55).

Etude de réactions photochimiques avec transfert photoinduit à deux électrons des QD's CdSe

La plupart des réactions photochimiques avec des semi-conducteurs mettent en jeu des réactions redox à deux électrons. Des produits de réactions stables, oxydés ou réduits, peuvent alors être quantifiés pour mesurer les rendements de conversion (RC), les rendements quantiques (QY) et le nombre de turnover (TON) des réactions photochimiques (voir l'annexe VI-2).

Dans la publication de Warrier et al. (56), le système photochimique étudié est composé de QD's cœur CdSe₄₂₀, d'azoture aromatique (RPhN₃) comme substrat accepteur d'électron, et de formiate HCOO⁻ comme substrat donneur d'électron sacrificiel. La réaction photochimique attendue est présentée dans le Schéma I-9.

Les produits de réaction photochimique RPhNH₂ ont ainsi été détectés par spectroscopie RMN. Leur quantification a permis de mettre en évidence un rendement de conversion variant de 10% à 33% suivant les substrats azotures aromatiques étudiés avec une concentration initiale de 3,7.10⁻³ M en substrat RPhN₃ et 6.10⁻⁶ M en QD's CdSe₄₂₀. Un rendement quantique photochimique supérieur à 20 % a pu être mis en évidence. En oxydation, un donneur sacrificiel le formiate a été utilisé et n'a donc pas été quantifié.

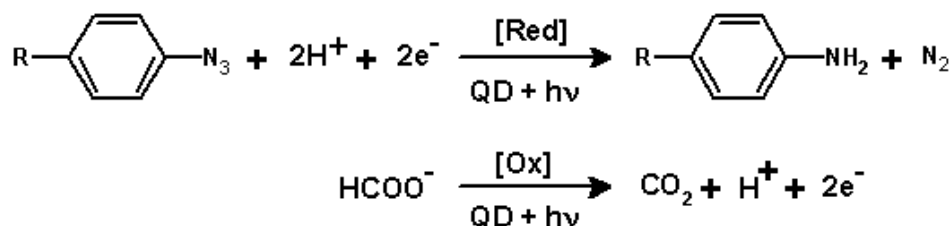


Schéma I-9 : Mécanisme réactionnel attendu pour le système photochimique « QD's cœur CdSe₄₂₀ + azoture aromatique + formiate (HCOO⁻) » lors d'une irradiation visible à $\lambda=420\text{nm}$.

Le second exemple est basé sur une publication de Li et al. (54) et poursuit l'étude menée par spectroscopie RPE des espèces radicalaires dans le paragraphe I-5.1 en page 35. Le bilan réactionnel est décrit dans le Schéma I-10. Le réactif thiolate RS⁻ est oxydé et mène au produit RSSR et le réactif H⁺ est réduit pour produire le dihydrogène H₂. Les deux réactions d'oxydation et de réduction sont réalisées de manière simultanée lors de l'irradiation des QD's CdSe.

Cette publication est l'une des rares où les espèces radicalaires intervenant dans le mécanisme de transfert de charge photoinduit et les produits finaux de réaction sont détectés. Par ailleurs, les QD's réalisent ici une réduction et une oxydation de deux réactifs. (Dans cette publication, aucun donneur d'électron ou accepteur d'électron sacrificiel n'a en effet été utilisé). Les produits de réaction sont ainsi bien identifiés.

Le dihydrogène H₂ est intéressant à produire car il peut ensuite être utilisé par exemple comme carburant pour des piles à combustible. Dans la publication de Li et al. (54), il a été détecté par chromatographie en phase gazeuse. Un rendement de conversion remarquable de 70-90% a ainsi pu être obtenu. Un nombre de turnover (TON) de 800 à 1000 a pu être établi. La création du produit RSSR est quant à lui détecté par RMN ¹H.

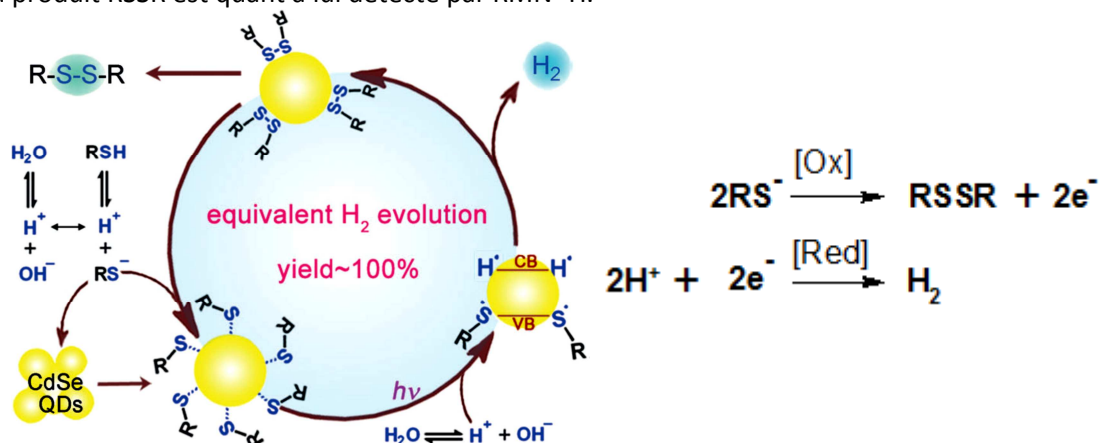


Schéma I-10 : Schéma de réaction proposé dans la référence (54) pour les réactions photochimiques à base de QD's CdSe d'oxydation des thiolates RS⁻ et de réduction des protons H⁺ respectivement en disulfure RSSR et en dihydrogène H₂.

Le troisième exemple de réaction photochimique faisant intervenir deux électrons dans le mécanisme réactionnel est tiré d'une publication de Bernt et al. (57) publiée 2013. Ces auteurs décrivent l'oxydation à deux électrons photoinduite réalisée par des QD's CdSe avec deux dérivés carbodithioates, le 1,1-dithiooxalate (DTO) et le O-tert-butylester-1,1-dithiooxalate. Avec le DTO, les produits de réaction CS₂ et CO₂ sont attendus (voir le Schéma I-11).

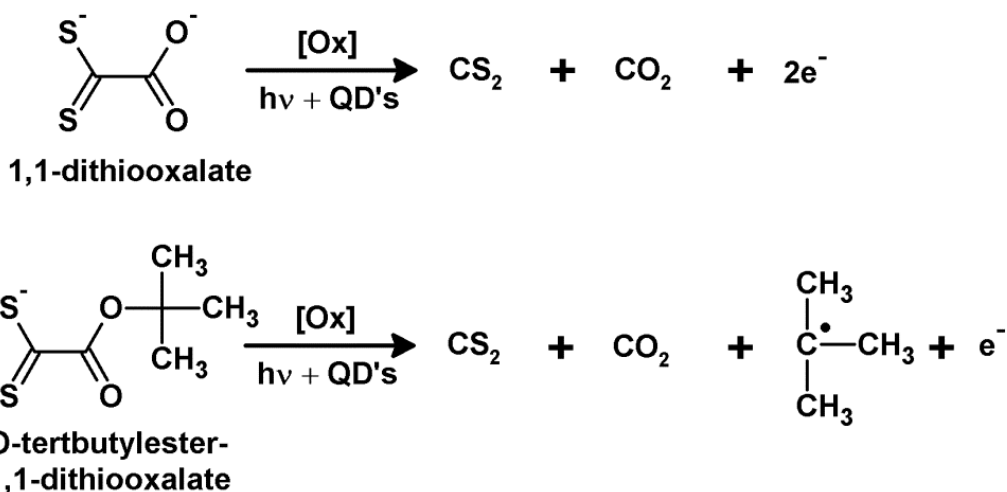


Schéma I-11 : Réaction d'oxydation du 1,1-dithiooxalate par des QD's de CdSe d'après la publication de Bernt et al. (57).

Dans cette publication, plusieurs caractérisations par spectroscopie d'absorbance UV-Visible sont réalisées. La dégradation du DTO est tout d'abord observée avec la disparition d'un pic d'absorbance à $\lambda=335$ nm. Deuxièmement, le composé CS₂ est détecté par absorbance UV-Vis lors d'un dosage avec la dioctylamine. Le composé CS₂ réagit en effet très facilement avec les amines primaires et l'espèce dithiocarbamate obtenue possède deux pics caractéristiques d'absorbance dans l'UV à $\lambda=255$ nm et $\lambda=290$ nm². Troisièmement, le composé CO₂ est détecté par chromatographie en phase gazeuse.

Les quantifications de la dégradation du réactif et de la création des produits de réaction ont permis dans un second temps de calculer les rendements quantiques de réaction photochimique. Dans cette publication, Bernt et al. (57) ont ainsi mesuré le rendement quantique photochimique en étudiant divers paramètres :

- 1) l'influence du type d'irradiation utilisée
- 2) l'influence de la taille des QD's utilisés
- 3) l'influence de l'atmosphère (donc de la présence d'oxygène dissout en solution) utilisée.

Un récapitulatif des différentes valeurs de rendements quantique obtenues est présenté dans la Figure I-17. Des rendements quantiques variant de 1 à 5% ont été globalement obtenu.

Tout d'abord, le type d'irradiation et la taille des nanoparticules ne semblent pas modifier de manière notable la valeur du rendement quantique.

Un résultat intéressant est l'influence de l'oxygène sur le rendement quantique de réaction. Dans cette publication, seul un donneur d'électron est étudié et aucun accepteur sacrificiel n'est ajouté. On peut donc se demander quelle est l'espèce chimique dans le milieu (solvant, air) qui est accepteur d'électron durant cette réaction photochimique. L'hypothèse proposée est ici l'oxygène.

² Pour plus d'informations, des détails sur la caractérisation de dithiocarbamates d'acides aminés par spectroscopie d'absorbance UV-Visible ont été réalisés durant la thèse dans le chapitre V.

Pour confirmer cette hypothèse, les auteurs ont mené trois expériences sous trois atmosphères différentes (argon, air et oxygène). Premier résultat, la réaction peut être effectuée sans O_2 en solution dégazée à l'argon même si le rendement quantique (voir la Figure I-17) est de $QY=0,2 \pm 0,1 \%$. La présence d'oxygène ne semble donc pas nécessaire pour réaliser une oxydation des donneurs d'électron, par contre elle accélère grandement l'efficacité de la réaction photochimique. Deuxième résultat, l'excès d'oxygène (atmosphère d' O_2) n'améliore pas le rendement photochimique de cette réaction avec ce système photochimique ($QY=3,3 \pm 0,3 \%$ sous air et $QY=3,3 \pm 0,1 \%$ sous O_2). Savoir si le dioxygène est bien un accepteur d'électron est donc difficile à prouver. Par contre, il pourrait intervenir dans des réactions photochimiques sous d'autres formes comme des espèces réactives de l'oxygène (60).

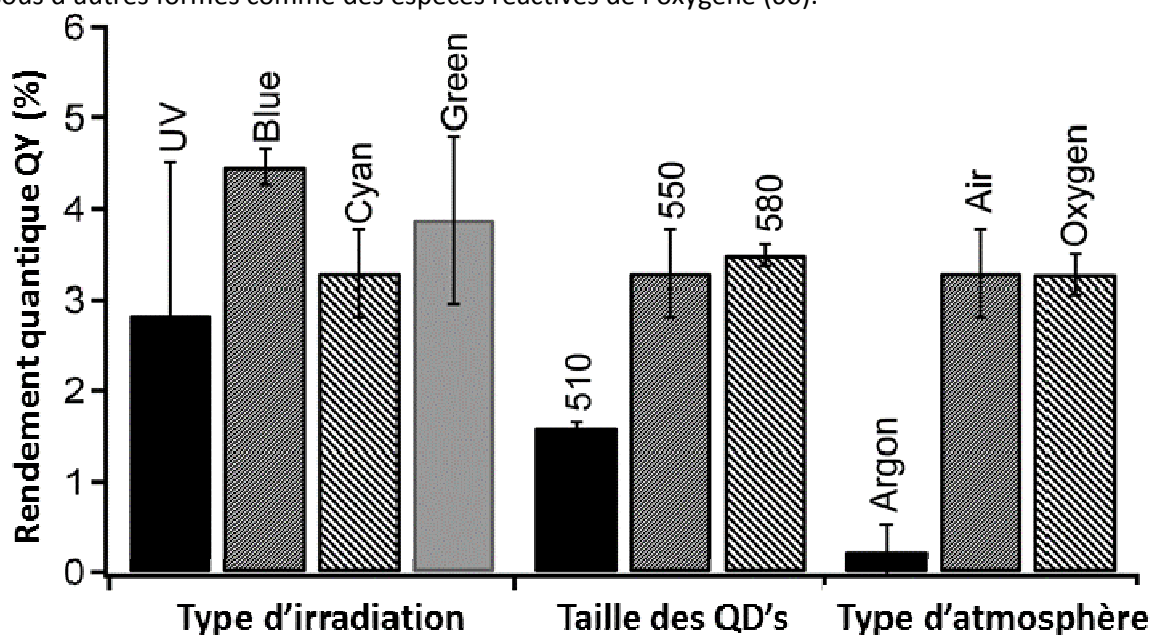


Figure I-17 : Récapitulatif des valeurs de rendements quantique de disparition du 1,1-dithiooxalate (DTO) lors de l'irradiation du système photochimique « QD's CdSe—DTO » en modulant différents paramètres. (À gauche) Le système photochimique « CdSe₅₅₀ + DTO » est irradié par radiation UV ($\lambda=365\text{nm}$) ou par différente LED (blue $\lambda=479\text{nm}$, cyan $\lambda=498\text{nm}$, et green $\lambda=530\text{nm}$). (Au centre) Une variation de la taille des QD's est étudiée avec trois types de QD's : CdSe₅₁₀, CdSe₅₅₀ et CdSe₅₈₀ en irradiant les systèmes photochimiques à $\lambda=498\text{nm}$. (À droite) Le type d'atmosphère est modifié et le système « CdSe₅₅₀ + DTO » est irradié à $\lambda=498\text{nm}$ sous argon, air ou sous dioxygène O_2 .

Etude de la réduction des nitroaromatiques : photocatalyse redox jusqu'à six électrons

La réaction de réduction des nitroaromatiques est intéressante car elle peut faire intervenir jusqu'à 6 électrons au sein du mécanisme réactionnel (voir le Schéma I-12). Aucun exemple tiré de la littérature utilisant des QD's CdSe comme photocatalyseur pour la réduction d'espèces acceptrices d'électron de type nitroaromatique n'a à ma connaissance été publié jusqu'ici. Il m'a paru tout de même important de présenter les résultats obtenus avec un type de QD's proche, les QD's de CdS.

Le potentiel de réduction de ces espèces acceptrices d'électrons est souvent bas ($-0,3$ à $-1,1\text{ V/ENH}$) (61). L'utilisation de photocatalyseur semi-conducteur possédant un potentiel de bande de conduction inférieur à ce potentiel redox (voir la partie I-2.1) est donc nécessaire pour réduire des substrats dérivés de nitroaromatiques. Dans ce sens, l'utilisation de QD's de type CdSe comme agent réducteur des nitroaromatiques devrait pouvoir être développée ($E_{BC} \approx -1,1 \pm 0,3\text{ V/ENH}$).

Tout dernièrement, en 2014, Eskandari et al. (62) ont montré que des QD's CdS ($E_{BC} = -0,75V/ENH$) pouvaient réduire des nitroaromatiques en aminoaromatiques. Une irradiation par LED bleue de 80 lumens a été mise en place. Les nitroaromatiques testés dans cette publication ont des potentiels redox de réduction compris entre -0,59 et -0,25 V/ENH compatibles avec le potentiel de la bande de conduction des QD's CdS.

La réduction photoinduite à 6 électrons des nitroaromatiques par irradiation des QD's CdS est présentée dans le Schéma I-12 :

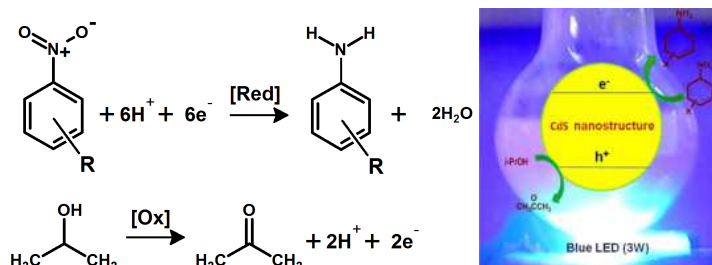


Schéma I-12 : Equations bilans de la réduction des nitroaromatiques rencontré lors de l'irradiation du système photochimique « QD's CdS + nitroaromatique + 2-propanol » décrit dans la publication d'Eskandari et al. (62). Le 2-propanol est, dans cette référence, utilisé comme oxydant sacrificiel.

Eskandari et al. (62) ont ainsi obtenu des rendements de conversion de 100% pour la plupart des substrats nitroaromatiques en 20h d'irradiation avec une sélectivité de 50 à 100%. Aucun rendement quantique photochimique n'a par ailleurs été reporté dans cette étude. Enfin, dans cette réaction, le solvant 2-propanol est utilisé comme donneur sacrificiel. Sa réaction mène à la création de propanone (Schéma I-12).

Etude de la réaction de lactonisation du cinnamate lors de l'irradiation des QD's CdSe

Witjmans et al. (58) ont étudié, en 2006, le système photochimique « QD's CdSe + cinnamate ». La réaction photochimique est particulièrement originale. Le cinnamate peut être utilisée comme ligand photo-clivable et réaliser par photo-activation la libération de la coumarine. Le composé cinnamate possède une absorption caractéristique à $\lambda = 374nm$. Lorsque ce composé est irradié seul à cette longueur d'onde UV en solution, il peut effectuer une réaction de cyclisation présentée dans le Schéma I-13A appelée « lactonisation ».

L'absorption d'un photon UV par le cinnamate peut induire un changement de configuration de la double-liaison de la chaîne aliphatique. Le cinnamate de configuration initiale (E) est transformé en configuration (Z). Dans cette géométrie, le cinnamate (Z) réalise alors une cyclisation intramoléculaire de manière spontanée. Le produit de réaction obtenu est un dérivé de coumarine.

Witjmans et al. (58) ont préparé des QD's fonctionnalisés par un ligand contenant ce groupement cinnamate (E) (voir le Schéma I-13B). Ils ont ensuite réalisé l'irradiation du système photochimique « QD's CdSe + cinnamate » non pas dans l'UV proche mais dans le visible dans la zone d'absorption des QD's CdSe. Ils ont alors observé par fluorescence la production du dérivé de coumarine en solution.

Deux mécanismes réactionnels ont été proposés dans la publication Witjmans et al. (58). Premièrement, le cinnamate peut accepter un électron des QD's pour réaliser une rotation de la double-liaison de la chaîne aliphatique. Ce transfert d'électron serait alors réversible régénérant les QD's et produisant la libération de la coumarine. Deuxièmement, un transfert d'énergie des QD's vers le cinnamate peut avoir lieu permettant un changement de configuration de la double-liaison du cinnamate, mais ce mécanisme n'est pas privilégié par les auteurs.

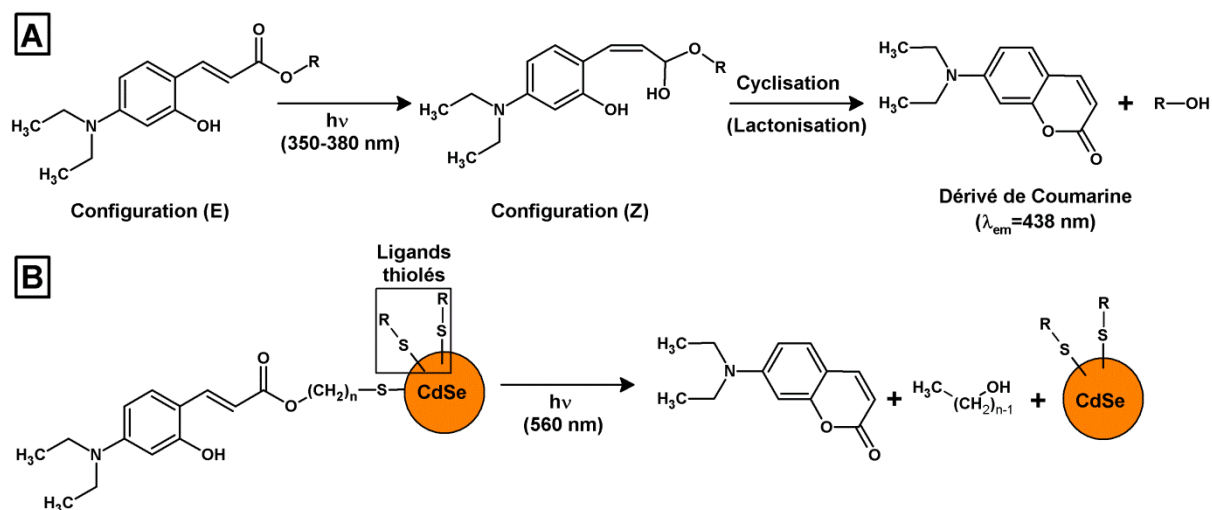


Schéma I-13 : **A)** Réaction de lactonisation du cinnamate seul en solution par irradiation UV à $\lambda = 350\text{-}380 \text{ nm}$. **B)** Réaction de lactonisation initiée par l'irradiation visible ($\lambda = 560 \text{ nm}$) du système photochimique « QD's CdSe + cinnamate (E) » d'après la référence (58).

La cyclisation du cinnamate est confirmée par la détection du produit de réaction, le dérivé de coumarine. Celui-ci possède un pic d'émission à $\lambda = 438 \text{ nm}$. La quantification du dérivé de coumarine peut ainsi être réalisée par fluorescence. Un rendement de conversion de 80 à 90 % a ainsi été obtenu par Witjmans et al. (58).

Conclusion

Plusieurs tendances peuvent être mises en évidence par l'ensemble de ces études photochimiques à base de QD's CdSe.

- 1) Les QD's peuvent réaliser des mécanismes photochimiques très variés. Ces mécanismes réactionnels dépendent du substrat et des conditions d'atmosphère utilisées. Dans la plupart des cas, les QD's réalisent des réactions redox par transfert de charge photoinduit. Mais la réaction peut être réalisée par des mécanismes plus complexes (réaction de lactonisation du cinnamate).
- 2) Dans le cas d'une réaction par transfert de charge photoinduit, l'utilisation d'un système photocatalytique complet « QD's + accepteur d'électron + donneur d'électron » est a priori nécessaire. Des donneurs sacrificiels ou des accepteurs sacrificiels sont ainsi souvent employés en contre-partie pour réaliser la réaction de photocatalyse souhaitée.
- 3) Les QD's CdSe semblent capables de réaliser des réactions par des transferts de plusieurs charges de manière photoinduite. Ainsi les QD's peuvent réaliser des réactions d'oxydation et/ou de réduction à 2, 4 ou 6 électrons vers des substrats bien choisis.
- 4) Enfin, peu d'études réalisent la description complète d'un système photochimique à base de QD's avec la détection des espèces transitoires (radicaux et QD's excités) et la quantification des produits de réaction. Souvent, soit des techniques spectroscopiques résolues en temps sont utilisées pour évaluer l'aspect mécanistique de la réaction, soit des techniques d'analyse chimique sont employées pour quantifier la réaction photochimique et mesurer sa cinétique.

5.3. Facteurs limitant le transfert de charge photoinduit

Pour améliorer l'efficacité d'un photocatalyseur, la compréhension des facteurs limitant le transfert de charge photoinduit est cruciale. Dans le Schéma I-14, les différentes étapes des transferts de charge photoinduit entre QD's et substrats sont présentées. Un mécanisme en 4 étapes décrit la réaction photochimique. Tout d'abord l'irradiation des QD's crée un exciton. Par transfert de charge photoinduit avec le substrat, une réaction photochimique est réalisée.

Le transfert de charge est supposé possible quand les substrats donneurs (D) ou accepteurs (A) sont proches de la surface des QD's. Si le transfert de charge photo-induit a bien lieu, une séparation des espèces chargées issues des QD's et des substrats est dans un second temps réalisée. Elle est nécessaire pour que la réaction puisse se poursuivre. Cette étape de séparation de charge est une étape clé dans les mécanismes de photocatalyse. Plus la séparation de charge sera efficace au sein du système photochimique à base de QD's et de substrats, plus la réaction de transfert de charge photoinduit sera efficace.

Ainsi, il est nécessaire d'empêcher tous les mécanismes de recombinaison de charge qui limiteraient la séparation de charge et le transfert de charge lors de la réaction photochimique. Ces mécanismes principaux de recombinaison sont présentés dans le Schéma I-14.

Le premier (A), la fluorescence est un mécanisme radiatif qui limite en amont le transfert de charge. Mais il n'est généralement pas limitant car un quenching de fluorescence des QD's est souvent observé lors de l'ajout des substrats en solution avec les QD's. Le second (B), la recombinaison (non radiative) des charges avant que la réaction ait lieu, est par contre le facteur limitant le plus important dans une réaction photochimique à base de QD's. Diminuer ce phénomène améliore grandement l'efficacité et le rendement quantique d'une réaction photochimique à base de QD's (44).

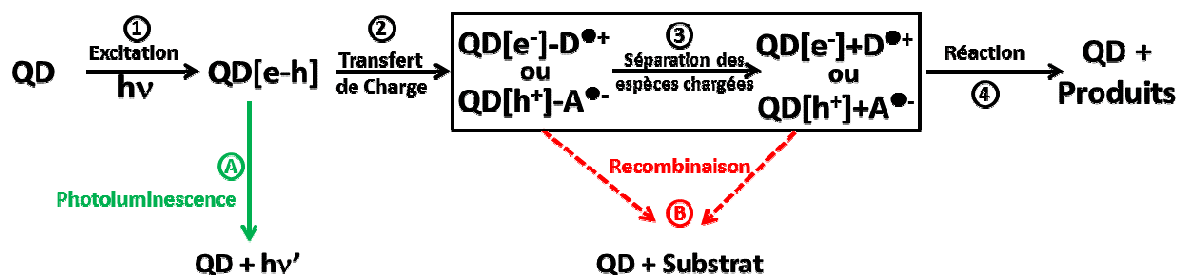


Schéma I-14 : Différents mécanismes de transfert de charge entre un quantum dot (QD) et un substrat lors d'une réaction photochimique. (1) Tout d'abord l'irradiation ($h\nu$) des QD's crée une paire électron-trou. (2) Les QD's excités ($QD[s[e-h]]$) peuvent effectuer un transfert de charge avec un substrat. Le substrat donneur D ou accepteur A est alors fixé sur la surface des QD's à l'état de radical. Une séparation des espèces chargées (3) et donc du QD's excité et des radicaux dérivés des substrats doit avoir lieu pour que la réaction photochimique puisse se poursuivre (4). 2 mécanismes peuvent limiter la réaction : (A) une recombinaison radiative par la fluorescence des QD's et (B) une recombinaison non-radiative.

Différentes améliorations structurales des systèmes photochimiques peuvent alors être développées pour essayer de réduire au maximum cette recombinaison de charge. Les QD's peuvent être synthétisés de façon à limiter la recombinaison de charge par l'utilisation d'une coquille protectrice. Une structure chimique plus complexe basée sur des transferts de charge photoinduits réalisés par des relais redox peut aussi être mise en place (parties I-5.5 en page 50).

5.4. Propriétés photocatalytiques des QD's CdSe/ZnS

L'utilisation de nanoparticules cœur-coquille est aussi prometteuse pour des applications pour la photocatalyse et pour le photovoltaïque (63).

Etude du transfert de charge photoinduit par spectroscopie d'absorption

Deux études (35,64) ont décrit par spectroscopie d'absorption résolue en temps la vitesse des transferts de charge photoinduits dans entre des QD's CdSe/ZnS et des substrats organiques. Les cinétiques de transfert, d'électron ou de trou, et la recombinaison des charges associées ont ainsi été mesurées entre des QD's CdSe/ZnS et des substrats respectivement, accepteurs d'électron (35) ou donneurs d'électrons (64). Une relation de type exponentielle entre l'épaisseur de la couche coquille de ZnS et les constantes de vitesse de transfert de charge photoinduit a ainsi pu être mise en évidence.

Zhu et al. (35) ont réalisé par photolyse éclair l'étude du transfert d'électrons photoinduit entre un substrat accepteur d'électron, l'antraquinone et des QD's CdSe/ZnS de différentes tailles. Des constantes k_{CS} de séparation de charge et k_R de recombinaison ont été obtenues pour des QD's d'épaisseur de couche de ZnS différente. Ces constantes de temps ont été tracées en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnS dans le Schéma I-15B. La vitesse de recombinaison des charges à la suite du transfert d'électron photoinduit diminue fortement lorsque l'épaisseur de la couche de ZnS augmente. Inversement, la vitesse de transfert d'électron photoinduit est beaucoup moins modifiée par l'épaisseur de la couche de ZnS. La séparation de charge au sein de QD's CdSe/ZnS semble donc être améliorée par une coquille de ZnS. Les propriétés photocatalytiques des QD's CdSe/ZnS pourraient donc être plus efficaces que celles des QD's CdSe.

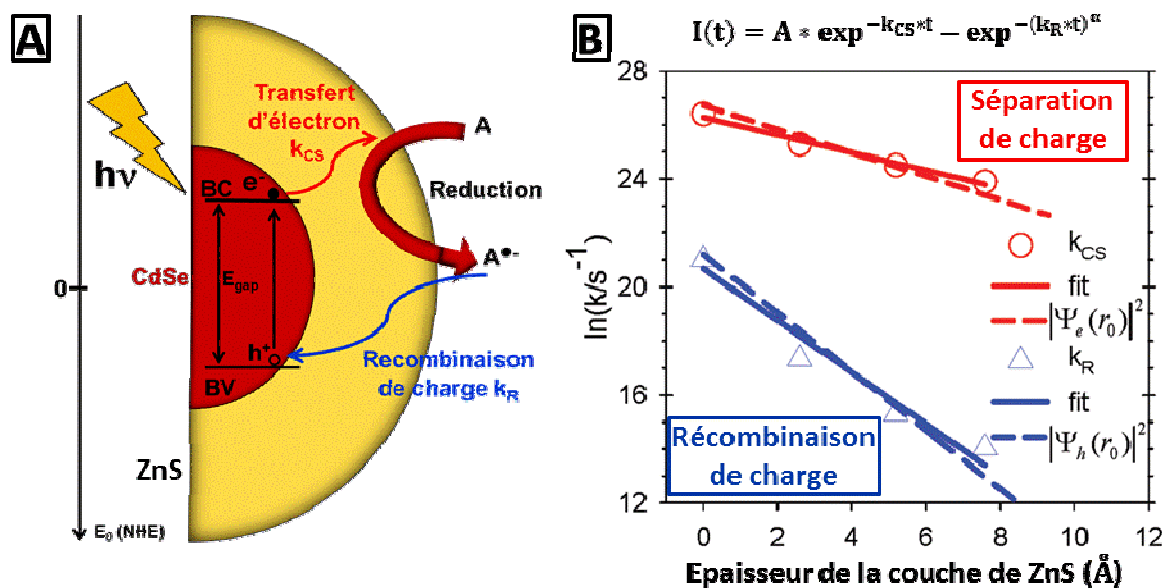


Schéma I-15 : Comparaison des constantes de temps de séparation de charge k_{CS} et de recombinaison de charge k_R en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnS de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS avec le substrat accepteur d'électron anthraquinone. A) Schéma de principe du transfert de charge photoinduit avec un accepteur d'électron A. B) Résultats expérimentaux obtenus par Zhu et al. (35).

Etude de réactions photochimiques à base de QD's CdSe/ZnS

Quelques études dans la littérature (65-67) ont évalué les propriétés photo-catalytiques de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS de type I.

Le système photochimique « QD's CdSe/ZnS + Dopamine » a été étudié par le groupe de Nadeau (65) et par le groupe de Mattoussi (66). La dopamine est un substrat donneur d'électron dérivé d'acide aminé (la tyrosine) modifié. Son potentiel d'oxydation à 1 électron est assez bas (0,57 V/ENH à pH=7) (68). Son oxydation est donc possible par transfert de trou photoinduit à partir des QD's CdSe/ZnS.

Dans la publication de 2006 de Clarke et al. (65), le quenching de fluorescence réalisé par des ajouts de Dopamine a été tout d'abord étudié (voir la Figure I-18A). La création du radical cation dérivé de la dopamine a ensuite été caractérisée par spectroscopie RPE (voir la Figure I-18B).

Ces deux expériences ont permis de montrer que le transfert de trou photoinduit est possible des QD's CdSe/ZnS vers la Dopamine.

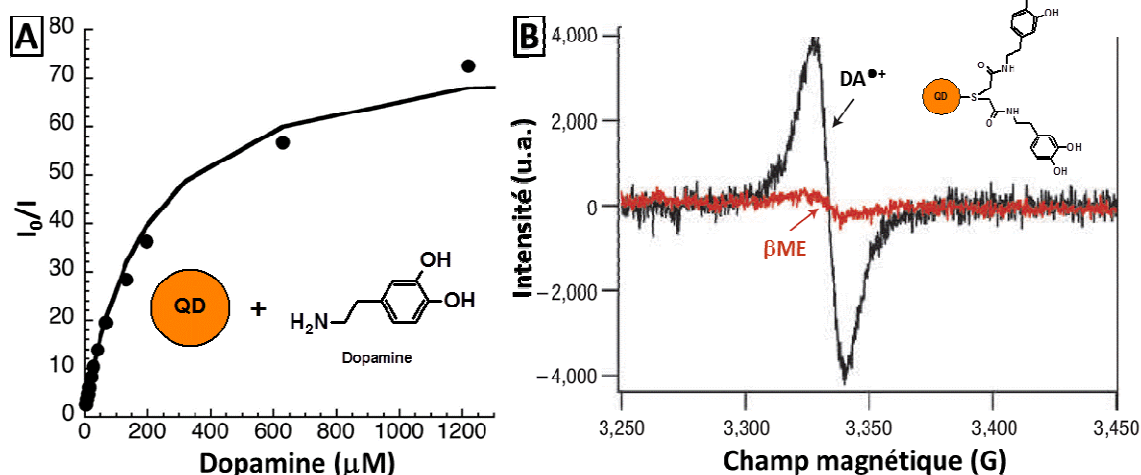


Figure I-18 : A) Courbe de Stern-vollmer obtenue à partir de la fluorescence de QD's CdSe/ZnS₅₆₀ lors d'ajouts de Dopamine libre en solution. B) Spectre RPE du radical cation de la Dopamine (DA^{•+}) enregistré à 4,7K et généré par irradiation à 80K du système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₆₀+ligand dérivé de Dopamine » en présence ou en absence d'anti-oxydant β-mercaptoethanol (βME).

Un autre exemple est tiré de la publication de 2012 de Huang et al. (67). Des QD's CdSe/ZnS₅₂₅ sont utilisés comme générateur d'électron pour faire fonctionner un catalyseur au cobalt, le cobaloxime. La représentation structurale de cette espèce est présentée dans la Figure I-19A. Les spectres d'absorbance des QD's sont peu modifiés dans la zone visible par la présence du complexe de cobalt, le cobaloxime fixé à la surface des QD's.

Le complexe « QD's CdSe/ZnS₅₂₅-Cobaloxime » est irradié dans le toluène durant 10h par une lampe Xénon 100W (munie d'un filtre passe-haut à $\lambda=400\text{nm}$) en présence de triéthanolamine comme donneur d'électron sacrificiel et de chlorure de triéthylammonium ($\text{HN}^+(\text{Et})_3\text{Cl}^-$) comme source de protons. Les auteurs observent la formation de dihydrogène (voir la Figure I-19B). Cette création de H_2 n'est pas détectée de façon significative lorsque le cobaloxime ou les QD's CdSe/ZnS₅₂₅ sont irradiés seuls en solution. Un nombre de turnover d'environ 11000 de production d' H_2 est obtenu en fin de réaction par complexe « QD's CdSe/ZnS₅₂₅-Cobaloxime ».

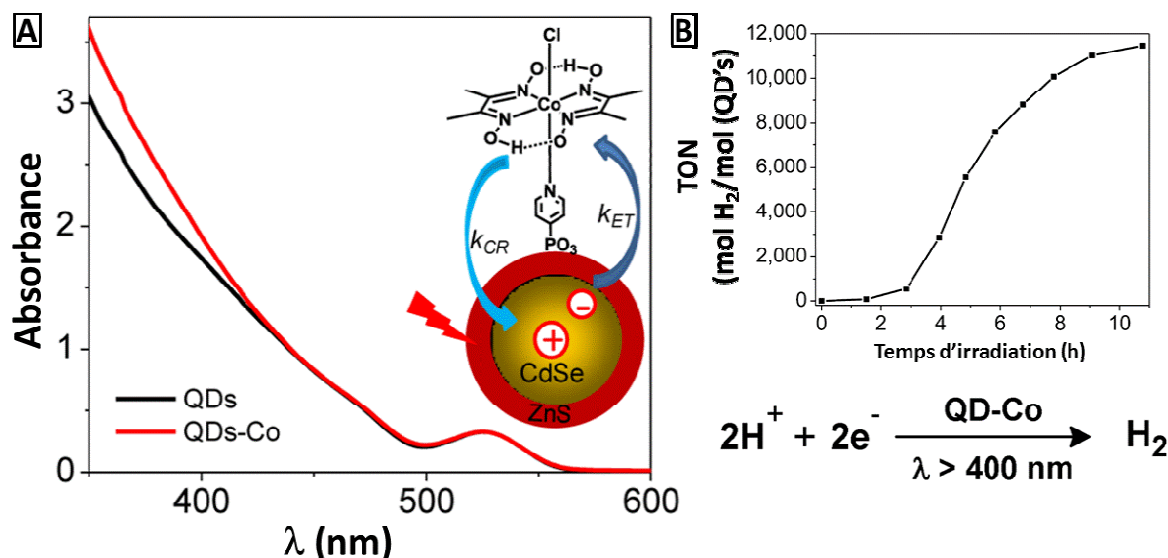


Figure I-19 : A) Spectres d'absorbance des QDs CdSe/ZnS₅₂₅ (courbe noire) et du complexe « QDs CdSe/ZnS₅₂₅-Cobaloxime » (courbe rouge). B) Création de dihydrogène H₂ lors de l'irradiation du complexe « CdSe/ZnS₅₂₅-Cobaloxime » dans le toluène. Le nombre de turnover (TON) est tracé. Les deux figures sont tirées de la référence (67).

Cet exemple montre que les QDs CdSe/ZnS peuvent aussi être utilisés comme chromophores pour « assister » une réaction catalytique. Les QDs peuvent en effet transférer plusieurs électrons vers le complexe de Cobalt pour que celui-ci réalise la réduction catalytique de l'hydrogène. Néanmoins, cet exemple s'éloigne du sujet du paragraphe car les QDs CdSe/ZnS₅₂₅ ne sont pas utilisés ici comme photocatalyseurs mais comme générateurs d'électron. Par contre il montre que les QDs sont capables de réaliser des transferts de charge par un relai redox, ici le complexe de cobalt (voir le paragraphe I-5.5 suivant).

Conclusion

Le mécanisme de transfert de charge photoinduit est donc toujours possible avec des QDs CdSe/ZnS. Par ailleurs, la couche de ZnS semble diminuer le mécanisme de recombinaison de charge. Il nous a donc paru très intéressant de développer et d'étudier durant cette thèse des systèmes photochimiques à base de QDs cœur-coquille CdSe/ZnS.

5.5. Exemples de réaction photocatalytiques à base de QD's par relai redox

Mécanismes réactionnels

Les mécanismes de transfert de charge en présence d'un relai redox sont représentés dans le Schéma I-16. La réaction par transfert de charge photoinduit est réalisée en deux étapes successives du QD vers un substrat par l'intermédiaire d'un premier groupement redox-actif, le relai redox.

Dans le Schéma I-16A, un transfert de « trou » photoinduit par relai redox est représenté avec l'oxydation du substrat donneur d'électron 2 (D_2). Un transfert d'électron a donc lieu du donneur d'électron 1 (D_1) vers les QD's. Si le relai est efficace, un deuxième transfert d'électron est réalisé de D_2 vers D_1 . Globalement, une oxydation (par relai redox) du donneur d'électron D_2 a été réalisée par les QD's par un transfert de trou photoinduit.

Inversement, le Schéma I-16B correspond au transfert d'électron photoinduit par relai redox avec la réduction du substrat 1. Un premier transfert d'électron se déroule des QD's vers un l'accepteur d'électron 1 (A_1) (le relai redox). Dans un second temps, l'accepteur d'électron 1 vient donner son électron à l'accepteur d'électron 2 (A_2). Globalement, une réduction de l'accepteur 2 (A_2) est réalisée par l'irradiation des QD's.

D'après la littérature (63,69), ces réactions de transfert de charge par relai redox peuvent améliorer la séparation de charge entre le substrat 2 (A_2 ou D_2) et les QD's. La réaction serait a priori plus efficace et le rendement quantique de réaction chimique devrait être plus élevé.

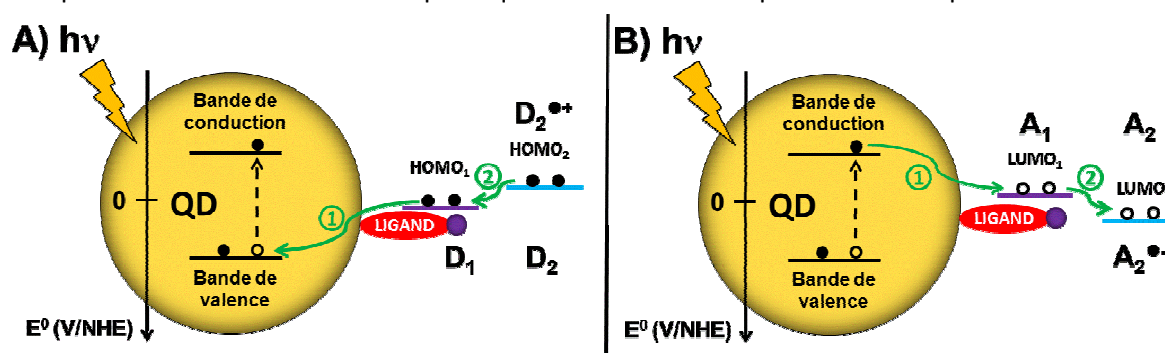


Schéma I-16 : Transfert de charge photoinduit par relai redox entre des QD's et A) les substrats donneurs d'électron 2 (D_2) et B) les substrats accepteurs d'électron 2 (A_2). A) Une oxydation du substrat donneur d'électron 1 (D_1) proche de la surface des QD's a tout d'abord lieu avec un transfert d'électron du niveau $HOMO_1$ de D_1 vers la bande de valence des QD's. L' $HOMO_1$ de D_1 devient alors une orbitale $SOMO_1$ (Singly occupied molecular orbital). Par enchaînement un électron de l' $HOMO_2$ de D_2 vient occuper la place vacante de la $SOMO_1$ de D_1 . B) De manière similaire, une réduction du substrat accepteur A_1 est réalisée lors du transfert d'électron de la bande de conduction des QD's vers le niveau $LUMO_1$ de A_1 . La $LUMO_1$ de A_1 devient une $SOMO_1$. Ensuite le transfert d'électron se poursuit avec le comblement de la $LUMO_2$ de A_2 par l'électron de la $SOMO_1$ de A_1 .

Peu de publications décrivent la réalisation de réactions photochimiques par relai redox à base de nanoparticules. Elles sont ici répertoriées en trois catégories suivant le type de système photochimique étudié.

Relai Redox par un ligand organique « redox actif »

La première catégorie de relai redox consiste à réaliser un transfert entre un relai redox faisant partie d'un ligand et un substrat libre en solution. A ce jour, nous ne connaissons pas d'exemple de réaction photochimique par relai redox organique réalisée avec des QD's. Ce mécanisme a par contre été décrit dans la littérature par DeClue et al. (70) avec des photocatalyseurs à base de Ruthénium.

Le mécanisme de la réaction par relai redox en oxydation est présenté dans le Schéma I-17. La structure chimique du complexe de Ruthénium s'éloigne d'une structure de type nanoparticule colloïdale. Ces deux édifices macromoléculaires possèdent tout de même des ligands pour les stabiliser en solution.

Un fragment redox-actif, la 8oxodG (une base dérivée de l'ADN, donneuse d'électron) (qui sera étudiée dans le chapitre IV), est incorporé au sein d'un des ligands du complexe de ruthénium. Ce substrat est l'équivalent du donneur 1 dans le Schéma I-16A ci-dessus. Lorsque le système est irradié seul en solution, la 8oxodG est dégradée. Pour éviter cette dégradation, un deuxième donneur d'électron sacrificiel, la dihydrophénylglycine comme donneur 2, est utilisé. Un transfert de « trou » photoinduit par relai redox est globalement effectué entre le complexe de Ruthénium et la dihydrophénylglycine.

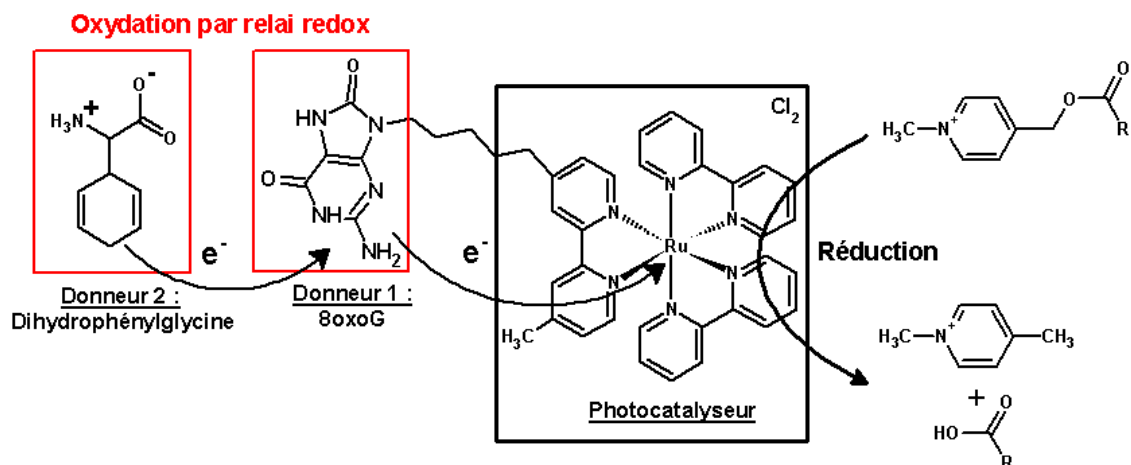


Schéma I-17 : Réaction photochimique à base d'un photocatalyseur au Ruthénium par relai redox en oxydation. Le complexe de ruthénium effectue l'oxydation photoinduite par relai redox de la dihydrophénylglycine grâce à la présence d'un groupement donneur d'électron la 8-oxo-Guanosine (8oxoG) au sein d'un des ligands modifiés du complexe. Le schéma est adapté de la référence (70).

Relai Redox par un couplage des QD's avec un catalyseur inorganique

La deuxième catégorie consiste à réaliser un relai redox par l'utilisation d'un système mixte « QD's + Accepteur d'électron inorganique (métaux nobles, oxyde métallique...), + accepteur d'électron organique » (47,71-75).

Dans la publication de Harris et Kamat (47), deux systèmes photochimiques ont été testés pour la réduction à 1 électron du méthylviologène en radical cation $MV^{\bullet+}$. Les deux systèmes sont confinés dans des micelles et sont représentés dans le Schéma I-18.

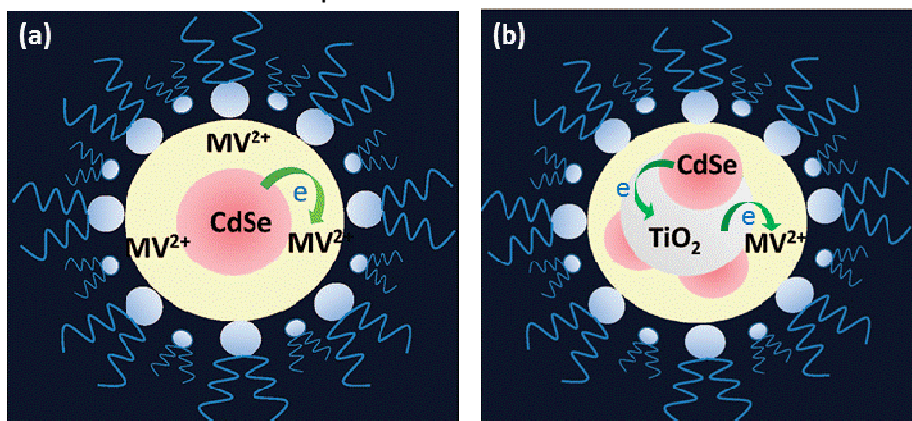


Schéma I-18 : Réaction de réduction du méthylviologène réalisée par deux systèmes photochimiques différents a) QD's cœur CdSe et b) QD's cœur CdSe + TiO_2 dans un milieu confiné de type micelle. Les deux schémas sont tirés de la référence (47).

Le système seul « QD's CdSe + méthylviologène » possède un rendement quantique photochimique de 10% environ pour la réduction du méthylviologène dans un système confiné de type micelles. Lorsque TiO_2 est ajouté à ce système comme relai redox, un rendement quantique de 20 % de réduction du méthylviologène est obtenu. Ainsi le rendement quantique photochimique peut être augmenté par la présence d'un relai redox.

Relai Redox pour des applications en biocatalyse

Une publication de revue décrit les avancées et les résultats obtenus par ce type de relai redox (69). Cette troisième catégorie consiste à effectuer un relai redox par l'utilisation d'un système mixte « QD's + substrats redox actifs + cofacteur³ redox enzymatique » (69,76-78). Ce système permet ainsi d'utiliser les capacités de catalyse très efficaces des enzymes pour effectuer une réaction photochimique.

Une réaction enzymatique est souvent limitée par la quantité de cofacteur redox utilisée pour permettre à l'enzyme de fonctionner. Ainsi, les QD's permettent ici de régénérer le cofacteur par relai redox (voir le Schéma I-19). L'enzyme est ainsi capable de conserver une activité enzymatique efficace plus longtemps.

Dans la publication de Burai et al. (78), un exemple de ce type de réaction photochimique est présenté. Les QD's CdSe sont ici utilisés pour réduire le cofacteur Flavine mononucléotide par l'intermédiaire du méthylviologène MV^{2+} qui agit comme relai redox (voir le Schéma I-19).

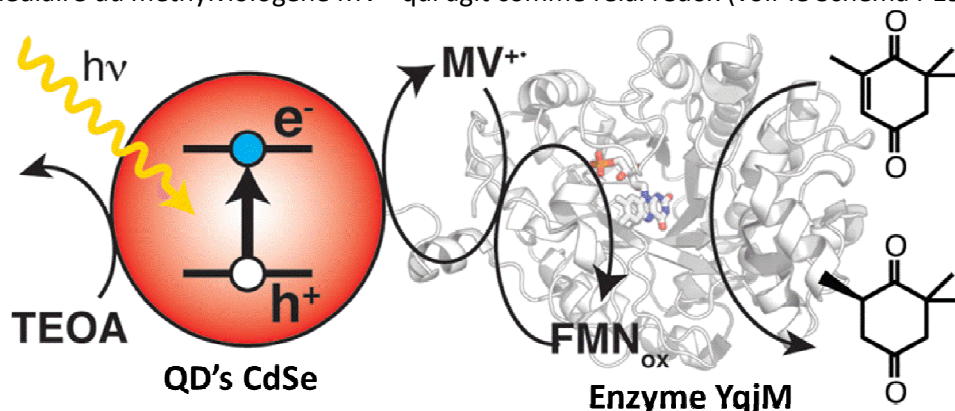


Schéma I-20 : Réaction photochimique à base de QD's CdSe par relai redox en réduction. Les QD's CdSe sont irradiés. Une réaction d'oxydation a lieu avec le donneur sacrificiel triéthanolamine (TEOA). Une réaction de réduction par transfert d'électron photoinduit de MV^{2+} a lieu avec un rendement quantique photochimique de 4,4%. Le radical $MV^{\bullet+}$ permet de régénérer le cofacteur « flavine mononucléotide » (FMN) nécessaire à l'enzyme YqjM (Old Yellow Enzyme) pour effectuer la réduction stéréospécifique de la ketoisophorone. Le schéma est tiré de la référence (78).

Conclusion

Une description des différents types de systèmes photochimiques à base de QD's mis en place dans la littérature a été présentée. Le transfert de charge photoinduit possède un mécanisme réactionnel complexe dont le facteur limitant est la recombinaison de charge. Une des améliorations possibles pour éliminer cette « fuite d'énergie » est d'effectuer le transfert de charge par relai redox. Cette méthode est pour l'instant peu développée dans la littérature.

³ Le cofacteur est une substance chimique non protéique, associée au fonctionnement d'une enzyme. Sa présence est nécessaire à l'enzyme pour réaliser son activité biologique. Les cofacteurs organiques sont souvent des vitamines ou des dérivés de vitamines.

6. Conclusions

Les nanoparticules semi-conductrices colloïdales sont des objets dont la fabrication par voie chimique est relativement facile à mettre en œuvre. Les premières études sur ces nanoparticules dans les années 1980 ont ouvert la voie à un domaine de recherche extrêmement riche, tant du point de vue de leur synthèse (voir l'annexe I-7 en page 55) que de leurs propriétés physico-chimiques.

Les nanoparticules semi-conductrices sont fortement affectées par l'effet de confinement quantique lié à leur taille. La structure électronique des QD's liée à cet effet de confinement est aujourd'hui bien comprise. Elle permet d'expliquer de nombreuses observations expérimentales :

- 1) Le spectre d'absorbance des QD's est large et modulable avec leur taille. Les QD's sont par ailleurs de très bons chromophores avec un fort coefficient d'extinction molaire. Ils possèdent donc de très bonnes propriétés d'absorption.
- 2) La structure électronique des QD's varie avec le diamètre des nanoparticules.
- 3) Les valeurs des potentiels de bandes des nanoparticules CdSe sont bien adaptées pour des réaction photochimiques en milieu aqueux : de $E(BV) \approx +1,1$ V/NHE pour la bande de valence et de $E(BC) \approx -1,1$ V/NHE pour la bande de conduction.

Les propriétés combinées d'absorbance et de structure électronique de bande font des QD's cœur CdSe des objets de choix pour réaliser des réactions redox par voie photochimique. Un transfert de charge photoinduit peut être réalisé lors de l'irradiation de ces photocatalyseurs. Au niveau de la bande de valence, un transfert de trou peut avoir lieu des QD's vers des substrats donneurs d'électron pour réaliser une oxydation. Inversement, du côté de la bande de conduction, un transfert d'électron peut avoir lieu des QD's vers des substrats accepteurs d'électron pour réaliser une réduction.

Le mécanisme clé à contrôler pour améliorer l'efficacité photocatalytique des QD's est la séparation de charge entre la surface des QD's et les substrats. Plus la séparation de charge sera efficace et la recombinaison de charge évitée, et plus le rendement quantique de réaction photochimique sera grand.

Deux structures à base de QD's CdSe peuvent ainsi être envisagées afin de favoriser les transferts de charge photoinduits. La première met à profit un relai redox lors des transferts de charges photoinduits pour favoriser la séparation des charges. La seconde permet de diminuer le mécanisme de recombinaison des charges par la présence d'une couche coquille de ZnS avec l'utilisation de QD's CdSe/ZnS.

Contexte scientifique du sujet de thèse

Les systèmes photochimiques à base de QD's CdSe réalisant l'oxydation de substrats donneurs d'électron semblent peu nombreux dans la littérature. Ainsi, dans l'ensemble des chapitres II, III et IV, nous avons tenté d'élaborer différents systèmes photocatalytiques de type « QD's + donneur d'électron ».

Nous avons tout d'abord essayé de comprendre comment la séparation de charge pouvait être améliorée. Nous avons donc dans un premier temps développé un système photochimique à base de QD's CdSe ou CdSe/ZnS et d'acides aminés naturels ou modifiés dans le but de **réaliser un relai redox**. Ce système est l'objet d'étude du chapitre II.

Dans un second temps, nous avons développé des systèmes photochimiques à base de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS pour empêcher le mécanisme de recombinaison de charge. Ce photocatalyseur est ainsi étudié dans les chapitres III et IV.

Un premier système photochimique « QD's CdSe/ZnS + vanilline » a été étudié sous air dans le chapitre III. L'oxygène O₂ intervient dans les réactions photochimiques et de nombreux photoproduits sont obtenus. Un deuxième système photochimique « QD's CdSe/ZnS + Base de l'ADN + nitroaromatique » a donc été étudié sous argon dans le chapitre IV. Dans ce dernier système, le donneur d'électron et l'accepteur d'électron sont introduits comme substrats (aucune utilisation de substrats sacrificiels). Ce système photochimique a ainsi permis de tester de manière simultanée l'efficacité photochimique des QD's CdSe/ZnS sur deux réactions originales (la réduction de le méthyl ester de nitrophénylalanine (NO₂PhAlaMe) et l'oxydation de la 7,8-Dihydro-8-oxo-2'-deoxyguanosine (8oxodG)) qui n'ont jamais été photocatalysés par des QD's CdSe/ZnS jusque-là.

Par ailleurs, la technique de spectroscopie RPE est peu utilisée dans la littérature pour l'étude de systèmes photochimiques à base de QD's. Dans les chapitres II, III et IV, les systèmes photochimiques seront systématiquement analysés par spectroscopie RPE pour essayer de mettre en évidence des radicaux libres créés lors du transfert de charge photoinduit réalisé entre QD's et substrats.

7. Annexes : synthèses des nanoparticules semi-conductrices

Plusieurs stratégies peuvent être adoptées pour obtenir des nanoparticules dispersées en solvant aqueux. La première consiste à synthétiser les QD's directement dans le solvant aqueux avec les ligands finaux. Mais la distribution en taille des nanoparticules obtenues est très polydisperse. La seconde stratégie consiste à utiliser les QD's stabilisés en milieu organique pour effectuer ensuite un échange de ligand.

Les synthèses en milieu organique de nanoparticules semi-conductrices de type CdSe et CdSe/ZnS sont bien décrites dans la littérature (79). Les procédés pour obtenir, par échange de ligands, des nanoparticules en solvant aqueux sont nombreux.

Leurs synthèses sont relativement simples et la diversité des protocoles de synthèses permet de modifier facilement la couche de ligand de ces objets colloïdaux et donc de moduler leurs propriétés suivant l'application désirée.

Nous détaillerons tout d'abord les synthèses de QD's cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS en milieu organique, puis nous présenterons les différents protocoles d'échanges de ligands pour rendre hydrosolubles les QD's.

7.1. Synthèses des nanoparticules en milieu organique

Les mécanismes de synthèse en milieu organique des QD's commencent à être connus (80,81). Un mécanisme de réaction en deux étapes (la nucléation puis la croissance) est proposé par Lamer et al. (82). La synthèse des QD's est bien maîtrisée et reproductible et une distribution monodisperse en taille des nanoparticules est obtenue (83). Nous en présentons ici un bref historique.

Les synthèses de nanoparticules de CdSe

Les premières synthèses à chaud, typiquement autour de 300°C, de nanoparticules de CdSe ont été réalisées en 1993 par Murray et al. (84). Le montage expérimental est présenté dans le Schéma I-20. 4 réactifs sont utilisés durant la réaction :

- des organométalliques de Cadmium (le diméthyl de cadmium $(Me)_2Cd$),
- la trioctylphosphine (TOP) (voir la Figure I-20)
- la poudre de Sélénium
- et de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) (voir la Figure I-20).

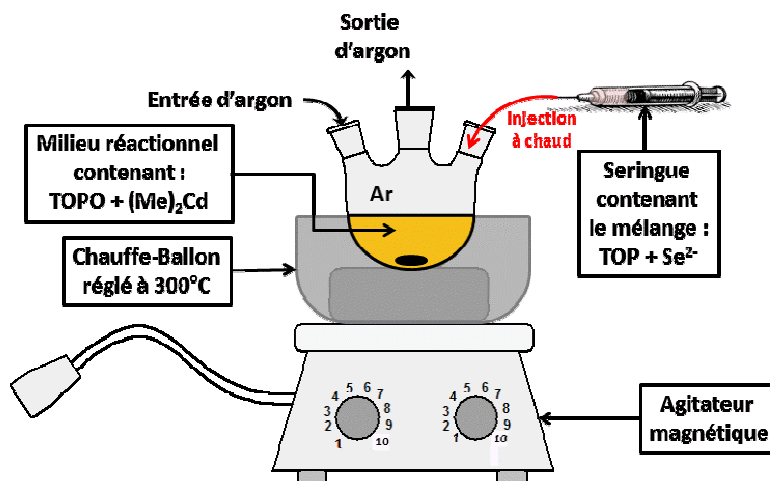


Schéma I-21 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticule de CdSe

La trioctylphosphine est alors utilisée comme agent réducteur de la poudre de Sélénium en Se^{2-} . Le ligand TOPO possède une température d'ébullition supérieure à 400°C. Il est donc utilisé à la fois comme solvant et comme ligand lors des synthèses s'effectuant autour de 300°C. La nucléation puis la croissance des nanoparticules sont initiées lors de « l'injection à chaud » du Se^{2-} dans le milieu réactionnel (TOPO + $(Me)_2Cd$).

Des nanoparticules de différentes tailles sont alors obtenues suivant le temps de réaction. Cet article précurseur de la synthèse de QD's CdSe va promouvoir le ligand TOPO comme ligand standard pour stabiliser les nanoparticules CdSe en milieu organique.

Dans un deuxième temps, dans le but d'éliminer les précurseurs organométalliques de Cadmium hautement pyrophoriques, Peng et al. (85) ont utilisé CdO comme précurseur de Cadmium, le précurseur de Sélénium et les ligands TOPO restant inchangés. Enfin de l'acide tetradecylphosphonique (TDPA) (voir la Figure I-20) a été rajouté comme ligand supplémentaire anionique. Ses longues chaînes aliphatiques confèrent aux nanoparticules une très bonne solubilité dans les milieux organiques.

L'introduction d'un solvant de type non-liant, l'octadécène, et de ligands octadécylamine (voir la Figure I-20), tout en gardant le TOP pour réduire le Sélénium, a été testé (86) pour synthétiser les nanoparticules de CdSe. L'octadécène remplace ici le solvant TOPO en étant « bon marché » et moins toxique.

Il s'est avéré ensuite que la croissance des nanoparticules n'était pas contrôlée uniquement par le ligand TOPO présent en solution, mais aussi par la présence d'impuretés dans la poudre de TOPO (90% technical grade) (87,88) et de TOP (90% technical grade). Ces impuretés de « type-x » anioniques permettent de ralentir la vitesse de croissance et d'obtenir une croissance des nanoparticules bien uniforme et des nanoparticules sphériques. Ces impuretés ont été identifiées comme étant des ligands de type phosphonate d'alkyle comme le TDPA (89).

Dans un troisième temps, des travaux ont été réalisés pour remplacer complètement la présence de phosphine des synthèses de nanoparticules CdSe. En 2005, Jasieniak et al. (90) ont ainsi synthétisé des QD's CdSe dans l'octadécène en utilisant un acide carboxylique, l'acide oléique. Les nanoparticules obtenues sont alors plus « propres » en ne possédant qu'un seul type de ligands, l'acide oléique à leur surface.

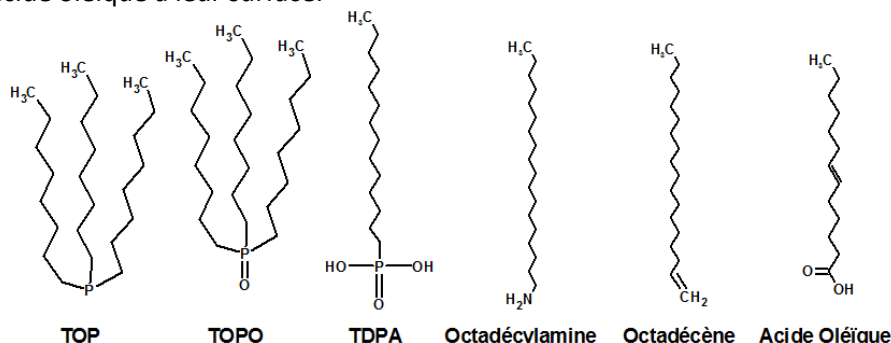


Figure I-20 : Représentation chimique des différentes molécules utilisées dans la synthèse en milieu organique des QD's cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS. Les ligands TOPO, TDPA, Octadécylamine et acide oléique possèdent tous dans leur structure chimique une fonction liante (Oxyde de phosphine, acide phosphonique, amine, et acide carboxylique) et une longue chaîne aliphatique permettant de solubiliser les nanoparticules en milieu organique apolaire.

Les synthèses de nanoparticules cœur-coquille CdSe/ZnS

Les synthèses de nanoparticules de CdSe/ZnS reprennent comme première étape la croissance d'un cœur de CdSe. La seconde étape consiste à ajouter les précurseurs de Zinc et de Soufre dans le milieu réactionnel.

Ce type de nanoparticules a tout d'abord été synthétisé en 1997 par Hines et Guyonnet-Sionnet (91). Puis la méthode de synthèse a été améliorée en ajoutant progressivement les différents précurseurs de Zinc et de Soufre dans le milieu réactionnel pour faire croître par étape les couches de ZnS qui vont venir se déposer sur les nanoparticules de CdSe déjà existantes. Cette méthode est appelée SILAR (successive ion layer adsorption and reaction) et a été introduite par Li et al. (92) pour la croissance de CdS. Elle a ensuite été adaptée à une coquille de ZnS par le même groupe en utilisant l'octadécylamine (voir la Figure I-20) comme ligand (93).

Les ligands utilisés durant ces synthèses permettent seulement de solubiliser les nanoparticules en solvant organique. Des protocoles d'échanges de ligands pour rendre les QD's hydrosolubles ont donc été mis en place.

7.2. Protocoles d'échange de ligand pour rendre les QD's hydrosolubles

Remplacer les ligands à chaîne alkyle hydrophobe par des ligands à caractère hydrophile permet de disperser les QD's en solvant aqueux. L'échange de ligands est possible si les nouveaux ligands ajoutés possèdent une affinité plus forte que les ligands initiaux (donc une constante de complexation plus grande) pour la surface des QD's. Plusieurs articles de revues décrivent les différents protocoles d'échanges de ligands existant :

- orientée vers la synthèse de nanoparticules (94),
- pour des applications en biologie ou en médecine (95-98)
- pour une fonctionnalisation avec des fragments d'ADN (99,100)
- ou encore pour des applications en photochimie ou en photovoltaïque (101).

Nous utiliserons dans cette partie le terme « fonction d'accroche » pour définir la fonction chimique complexante nécessaire au ligand pour se fixer à la surface des QD's. Nous présenterons donc les différentes catégories chimiques de ligands fréquemment utilisés dans la littérature pour rendre hydrosolubles les QD's.

7.2.1. La fonction soufrée

Le soufre est connu pour posséder une très bonne affinité envers les cations métalliques pour former des complexes. Les protocoles d'échange de ligands de QD's avec des composés soufrés ont été largement étudiés dans la littérature.

Les ligands soufrés monodentates

En 1998, Chan et Nie (102) ont développé un des premiers protocoles pour générer des QD's hydrosolubles stabilisés avec l'acide mercaptoacétique. Depuis cette publication, de nombreux ligands thiolés ont été utilisés pour stabiliser les nanoparticules en solvant aqueux. L'inconvénient des thiols est leur instabilité chimique (103). A partir d'une certaine gamme de pH acide, le soufre de la fonction thiol est protoné et se dissocie de la surface des QD's (104). La fonction thiolate R-S⁻ se lie en effet plus fortement à la surface des QD's que la fonction thiol R-S-H (105). Plusieurs stratégies permettent de lutter contre cette dégradation chimique. Breus et al. (106) ont montré que remplacer les ¹H en α de la fonction thiol par des groupements méthyl permet d'augmenter la gêne stérique au niveau du soufre. Le ligand thiol utilisé, la D-penicillamine (une cystéine modifiée), est alors stable sur une gamme de pH plus grande. Les QD's hydrosolubles restent stables jusqu'à 3 semaines avec la D-penicillamine alors qu'ils ne sont stables que 24h avec la cystéine.

De plus, les thiols sont dégradés durant l'irradiation des QD's(107). Les QD's sont capables, par l'action combinée de l'oxygène et de rayonnements UV, de photooxyder les ions thiolates R-S⁻ en radical thiyle RS[•]. Les radicaux créés dimérisent et forment des ponts disulfures RS-SR⁴. Une désorption des ligands de la surface des QD's est donc produite. Les QD's ne sont alors plus stabilisés et précipitent en présence de lumière. Pour lutter contre cette dimérisation, l'utilisation d'agent réducteur (le Dithiothreitol (DTT), ou NaBH₄) a permis de prolonger la stabilité des QD's à une semaine (108).

⁴ Cette propriété oxydante des QD's sur les composés thiols a d'ailleurs été utilisée en photocatalyse par Li et al. (54) (voir le Tableau I-5).

Ligands soufrés bidentates

En admettant la faible stabilité chimique des ligands monothiolés, Mattoussi et al. (109) ont testé l'acide dihydrolipoïque (DHLA) comme ligand dithiolé pour réaliser l'échange de ligands. Par la suite, ce ligand a été utilisé sous la forme de dithiolane (110) (voir le Schéma I-22). Les ligands dithiolés augmentent largement (de l'ordre de l'année) la stabilité chimique des QD's. Le DHLA n'est par contre que stable en milieu basique ce qui peut limiter son utilisation. D'autres types de composés bidentates, différents dithiols (111), le dithiothréitol (112), et les carbodithioates (113), ont été utilisés comme ligand pour stabiliser les QD's (voir le Schéma I-22).

Enfin, un dernier type de ligands soufrés bidentates, les dithiocarbamates (voir le Schéma I-23), ont été étudiés pour solubiliser les QD's. Les molécules de dithiocarbamates sont faciles à synthétiser et sont produites par réaction directe d'une molécule possédant une fonction amine secondaire et le disulfure de carbone CS₂ pour former le dithiocarbamate associé (114) (voir le Schéma I-21).

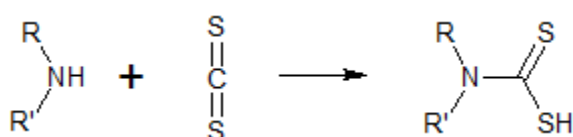


Schéma I-24 : Réaction d'addition de la fonction dithiocarbamate sur une amine.

Certains protocoles s'effectuent en solvant organique avec des ligands apolaires avec différentes chaînes alkyles greffées sur la fonction dithiocarbamate (115). En solvant aqueux, les échanges de ligands ont été réalisés avec différents dithiocarbamates d'acides aminés (glycine, sérine, acide aspartique, cystéine, histidine, et lysine) (116-118). Les ligands dithiocarbamates offrent une bonne stabilité chimique des QD's, et leur protocole de synthèse est assez facile. Ils offrent ainsi la possibilité de fixer simplement à la surface des QD's des acides aminés ou des peptides.

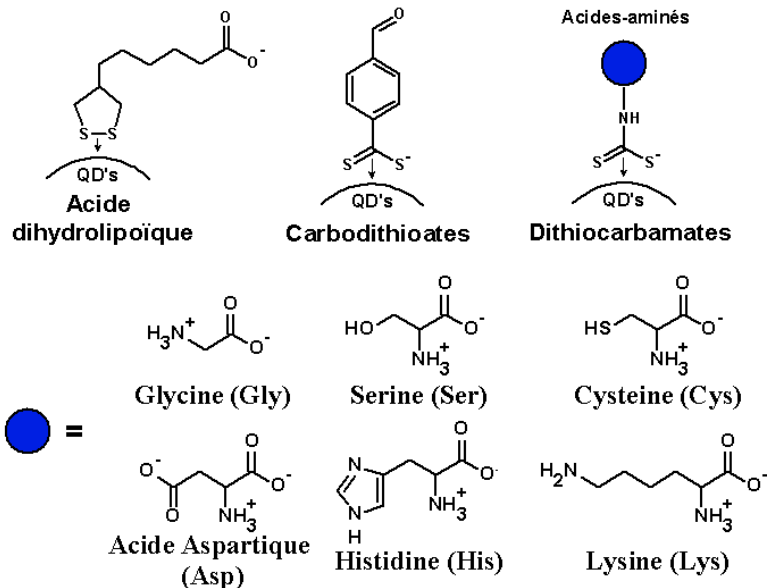


Schéma I-25 : Différentes molécules soufrées bidentates utilisées comme ligands dans les protocoles d'échanges de ligands avec des nanoparticules (QD's).

7.2.2. La fonction amine

Les fonctions amines possèdent une bonne affinité envers les QD's. Néanmoins les liaisons entre fonctions amines et la surface des QD's sont moins fortes que les ligands anioniques comme les carboxylates (119). Par contre, ces ligands rendent les QD's stables sur une plus large gamme de pH (105). Ce type de ligand est très utilisé pour rendre les QD's solubles en solvant organique (120-122). Peu de protocoles d'échange à base de ligands amines hydrophiles sont trouvés dans la littérature pour rendre les QD's CdSe hydrosolubles. La molécule 3-amino-1-propanol a par exemple été testée comme ligand (123). La fonction amine est par contre utilisée comme fonction d'accroche au sein de ligands acides aminés et ligands polydentates.

7.2.3. Les ligands acides aminés

Les différents ligands acides aminés mentionnés dans ce paragraphe sont présentés dans le Schéma I-23. Un des premiers acides aminés à avoir été testé est la cystéine (108) qui possède une forte affinité grâce à sa fonction thiol avec les ions Cd^{2+} et Zn^{2+} . Le deuxième acide aminé soufré, la méthionine, ne possède apparemment pas une aussi bonne affinité que la cystéine envers CdSe. Le soufre dans une fonction thio-éther semble être peu disponible pour se fixer à la surface des QD's. Néanmoins, quelques publications décrivent la fixation de la méthionine sur des QD's de type CdTe (124) et CdS (125).

D'autres acides aminés sont utilisés dans la littérature pour réaliser des échanges de ligands avec les QD's. Ceux-ci se fixent à leur surface par une fonction amine ou carboxylate. Une publication du groupe de Chan et al. (126) décrit la solubilisation de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS par la lysine en appliquant un protocole d'échange de ligands en deux étapes. L'acide mercaptoacétique est tout d'abord utilisé pour transférer les QD's de la phase organique en phase aqueuse. Les ligands thiols sont ensuite déplacés de la surface des QD's par l'ajout de lysine en solution.

Des ligands acides aminés peuvent aussi être fixés à la surface des QD's par une fonctionnalisation de leur fonction amine par des dithiocarbamates (voir la partie I-7.2.1). La fonction dithiocarbamate est alors la fonction d'accroche des ligands acides aminés modifiés.

Plusieurs groupes ont ensuite eu l'idée d'utiliser les propriétés remarquables de complexation du zinc par l'histidine (127,128). L'échange de ligands a donc été réalisé sur des nanoparticules cœur-coquille CdSe/ZnS. Le protocole d'échange est facile à réaliser et la purification s'avère simple. La stabilité des quantum dots est conservée pendant environ une année. En seconde étape, la sphère de ligands peut être modifiée. Des ligands thiolés (128), peptides (127) ou oligonucléotides (129) peuvent se fixer en déplaçant les ligands histidines initiaux.

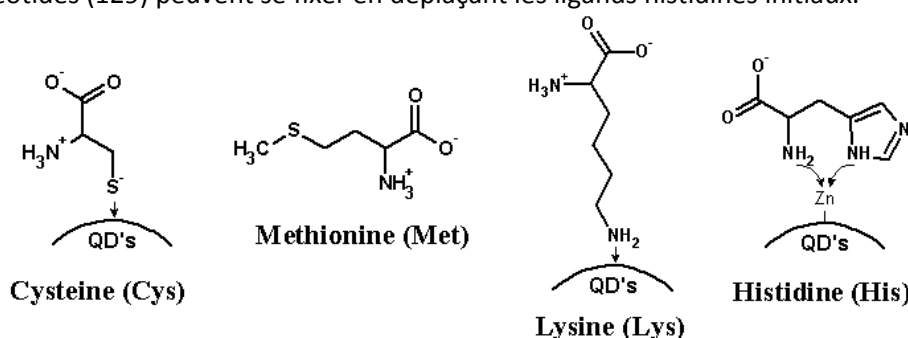


Schéma I-26 : Différents acides aminés utilisés comme ligands dans les protocoles d'échanges de ligands avec des nanoparticules (QD's).

7.2.4. Fonctions d'accroche mixtes et ligands polydentates

Les ligands polydentates permettent de stabiliser complètement les QD's, du fait d'un nombre de fonctions d'accroche important. La solubilité en phase aqueuse des QD's en est améliorée. Différents types de ligands ont ainsi été développés : les ligands peptides (95-98), les ligands oligonucléotides (100) et les ligands polymères (130). Ils réutilisent les propriétés des ligands simples (thiols, amines, acides aminés) pour se fixer à la surface des QD's. Comme la synthèse de ces ligands polydentates est connue et maîtrisée, elle est mise à profit pour obtenir une série de molécules permettant de modifier judicieusement l'environnement chimique de surface des nanoparticules. Ces ligands sont ainsi des molécules de choix pour incorporer des fragments redox-actifs et réaliser des transferts de charge photoinduits par relai redox (voir la partie I-5.5). Par contre, ces ligands possèdent le désavantage d'avoir une structure chimique volumineuse et donc un fort poids moléculaire. La surface des QD's stabilisés par des ligands polydentates, peut être peu accessible aux substrats pour réaliser de la photocatalyse, ce qui peut empêcher les substrats d'accéder à la surface des QD's pour réaliser un transfert de charge photoinduit. Les différents protocoles d'échanges de ligands sont détaillés par classe de molécules (peptides, oligonucléotides et polymères) dans les paragraphes suivants.

Les ligands peptides

Le greffage de peptides a été développé par différents groupes motivé par une utilisation dite « biocompatible » des QD's en biologie ou en médecine (95-98). L'accroche des peptides peut s'effectuer de deux façons (voir le Schéma I-27) :

- un groupement de la chaîne peptidique est modifié par une molécule chimique possédant une forte affinité pour les QD's. L'échange de ligand a ainsi été réalisé par Matoussi et al. (109) grâce à l'utilisation de ligands dithiolanes sur lesquels un peptide a été greffé.
- Les ligands peptides possèdent dans leur chaîne peptidique des acides aminés ayant une bonne affinité (131) envers les QD's (comme la cystéine, ou l'histidine). L'utilisation de chaînes polyhistidine (132-135) ou polycystéine (136) ont aussi été réalisées pour accrocher des peptides ou protéines à la surface des QD's. Enfin plusieurs groupes dont le groupe de Weiss ont principalement utilisé comme ligands le glutathion (137) (un tripeptide composé d'acide glutamique, de cystéine et de glycine), ou les phytochélatines (138-140) (un polymère de glutathion qui sert aux plantes à éliminer les métaux (141)), pour stabiliser les QD's.

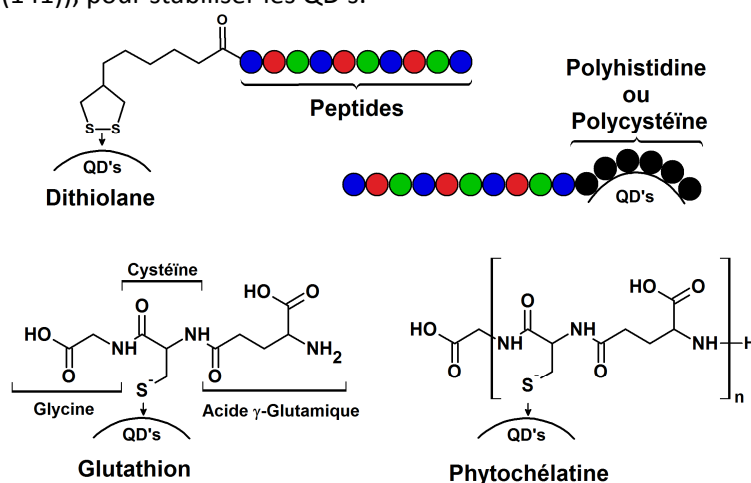


Schéma I-28 : Différents peptides utilisés comme ligands dans les protocoles d'échanges de ligands avec des nanoparticules (QD's).

Les ligands oligonucléotides et dérivés de l'ADN.

Deux stratégies ont été adoptées (voir le Schéma I-25) pour accrocher des oligonucléotides à la surface des QD's (100) :

- L'utilisation de bases de l'ADN modifiées avec une fonction thiol ou amine en 5' ou 3'. Cette stratégie a ainsi été appliquée dès 1999 par Mitchell et al. (142). Les QD's stabilisés par les ligands TOPO sont tout d'abord rendus hydrosolubles par l'acide mercaptopropionique. L'ajout de la base de l'ADN modifiée avec un propylthiol en 3' ou un hexylthiol en 5' à la solution de QD's est dans un second temps effectué. Des ligands modifiés par une fonction d'accroche équivalente de type amine (hexylamine) ont aussi été utilisés (143). Une autre fonction d'accroche a été testée par le groupe de Mattoussi et al. (144), les polyhistidines ou chaîne his-tag qui possèdent une forte affinité pour la coquille ZnS de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS.
- La deuxième stratégie consiste à créer des liaisons covalentes avec des ligands déjà existant possédant une fonction carboxylique par l'utilisation d'EDC (1-ethyl-3-(3-dimethylamino propyl)carbodiimide)(145) ou de sulfonate (le sulfo-SMCC)(146).

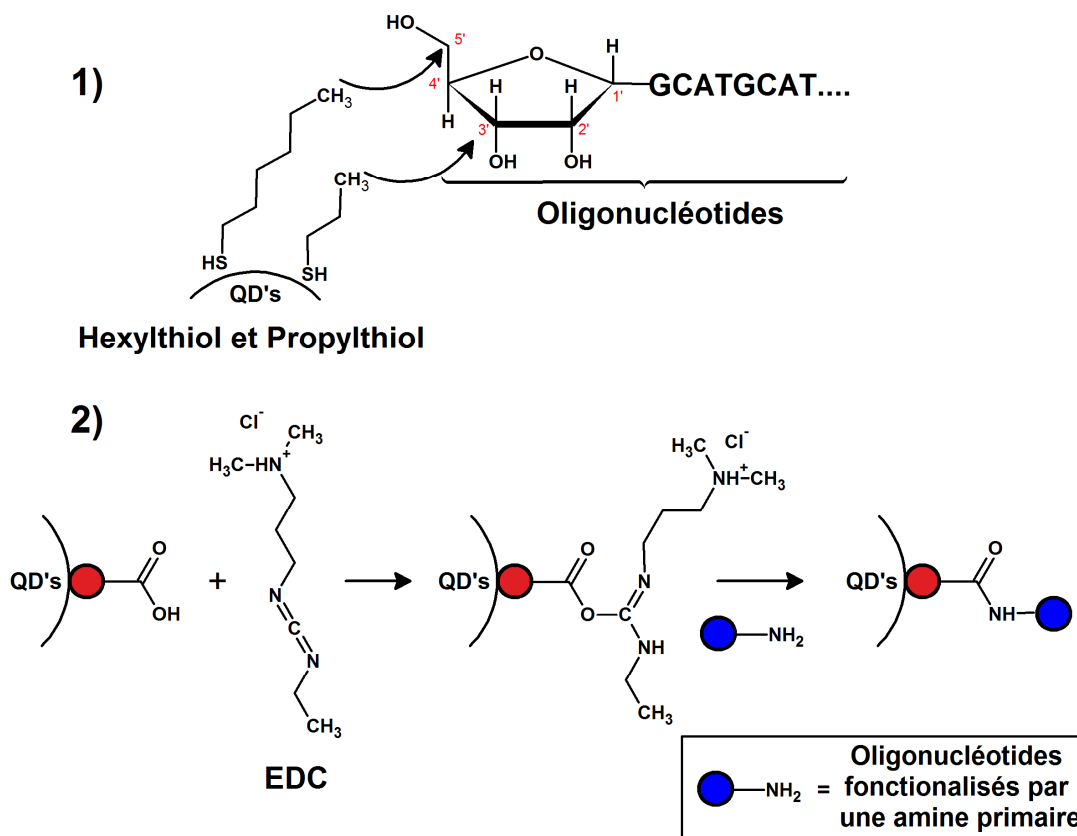


Schéma I-29 : Deux stratégies pour fixer un oligonucléotides à la surface des QD's : 1) Utilisation de ligands oligonucléotides modifiés, 2) Utilisation de la réaction de couplage entre un acide carboxylique et une amine par l'utilisation d'EDC (1-ethyl-3-(3-diméthylamino propyl)carbodiimide) ou de sulfo-SMCC.

8. Références

- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., and El-Sayed, M. A. (2005) Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews* **105**, 1025-1102
- Gaponenko, S. V. (1998) Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. *Cambridge University Press*
- Kisch, H. (2007) Semiconductor Photocatalysis for Organic Synthesis. in *Advances in Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc. pp 93-143
- Prier, C. K., Rankic, D. A., and MacMillan, D. W. C. (2013) Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chemical Reviews* **113**, 5322-5363
- Fagnoni, M., Dondi, D., Ravelli, D., and Albini, A. (2007) Photocatalysis for the Formation of the C-C Bond. *Chemical Reviews* **107**, 2725-2756
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W. (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* **95**, 69-96
- Kisch, H. (2013) Semiconductor Photocatalysis—Mechanistic and Synthetic Aspects. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 812-847
- Isse, A. A., and Gennaro, A. (2010) Absolute Potential of the Standard Hydrogen Electrode and the Problem of Interconversion of Potentials in Different Solvents. *The Journal of Physical Chemistry B* **114**, 7894-7899
- Tan, M. X., Laibinis, P. E., Nguyen, S. T., Kesselman, J. M., Stanton, C. E., and Lewis, N. S. (2007) Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry. in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. pp 21-144
- Nozik, A. J. (1978) Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion. *Annual Review of Physical Chemistry* **29**, 189-222
- Gerischer, H., and Willig, F. (1976) Reaction of excited dye molecules at electrodes. in *Physical and Chemical Applications of Dyes* (Schäfer, F. P., Gerischer, H., Willig, F., Meier, H., Jahnke, H., Schönborn, M., and Zimmermann, G. eds.), Springer Berlin Heidelberg. pp 31-84
- Efros, A. L., and Rosen, M. (2000) The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Materials Science* **30**, 475-521
- Klimov, V. I. (2007) Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 635-673
- Chestnoy, N., Hull, R., and Brus, L. (1986) Higher excited electronic states in clusters of ZnSe, CdSe, and ZnS: Spin-orbit, vibronic, and relaxation phenomena. *The Journal of chemical physics* **85**, 2237-2242
- Gaponenko, S. V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. *Cambridge University Press Cambridge Studies in Modern Optics*
- Brus, L. E. (1983) A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *The Journal of Chemical Physics* **79**, 5566-5571
- Brus, L. E. (1984) Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics* **80**, 4403-4409
- W. von der Osten, U. R. (1986) Landolt-Börnstein: Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VII Compounds. *Springer Materials*
- Nordell, K. J., Boatman, E. M., and Lisensky, G. C. (2005) A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals. *Journal of Chemical Education* **82**, 1697
- Reiss, P., Protière, M., and Li, L. (2009) Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **5**, 154-168
- Liu, J., Yang, W., Li, Y., Fan, L., and Li, Y. (2014) Electrochemical studies of the effects of the size, ligand and composition on the band structures of CdSe, CdTe and their alloy nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 4778-4788
- Inamdar, S. N., Ingle, P. P., and Haram, S. K. (2008) Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe Quantum Dots by Cyclic Voltammetry. *ChemPhysChem* **9**, 2574-2579
- Kučur, E., Bücking, W., Arenz, S., Giernoth, R., and Nann, T. (2006) Heterogeneous charge transfer of colloidal nanocrystals in ionic liquids. *ChemPhysChem* **7**, 77-81
- Kučur, E., Riegler, J., Urban, G. A., and Nann, T. (2003) Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Physics* **119**, 2333-2337
- Meulenbergh, R. W., Lee, J. R., Wolcott, A., Zhang, J. Z., Terminello, L. J., and Van Buuren, T. (2009) Determination of the exciton binding energy in CdSe quantum dots. *ACS nano* **3**, 325-330
- Querner, C., Reiss, P., Sadki, S., Zagorska, M., and Pron, A. (2005) Size and ligand effects on the electrochemical and spectroelectrochemical responses of CdSe nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 3204-3209
- Amelia, M., Impellizzeri, S., Monaco, S., Yildiz, I., Silvi, S., Raymo, F. M., and Credi, A. (2011) Structural and Size Effects on the Spectroscopic and Redox Properties of CdSe Nanocrystals in Solution: The Role of Defect States. *ChemPhysChem* **12**, 2280-2288
- Amelia, M., Avellini, T., Monaco, S., Impellizzeri, S., Yildiz, I., Raymo, F. M., and Credi, A. (2010) Redox properties of CdSe and CdSe-ZnS quantum dots in solution. in *Pure Appl. Chem.*
- Jasieniak, J., Califano, M., and Watkins, S. E. (2011) Size-Dependent Valence and Conduction Band-Edge Energies of Semiconductor Nanocrystals. *ACS Nano* **5**, 5888-5902
- Impellizzeri, S., Monaco, S., Yildiz, I., Amelia, M., Credi, A., and Raymo, F. M. (2010) Structural Implications on the Electrochemical and Spectroscopic Signature of CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7007-7013

31. Yu, W. W., Qu, L. H., Guo, W. Z., and Peng, X. G. (2003) Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mat.* **15**, 2854-2860
32. Jasieniak, J., Smith, L., Embden, J. v., Mulvaney, P., and Califano, M. (2009) Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19468-19474
33. Bawendi, M. G., Wilson, W. L., Rothberg, L., Carroll, P. J., Jedju, T. M., Steigerwald, M. L., and Brus, L. E. (1990) Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters. *Physical Review Letters* **65**, 1623-1626
34. Mohamed, M. B., Burda, C., and El-Sayed, M. A. (2001) Shape Dependent Ultrafast Relaxation Dynamics of CdSe Nanocrystals: Nanorods vs Nanodots. *Nano Letters* **1**, 589-593
35. Zhu, H., Song, N., and Lian, T. (2010) Controlling Charge Separation and Recombination Rates in CdSe/ZnS Type I Core-Shell Quantum Dots by Shell Thicknesses. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15038-15045
36. Qu, L., and Peng, X. (2002) Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2049-2055
37. Efros, A. L., Rosen, M., Kuno, M., Nirmal, M., Norris, D. J., and Bawendi, M. (1996) Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Physical Review B* **54**, 4843-4856
38. Mutavdzic, D., Xu, J., Thakur, G., Triulzi, R., Kasas, S., Jeremic, M., Leblanc, R., and Radotic, K. (2011) Determination of the size of quantum dots by fluorescence spectroscopy. *Analyst* **136**, 2391-2396
39. Lakowicz, J. R. (2006) Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd Edition. *Springer, Analytical Chemistry*
40. Bawendi, M. G., Carroll, P. J., Wilson, W. L., and Brus, L. E. (1992) Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states. *The Journal of Chemical Physics* **96**, 946-954
41. Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., and Bawendi, M. G. (1997) (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 9463-9475
42. Steckel, J. S., Zimmer, J. P., Coe-Sullivan, S., Stott, N. E., Bulović, V., and Bawendi, M. G. (2004) Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 2154-2158
43. Xie, R., Kolb, U., Li, J., Basché, T., and Mews, A. (2005) Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS Multishell Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7480-7488
44. Wilker, M. B., Schnitzenbaumer, K. J., and Dukovic, G. (2012) Recent Progress in Photocatalysis Mediated by Colloidal II-VI Nanocrystals. *Israel Journal of Chemistry* **52**, 1002-1015
45. Beydoun, D., Amal, R., Low, G., and McEvoy, S. (1999) Role of Nanoparticles in Photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* **1**, 439-458
46. Huang, J., Huang, Z., Yang, Y., Zhu, H., and Lian, T. (2010) Multiple Exciton Dissociation in CdSe Quantum Dots by Ultrafast Electron Transfer to Adsorbed Methylene Blue. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4858-4864
47. Harris, C., and Kamat, P. V. (2009) Photocatalysis with CdSe Nanoparticles in Confined Media: Mapping Charge Transfer Events in the Subpicosecond to Second Timescales. *ACS Nano* **3**, 682-690
48. Zhu, H., Yang, Y., Hyeon-Deuk, K., Califano, M., Song, N., Wang, Y., Zhang, W., Prezhd, O. V., and Lian, T. (2013) Auger-Assisted Electron Transfer from Photoexcited Semiconductor Quantum Dots. *Nano Letters* **14**, 1263-1269
49. Burda, C., Green, T. C., Link, S., and El-Sayed, M. A. (1999) Electron Shuttling Across the Interface of CdSe Nanoparticles Monitored by Femtosecond Laser Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 1783-1788
50. Huang, J., Stockwell, D., Huang, Z., Mohler, D. L., and Lian, T. (2008) Photoinduced Ultrafast Electron Transfer from CdSe Quantum Dots to Re-bipyridyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5632-5633
51. Sykora, M., Petruska, M. A., Alstrum-Acevedo, J., Bezel, I., Meyer, T. J., and Klimov, V. I. (2006) Photoinduced Charge Transfer between CdSe Nanocrystal Quantum Dots and Ru-Polypyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9984-9985
52. Huang, J. E., Huang, Z. Q., Jin, S. Y., and Lian, T. Q. (2008) Exciton Dissociation in CdSe Quantum Dots by Hole Transfer to Phenothiazine. *J. Phys. Chem. C* **112**, 19734-19738
53. Sharma, S. N., Pillai, Z. S., and Kamat, P. V. (2003) Photoinduced charge transfer between CdSe quantum dots and p-phenylenediamine. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 10088-10093
54. Li, X.-B., Li, Z.-J., Gao, Y.-J., Meng, Q.-Y., Yu, S., Weiss, R. G., Tung, C.-H., and Wu, L.-Z. (2014) Mechanistic Insights into the Interface-Directed Transformation of Thiols into Disulfides and Molecular Hydrogen by Visible-Light Irradiation of Quantum Dots. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 2085-2089
55. Stroyuk, O. L., Rayevska, O. Y., Kozyskiy, A. V., and Kuchmiy, S. Y. (2010) Electron energy factors in photocatalytic methylviologen reduction in the presence of semiconductor nanocrystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **210**, 209-214
56. Warrier, M., Lo, M. K. F., Monbouquette, H., and Garcia-Garibay, M. A. (2004) Photocatalytic reduction of aromatic azides to amines using CdS and CdSe nanoparticles. *Photochemical & Photobiological Sciences* **3**, 859-863
57. Bernt, C. M., Burks, P. T., DeMartino, A. W., Pierri, A. E., Levy, E. S., Zigler, D. F., and Ford, P. C. (2013) Photocatalytic Carbon Disulfide Production via Charge Transfer Quenching of Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2192-2195

58. Wijtman, M., Rosenthal, S. J., Zwanenburg, B., and Porter, N. A. (2006) Visible Light Excitation of CdSe Nanocrystals Triggers the Release of Coumarin from Cinnamate Surface Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11720-11726
59. Watanabe, T., and Honda, K. (1982) Measurement of the extinction coefficient of the methyl viologen cation radical and the efficiency of its formation by semiconductor photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry* **86**, 2617-2619
60. Ipe, B. I., Lehnig, M., and Niemeyer, C. M. (2005) On the Generation of Free Radical Species from Quantum Dots. *Small* **1**, 706-709
61. Uchimiya, M., Gorb, L., Isayev, O., Qasim, M. M., and Leszczynski, J. (2010) One-electron standard reduction potentials of nitroaromatic and cyclic nitramine explosives. *Environmental Pollution* **158**, 3048-3053
62. Eskandari, P., Kazemi, F., and Zand, Z. (2014) Photocatalytic reduction of aromatic nitro compounds using CdS nanostructure under blue LED irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **274**, 7-12
63. Zhu, H., and Lian, T. (2012) Wavefunction engineering in quantum confined semiconductor nanoheterostructures for efficient charge separation and solar energy conversion. *Energy & Environmental Science* **5**, 9406-9418
64. Xu, Z., Hine, C. R., Maye, M. M., Meng, Q., and Cotlet, M. (2012) Shell Thickness Dependent Photoinduced Hole Transfer in Hybrid Conjugated Polymer/Quantum Dot Nanocomposites: From Ensemble to Single Hybrid Level. *ACS Nano* **6**, 4984-4992
65. Clarke, S. J., Hollmann, C. A., Zhang, Z., Suffern, D., Bradforth, S. E., Dimitrijevic, N. M., Minarik, W. G., and Nadeau, J. L. (2006) Photophysics of dopamine-modified quantum dots and effects on biological systems. *Nat Mater* **5**, 409-417
66. Ji, X., Palui, G., Avellini, T., Na, H. B., Yi, C., Knappenberger, K. L., and Mattoussi, H. (2012) On the pH-Dependent Quenching of Quantum Dot Photoluminescence by Redox Active Dopamine. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6006-6017
67. Huang, J., Mulfort, K. L., Du, P., and Chen, L. X. (2012) Photodriven Charge Separation Dynamics in CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dot/Cobaloxime Hybrid for Efficient Hydrogen Production. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16472-16475
68. Jovanovic, S. V., Steenken, S., Tosic, M., Marjanovic, B., and Simic, M. G. (1994) Flavonoids as Antioxidants. *Journal of the American Chemical Society* **116**, 4846-4851
69. Lee, S. H., Kim, J. H., and Park, C. B. (2013) Coupling Photocatalysis and Redox Biocatalysis Toward Biocatalyzed Artificial Photosynthesis. *Chemistry-A European Journal* **19**, 4392-4406
70. DeClue, M. S., Monnard, P.-A., Bailey, J. A., Maurer, S. E., Collis, G. E., Ziock, H.-J., Rasmussen, S., and Boncella, J. M. (2008) Nucleobase Mediated, Photocatalytic Vesicle Formation from an Ester Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 931-933
71. Lee, S. H., Ryu, J., Nam, D. H., and Park, C. B. (2011) Photoenzymatic synthesis through sustainable NADH regeneration by SiO₂-supported quantum dots. *Chemical Communications* **47**, 4643-4645
72. Ryu, J., Lee, S. H., Nam, D. H., and Park, C. B. (2011) Rational Design and Engineering of Quantum-Dot-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays for Artificial Photosynthesis. *Advanced Materials* **23**, 1883-1888
73. Kamat, P. V. (2008) Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters†. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 18737-18753
74. Medintz, I. L., Pons, T., Trammell, S. A., Grimes, A. F., English, D. S., Blanco-Canosa, J. B., Dawson, P. E., and Mattoussi, H. (2008) Interactions between redox complexes and semiconductor quantum dots coupled via a peptide bridge. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16745-16756
75. Slocik, J. M., Govorov, A. O., and Naik, R. R. (2008) Photoactivated Biotemplated Nanoparticles as an Enzyme Mimic. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 5335-5339
76. Coppage, R., Slocik, J. M., Ramezani-Dakhl, H., Bedford, N. M., Heinz, H., Naik, R. R., and Knecht, M. R. (2013) Exploiting localized surface binding effects to enhance the catalytic reactivity of peptide-capped nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11048-11054
77. Rouge, J. L., Eaton, B. E., and Feldheim, D. L. (2011) Biomolecules in the synthesis and assembly of materials for energy applications. *Energy Environ. Sci.* **4**, 398-402
78. Burai, T. N., Panay, A. J., Zhu, H., Lian, T., and Lutz, S. (2012) Light-Driven, Quantum Dot-Mediated Regeneration of FMN To Drive Reduction of Ketoisophorone by Old Yellow Enzyme. *ACS Catalysis* **2**, 667-670
79. Park, J., Joo, J., Kwon, S. G., Jang, Y., and Hyeon, T. (2007) Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 4630-4660
80. Sowers, K. L., Swartz, B., and Krauss, T. D. (2013) Chemical Mechanisms of Semiconductor Nanocrystal Synthesis. *Chem. Mat.* **25**, 1351-1362
81. García-Rodríguez, R., Hendricks, M. P., Cossairt, B. M., Liu, H., and Owen, J. S. (2013) Conversion Reactions of Cadmium Chalcogenide Nanocrystal Precursors. *Chem. Mat.* **25**, 1233-1249
82. LaMer, V. K., and Dinegar, R. H. (1950) Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847-4854
83. Zhuang, Z., Peng, Q., and Li, Y. (2011) Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase. *Chemical Society Reviews* **40**, 5492-5513

84. Murray, C. B., Norris, D. J., and Bawendi, M. G. (1993) Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706-8715
85. Peng, Z. A., and Peng, X. G. (2001) Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 183-184
86. Yu, W. W., and Peng, X. (2002) Formation of High-Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers. *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 2368-2371
87. Owen, J. S., Park, J., Trudeau, P.-E., and Alivisatos, A. P. (2008) Reaction Chemistry and Ligand Exchange at Cadmium-Selenide Nanocrystal Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12279-12281
88. Wang, F., Tang, R., and Buhro, W. E. (2008) The Trouble with TOPO; Identification of Adventitious Impurities Beneficial to the Growth of Cadmium Selenide Quantum Dots, Rods, and Wires. *Nano Letters* **8**, 3521-3524
89. Morris-Cohen, A. J., Frederick, M. T., Lilly, G. D., McArthur, E. A., and Weiss, E. A. (2010) Organic Surfactant-Controlled Composition of the Surfaces of CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 1078-1081
90. Jasieniak, J., Bullen, C., van Embden, J., and Mulvaney, P. (2005) Phosphine-Free Synthesis of CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 20665-20668
91. Hines, M. A., and Guyot-Sionnest, P. (1996) Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 468-471
92. Li, J. J., Wang, Y. A., Guo, W., Keay, J. C., Mishima, T. D., Johnson, M. B., and Peng, X. (2003) Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12567-12575
93. Nazzari, A. Y., Wang, X., Qu, L., Yu, W., Wang, Y., Peng, X., and Xiao, M. (2004) Environmental Effects on Photoluminescence of Highly Luminescent CdSe and CdSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals in Polymer Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 5507-5515
94. Green, M. (2010) The nature of quantum dot capping ligands. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 5797-5809
95. Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., and Mattoussi, H. (2005) Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat Mater* **4**, 435-446
96. Pellegrino, T., Kudera, S., Liedl, T., Muñoz Javier, A., Manna, L., and Parak, W. J. (2005) On the Development of Colloidal Nanoparticles towards Multifunctional Structures and their Possible Use for Biological Applications. *Small* **1**, 48-63
97. Gill, R., Zayats, M., and Willner, I. (2008) Semiconductor Quantum Dots for Bioanalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 7602-7625
98. Zhang, Y., and Clapp, A. (2011) Overview of Stabilizing Ligands for Biocompatible Quantum Dot Nanocrystals. *Sensors* **11**, 11036-11055
99. Ma, N., Tikhomirov, G., and Kelley, S. O. (2009) Nucleic Acid-Passivated Semiconductor Nanocrystals: Biomolecular Templating of Form and Function. *Accounts of Chemical Research* **43**, 173-180
100. Samanta, A., Deng, Z., Liu, Y., and Yan, H. (2013) A perspective on functionalizing colloidal quantum dots with DNA. *Nano Res.* **6**, 853-870
101. Weiss, E. A. (2013) Organic Molecules as Tools To Control the Growth, Surface Structure, and Redox Activity of Colloidal Quantum Dots. *Accounts of Chemical Research* **46**, 2607-2615
102. Chan, W. C. W., and Nie, S. (1998) Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science* **281**, 2016-2018
103. Aldana, J., Lavelle, N., Wang, Y., and Peng, X. (2005) Size-Dependent Dissociation pH of Thiolate Ligands from Cadmium Chalcogenide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2496-2504
104. Pong, B.-K., Trout, B. L., and Lee, J.-Y. (2008) Modified Ligand-Exchange for Efficient Solubilization of CdSe/ZnS Quantum Dots in Water: A Procedure Guided by Computational Studies. *Langmuir* **24**, 5270-5276
105. Schapotschnikow, P., Hommersom, B., and Vlucht, T. J. H. (2009) Adsorption and Binding of Ligands to CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 12690-12698
106. Breus, V. V., Heyes, C. D., Tron, K., and Nienhaus, G. U. (2009) Zwitterionic Biocompatible Quantum Dots for Wide pH Stability and Weak Nonspecific Binding to Cells. *ACS Nano* **3**, 2573-2580
107. Aldana, J., Wang, Y. A., and Peng, X. (2001) Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8844-8850
108. Liu, W., Choi, H. S., Zimmer, J. P., Tanaka, E., Frangioni, J. V., and Bawendi, M. (2007) Compact Cysteine-Coated CdSe(ZnCdS) Quantum Dots for in Vivo Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14530-14531
109. Mattoussi, H., Mauro, J. M., Goldman, E. R., Anderson, G. P., Sundar, V. C., Mikulec, F. V., and Bawendi, M. G. (2000) Self-Assembly of CdSe-ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12142-12150
110. Yildiz, I., Ray, S., Benelli, T., and Raymo, F. M. (2008) Dithiolane ligands for semiconductor quantum dots. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 3940-3947
111. Zhu, H., Hu, M. Z., Shao, L., Yu, K., Dabestani, R., Zaman, M. B., and Liao, S. (2014) Synthesis and Optical Properties of Thiol Functionalized CdSe/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots by Ligand Exchange. *Journal of Nanomaterials* **2014**, 14

112. Pathak, S., Choi, S.-K., Arnheim, N., and Thompson, M. E. (2001) Hydroxylated Quantum Dots as Luminescent Probes for in Situ Hybridization. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4103-4104
113. Querner, C., Reiss, P., Bleuse, J., and Pron, A. (2004) Chelating Ligands for Nanocrystals' Surface Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11574-11582
114. Zhao, Y., Pérez-Segarra, W., Shi, Q., and Wei, A. (2005) Dithiocarbamate Assembly on Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7328-7329
115. Radhakrishnan, C., Lo, M. K. F., Knobler, C. M., Garcia-Garibay, M. A., and Monbouquette, H. G. (2011) Capping-Ligand Effect on the Stability of CdSe Quantum Dot Langmuir Monolayers. *Langmuir* **27**, 2099-2103
116. Dubois, F., Mahler, B., Dubertret, B., Doris, E., and Mioskowski, C. (2007) A versatile strategy for quantum dot ligand exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 482-483
117. Wang, J., Xu, J., Goodman, M. D., Chen, Y., Cai, M., Shinar, J., and Lin, Z. (2008) A simple biphasic route to water soluble dithiocarbamate functionalized quantum dots. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 3270-3274
118. Zhang, Y. J., Schnoes, A. M., and Clapp, A. R. (2010) Dithiocarbamates as Capping Ligands for Water-Soluble Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 3384-3395
119. Puzder, A., Williamson, A. J., Zaitseva, N., Galli, G., Manna, L., and Alivisatos, A. P. (2004) The Effect of Organic Ligand Binding on the Growth of CdSe Nanoparticles Probed by Ab Initio Calculations. *Nano Letters* **4**, 2361-2365
120. Kuno, M., Lee, J. K., Dabbousi, B. O., Mikulec, F. V., and Bawendi, M. G. (1997) The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state. *The Journal of Chemical Physics* **106**, 9869-9882
121. Guyot-Sionnest, P., Shim, M., Matranga, C., and Hines, M. (1999) Intraband relaxation in CdSe quantum dots. *Physical Review B* **60**, R2181-R2184
122. Bullen, C., and Mulvaney, P. (2006) The Effects of Chemisorption on the Luminescence of CdSe Quantum Dots. *Langmuir* **22**, 3007-3013
123. Li, R., Lee, J., Yang, B., Horspool, D. N., Aindow, M., and Papadimitrakopoulos, F. (2005) Amine-Assisted Facetted Etching of CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2524-2532
124. Pazhanivel, T., Nataraj, D., Devarajan, V. P., Mageshwari, V., Senthil, K., and Soundararajan, D. (2013) Improved sensing performance from methionine capped CdTe and CdTe/ZnS quantum dots for the detection of trace amounts of explosive chemicals in liquid media. *Analytical Methods* **5**, 910-916
125. Thangadurai, P., Balaji, S., and Manoharan, P. T. (2008) Surface modification of CdS quantum dots using thiols—structural and photophysical studies. *Nanotechnology* **19**, 435708
126. Jiang, W., Mardiyani, S., Fischer, H., and Chan, W. C. W. (2006) Design and Characterization of Lysine Cross-Linked Mercapto-Acid Biocompatible Quantum Dots. *Chem. Mat.* **18**, 872-878
127. Ai, X., Xu, Q., Jones, M., Song, Q., Ding, S.-y., Ellingson, R. J., Himmel, M., and Rumbles, G. (2007) Photophysics of (CdSe)ZnS colloidal quantum dots in an aqueous environment stabilized with amino acids and genetically-modified proteins. *Photochemical & Photobiological Sciences* **6**, 1027-1033
128. Zylstra, J., Amey, J., Miska, N. J., Pang, L., Hine, C. R., Langer, J., Doyle, R. P., and Maye, M. M. (2011) A Modular Phase Transfer and Ligand Exchange Protocol for Quantum Dots. *Langmuir* **27**, 4371-4379
129. Chanu, T. I., and Negi, D. P. S. (2010) Synthesis of histidine-stabilized cadmium sulfide quantum dots: Study of their fluorescence behaviour in the presence of adenine and guanine. *Chemical Physics Letters* **491**, 75-79
130. Anna, F. E. H., Achim, M. G., and Joerg, K. T. (2010) Polymer-Coated Quantum Dots. in *Handbook of Nanophysics*, CRC Press. pp 1-15
131. Hoefling, M., Iori, F., Corni, S., and Gottschalk, K.-E. (2010) Interaction of Amino Acids with the Au(111) Surface: Adsorption Free Energies from Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* **26**, 8347-8351
132. Goldman, E. R., Medintz, I. L., Hayhurst, A., Anderson, G. P., Mauro, J. M., Iverson, B. L., Georgiou, G., and Mattoussi, H. (2005) Self-assembled luminescent CdSe-ZnS quantum dot bioconjugates prepared using engineered poly-histidine terminated proteins. *Analytica Chimica Acta* **534**, 63-67
133. Medintz, I. L., Clapp, A. R., Brunel, F. M., Tiefenbrunn, T., Tetsuo Uyeda, H., Chang, E. L., Deschamps, J. R., Dawson, P. E., and Mattoussi, H. (2006) Proteolytic activity monitored by fluorescence resonance energy transfer through quantum-dot-peptide conjugates. *Nat Mater* **5**, 581-589
134. Aryal, B. P., and Benson, D. E. (2007) Polyhistidine Fusion Proteins Can Nucleate the Growth of CdSe Nanoparticles. *Bioconjugate Chemistry* **18**, 585-589
135. Liu, W., Howarth, M., Greytak, A. B., Zheng, Y., Nocera, D. G., Ting, A. Y., and Bawendi, M. G. (2008) Compact Biocompatible Quantum Dots Functionalized for Cellular Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1274-1284
136. Iyer, G., Pinaud, F., Tsay, J., and Weiss, S. (2007) Solubilization of Quantum Dots with a Recombinant Peptide from Escherichia coli. *Small* **3**, 793-798
137. Bäuml, M., Stamou, D., Segura, J.-M., Hovius, R., and Vogel, H. (2004) Highly Fluorescent Streptavidin-Coated CdSe Nanoparticles: Preparation in Water, Characterization, and Micropatterning. *Langmuir* **20**, 3828-3831
138. Pinaud, F., King, D., Moore, H.-P., and Weiss, S. (2004) Bioactivation and Cell Targeting of Semiconductor CdSe/ZnS Nanocrystals with Phytochelatin-Related Peptides. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6115-6123
139. Zheng, Y., Yang, Z., Li, Y., and Ying, J. Y. (2008) From Glutathione Capping to a Crosslinked, Phytochelatin-Like Coating of Quantum Dots. *Advanced Materials* **20**, 3410-3415

140. Xu, J., Ruchala, P., Ebenstain, Y., Li, J. J., and Weiss, S. (2012) Stable, Compact, Bright Biofunctional Quantum Dots with Improved Peptide Coating. *The Journal of Physical Chemistry B* **116**, 11370-11378
141. Grill, E., Winnacker, E.-L., and Zenk, M. H. (1985) Phytochelatins: The Principal Heavy-Metal Complexing Peptides of Higher Plants. *Science* **230**, 674-676
142. Mitchell, G. P., Mirkin, C. A., and Letsinger, R. L. (1999) Programmed Assembly of DNA Functionalized Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8122-8123
143. Raichlin, S., Sharon, E., Freeman, R., Tzfati, Y., and Willner, I. (2011) Electron-transfer quenching of nucleic acid-functionalized CdSe/ZnS quantum dots by doxorubicin: A versatile system for the optical detection of DNA, aptamer-substrate complexes and telomerase activity. *Biosensors and Bioelectronics* **26**, 4681-4689
144. Medintz, I. L., Berti, L., Pons, T., Grimes, A. F., English, D. S., Alessandrini, A., Facci, P., and Mattoussi, H. (2007) A Reactive Peptidic Linker for Self-Assembling Hybrid Quantum Dot-DNA Bioconjugates. *Nano Letters* **7**, 1741-1748
145. Wu, X., Liu, H., Liu, J., Haley, K. N., Treadway, J. A., Larson, J. P., Ge, N., Peale, F., and Bruchez, M. P. (2003) Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat Biotech* **21**, 41-46
146. Parak, W. J., Gerion, D., Zanchet, D., Woerz, A. S., Pellegrino, T., Micheel, C., Williams, S. C., Seitz, M., Bruehl, R. E., Bryant, Z., Bustamante, C., Bertozzi, C. R., and Alivisatos, A. P. (2002) Conjugation of DNA to Silanized Colloidal Semiconductor Nanocrystalline Quantum Dots. *Chem. Mat.* **14**, 2113-2119

Chapitre II : Etude de systèmes photochimiques à base de quantum dots et d'acides aminés modifiés



Sommaire

1. Introduction.....	71
1.1. Buts et Objectifs.....	71
1.2. Plan du chapitre.....	71
1.3. Présentation des QD's étudiés.....	72
1.4. Caractéristiques physico-chimiques des acides aminés modifiés	73
1.5. Techniques de caractérisation du transfert de charge photoinduit	76
2. Oxydation par transfert de trou photoinduit de substrats acides aminés modifiés	77
2.1. Identification de radicaux par RPE à température ambiante	77
2.2. Observation de radicaux par spectroscopie RPE en solution gelée.....	79
2.3. Observation du transfert de trou par Quenching de fluorescence	82
2.4. Conclusion.....	84
3. Oxydation par transfert de trou photoinduit de ligands dithiocarbamates d'acides aminés	85
3.1. Synthèses des QD's cœur CdSe stabilisés par des ligands dithiocarbamates.....	85
3.2. Caractérisation du transfert de trou photoinduit avec les ligands dithiocarbamates	89
3.3. Calculs DFT des potentiels redox à un électron des dérivés de dithiocarbamates.....	92
4. Conclusion et perspectives	96
5. Annexes	97
5.1. Diagramme de Pourbaix du 3,5-diiodotyrosine.....	97
5.2. Diagramme de Pourbaix de l'indole	97
5.3. Diagramme de Pourbaix du 5-hydroxyindole.....	98
5.4. Diagramme de Pourbaix du 3-aminotyrosine.....	99
6. Références :.....	100

1. Introduction

Dans ce chapitre, une étude préliminaire du transfert de trou photoinduit entre QD's et des substrats de type acide aminé est présentée. Ce chapitre est principalement centré sur l'identification des espèces transitoires liées à ce transfert de charge photoinduit par spectroscopie RPE et par fluorescence.

1.1. Buts et Objectifs

D'après le chapitre I, lors des réactions de photocatalyse redox, la séparation de charge entre les QD's et les substrats (donneurs d'électron) peut être l'étape limitante. Une recombinaison de charge est possible empêchant le transfert de trou photoinduit de se réaliser. L'idée directrice de cette étude a donc été la mise en place d'un relai redox pour

- 1) faciliter la séparation de charges avec des ligands attachés à la surface des QD's
- 2) limiter la recombinaison de charges entre le QD's et des substrats donneurs d'électron pour espérer améliorer l'activité photocatalytique des QD's.

Nous avons voulu développer des nanoparticules hydrosolubles pour tester ce transfert. Les substrats testés pour réaliser un transfert de trou photoinduit ont ainsi été choisis parmi les dérivés d'acides aminés afin d'éventuellement les incorporer dans des chaînes peptidiques comme relai redox (voir Schéma II-1).

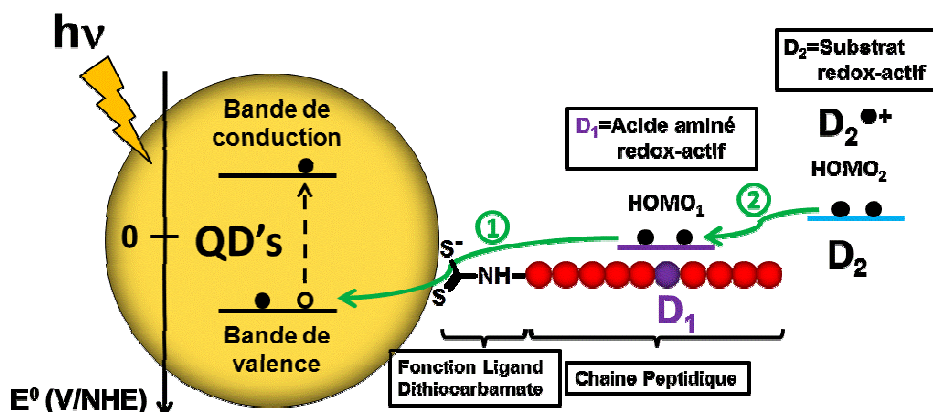


Schéma II-1 : Structure de relai redox à base de QD's et de ligands peptides fonctionnalisés par une fonction ligand dithiocarbamate ($R-NH-CS_2$). Dans la chaîne peptidique, un acide aminé redox-actif donneur d'électron D_1 serait incorporé pour réaliser un relai redox lors du transfert de trou photoinduit entre les QD's et le substrat D_2 .

1.2. Plan du chapitre

Le chapitre 2 a été organisé en deux parties. La première partie (partie II-2) présente les tests de transfert de trou photoinduit à base de QD's réalisés avec des acides aminés modifiés comme substrats donneurs d'électrons.

Le transfert de trou photoinduit des QD's vers des substrats donneurs d'électron sera possible thermodynamiquement si le potentiel (exprimé en Volt) de la bande de valence des QD's est supérieur au potentiel redox d'oxydation de la molécule donneuse d'électron (voir la partie I-2.1) :

$$E_{Bv}(QD's) \gtrsim E^0(D/D^{+})$$

Dans la littérature, quelques études ont déterminé expérimentalement des potentiels redox des QD's (voir la partie I-4.1). Malheureusement, la valeur exacte du potentiel de la bande de valence des QD's n'est pas connue précisément car une grande dispersion des valeurs expérimentales est observée. Le premier paragraphe II-2 de l'étude a donc pour but de tester une série de molécules ayant différents potentiels redox d'oxydation à 1 électron pour identifier le potentiel redox limite à partir duquel le transfert de trou du QD's vers des donneurs d'électron est possible.

Pour cela, des molécules substrats donneurs d'électrons ont été choisies parmi des acides aminés modifiés dérivés de la tyrosine et du tryptophane. Ces derniers possèdent des potentiels redox d'oxydation les plus bas des 20 acides aminés naturels. En biologie, ces deux acides aminés participent en général aux réactions redox observées au sein de sites actifs de nombreuses enzymes de type redox (1). Cette étude fait l'objet de la partie II-2.

La seconde partie réalise une étude préliminaire d'un système à base de QD's fonctionnalisés par des ligands redox-actifs dans le but de réaliser un transfert de charge photoinduit par relai redox.

La stratégie adoptée ici est d'utiliser des dithiocarbamates d'acides aminés comme ligands à la surface des QD's. En s'appuyant sur les résultats de la partie II-2, l'étude devait initialement être effectuée en deux étapes :

- 1) tester le transfert de trou photoinduit simple vers ces ligands dithiocarbamates d'acides aminés.
- 2) tester le transfert de trou photoinduit par relai redox vers un deuxième substrat par l'intermédiaire des ligands dithiocarbamates d'acides aminés.

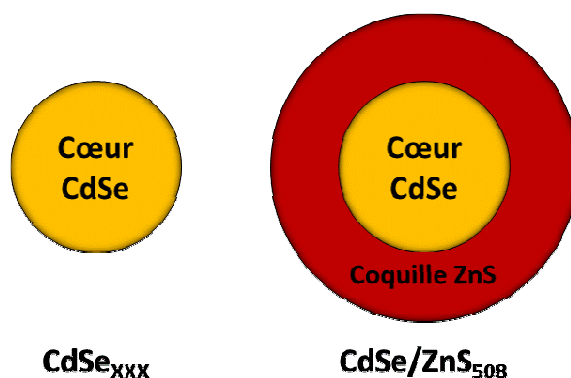
Malheureusement, seule la première étape a pu être étudiée. Le transfert de trou photoinduit vers les ligands dithiocarbamates ne semblent pas être efficace. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie II-3.

1.3. Présentation des QD's étudiés

Les QD's¹ utilisés dans ce chapitre sont de deux types.

- Des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ ont tout d'abord été utilisés dans la partie II-2. Ces nanoparticules ont un diamètre de cœur de 2,5 nm et un diamètre total annoncé à 5,4 nm. Ces QD's sont stabilisés dans l'eau grâce à un échange de ligand réalisé avec des ligands histidine d'après le protocole de Zylstra et al. (2) (voir la partie V-1.4 du chapitre V).
- Des cœurs CdSe de différentes tailles ont aussi été utilisés dans ce chapitre (partie II-2 et II-3). Les caractéristiques spectrales de ces QD's (absorbance et photoluminescence) sont présentées en détail dans la partie V-1.1 du chapitre V.

Nous rappelons par ailleurs que le potentiel de la bande de valence de ces QD's est estimé, d'après la littérature décrite dans le chapitre I (voir la partie I-4.1), à une valeur en première approximation de $+1,1 \pm 0,3$ V/ENH.



¹ Dans tout ce manuscrit, les QD's CdSe et CdSe/ZnS sont nommés grâce à la longueur d'onde de leur pic excitonique par la nomenclature suivante CdSeXXX ou CdSe/ZnSXXX où XXX est la longueur d'onde en nm du pic excitonique.

1.4. Caractéristiques physico-chimiques des acides aminés modifiés

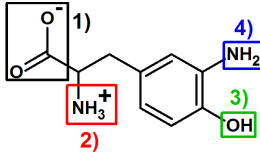
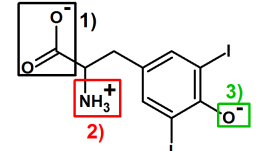
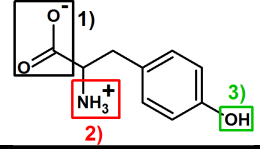
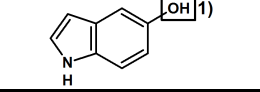
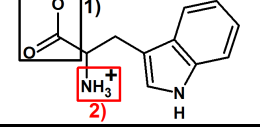
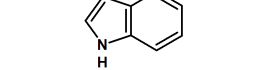
Les acides aminés testés dans ce chapitre II sont la tyrosine, le tryptophane, et certains de leurs dérivés modifiés chimiquement. Leurs structures chimiques et leurs potentiels redox sont présentés dans le Tableau II-1.

La tyrosine est un dérivé de phénol qui possède un potentiel d'oxydation à un électron de 0,93 V/ENH à pH=7. Deux dérivés de la Tyrosine ont été utilisés durant cette étude : la 3-aminotyrosine et la 3,5-diiodotyrosine. Un greffage de fonctions riches en électron en ortho de la fonction phénol permet en effet d'abaisser le potentiel redox des substrats. Les potentiels redox des molécules acides aminés modifiés sont ainsi respectivement de 0,64 V et de 0,77 V/ENH à pH=7.

Le tryptophane possède un potentiel redox légèrement plus élevé que celui de la Tyrosine de 1,02 V/ENH à pH=7. Les deux molécules voisines du tryptophane testées sont le 5-hydroxyindole et l'indole de potentiels redox respectifs 0,64 V et 1,15 V/ENH à pH=7.

Les abréviations suivantes relatives à chaque acide aminé sont utilisées : **YNH₂** pour la 3-AminoTyrosine, **YI₂** pour la 3,5-DiiodoTyrosine, **Y** pour la tyrosine, **IndOH** pour le 5-Hydroxyindole, **W** pour le tryptophane et enfin **Ind** pour l'indole.

Tableau II-1 : Résumé des valeurs physico-chimiques des différents acides aminés modifiés (substrats donneurs d'électron D) utilisés dans cette partie pour observer un transfert d'électron avec les QD's.

Substrats	Représentation Chimique	$E^0(D^{\bullet+}/D)$ (V/NHE à pH=7)	pKa	pK des espèces radicalaires
3-AminoTyrosine (YNH ₂)		0,64 (3)	pka₁=nc. pka₂=nc. pka₃=10,0 pka₄=4,75 (4)	(voir la partie II-5.4)
3,5-DiiodoTyrosine (YI ₂)		0,77 (3)	pka₁=2,0 pka₂=8,7 pka₃=6.4 (5)	[a]
Tyrosine (Y)		0,93 (6)	pka₁=2,2 pka₂=9,1 pka₃=10,1 (7)	[a]
5-Hydroxyindole (IndOH)		0,64 (8)	pka₁=11,1 (8)	pK(IndHO [•] /IndO ^{•+}) ≈ 11 (8) [b]
Tryptophane (W)		1,02 (6)	pka₁=2,4 pka₂=9,4 (7)	pK(WH ^{•+} /W [•])=5,1 (3)
Indole (Ind)		1,15 (9)	-	pK(IndH ^{•+} /Ind [•])=4,6 (9)

[a] Un équilibre entre la forme cationique du radical dérivé de la fonction phénol et sa forme neutre existe. La constante d'équilibre acido-basique de ces deux radicaux est très acide (pH négatif). Ainsi, seule la forme neutre reste prédominante dans l'eau à pH usuel. Par contre, la forme cationique peut être observée dans d'autres solvants comme l'acétonitrile ou le DMSO (10). [b] La valeur de la constante d'acidité n'est pas établie dans la littérature mais elle est estimée à partir d'études réalisées sur la 5-hydroxytryptamine (11).

Les potentiels redox des différents substrats sont obtenus dans la littérature grâce à des études réalisées par électrochimie et radiolyse pulsée. Ces valeurs peuvent varier avec le pH lorsqu'un proton est échangé durant la réaction d'oxydation. Ce phénomène est gouverné par les constantes d'acidité pK_a relatives aux substrats donneurs d'électron (D) et aux constantes d'acidité pK des espèces radicalaires associées ($D^{\bullet+}$). Ces constantes d'acidités sont présentées dans le Tableau II-1.

Diagramme de Pourbaix des différents acides aminés

Les diagrammes de pourbaix sont généralement utilisés pour décrire les différentes formes redox de métaux en solution. Cette description a été utilisée en particulier pour décrire les différentes formes redox des molécules acides aminés lors de leur oxydation à 1 électron. Avec ces molécules, deux mécanismes de transfert de charge peuvent être rencontrés.

Suivant les conditions de pH, le transfert d'électron peut être simple (ET) ou couplé proton (PCET²) (12). Dans les diagrammes de Pourbaix, le mécanisme « ET » correspond à une droite horizontale car la réaction d'oxydation n'est pas affectée par le pH de la solution. Le mécanisme « PCET » correspond quant à lui à une droite de pente négative de -0,059V d'après l'équation de Nernst (à 25°C).

Grâce aux valeurs expérimentales décrites dans le Tableau II-1 (potentiels redox et constantes d'équilibres pK_a et pK de chaque molécule), les diagrammes de Pourbaix (ou potentiel-pH) des différents acides aminés peuvent être obtenus. Ils sont présentés dans la Figure II-1 pour la Tyrosine (Figure II-1A) et le Tryptophane (Figure II-1B). Les diagrammes de Pourbaix des autres espèces (YNH_2 , YI_2 , $IndOH$ et Ind) sont reportés en annexe à la fin de ce chapitre dans la partie II-5 à la page 97. Ils permettent ainsi de prédire les différents potentiels d'oxydation à 1 électron des acides aminés aux différents pH.

Pour les phénols, l'espèce radicalaire qui prédomine est sous forme neutre $RPhO^{\bullet}$.

- Dans la zone à pH acide du diagramme, l'oxydation dépend tout d'abord du pH jusqu'à la constante d'acidité de la fonction phénol ($RPhOH/RPhO^-$). La réaction d'oxydation des composés phénols est alors la suivante : $RPhOH \rightarrow RPhO^{\bullet} + e^- + H^+$. Une pente de -0,059 V est ainsi observée.
- Lorsque la fonction phénol est sous forme phénolate ($RPhO^-$), un échange d'électron seul est effectué. La réaction d'oxydation des composés phénolates est cette fois-ci : $RPhO^- \rightarrow RPhO^{\bullet} + e^-$. Le potentiel d'oxydation reste ainsi constant avec le pH car aucun proton H^+ n'est échangé.

Pour les composés indoles (W et Ind), deux espèces radicalaires sont en équilibre acido-basique, le radical cation et le radical neutre. L'équilibre entre ces deux espèces radicalaires crée le changement de pente observé dans le diagramme de Pourbaix du tryptophane et de l'indole. Ainsi pour un pH acide inférieur au pK des formes radicalaires, le potentiel d'oxydation des composés indoles reste constant. Lorsque le pH est supérieur au pK des formes radicalaires, le potentiel d'oxydation dépend du pH avec une pente négative de -0,059V.

² Le mécanisme PCET est ici considéré comme terme général pour décrire un transfert de proton et d'électron durant la réaction d'oxydation. 3 mécanismes de réaction peuvent avoir lieu. La réaction d'oxydation peut être réalisée par un transfert d'électron précédant celle du proton et inversement. Enfin un transfert d'électron et de proton de manière simultanée peut aussi être observé.

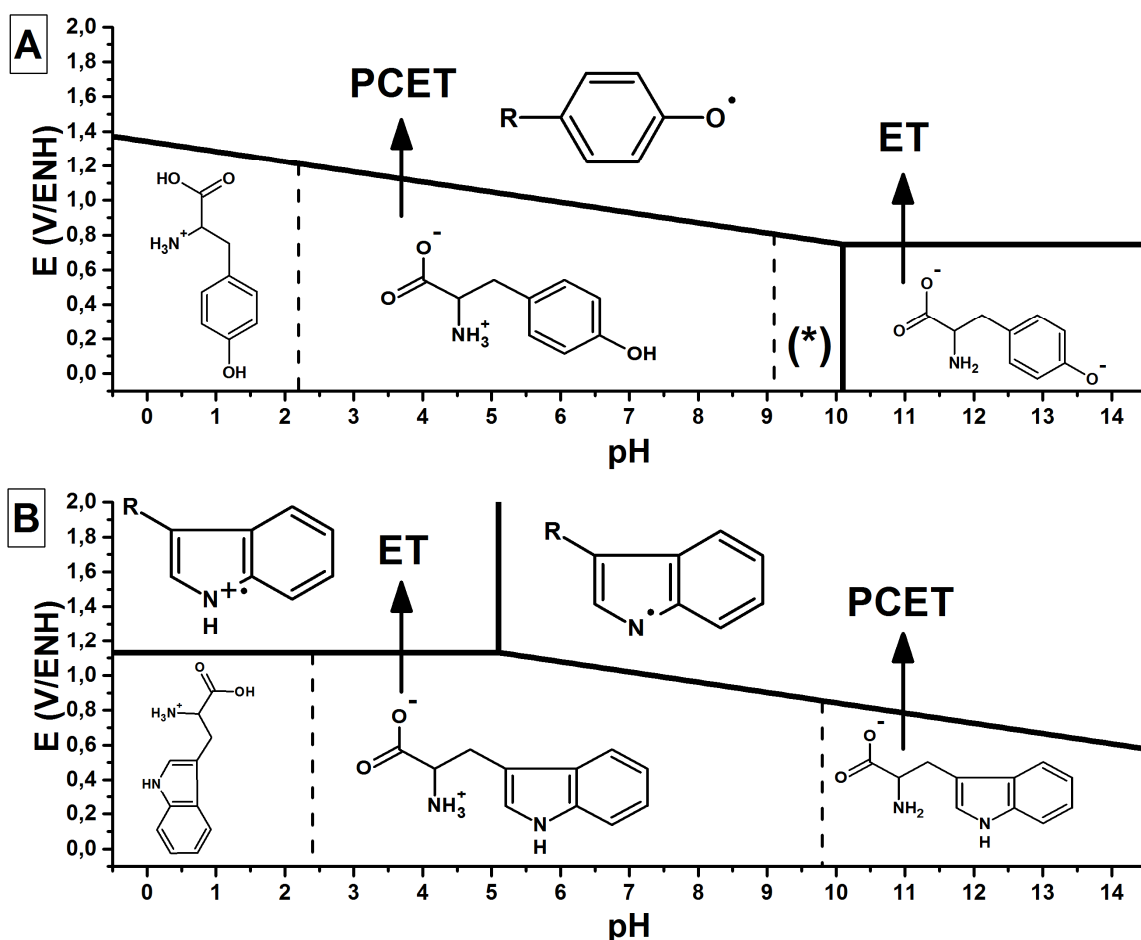


Figure II-1 : **Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) de A) la tyrosine et B) le tryptophane à 25°C.** Les diagrammes ont été tracés grâce aux valeurs physico-chimiques (potentiels redox et constantes d'acidité) du Tableau II-1. (*) Forme acido-basique de la tyrosine correspondant aux groupements suivants $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$, et $-\text{OH}$.

Lorsque la réaction d'oxydation à 1 électron pour **Y** et **W** est réalisée plus spécifiquement à pH=11 (valeur de pH où la majorité des études expérimentales ont été réalisées dans ce chapitre), un mécanisme de type ET est observé pour la Tyrosine et de type PCET pour le Tryptophane (voir le Schéma II-2). Ces deux mécanismes d'oxydation sont complètement différents. Ils auront des conséquences par la suite sur l'efficacité du transfert d'électron lors des réactions photochimiques.

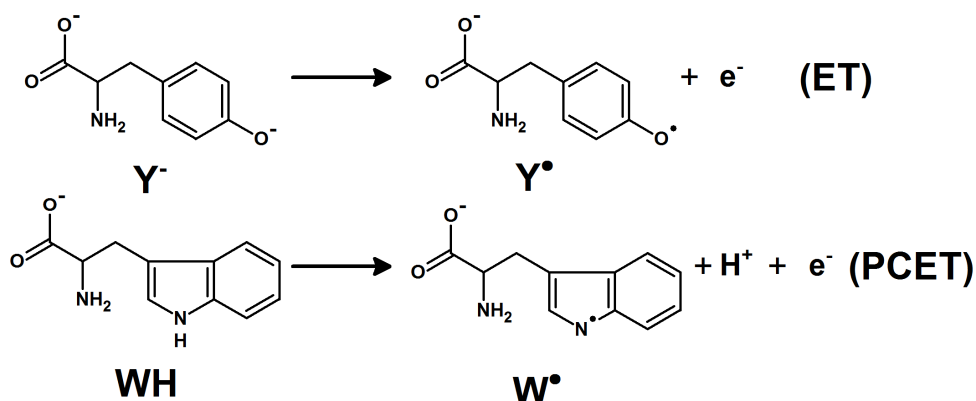


Schéma II-2 : **Réactions d'oxydation à 1 électron réalisées avec la Tyrosine ($\mathbf{Y}^-$) et le tryptophane ($\mathbf{WH}$) à pH=11.** Pour la Tyrosine, l'espèce radicalaire $\mathbf{Y}^\bullet$ est prédominante. La réaction d'oxydation de $\mathbf{Y}^-$ est ainsi réalisée par un transfert d'électron simple (ET). Pour le Tryptophane, le radical neutre $\mathbf{W}^\bullet$ est prédominant à ce pH. La réaction d'oxydation de $\mathbf{WH}$ est réalisée par un transfert d'électron et de proton dite couplée proton (PCET).

1.5. Techniques de caractérisation du transfert de charge photoinduit

Deux techniques de détection différentes ont été adoptées pour mettre en évidence le transfert de trou photoinduit entre les QD's et le substrat donneur d'électron. Deux espèces peuvent être caractérisées dans ce système :

- l'espèce donneuse d'électron qui perd son électron par oxydation et devient un radical en solution,
- et l'état excité des QD's, $QD's[e^-]$, qui a reçu un électron du donneur d'électron.

Les radicaux dérivés des acides aminés ont été tout d'abord détectés et identifiés par la technique de **RPE continue**. La fluorescence des QD's a permis dans un second temps de mettre en évidence le transfert de trou photoinduit. Lors de l'ajout du substrat donneur d'électron, un transfert d'électron peut être réalisé. Dans ce cas, l'intensité de photoluminescence est censée diminuer car la recombinaison radiative (fluorescence) n'est plus possible. Une extinction de la fluorescence (**Quenching de fluorescence**) est alors observée.

2. Oxydation par transfert de trou photoinduit de substrats acides aminés modifiés

Les études par RPE sont présentées dans les parties II-2.1 et II-2.2. La création de radicaux libres en solution est réalisée par irradiation in-situ du mélange « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + substrats ». Le transfert de trou photoinduit a été réalisé en solution aqueuse à pH basique. Travailler en milieu basique permet de réaliser l'oxydation des dérivés de la Tyrosine par transfert d'électron simple (ET) (voir les différents diagrammes de Pourbaix).

L'irradiation est effectuée grâce à une lampe fibrée halogène 150W de puissance électrique (voir la partie V-4.1). Une première détection par RPE est tout d'abord effectuée à température ambiante.

2.1. Identification de radicaux par RPE à température ambiante

L'étude par RPE a débuté par l'analyse des systèmes photochimiques dont les substrats donneurs d'électron possèdent le potentiel d'oxydation le plus bas. Lors de l'irradiation in situ du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + IndOH », un signal de radical est détecté par RPE et présenté (courbe noire) dans la Figure II-2. Le signal est composé d'une vingtaine de raies discernables dont les écarts sont dus aux valeurs de couplages hyperfins isotropes du radical créé.

Une composante large supplémentaire est aussi observée. Une hypothèse a alors été proposée. Les radicaux créés ne seraient pas tous libres en solution et deux composantes spectrales seraient observées. La première composante avec des raies fines (« composante fine ») correspondrait aux radicaux libres en solution. La seconde composante beaucoup plus large pourrait correspondre aux mêmes radicaux fixés à la surface des QD's.

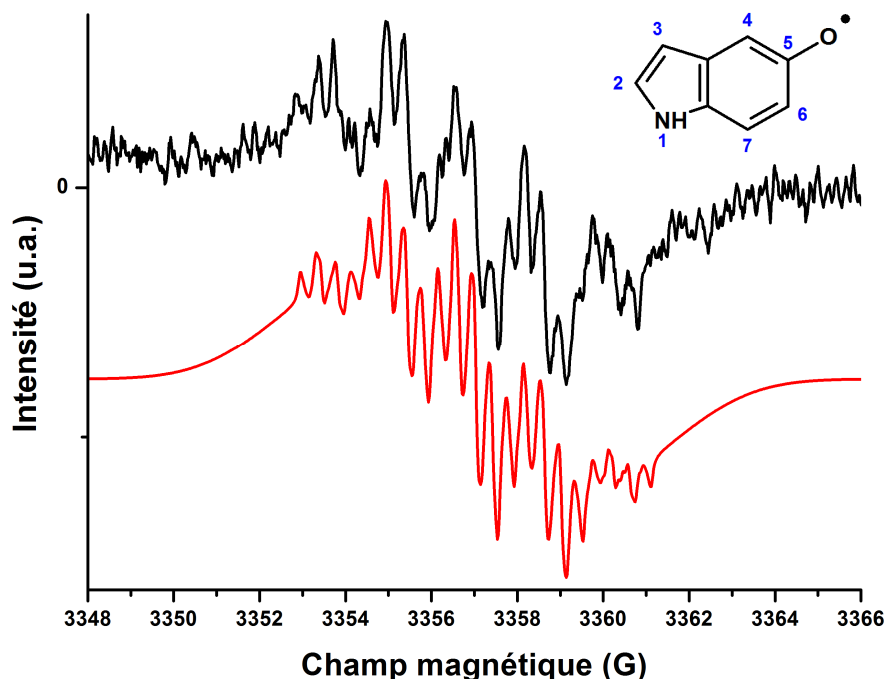


Figure II-2 : Comparaison des spectres RPE expérimental (courbe noire) et simulé (courbe rouge) du radical neutre dérivé du 5-hydroxyindole. Le radical a été obtenu par irradiation visible in situ à température ambiante du mélange QD's + 5-hydroxyindole dans l'eau à pH=8,5 (tampon Tris 0,1M) sous atmosphère d'argon. L'échantillon est composé de 30μM de CdSe/ZnS₅₀₈ et de 10mM d'hydroxyindole. Le spectre RPE expérimental (courbe noire) a été accumulé avec les paramètres suivants : fréquence=9,421 GHz, M=0,3G, 10mW de puissance (13dB), durant 40 scans. Les paramètres de simulation ont été obtenus grâce au logiciel easyspin et sont présentés dans le Tableau II-2. La modulation d'amplitude est prise en compte dans la simulation. Deux composantes de mêmes valeurs de couplages hyperfins ont été introduites dans la simulation. La première correspond au radical libre en solution et possède une largeur de raie de type lorentzienne de 0,05G. La seconde correspond aux radicaux de la même espèce possédant une largeur de raie large de type gaussienne de 3,0G. Les poids relatifs associés aux deux composantes sont de 1 (première composante) pour 20 (seconde composante) pour obtenir la courbe simulée en rouge.

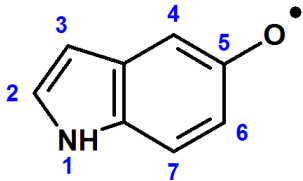
Malgré un rapport signal sur bruit faible, le spectre expérimental a été simulé (courbe rouge dans la Figure II-2). La structure chimique supposée du radical est le radical neutre de l'IndOH. Ce radical a déjà été étudié dans la littérature (13). Les valeurs de couplages hyperfins publiées ont donc été utilisées pour effectuer la simulation.

Des couplages identiques de l'azote ^{14}N et du proton ^1H ont été fixés à 1,6 G. Le couplage le plus élevé du proton ^1H a, quant à lui, été abaissé à 2,0 G au lieu de 2,28 G. Compte-tenu de l'intensité du signal, les 3 autres couplages de protons ^1H ont été conservés à 0,47G, 0,37G et 0,27G. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau II-2.

L'allure large du spectre expérimental a été reproduite par simulation en utilisant deux composantes de largeur de raies différentes pour le radical dérivé de IndOH. Une largeur de raie de 0,05 G de forme lorentzienne a été employée pour la composante fine, et une largeur de raie de 3,0 G de forme gaussienne a été fixée pour la composante large. Des poids relatifs ont été attribués de 1 pour le premier radical et de 20 pour le second radical.

La courbe rouge simulée est cette fois-ci en bon accord avec la courbe noire obtenue expérimentalement. Le spectre RPE obtenu lors de l'irradiation du système chimique QD's + IndOH a donc été attribué au radical neutre du 5-hydroxyindole.

Tableau II-2 : Constantes de couplages hyperfins isotropes obtenues par simulation du radical créé par irradiation in situ du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 5-hydroxyindole ». Les valeurs de couplages hyperfins isotropes utilisées lors de la simulation ont été comparées aux valeurs expérimentales trouvées dans la littérature du radical neutre dérivé du 5-hydroxyindole (13) dont la formule chimique est représentée ci-dessous.

Couplages Hyperfins (G)	Lit. (13)	Simulés	Représentation chimique du radical neutre dérivé du 5-hydroxyindole
A($^{14}\text{N}_1$)	1,59	1,6	
A(NH ₁)	2,28	2,0	
A(H ₆)	1,59	1,6	
A(H ₄)	0,47	0,47	
A(H ₃)	0,37	0,37	
A(H ₂)	0,27	0,27	

Pour les autres substrats dérivés d'acides aminés, aucun radical libre en solution à température ambiante n'a pu être détecté par spectroscopie RPE. Le temps de vie des radicaux créés doit être trop court pour qu'on puisse les observer. Une étude en solution gelée à basse température a donc ensuite été effectuée pour essayer d'augmenter la durée de vie des radicaux créés et réussir à les détecter par spectroscopie RPE.

De manière générale, les largeurs de raies augmentent à cette température, car les couplages hyperfins et le facteur de Landé possèdent une anisotropie. En contrepartie, les spectres RPE obtenus ne seront plus composés de raies distinctes mais un spectre RPE large sera observé.

2.2. Observation de radicaux par spectroscopie RPE en solution gelée

Spectres RPE des espèces YNH_2 et YI_2

Le transfert de trou photoinduit entre QD's et les dérivés de tyrosine modifiés YNH_2 et YI_2 a ensuite été testé. Les deux échantillons « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + YNH_2 » et « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + YI_2 » ont été générés au sein de la cavité RPE par irradiation à 210K. Les signaux RPE expérimentaux ont ensuite été enregistrés à 60K. Les signaux RPE de chacun des systèmes photochimiques sont présentés en noir dans la Figure II-3A pour le substrat YNH_2 et dans la Figure II-3B pour le substrat YI_2 .

Les spectres RPE obtenus sont très différents. Le radical dérivé de YNH_2 possède un signal assez symétrique large de 40G environ tandis que le radical dérivé de YI_2 est large d'environ 150G et asymétrique.

Compte-tenu des espèces présentes au sein des échantillons « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + YNH_2 » et « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + YI_2 », nous avons supposé que les radicaux neutres $\text{YNH}_2^\bullet$ et $\text{YI}_2^\bullet$ étaient créés. A partir de cette hypothèse, des simulations relatives à chacune des espèces radicalaires ont été réalisées en rouge dans la Figure II-3.

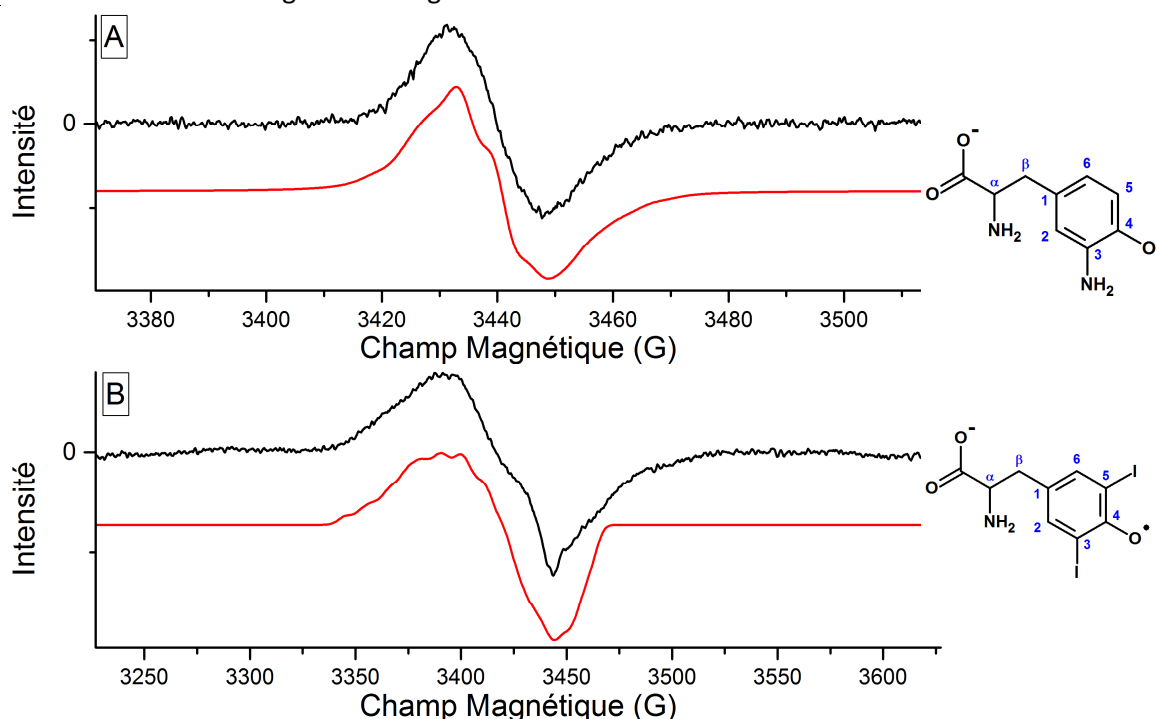


Figure II-3 : Spectres RPE expérimentaux des radicaux photoinduits dérivés de **A) la 3-aminotyrosine (YNH_2)** et **B) de la 3,5-diiodotyrosine (YI_2)** en solution gelée à 60K. A) Le spectre expérimental en courbe noire a été obtenu après une illumination visible in situ à 210K du système photochimique « QD's + YNH_2 » dans l'eau à pH=11 (Tampon Borax 0,01M). L'échantillon est composé de 2,5 μM de CdSe/ZnS₅₀₈ et de 10mM de YNH_2 . Le spectre expérimental RPE a été accumulé à 60K avec les paramètres suivants M=5G, 40dB, Gain électrique=3,99.10⁵, 52 scans. Le spectre expérimental a ensuite été comparé par simulation (courbe rouge) en utilisant les paramètres présentés dans le Tableau II-3. Une largeur de raie lorentzienne de 7G a été utilisée. B) Le spectre expérimental en courbe noire a été obtenu après une illumination visible in situ à 210K du mélange QD's + 3,5-diiodotyrosine dans l'eau à pH=11 (Tampon Borax 0,01M). L'échantillon est composé de 2,5 μM de CdSe/ZnS₅₀₈ et de 10mM de YI_2 . Le spectre expérimental RPE a été accumulé à 60K avec les paramètres suivants M=5G, 20dB, Gain électrique=3,99.10⁵, 50 scans. Le spectre expérimental a ensuite été comparé par simulation (courbe rouge) en utilisant les paramètres présentés dans le Tableau II-4. Une largeur de raie lorentzienne de 7G a été utilisée.

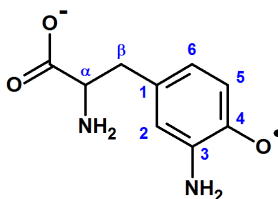
Simulation du spectre RPE du radical dérivé de YNH₂

Une publication de Seyedsayamdost et al. décrit la détection et l'attribution dans la littérature du radical dérivé de YNH₂ (14). Dans cette publication, l'attribution des différents paramètres, tenseur g et couplages hyperfins anisotropes, a été réalisée en effectuant une étude par marquage isotopique des différents atomes dont le spin nucléaire couple avec le spin électronique. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau II-3.

Pour la simulation du spectre expérimental, ces paramètres de facteur de Landé g ont été conservés³. Le même nombre de couplages hyperfins anisotropes a été de plus utilisé en accord avec la publication de Seyedsayamdost et al. (14). La valeur des couplages hyperfins des protons de la chaîne aliphatique située en β (protons méthylènes) a par contre été modifiée. La conformation du radical dérivé de YNH₂ au sein d'une protéine est vraisemblablement différente de celle en solution étudiée ici. Ce décalage est donc justifié par l'influence forte de la géométrie de la molécule sur ce type de couplage.

La simulation est présentée en rouge dans la Figure II-3A. Le signal RPE semble être compatible avec l'hypothèse de structure du radical neutre de YNH₂. Compte-tenu que la seule espèce redox-active en solution avec les QD's est YNH₂, le spectre expérimental a donc été attribué au radical neutre YNH₂[•].

Tableau II-3 : Résumé des valeurs de facteur de Landé g et de couplages hyperfins anisotropes obtenus par simulation du spectre RPE expérimental du radical dérivé de la 3-aminotyrosine. Les couplages hyperfins sont exprimés en Gauss. Les paramètres obtenus par simulation ont été comparés avec des valeurs issues de la littérature (14) attribuées au radical neutre dérivé de YNH₂.



Paramètres de simulation	Lit. (14) (77K)				Simulation RPE (60K)			
	X	Y	Z	isotrope	X	Y	Z	isotrope
g	2,0052	2,0042	2,0022	2,0039	2,0052	2,0042	2,0022	2,0039
a(¹⁴N₃) (G)	0,9	0,6	10,9	4,1	0,9	0,6	10,9	4,1
a(C_β-H₂) (G)	11,0	10,0	10,9	10,6	6,0	6,0	6,0	6,0
NH₂ (H2) (G)	4,6	1,6	9,8	5,4	4,6	1,6	9,8	5,3
NH₂ (H1) (G)	2,4	2,9	6,4	3,9	2,4	2,9	6,4	3,9

Simulation du spectre RPE du radical dérivé de YI₂

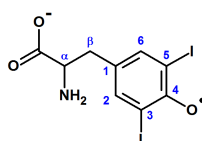
Pour la simulation du radical YI₂[•], seule une publication (15) décrit la création d'un radical dérivé de YI₂. Malheureusement les couplages hyperfins et le tenseur g du radical n'y sont pas reportés. Dans cette publication, la forme du spectre du radical ressemble par contre au spectre expérimental que nous avons obtenu. Une asymétrie due aux anisotropies du facteur de Landé et des couplages hyperfins des deux iodes est rencontré.

³ Lors de ces manipulations, aucun étalonnage du facteur de Landé par un composé de référence n'a été réalisé. Par contre un étalonnage au DPPH (g=2,0036) a été effectué à froid à 150K pour évaluer le tenseur g d'une autre espèce (la 8oxodG) dans le chapitre IV. Cette valeur de référence a ainsi été utilisée a posteriori pour évaluer le facteur de Landé g des différentes espèces radicalaires détectées en solution gelée. Elle a permis de corriger un décalage Δg égal à 0,0015. Ce décalage est lié expérimentalement à la mesure du champ magnétique de résonance. Celui-ci peut en effet varier avec la cavité RPE et la position de l'échantillon dans la cavité.

Comme les couplages hyperfins et le tenseur g pour le radical YI_2 sont inconnus, un calcul DFT de ces paramètres a été effectué. (Les détails expérimentaux de ces calculs sont présentés dans la partie V-4.4 du chapitre V). Ces paramètres sont reportés dans le Tableau II-4. Ces calculs DFT ont permis d'identifier que seuls le tenseur g et les couplages hyperfins des iodes intervenaient dans l'allure du spectre obtenu. Ces couplages hyperfins et ce tenseur g sont par ailleurs trouvés anisotropes par le calcul DFT.

Une simulation en rouge dans la Figure II-3B a donc été réalisée à partir de paramètres proches de ceux obtenus par le calcul DFT. La forme du spectre expérimental asymétrique et large est bien retrouvée par la simulation grâce à la contribution des deux iodes (^{127}I de spin nucléaire $I=5/2$) et au facteur de Landé anisotrope. Comme la seule espèce redox-active en solution avec les QD's est YI_2 , le signal RPE expérimental a été attribué au radical neutre $YI_2^\bullet$.

Tableau II-4 : Résumé des valeurs du tenseur g et de couplages hyperfins anisotropes obtenus par simulation du spectre RPE expérimental du radical dérivé de la 3,5-diiodotyrosine. Les valeurs utilisées pour la simulation ont été comparées aux valeurs obtenues par calculs DFT sur le radical dérivé de la 3,5-diiodotyrosine. Les couplages hyperfins sont exprimés en Gauss.



Paramètres de simulation	Calcul DFT				Simulation RPE (60K)			
	X	Y	Z	isotrope	X	Y	Z	isotrope
g	2,0016	2,0176	2,0299	2,016	2,0045	2,0195	2,0335	2,019
a(I) (G)	7,0	10,9	13,3	10,4	5,8	9,0	11,1	8,6
a(I) (G)	4,3	6,9	8,4	6,5	3,6	5,7	7,0	5,4

Absence de détection par RPE des autres radicaux dérivés de Y, W et Ind :

Les autres systèmes photochimiques QD's CdSe/ZnS₅₀₈ avec Y, W ou Ind ont aussi été analysés par RPE avec irradiation in situ en solution gelée. Aucun signal RPE assez intense n'a pu être détecté durant l'irradiation in situ avec les QD's. De petits signaux RPE ont tout de même été observés par irradiation du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + W » mais ceux-ci n'ont pas permis de réaliser une identification du radical créé.

Conclusion intermédiaire

Il semble plus facile de former des radicaux avec les espèces de type phénol (acides aminés dérivés de la Tyrosine) ou l'espèce 5-hydroxyindole, qu'avec les composés Tryptophane et Indole. Ce résultat peut être relié aux mécanismes de transfert d'électron mis en jeu lors de l'oxydation à 1 électron des substrats redox-actifs. Tandis qu'un mécanisme de transfert d'électron de type ET est réalisé pour les espèces de type phénol à ce pH basique, un mécanisme de type PCET est attendu pour les espèces de type indole. Ce mécanisme PCET est souvent décrit dans la littérature comme plus difficile à effectuer du fait du transfert de proton. Il pourrait ainsi expliquer l'absence de signaux RPE pour les substrats de type indole.

Ces résultats de détection par RPE de radicaux ont permis d'identifier un potentiel redox limite du substrat à partir duquel les QD's CdSe/ZnS₅₀₈ peuvent réaliser un transfert de trou photoinduit vers une espèce donneuse d'électron. Compte-tenu du diagramme de Pourbaix obtenu pour l'espèce YI_2 , ce potentiel redox limite a été identifié comme étant environ égal ou inférieur à :

$$E^0(D/D^{\bullet+}) \leq 0,77V \text{ (/ENH)}$$

2.3. Observation du transfert de trou par Quenching de fluorescence

Les expériences étudiant ce quenching de fluorescence ont été réalisées avant l'optimisation de l'échange de ligand des QD's avec l'histidine (voir la partie V-1.4 dans le chapitre V). Les manipulations de quenching de fluorescence ont donc été effectuées sur des **QD's cœur CdSe₅₈₈ et CdSe₄₉₀** (de 4,2 nm et 2,3 nm de diamètre (16)) dispersés dans le chloroforme CHCl₃. Les substrats dérivés d'acides aminés sont malheureusement peu solubles dans ce solvant. Un mélange 1:1 de solvant CHCl₃ et MeOH a donc été utilisé pour solubiliser les substrats ajoutés et réaliser le suivi de quenching de photoluminescence. Le spectre d'émission est obtenu pour une concentration en QD's de 1 μ M dans CHCl₃ soit une absorbance de 0,46 à la longueur d'onde d'excitation à $\lambda=440$ nm.

Le quenching de fluorescence observé avec YNH₂ :

L'expérience a tout d'abord été réalisée avec l'ajout du substrat YNH₂. Les résultats sont présentés dans la Figure II-4. Un quenching très efficace de photoluminescence a été observé à partir d'ajout de quencher YNH₂ à une concentration de l'ordre de 1 μ M. Une analyse de type Stern-Vollmer (17) (voir l'annexe VI-3 en page 238) a ensuite été réalisée. La courbe de Stern-Vollmer a été tracée dans l'encart de la Figure II-4. La variation de la courbe de Stern-Vollmer est de type linéaire et la pente de cette droite est $K_{SV}=7,2.10^5 \pm 0,5.10^5$ L.mol⁻¹ (à 25°C).

Dans le cas d'un mécanisme de quenching dynamique (contrôlé par la diffusion), la valeur de la constante bimoléculaire de quenching est calculée par l'équation $K_{SV}=k_q \cdot \tau_0$. Burda et al. (18) ont déterminé une constante $\tau_0=25$ ns de temps de vie moyen de décroissance de la fluorescence pour des CdSe₅₅₄. En réutilisant cette valeur expérimentale τ_0 , une constante bimoléculaire $k_q=2,9.10^{13}$ L.mol⁻¹.s⁻¹ peut être calculée.

Cette valeur est largement supérieure à la valeur limite théorique de la constante de diffusion bimoléculaire $k_0=1,3.10^{10}$ L.mol⁻¹.s⁻¹ estimée par l'équation de Smoluchowski (17) (voir l'annexe VI-3). Le quenching dynamique ne peut donc pas être le mécanisme mis en jeu pour expliquer ici l'extinction de fluorescence observée.

Le quenching de YNH₂ sur la photoluminescence des QD's est donc de type statique lors de ces analyses de type Stern-Vollmer. Ce résultat indique qu'un complexe non-radiatif composé des QD's et de YNH₂ est créé.

Le quenching de fluorescence observé avec YI₂ :

Le quenching de photoluminescence des QD's cœur CdSe₅₈₈ avec YI₂ n'a pas été testé. Cependant, l'étude du quenching de photoluminescence a été réalisée avec une taille de cœur plus petite de QD's CdSe₄₉₀. Pour ce type de QD's, l'extinction de fluorescence durant l'ajout de YI₂ est beaucoup moins efficace et atteint un plateau à partir duquel l'ajout de substrats ne crée plus d'extinction de la photoluminescence des QD's.

L'hypothèse avancée est que les QD's auraient un nombre limité de sites de surface sur lesquels les substrats peuvent se fixer pour réaliser un transfert de charge photoinduit. Quand ceux-ci seraient tous occupés, la baisse de fluorescence n'aurait plus lieu. Ici la saturation par YI₂ des sites de surface des QD's CdSe₄₉₀ en solution serait atteinte pour une concentration de 1 μ M.

Le quenching de fluorescence avec les autres substrats

Le quenching de photoluminescence des QD's en présence de tyrosine et de tryptophane n'a pas été observé malgré les différents essais effectués. Le quenching de fluorescence avec les autres substrats indole et le 5-hydroxyindole n'a par contre pas été testé.

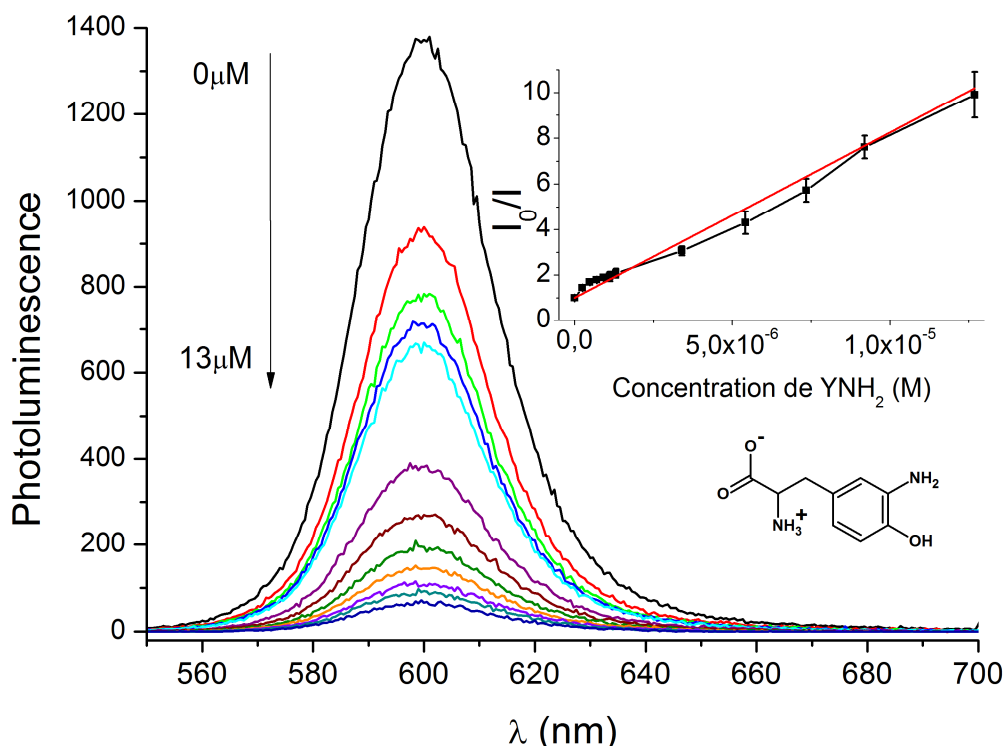


Figure II-4 : Observation de l'extinction de la fluorescence des QD's cœur CdSe₅₈₈ par l'ajout de YNH₂. La baisse de photoluminescence des QD's cœur CdSe₅₈₈ a été observée dans le chloroforme en mélangeant 1 μM de QD's avec différents ajouts de quencher YNH₂ (en solvant mixte Chloroforme/Méthanol 1:1). L'encart représente en noir la courbe expérimentale de Stern-Vollmer I₀/I (Intensité I₀ de la photoluminescence des QD's avant l'ajout de quencher sur l'intensité I durant les ajouts successifs de quencher) en fonction de la concentration de quencher (YNH₂) ajoutée. En rouge, une analyse linéaire a été réalisée sur la courbe de Stern-Vollmer. La constante de Stern-Vollmer trouvée a pour valeur K_{SV} = 7,2.10⁵ ± 0,5.10⁵ L.mol⁻¹.

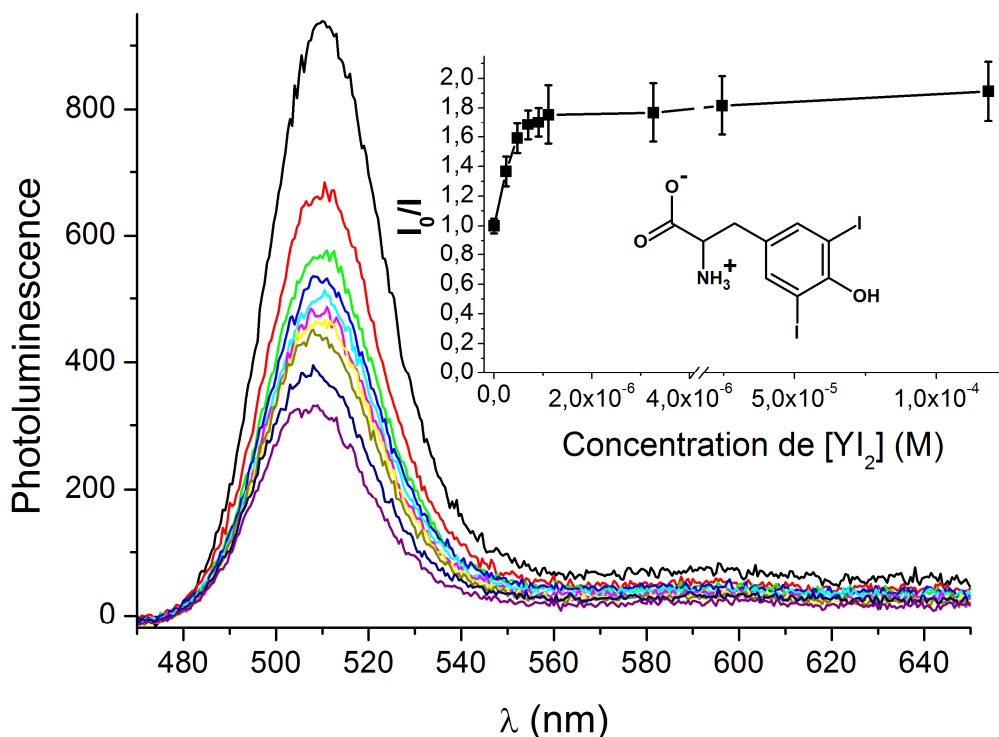


Figure II-5 : Observation de l'extinction de la fluorescence des QD's cœur CdSe₄₉₀ par la 3,5-diiodotyrosine YI₂. La baisse de photoluminescence des QD's cœur CdSe₄₉₀ a été observée en mélangeant 1 μM de QD's avec différents ajouts de quencher YI₂ en solvant mixte Chloroforme/Méthanol 1:1. L'encart représente en noir la courbe expérimentale de Stern-Vollmer I₀/I en fonction de la concentration de quencher (YI₂) ajoutée.

2.4. Conclusion

Le transfert de trou photoinduit a été testé pour les systèmes photochimiques « QD's + Acides Aminés » (voir Tableau II-5). Dans un premier temps, ce mécanisme de transfert de trou photoinduit entre les QD's et les substrats dont le potentiel redox est le plus bas (IndOH, YNH₂ et YI₂) a été prouvé par spectroscopie RPE. Dans un second temps, il a été confirmé par quenching de fluorescence pour YI₂ et YNH₂. Par contre il n'a pas été observé avec les espèces Y, W et Ind. Leur potentiel d'oxydation semble trop élevé par rapport aux potentiels de la bande de valence des QD's.

Une information essentielle est tirée de cette étude. Si le potentiel d'oxydation à un électron d'un substrat donneur d'électron est inférieur à $E^0(D/D^{\bullet+}) \leq 0,77V/ENH$ (potentiel redox relatif à l'oxydation de YI₂), le transfert de trou photoinduit serait possible avec les QD's CdSe/ZnS₅₀₈. Le premier objectif de ce chapitre a donc été atteint.

Cette valeur de potentiel redox limite a ainsi orienté toutes les études réalisées dans la suite de ce manuscrit de thèse pour effectuer des réactions photochimiques en oxydation avec les QD's CdSe/ZnS₅₀₈.

Tableau II-5 : Récapitulatif des résultats obtenus dans cette partie II-2.

Substrat utilisé	YNH ₂	YI ₂	Y	IndOH	W	Ind
$E^0(D/D^{\bullet+})$ V/ENH à pH=7	0,64	0,77	0,93	0,64	1,02	1,15
RPE	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Non
Quenching de Fluorescence	Oui	Oui	Non	Pas testé	Non	Pas testé

3. Oxydation par transfert de trou photoinduit de ligands dithiocarbamates d'acides aminés

Dans cette partie, le transfert de trou photoinduit a été testé avec des dithiocarbamates d'acides aminés comme substrats donneurs d'électron. Ces substrats sont des ligands fixés à la surface des QD's CdSe par la fonction dithiocarbamate (RNH-CS₂).

Différents protocoles d'échange de ligands à base de dithiocarbamates existent pour rendre hydrosolubles les QD's. Ils ont été présentés en détail dans la partie I-7.2.1 en page 57. Ces protocoles permettent de solubiliser des QD's avec des molécules dithiocarbamates de toutes sortes possédant une fonction amine primaire ou secondaire (voir Schéma II-3). Ainsi de nombreux acides aminés de type dithiocarbamate ont été utilisés.

Les ligands dithiocarbamates ont de plus l'avantage de stabiliser les QD's même sous irradiation contrairement à de nombreux autres ligands soufrés où les QD's peuvent être photooxydés (19). Ils sont donc adaptés à des études photochimiques.

A ma connaissance, aucun exemple de réaction photochimique entre QD's CdSe et des substrats dithiocarbamates R-NHCS₂ n'a pu être trouvée dans la littérature. Nous avons donc testé les dithiocarbamates d'acides aminés potentiellement redox-actifs dérivés de la tyrosine et du tryptophane pour réaliser un transfert de trou photoinduit avec les QD's. Des QD's de type cœur CdSe ont été utilisés dans toute cette partie II-3.

3.1. Synthèses des QD's cœur CdSe stabilisés par des ligands dithiocarbamates

Comme décrit dans le chapitre V (partie V-1.2.1), les dithiocarbamates d'acides aminés sont créés par réaction de la fonction amine des acides aminés avec le disulfure de carbone CS₂ (voir Schéma II-3). Cette dernière possède une bonne affinité pour se fixer à la surface des QD's.

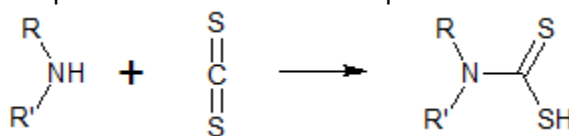


Schéma II-3 : Réaction d'addition de la fonction dithiocarbamate sur une amine.

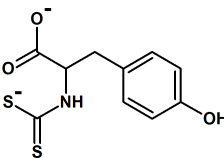
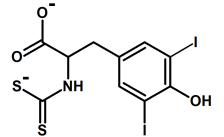
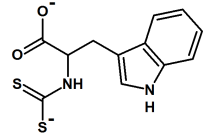
Trois dithiocarbamates différents ont été synthétisés pour réaliser cette étude : YCS₂, YI₂CS₂, et WCS₂. Les synthèses et caractérisations chimiques sont détaillées dans la partie V-1.2.1. Ces molécules ont ensuite été testées comme ligands pour rendre hydrosolubles les QD's CdSe.

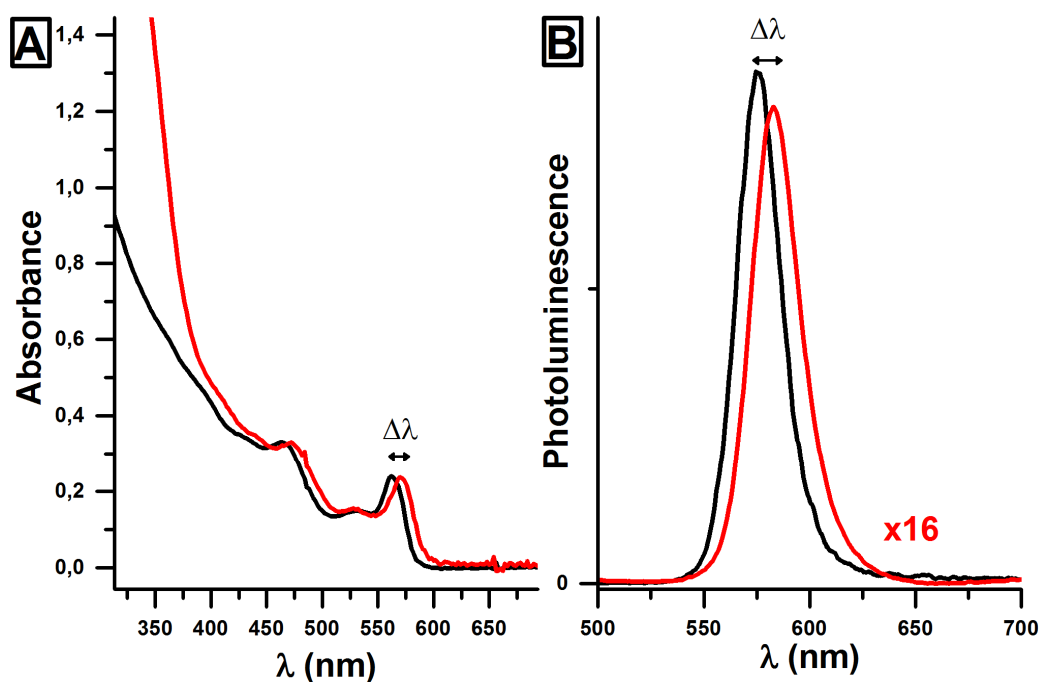
La fixation des dithiocarbamates d'acides aminés à la surface des QD's cœur CdSe est réalisée grâce au groupement -CS₂ en suivant le protocole de Fabien Dubois et al. (20) pour YCS₂, YI₂CS₂ et WCS₂. Les différentes caractéristiques spectrales des QD's obtenues après l'échange de ligands sont présentées dans le Tableau II-6.

Des tailles différentes de nanoparticules (et donc de longueur d'onde de pic excitonique) ont été utilisées pour réaliser l'échange de ligand. La stabilité au cours du temps des QD's est supérieure à 2 jours pour WCS₂ et supérieure à 10 jours pour les ligands YCS₂ et YI₂CS₂. Ces temps de stabilité restent convenables pour des nanoparticules dispersées dans l'eau. Une agrégation partielle des QD's est ensuite rencontrée. Les nanoparticules présentes dans le surnageant restent alors bien dispersées en solution.

Les spectres d'absorbance UV-Visible et d'émission pour des QD's CdSe₅₆₂ avant et après échange de ligand avec YCS₂ sont comparés dans la Figure II-6. Après échange de ligands, un décalage vers les hautes longueurs d'onde (phénomène de bathochromisme) du pic excitonique d'absorbance et du pic d'émission de fluorescence des QD's est observé.

Tableau II-6 : Résumé des propriétés de stabilité des QD's cœur CdSe en solution aqueuse et des variations de décalage électronique du pic excitonique des QD's observées après échange de ligands avec différents dérivés de dithiocarbamates d'acides aminés. Le décalage énergétique $\Delta\lambda$ est tiré des spectres d'absorbance enregistrés pour les QD's avant et après échange de ligands (voir la Figure II-6).

Molécule ligand	Représentation chimique	Stabilité des QD's hydrosolubles	Propriétés d'absorbance des QD's CdSe	
			Longueur d'onde du pic excitonique avant échange de ligand λ_0 (nm) (CdSe _{xxx})	Décalage d'énergie observé après échange de ligand : $\Delta\lambda$ (nm)
Tyrosine-CS ₂		Moyenne (10 jours)	490	72
			562	12
			588	4
3,5-diiodotyrosine-CS ₂		Très Bonne (>2 mois)	466	40
Tryptophane-CS ₂		Mauvaise (2 jours)	466	62
			554	16



Résultats obtenus dans la littérature par le groupe de Weiss

Le groupe de Weiss (21-23) a proposé que des ligands dithiocarbamates aromatiques fixés aux QD's dispersés en solvant organique induisent une délocalisation du trou de la bande de valence. Des orbitales moléculaires sont créées entre le niveau d'énergie de la bande de valence $1S_{3/2}(h)$ des QD's et l'orbitale HOMO des ligands dithiocarbamates (voir Schéma II-4). Une baisse de l'énergie du gap est attendue (22), et se traduit par un décalage $\Delta\lambda$ du pic excitonique (voir le Schéma II-4).

Dans la publication de Frederick et al. de 2010 (21), différentes tailles de QD's cœur CdSe ont été testées. Les décalages $\Delta\lambda$ observés sont plus importants pour les petites tailles de QD's ($\Delta\lambda=46$ nm de décalage pour des QD's CdSe₄₉₀) et moins élevés pour les grandes tailles de QD's ($\Delta\lambda=22$ nm de décalage pour des CdSe₅₅₄, $\Delta\lambda=21$ nm de décalage pour des CdSe₅₆₃ et $\Delta\lambda=17$ nm de décalage pour des CdSe₅₇₅).

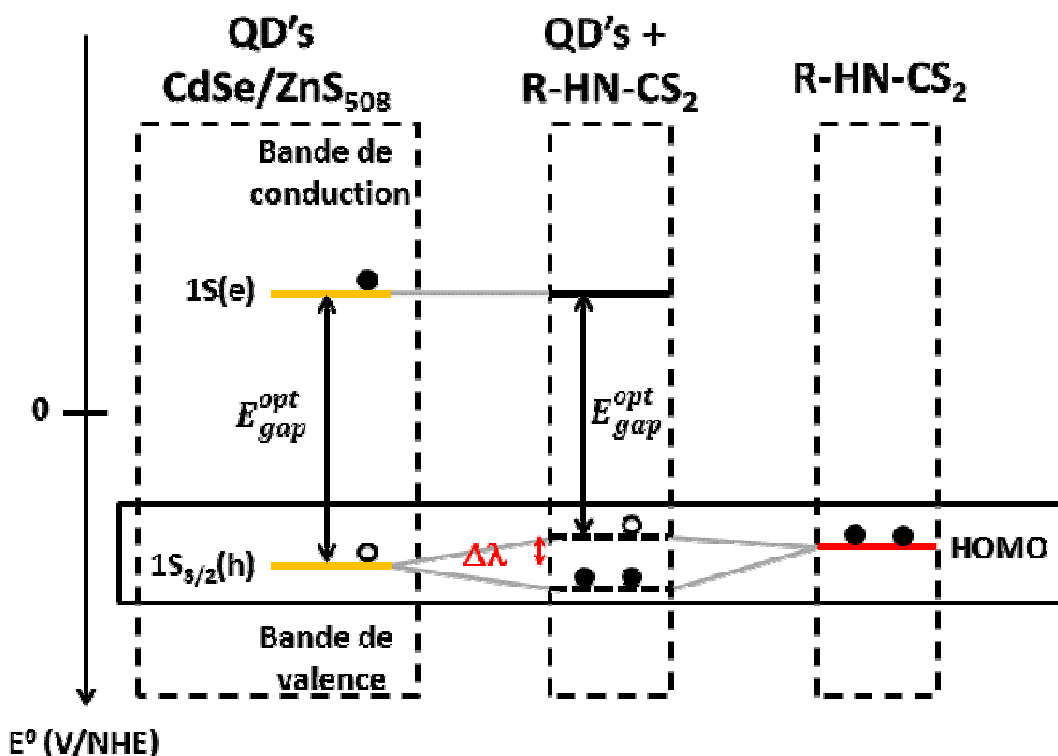


Schéma II-4 : Représentation de l'alignement énergétique entre le sommet de bande de valence $1S_{3/2}(h)$ des QD's CdSe₅₂₀ et l'orbitale HOMO des ligands dithiocarbamate (RNHCS₂) des orbitales moléculaires du complexe « QD's + RNHCS₂ ». Un décalage $\Delta\lambda$ est observé expérimentalement (voir le Tableau II-7) variant avec la taille des QD's et le type de dithiocarbamate utilisé comme ligand.

Résultats expérimentaux

Les décalages énergétiques obtenus expérimentalement pour des tailles différentes de QD's après échange de ligands avec ces ligands dithiocarbamates sont présentés dans le Tableau II-6. Dans cette étude, trois tailles de QD's cœur CdSe (CdSe_{490} , CdSe_{554} et CdSe_{562}) peuvent être comparés aux résultats obtenus par le groupe de Weiss (Tableau II-7). Les décalages énergétiques observés pour ces trois tailles sont $\Delta\lambda=72$ nm, $\Delta\lambda=16$ nm et $\Delta\lambda=12$ nm.

Pour les QD's CdSe_{554} et CdSe_{562} , les valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que les valeurs observées par le groupe de Weiss. Par contre une différence importante est observée pour les QD's CdSe_{490} . Le décalage en longueur d'onde pour cette taille de QD's est nettement plus grand ($\Delta\lambda=72$ nm) dans notre étude que dans l'étude menée par le groupe de Weiss ($\Delta\lambda=46$ nm). Cette différence peut être liée

- 1) au nombre et au type (Cd^{2+} et Se^{2-}) d'atomes de surface des nanoparticules CdSe,
- 2) aux types de ligands précédant l'échange,
- 3) et aux solvants utilisés (CH_2Cl_2 pour le groupe de Weiss, H_2O pour cette étude).

Une même tendance est tout de même observée entre les résultats de cette étude et les résultats obtenus par le groupe de Weiss. Lorsque la taille des QD's augmente, des décalages $\Delta\lambda$ plus importants pour les plus petites tailles de QD's sont identifiés. Par contre lorsque les QD's sont de type CdSe_{588} , un faible décalage $\Delta\lambda=4$ nm est mesuré. Les délocalisations électroniques proposées par Weiss pour expliquer ce décalage électronique semblent donc varier avec la taille des QD's (et donc notamment le nombre et le type d'atome de surface des QD's).

Tableau II-7 : Récapitulatif des valeurs de décalage énergétique (bathochromisme) créé par l'échange de ligands dithiocarbamates sur les QD's CdSe.

Résultats du groupe de Weiss (21)		Résultats expérimentaux	
Type de QD's	$\Delta\lambda$ (nm)	Type de QD's	$\Delta\lambda$ (nm)
CdSe_{490}	46	CdSe_{490}	72
CdSe_{554}	22	CdSe_{554}	16
CdSe_{563}	21	CdSe_{562}	12
CdSe_{575}	17	CdSe_{588}	4

3.2. Caractérisation du transfert de trou photoinduit avec les ligands dithiocarbamates

Dans l'hypothèse où le trou de l'exciton des QD's est bien délocalisé entre la bande de valence des QD's et l'orbitale HOMO des dithiocarbamates d'acides aminés, un mécanisme de transfert de trou photoinduit entre ces deux espèces peut être envisagé. Une étude spectroscopique de ce transfert de charge photoinduit a donc été tentée. Comme précédemment, les tests de transfert d'électron ont été réalisés par spectroscopie RPE puis par quenching de photoluminescence des QD's.

Caractérisation par spectroscopie RPE

L'irradiation in situ à froid sur YCS_2 et YI_2CS_2 n'a pas permis de mettre en évidence des signaux de radicaux par spectroscopie RPE. Le dithiocarbamate WCS_2 n'a quant à lui pas été testé par RPE pour réaliser un transfert d'électron photoinduit à cause de sa mauvaise stabilité.

Caractérisation par quenching de fluorescence des QD's

La photoluminescence des QD's a ensuite été étudiée. Les spectres d'émission des QD's ont été enregistrés en deux temps, avant l'échange de ligands (dans le toluène) puis après l'échange de ligands (dans l'eau). L'intensité de la fluorescence des QD's chute d'un facteur 16 lors de l'échange de ligands réalisé avec YCS_2 (voir Figure II-6B). La fluorescence des QD's est de plus complètement éteinte après les échanges de ligands réalisés avec YI_2CS_2 et WCS_2 . Une extinction de fluorescence semble bien avoir lieu en présence des ligands dithiocarbamates testés dans cette étude.

La fluorescence des QD's cœur CdSe_{588} a été enregistrée avec l'ajout de ligand YCS_2 en solvant mixte $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:1). Les spectres d'émission obtenus sont présentés dans la Figure II-7. Un quenching significatif est observé lors de l'ajout du ligand. YCS_2 semble être un quencher fort diminuant la fluorescence de moitié à partir d'un ajout de $15 \mu\text{M}$. Une analyse de type Stern-Vollmer a été réalisée.

La courbe de Stern-Vollmer est présentée dans l'encart de la Figure II-7. Le rapport d'intensité I_0/I varie fortement avec la quantité de YCS_2 ajoutée. Nous avons supposé que le quenching de fluorescence dans cette expérience variait bien de façon linéaire même si un écart par rapport à la linéarité semble être rencontré aux niveaux des premiers points de la courbe de Stern-Vollmer.

Un fit linéaire a donc été réalisé (courbe rouge). La constante de Stern-Vollmer K_{SV} trouvée est de $K_{SV} = 1,6 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1}$. De manière similaire au quenching de fluorescence des QD's CdSe_{588} réalisé par YNH_2 (partie 2.3), un quenching statique semble ici être observé lors de l'ajout de YCS_2 .

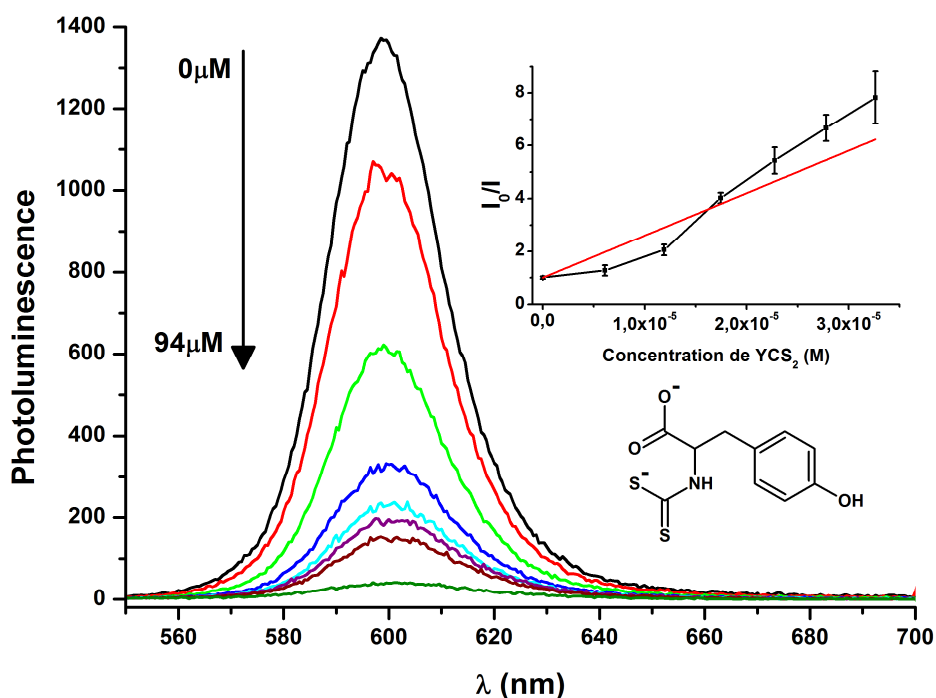


Figure II-7 : Observation de l'extinction de la fluorescence des QD's CdSe₅₈₈ par le dithiocarbamate de tyrosine YCS₂. La baisse de photoluminescence des QD's cœur CdSe₅₈₈ a été observée en ajoutant dans une solution de 1 μM de QD's dispersés dans du CHCl₃ différentes concentrations de quencher YCS₂ (en solvant mixte Chloroforme/Méthanol 1:1). L'encart représente en noir la courbe expérimentale de Stern-Vollmer I_0/I en fonction de la concentration de quencher (YCS₂) ajoutée. En rouge, une analyse linéaire a été réalisée sur la courbe de Stern-Vollmer et la constante de Stern-Vollmer trouvée a pour valeur $K_{SV} = 1,6 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Comparaison avec la littérature

A ma connaissance, aucune publication réalisant une expérience de quenching de fluorescence de QD's CdSe par ajouts successifs de substrats dithiocarbamates n'a été rapportée dans la littérature. Une baisse du rendement quantique de fluorescence de QD's CdSe est par contre rencontrée lorsqu'un échange de ligand est réalisé avec des molécules dithiocarbamates (19-21). Les résultats de quenching de fluorescence trouvés dans ces trois publications sont tout de même mitigés.

Pour Frederick et al. (21), une extinction presque totale de la fluorescence (baisse respective du rendement quantique de 94% et 98%) a été observée avec des QD's CdSe₅₃₆ (de 1,4 nm de rayon) et des QD's CdSe₄₉₀ (de 1,1 nm de rayon) avec le phényldithiocarbamate. Par contre ce quenching de fluorescence n'est pas aussi élevé pour des QD's de plus grosse taille. Frederick et al. (21) observe une baisse modérée du rendement quantique des QD's CdSe₅₅₄ (de 1,6 nm de rayon) de 25% du rendement quantique (QY=6,5% avant échange de ligand et QY=4,9% après échange de ligand).

Dans la publication de Dubois et al. (20), une baisse de la fluorescence de QD's CdSe (taille non précisée) de 35% a été observé avec l'ajout de ligand dithiocarbamate de type dioctyldithiocarbamate.

Enfin, Tan et al. (19) ont observé une baisse de la photoluminescence de CdSe₅₅₄ (de 1,6 nm de diamètre) de 37%, 54% et 98% respectivement avec les ligands OCF₃-Phényldithiocarbamate, le phényldithiocarbamate et le 4-méthoxyphényldithiocarbamate.

Les valeurs des potentiels redox des molécules dithiocarbamates utilisées dans ces études ne sont pas décrites dans la littérature. Il est donc difficile de savoir si les ligands dithiocarbamates utilisés dans les publications de Tan et al. (19), Dubois et al. (20) et Frederick et al. (21) sont redox actifs vis-à-vis des QD's. Nous n'avons donc pas pu identifier si le quenching de photoluminescence des QD's observé dans ces publications était lié à un mécanisme de transfert de charge photoinduit (voir la partie I-5.1 du chapitre I).

Dans notre expérience de quenching de fluorescence avec les QD's CdSe₅₈₈, l'ajout d'à peine 1 à 3 équivalents de YCS₂ par QD's suffit à diminuer fortement la photoluminescence des QD's. Nous avons donc supposé que le quenching de photoluminescence des QD's CdSe₅₈₈ par transfert de charge photoinduit était possible avec le substrat YCS₂.

Modèle mécanistique proposé

Nous avons donc voulu savoir pourquoi des radicaux ($D^{\bullet+}$) dérivés des substrats YCS₂ et YI₂CS₂ n'avaient pas pu être détectés par spectroscopie RPE.

L'hypothèse proposée pour justifier l'absence de signaux de radicaux par RPE est présentée dans le Schéma II-5. Lors de l'excitation du système « QD's + dithiocarbamate », un transfert de trou s'effectue des QD's excités CdSe[e-h] vers le substrat donneur d'électron D (flèche verte). A la suite de ce transfert de charge, des radicaux $D^{\bullet+}$ sont a priori créés. Le quenching de fluorescence réalisé par YCS₂ sur les QD's cœur CdSe₅₈₈ conforte ce résultat.

Une recombinaison de charge (flèche rouge) des QD's vers le substrat aurait lieu dès la création des radicaux. Celle-ci serait efficace car l'électron célibataire des radicaux formés pourrait être délocalisé en partie sur la fonction dithiocarbamate RNH-CS₂ des ligands. Comme ces ligands sont fixés à la surface des QD's, la recombinaison d'électron des QD's vers ces molécules dithiocarbamates serait de plus favorisée par la proximité des deux espèces (voir Schéma II-5).

Nous avons donc réalisé des calculs DFT pour vérifier cette hypothèse.

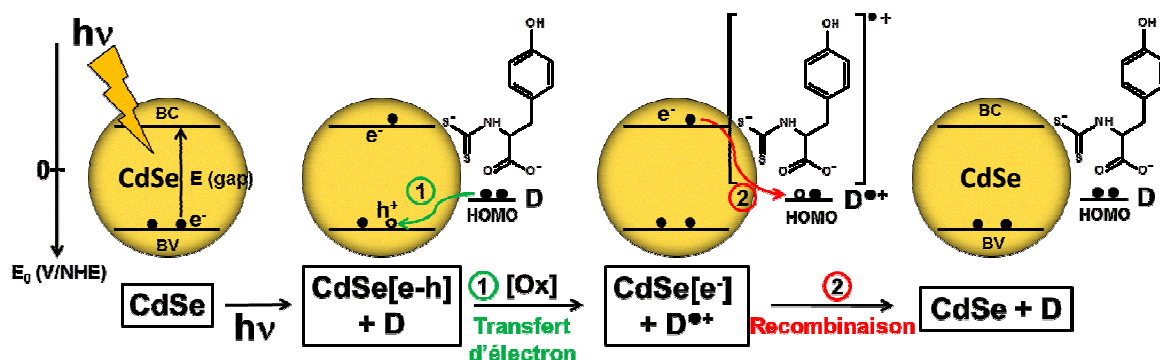


Schéma II-5 : Transferts de charge réalisés lors de l'irradiation du système « QD's cœur CdSe + dithiocarbamates de Tyrosine (YCS₂) ». L'irradiation $h\nu$, transfère un électron de la bande de valence des QD's vers la bande de conduction des QD's. Les QD's sont alors sous la forme excitée CdSe[e-h]. Un premier mécanisme de transfert d'électron a lieu en (1) (flèche verte) lors de la réaction des QD's avec un donneur d'électron, ici YCS₂. L'espèce donneuse d'électron D subit une oxydation [Ox] à 1 électron menant à la création de l'espèce radical $D^{\bullet+}$. La réaction photochimique n'aurait ensuite pas lieu car une recombinaison (2) (flèche rouge) serait très efficace.

3.3. Calculs DFT des potentiels redox à un électron des dérivés de dithiocarbamates

Des calculs DFT ont été réalisés pour obtenir les structures électroniques des radicaux dithiocarbamates créés afin d'en déduire leurs potentiels redox ainsi que la forme de leurs orbitales frontières (α -HOMO et β -LUMO). Les valeurs de potentiels indiqueront dans un premier temps si le transfert de trou est possible des QD's vers ces molécules donneuses d'électrons. Dans un second temps, les structures électroniques permettront de visualiser la localisation de l'électron célibataire au sein des radicaux des dithiocarbamates de tyrosine. Ce résultat semi-quantitatif permettra de confirmer ou non l'hypothèse de recombinaison de charge énoncée précédemment.

Procédures de calculs DFT des potentiels redox des dithiocarbamates d'acides aminés

Les calculs DFT (les détails expérimentaux sont présentés dans la partie V-4.4) ont été réalisés sur des molécules de type phénolate $RPh-O^-$. La réaction d'oxydation, dont le potentiel redox est calculé, est présentée dans le Schéma II-6. Elle correspond à l'oxydation à 1 électron des phénols à pH basique ($pH > pK_a$ de la fonction phénol). Le potentiel redox obtenu pour cette réaction est nommé $E^0(D^\bullet/D^-)$.

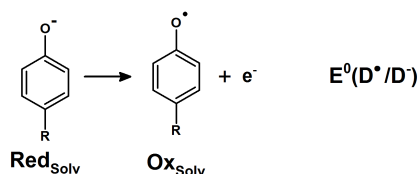


Schéma II-6 : Présentation de la réaction d'oxydation étudiée par DFT dont le potentiel redox $E^0(D^\bullet/D^-)$ est calculé. Expérimentalement, cette réaction est typiquement réalisée à pH basique (forme phénolate).

Calcul par DFT des potentiels redox par le cycle de Born-Haber

Deux étapes de calculs sont nécessaires pour obtenir ce potentiel redox $E^0(D^\bullet/D^-)$ (24). Elles suivent le cycle thermodynamique de Born-Haber présenté dans le Schéma II-7. A chaque différence d'énergie libre de Gibbs ΔG^0 est associé un potentiel E^0 par l'équation de Nernst : $\Delta G^0 = -nFE^0$ (où n est le nombre d'électron échangé (ici 1) et F la constante de Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$).

- 1) Tout d'abord, les énergies de stabilisation de chaque molécule du cycle, la molécule diamagnétique ($RPh-O^-$) réducteur de la réaction (Red_{gaz}) ou la molécule paramagnétique ($RPh-O^\bullet$) oxydant de la réaction (Ox_{gaz}), sont calculées dans le vide correspondant formellement à l'état « gazeux » des molécules. La différence d'énergies $\Delta G_{gaz}^{0, redox}$ est ainsi obtenue (voir le Schéma II-7).
- 2) Un environnement isotrope (continuum diélectrique) est ensuite inclus dans le calcul pour reproduire la présence d'un solvant autour de la molécule. Les énergies de solvations $\Delta G_{solv}^0(Ox)$ et $\Delta G_{solv}^0(Red)$ ont été calculés avec un diélectrique de constante $\epsilon=78$ (eau).

A ce stade, le potentiel d'oxydation⁴ à 1 électron $E^0(D^\bullet/D^-)$ de la réaction présentée dans le Schéma II-6 peut être déduit par l'équation II-1 suivante :

$$E^0(D^\bullet/D^-) = - \left(\frac{\Delta G_{gaz}^{0, redox} + \Delta G_{solv}^0(Ox) - \Delta G_{solv}^0(Red)}{nF} \right) \quad (\text{Équation II-1})$$

⁴ Les valeurs de potentiels redox sont calculées en eV. Elles sont ensuite rapportées à une électrode de référence pour les obtenir en V/ENH, grâce à l'ajout d'une constante $\Delta E_{NHE}^0 = -4,28$ (25).

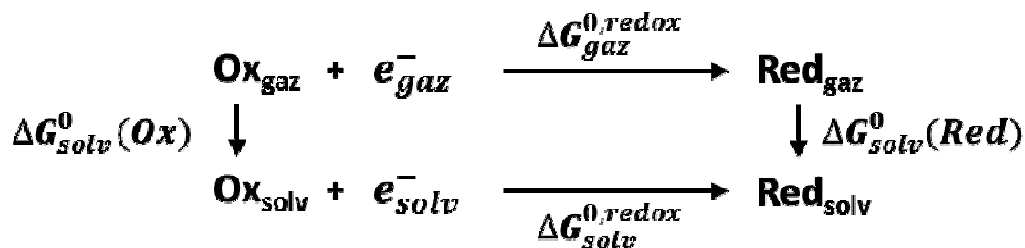


Schéma II-7 : Cycle thermodynamique de Born-Haber.

Corrections des valeurs DFT des potentiels Redox des dithiocarbamates de Tyrosine

Les calculs DFT ont été optimisés sur deux séries de molécules et sont présentés dans le Tableau II-8. La première série de molécules concerne les dérivés de tyrosine (Y, YI₂, YNH₂). Une dernière molécule a été ajoutée à cette série. Elle correspond à la 3-hydroxytyrosine (YOH) ou communément nommé DOPA. Elle possède un potentiel légèrement plus faible que YNH₂ de 0,57 V/ENH à pH=7 (26) et le pKa des fonctions hydroxydes du cycles sont respectivement : pKa₁=9,96 et pKa₂=13,4 (27). Les potentiels redox obtenus pour cette série de molécules par calcul DFT sont nommés E₁(D[•]/D⁻). Ils peuvent être comparés à des valeurs mesurées à pH très basique des potentiels redox des molécules dérivées d'acides aminés

Les potentiels redox mesurés expérimentalement dans la littérature sont connus à pH=7 (voir Tableau II-8). Leurs valeurs à pH très basique peuvent être déduites par les différents diagrammes de Pourbaix (partie II-1.4 et annexe II-5).

Inversement, le potentiel redox calculé par DFT peut être ramené à pH=7 à partir des différentes pentes des diagrammes de Pourbaix et comparé. Un décalage ΔE_{pH} de +0,18V pour Y, YNH₂ et YOH, et de 0 V pour YI₂ est ainsi appliqué. La valeur E_{corr}(D^{•+}/D) a ainsi pu être obtenue par l'équation II-2 :

$$E_{\text{corr}}(\text{D}^{\bullet+}/\text{D}) = E_1(\text{D}^{\bullet}/\text{D}^-) + \Delta E_{\text{pH}} \quad (\text{Équation II-2})$$

Cette série permet de justifier les calculs de potentiel redox par DFT et de les comparer à des valeurs de potentiels connus dans la littérature à pH=7.

Tableau II-8 : Calculs DFT des potentiels d'oxydation à 1 électron du couple D[•]/D⁻ pour les dérivés tyrosine et les dérivés dithiocarbamates de tyrosine.

Acides Aminés (D)	E _{exp} (D ^{•+} /D) (V/ENH) à pH=7	E ₁ (D [•] /D ⁻) (V/ENH)	E _{corr} (D ^{•+} /D) (V/ENH) à pH=7
Tyrosine	0,93 (6)	0,10	0,28
3,5-diiodotyrosine	0,77 (3)	0,26	0,26
3-aminotyrosine	0,64 (3)	-0,33	-0,15
3-hydroxytyrosine (DOPA)	0,57 (26)	-0,03	0,18
Dithiocarbamates d'Acides aminés	E ₂ (D [•] /D ⁻) (V/ENH)	ΔE=E ₁ -E ₂ (V/ENH)	
Tyrosine-CS ₂	-0,32	0,42	
3,5-diiodotyrosine-CS ₂	-0,21	0,47	
3-aminotyrosine-CS ₂	-0,66	0,33	
3-hydroxytyrosine-CS ₂ (DOPA-CS ₂)	-0,47	0,44	

Un écart systématique entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales obtenues dans la littérature est observé. Cet écart est principalement lié à l'absence de solvant explicite dans les calculs DFT. Cela influe particulièrement sur le calcul des potentiels redox des molécules chargées ou zwitterioniques.

Les potentiels redox calculés par DFT ont été ensuite obtenus pour les molécules dithiocarbamates de tyrosine associées. Ces potentiels redox sont nommés $E_2(D^\bullet/D^-)$ et sont présentés dans la deuxième partie du Tableau II-8. Un décalage en potentiel ΔE est observé entre la première série de molécules sans fonction dithiocarbamate et la deuxième série de molécules avec fonction dithiocarbamate. Il est calculé par la différence de potentiels suivante (équation II-3) :

$$\Delta E = E_1(D^\bullet/D^-) - E_2(D^\bullet/D^-) \text{ (Équation II-3)}$$

Cette différence de potentiel ΔE est la valeur importante que nous voulons connaître. Elle indique si les molécules avec une fonction dithiocarbamate possèdent un potentiel redox plus ou moins grand que les molécules sans dithiocarbamate. Globalement, les valeurs de potentiels à pH très basique des dithiocarbamates de Tyrosine sont plus petites (avec un décalage de 0,3V à 0,5V/ENH) que celles des molécules acides aminés sans fonction CS₂.

Nous avons ensuite supposé que la correction d'énergie ΔE_{pH} était la même pour les molécules avec ou sans dithiocarbamates. Le décalage d'énergie ΔE calculé à pH très basique serait donc le même à pH=7.

Dans ces conditions, le calcul DFT montre que les dithiocarbamates peuvent être oxydés de manière photo-induite par les QD's. Le potentiel d'oxydation des substrats dithiocarbamates n'est donc pas en cause pour expliquer l'absence d'observation de radicaux par RPE.

Délocalisation de l'électron célibataire au sein des dithiocarbamates d'acides aminés

La localisation de l'électron célibataire a ensuite été obtenue par DFT au sein de la structure chimique des différents radicaux dérivés de dithiocarbamates. Une représentation 3D de ces radicaux est présentée dans le Tableau II-9.

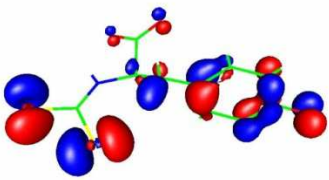
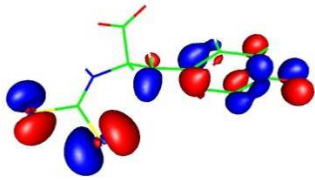
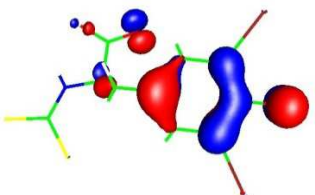
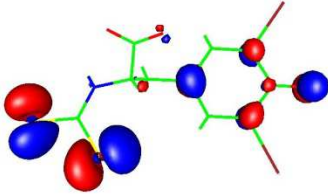
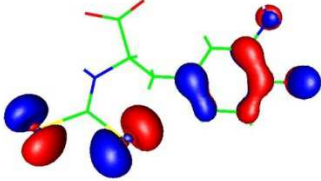
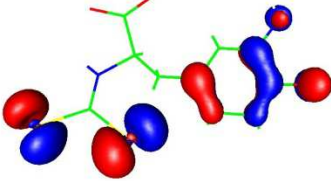
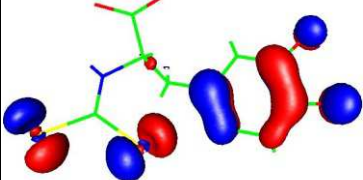
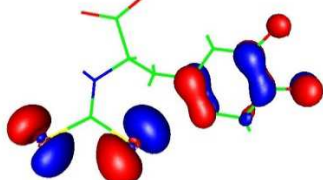
La première colonne correspond aux SOMOs (singly occupied molecular orbital) des radicaux dithiocarbamates d'acides aminés. Elle est nommée α -HOMO. La deuxième colonne correspond aux orbitales des mêmes radicaux dont l'électron vient d'être arraché. Elle est nommée β -LUMO.

Pour les trois radicaux dérivés des molécules YCS₂, YNH₂CS₂ et YOHCS₂, la répartition de la fonction orbitale électronique α -HOMO est identique à celle de l'orbitale β -LUMO. Ces orbitales électroniques du radical sont partagées entre la fonction carbodithioate (-CS₂⁻) et le cycle aromatique. Le groupement -CS₂⁻ de ces trois molécules accapare donc une partie des orbitales électroniques frontières du radical. Cette délocalisation favorise un éventuel mécanisme de recombinaison de charge des QD's vers les dithiocarbamates d'acides aminés, où l'électron de la bande de conduction des QD's viendrait combler l'orbitale β -LUMO des dérivés dithiocarbamates d'acides aminés.

Pour la molécule YI₂CS₂, la répartition électronique de l'orbitale α -HOMO est par contre très différente de celle de l'orbitale β -LUMO. L'orbitale α -HOMO est principalement centrée sur le cycle aromatique tandis que la β -LUMO est centrée sur le groupement -CS₂⁻. Ce dernier effet est principalement dû à la présence de deux groupements iodes, riches en électrons, au niveau du cycle aromatique.

La délocalisation électronique de l'électron célibataire semble largement favorisée au niveau du cycle aromatique par la présence de ces deux groupements riches en électron. Si un mécanisme de recombinaison de charge a lieu des QD's vers YI₂CS₂, l'électron de la bande de conduction des QD's viendra combler l'orbitale β -LUMO des dérivés dithiocarbamates localisée plus précisément au niveau du groupement carbodithioate (-CS₂⁻).

Tableau II-9 : Représentation 3D de la répartition électronique de l'orbitale HOMO des radicaux dérivés de ces ligands. Pour chaque radical, les lobes rouges représentent la localisation de l'électron au sein de la molécule par les densités électroniques calculées. L'isosurface de l'orbitale (bleu>0, rouge <0) a été fixée à une valeur de 0,05 unité atomique. Le code couleur suivant a été utilisé : Vert pour les carbones ^{12}C , rouge pour les oxygènes ^{16}O , blanc pour les hydrogènes ^1H , bleu pour les azotes ^{14}N , jaune pour les soufres ^{32}S et rouge sombre pour les iodes ^{127}I . Le signe de la fonction orbitale électronique est indiqué par les lobes rouges et bleus sur chaque représentation chimique 3D.

Dithiocarbamate d'Acides aminés (D)	Orbitale occupée α -HOMO des radicaux $\text{D}^\bullet$	Orbitale libre β -LUMO des radicaux $\text{D}^\bullet$
Tyrosine- CS_2 (YCS_2)		
3,5-diiodotyrosine- CS_2 (YI_2CS_2)		
3-aminotyrosine- CS_2 (YNH_2CS_2)		
3-hydroxytyrosine- CS_2 (YOH-CS_2)		

Cette étude par calcul DFT permet ainsi de justifier notre hypothèse de recombinaison des charges qui aurait lieu entre les QD's et les dithiocarbamates d'acides aminés. Lorsque le système photochimique « QD's + dithiocarbamate d'acides aminés » est irradié, le mécanisme de recombinaison des charges est favorisé par :

- 1) la proximité du groupement dithiocarbamate et donc du ligand de la surface des QD's
- 2) la délocalisation de l'électron célibataire du radical partagée entre la fonction dithiocarbamate RNH-CS_2^- et le cycle aromatique au sein des dithiocarbamate de dérivés de Tyrosine.

L'orbitale β -LUMO est ainsi facilement comblée par le « pont électronique » formé par la fonction dithiocarbamate RNH-CS_2^- au sein des dérivés d'acides aminés.

La séparation des charges entre les QD's et le substrat est donc limitée par cet effet de délocalisation de l'électron. Un changement de la géométrie moléculaire des ligands dithiocarbamates pourrait améliorer cette séparation de charge. En allongeant, par exemple, la chaîne aliphatique des dérivés de Tyrosine, le cycle aromatique serait plus éloigné du groupement dithiocarbamate. La densité électronique de la molécule pourrait alors être centrée principalement sur le cycle aromatique (voir Schéma II-8A).

4. Conclusion et perspectives

Le transfert électronique a été mis en évidence pour des acides aminés modifiés dérivés de la tyrosine et du tryptophane. Des radicaux créés par oxydation photo-induite des acides aminés ont ainsi pu être observés pour les molécules 3,5-diiodotyrosine (YI_2), 3-aminotyrosine (YNH_2) et 5-hydroxyindole (IndOH). Avec les QD's utilisés de type cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ stabilisés par des ligands histidines, ce transfert de trou peut avoir lieu pour un potentiel de substrat donneur d'électron :

$$E^0(D/D^{\bullet+}) \leq 0,77V/E_{NH}.$$

Les premiers essais d'échange de ligands avec des QD's pour effectuer des relais redox ont été effectués avec des dithiocarbamates d'acides aminés. Un effet bathochrome variant avec la taille des QD's est observé. Cet effet a été mis en évidence dernièrement par le groupe de Weiss (22) et serait lié à une délocalisation du trou des QD's avec l'orbitale HOMO des ligands dithiocarbamates.

Les observations de transfert de trou photoinduit entre QD's cœur CdSe et ligands dithiocarbamates sont mitigées. D'un côté, un fort quenching de fluorescence des QD's CdSe₅₈₈ avec YCS₂ est rencontré indiquant qu'un transfert de charge a peut-être lieu. De l'autre côté, aucune observation par spectroscopie RPE n'a permis de prouver que le transfert de charge se réalisait.

Un modèle mécanistique sur les transferts de charge photoinduits entre QD's et les dithiocarbamates dérivés de Tyrosine a été proposé pour expliquer ces résultats (voir le Schéma II-8). Il a été conforté par des calculs DFT. La fonction dithiocarbamate RNH-CS₂ semble favoriser une recombinaison de l'électron de la bande de conduction des QD's vers le radical dithiocarbamate créé. Les éventuels radicaux créés semblent avoir un temps de vie beaucoup trop court pour permettre leur détection par spectroscopie RPE.

La réalisation d'un transfert de charge comme relai redox à partir de ligands dithiocarbamates nécessite donc une architecture chimique plus complexe (voir le Schéma II-8). Un relai redox vers un substrat en solution pourrait alors être réalisé en évitant que les radicaux créés ne puissent se délocaliser avec la fonction dithiocarbamate.

Dans un premier temps, un ligand acide aminé de type dithiocarbamate pourrait être modifié en allongeant la chaîne aliphatique (voir le Schéma II-8A). Dans un second temps, des ligands peptides modifiés fonctionnalisés par un dithiocarbamate pourraient être utilisés (voir le Schéma II-8B). Pour cela, des acides aminés modifiés redox actifs pourraient être incorporés au sein de la chaîne peptidique à une distance suffisante de la fonction -CS₂.

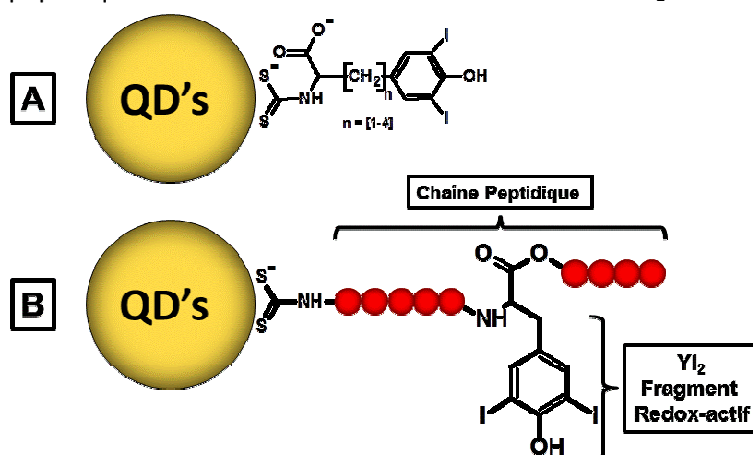


Schéma II-8 : Architecture moléculaire proposée pour réaliser des relais redox avec des ligands A) de type dithiocarbamate de Tyrosine dont la chaîne aliphatique est modifiée ou B) de type dithiocarbamate de peptide.

5. Annexes

5.1. Diagramme de Pourbaix du 3,5-diiodotyrosine

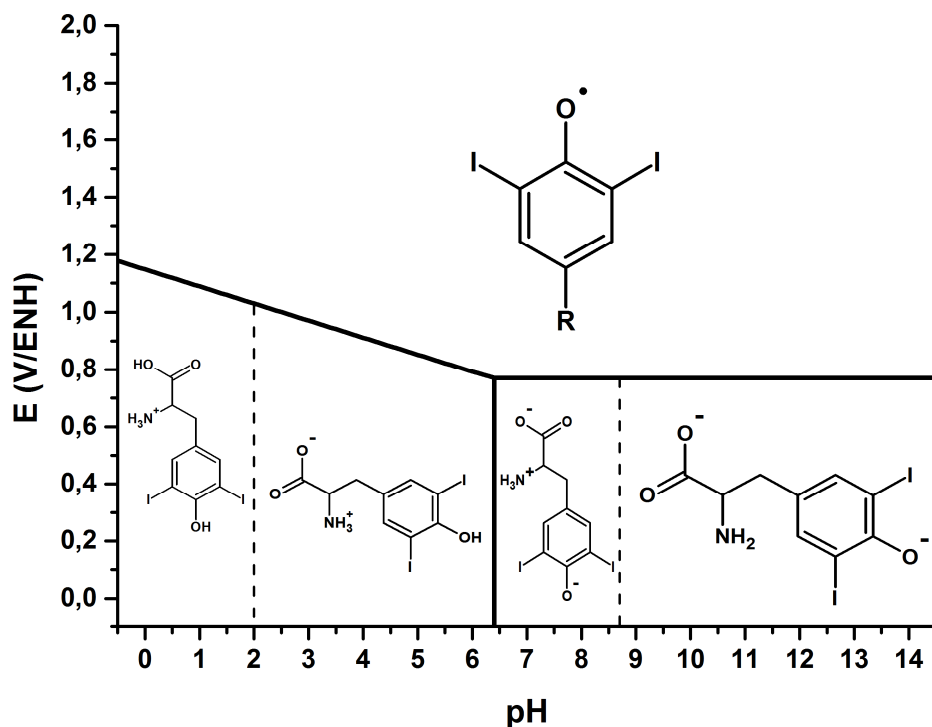


Figure II-8 : Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du 3,5-diiodotyrosine (YI₂) à 25°C. Les diagrammes ont été tracés grâce aux valeurs physico-chimiques (potentiel redox et constantes d'acidité) du Tableau II-1.

5.2. Diagramme de Pourbaix de l'indole

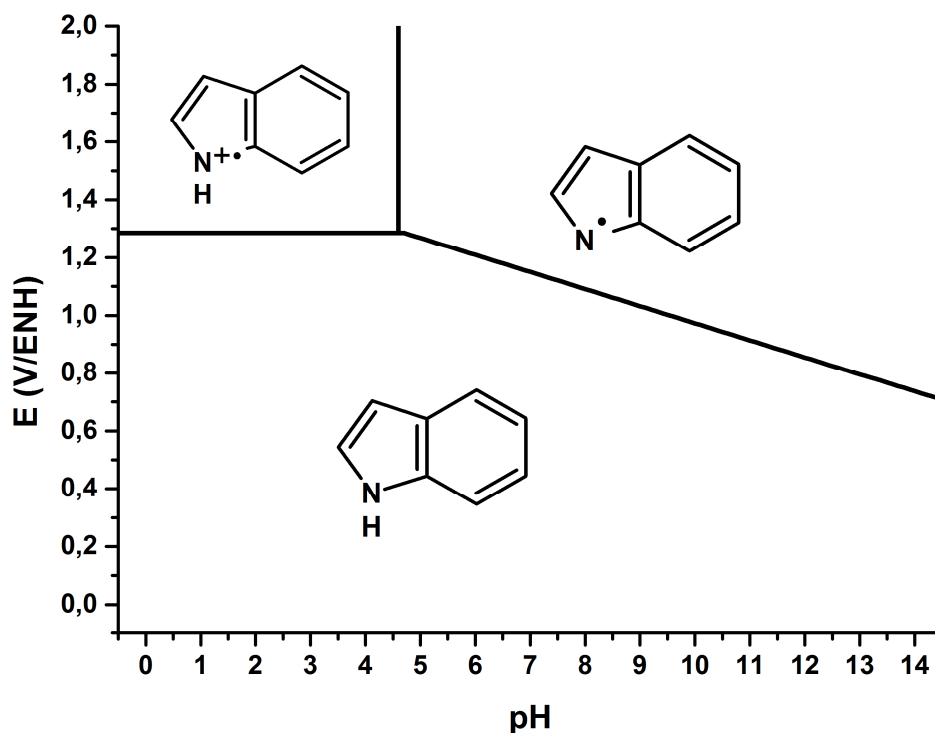


Figure II-9 : Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) de l'indole (Ind) à 25°C. Les diagrammes ont été tracés grâce aux valeurs physico-chimiques (potentiel redox et constantes d'acidité) du Tableau II-1.

5.3. Diagramme de Pourbaix du 5-hydroxyindole

Le diagramme de Pourbaix du **IndOH** est un peu particulier. Il est tracé dans la Figure II-10. Deux fonctions différentes présentes sur le cycle indolique peuvent être oxydées. Ici l'électron sur le cycle indole est préférentiellement « localisé » sur la fonction hydroxyle du cycle (8) et il se comporte comme un phénol. Ainsi le diagramme de Pourbaix du **IndOH** ressemble aux diagrammes de Pourbaix d'un phénol à bas pH et une pente négative est observée (8).

A haut pH, un changement de pente est attendu vers un pH proche du pKa du groupement hydroxy en position 5. Mais à pH>11, la forme radical indolye neutre ($\text{IndHO}^\bullet$) n'est pas stable (8,11) et perd un proton pour devenir le radical indoloxyle ($\text{IndO}^\bullet$) (voir le Schéma II-9). Finalement d'après les résultats expérimentaux trouvés par Jovanovic et al. (8), la pente décroissante (du potentiel redox en fonction du pH) semble se poursuivre jusqu'à pH=14.

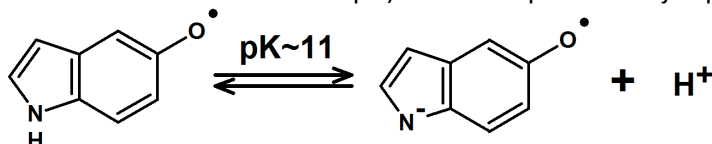


Schéma II-9 : Equilibre acido-basique entre les deux radicaux, neutre et anion, du 5-hydroxyindole.

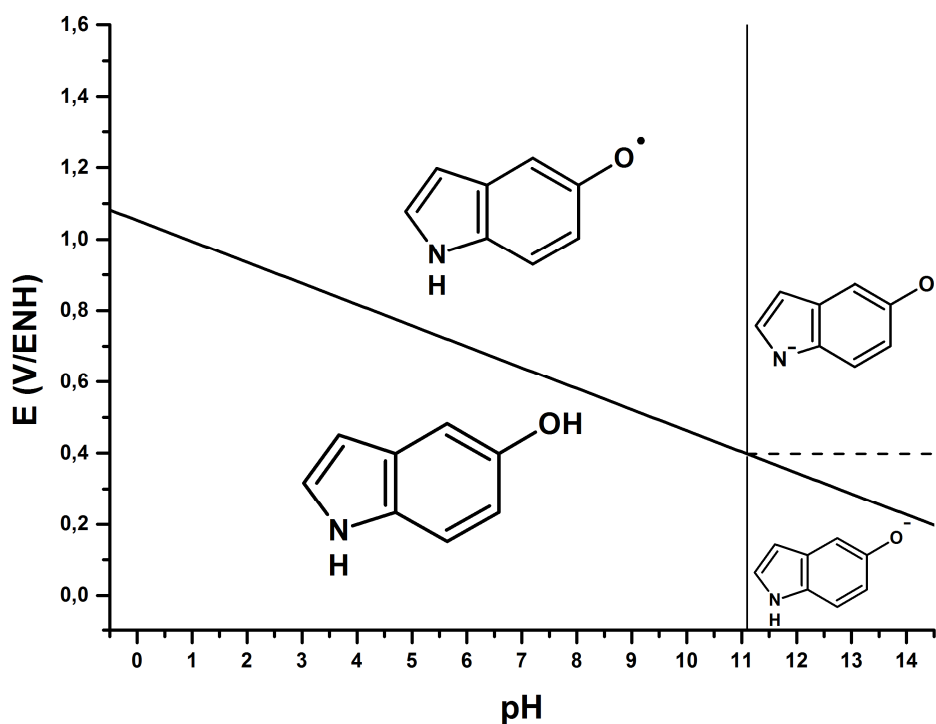


Figure II-10 : **Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du 5-hydroxyindole (WOH) à 25°C.** Les diagrammes ont été tracés grâce aux valeurs physico-chimiques (potentiel redox et constantes d'acidité) du Tableau II-1.

5.4. Diagramme de Pourbaix du 3-aminotyrosine

Le diagramme de Pourbaix de YNH_2 est plus difficile à tracer car l'ensemble des données expérimentales n'ont pas été trouvées dans la littérature. Pour cette espèce, le radical associé sera de type quinone (iminoquinone) et différentes formes mésomères peuvent stabiliser les radicaux. La constante d'acidité des formes radicalaires neutres et cationiques de la fonction phénol semble accessible dans l'eau lorsqu'un substituant amine est présent sur le cycle aromatique. Ainsi un pK de 2,2 est proposé pour l'équilibre acido-basique présenté dans le Schéma II-10 pour le para-aminophénol (28).

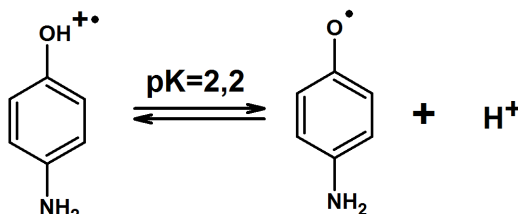


Schéma II-10 : Équilibre acido-basique entre les deux radicaux, neutres et cations, du para-aminophénol (28).

En supposant que cette constante d'acidité est similaire pour le YNH_2 , le diagramme de pourbaix de cette espèce peut-être construit sur une gamme de pH de [5-14] jusqu'à la valeur de constante d'acidité $\text{pK}_a=4,75$ du groupement amino en ortho. Il est présenté dans la Figure II-11.

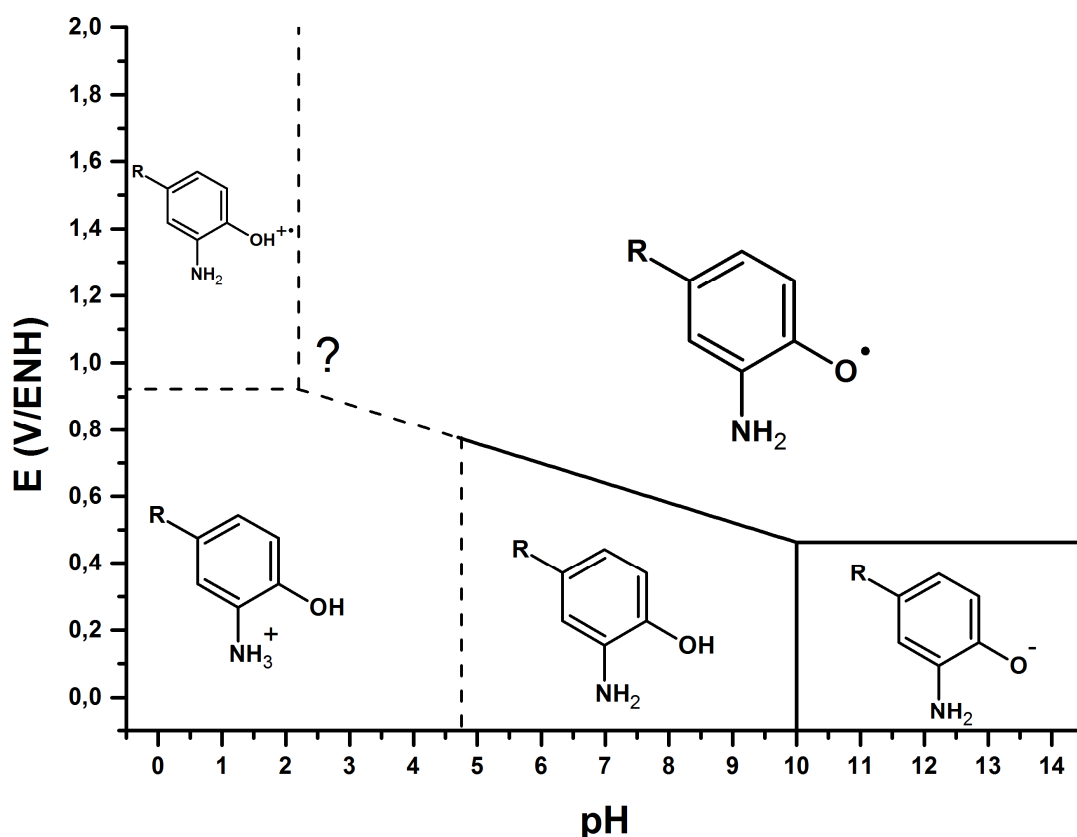


Figure II-11 : Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du 3-aminotyrosine (YNH_2) à 25°C. Le diagramme a été obtenu grâce aux valeurs physico-chimiques (potentiel redox et constantes d'acidité) du Tableau II-1. Malheureusement les valeurs de constante d'acidité du couple $\text{RPhO}^{\bullet+}/\text{RPhO}^\bullet$ n'est pas connu. Le diagramme à bas pH (en pointillé) est donc seulement une estimation à partir d'une constante d'acidité de valeur de 2,2 comme l'aminophénol.

6. Références :

1. Stubbe, J., and van der Donk, W. A. (1998) Protein Radicals in Enzyme Catalysis. *Chemical Reviews* 98, 705-762
2. Zylstra, J., Amey, J., Miska, N. J., Pang, L., Hine, C. R., Langer, J., Doyle, R. P., and Maye, M. M. (2011) A Modular Phase Transfer and Ligand Exchange Protocol for Quantum Dots. *Langmuir* 27, 4371-4379
3. DeFelippis, M. R., Murthy, C. P., Broitman, F., Weinraub, D., Faraggi, M., and Klapper, M. H. (1991) Electrochemical properties of tyrosine phenoxyl and tryptophan indolyl radicals in peptides and amino acid analogs. *The Journal of Physical Chemistry* 95, 3416-3419
4. Sokolovsky, M., Riordan, J. F., and Vallee, B. L. (1967) Conversion of 3-nitrotyrosine to 3-aminotyrosine in peptides and proteins. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 27, 20-25
5. Das, T. N., and Priyadarsini, K. I. (1994) Characterization of Transients Produced in Aqueous Medium by Pulse Radiolytic Oxidation of 3,5-Diiodotyrosine. *The Journal of Physical Chemistry* 98, 5272-5278
6. Harriman, A. (1987) Further comments on the redox potentials of tryptophan and tyrosine. *The Journal of Physical Chemistry* 91, 6102-6104
7. David L. Nelson, M. M. C. (2004) *Lehninger Principles of biochemistry* 4th Edition.
8. Jovanovic, S. V., Steenken, S., and Simic, M. G. (1990) One-electron reduction potentials of 5-indoxyl radicals: a pulse radiolysis and laser photolysis study. *The Journal of Physical Chemistry* 94, 3583-3588
9. Jovanovic, S. V., and Steenken, S. (1992) Substituent effects on the spectral, acid-base, and redox properties of indolyl radicals: a pulse radiolysis study. *The Journal of Physical Chemistry* 96, 6674-6679
10. Bordwell, F. G., and Cheng, J. (1991) Substituent effects on the stabilities of phenoxyl radicals and the acidities of phenoxyl radical cations. *Journal of the American Chemical Society* 113, 1736-1743
11. Naik, G. H., Indira Priyadarsini, K., and Mohan, H. (2002) One-electron reduction of some indole derivatives: Effect of 5-hydroxy substitution. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 5872-5877
12. Huynh, M. H. V., and Meyer, T. J. (2007) Proton-Coupled Electron Transfer. *Chemical Reviews* 107, 5004-5064
13. Perez-Reyes, E., and Mason, R. P. (1981) Characterization of the structure and reactions of free radicals from serotonin and related indoles. *Journal of Biological Chemistry* 256, 2427-2432
14. Seyedsayamdost, M. R., Argirević, T., Minnihan, E. C., Stubbe, J., and Bennati, M. (2009) Structural Examination of the Transient 3-Aminotyrosyl Radical on the PCET Pathway of E. coli Ribonucleotide Reductase by Multifrequency EPR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* 131, 15729-15738
15. Crippa, P. R., Loh, E., and Isotani, S. (1975) Electron paramagnetic resonance of x-irradiated tyrosine, thyronine and their iodine-derivatives. *Radiation Effects* 25, 13-15
16. Jasieniak, J., Smith, L., Embden, J. v., Mulvaney, P., and Califano, M. (2009) Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 19468-19474
17. Lakowicz, J. R. (2006) *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 3rd Edition. Springer, Analytical Chemistry
18. Sharma, S. N., Pillai, Z. S., and Kamat, P. V. (2003) Photoinduced charge transfer between CdSe quantum dots and p-phenylenediamine. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 10088-10093
19. Tan, Y., Jin, S., and Hamers, R. J. (2013) Photostability of CdSe Quantum Dots Functionalized with Aromatic Dithiocarbamate Ligands. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5, 12975-12983
20. Dubois, F., Mahler, B., Dubertret, B., Doris, E., and Mioskowski, C. (2006) A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange. *Journal of the American Chemical Society* 129, 482-483
21. Frederick, M. T., and Weiss, E. A. (2010) Relaxation of Exciton Confinement in CdSe Quantum Dots by Modification with a Conjugated Dithiocarbamate Ligand. *ACS Nano* 4, 3195-3200
22. Frederick, M. T., Amin, V. A., Swenson, N. K., Ho, A. Y., and Weiss, E. A. (2012) Control of Exciton Confinement in Quantum Dot–Organic Complexes through Energetic Alignment of Interfacial Orbitals. *Nano Letters* 13, 287-292
23. Frederick, M. T., Amin, V. A., Cass, L. C., and Weiss, E. A. (2011) A Molecule to Detect and Perturb the Confinement of Charge Carriers in Quantum Dots. *Nano Letters* 11, 5455-5460
24. Ghosh, D., Roy, A., Seidel, R., Winter, B., Bradforth, S., and Krylov, A. I. (2012) First-Principle Protocol for Calculating Ionization Energies and Redox Potentials of Solvated Molecules and Ions: Theory and Application to Aqueous Phenol and Phenolate. *The Journal of Physical Chemistry B* 116, 7269-7280
25. Isse, A. A., and Gennaro, A. (2010) Absolute Potential of the Standard Hydrogen Electrode and the Problem of Interconversion of Potentials in Different Solvents. *The Journal of Physical Chemistry B* 114, 7894-7899
26. Jovanovic, S. V., Steenken, S., Tosic, M., Marjanovic, B., and Simic, M. G. (1994) Flavonoids as Antioxidants. *Journal of the American Chemical Society* 116, 4846-4851
27. Martin, R. B. (1971) Zwitterion formation upon deprotonation in L-3,4-dihydroxyphenylalanine and other phenolic amines. *The Journal of Physical Chemistry* 75, 2657-2661
28. Sun, Q., Tripathi, G. N. R., and Schuler, R. H. (1990) Time-resolved resonance Raman spectroscopy of p-aminophenol radical cation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry* 94, 6273-6277

Chapitre III : Réactions photochimiques de la vanilline par photo-excitation des quantum dots



Sommaire

1. Introduction.....	103
1.1. Mécanismes de réactions photochimiques avec l'oxygène.....	103
1.2. Buts et objectifs de l'étude.....	105
1.3. Mécanismes de réactions pouvant être réalisées avec la vanilline	105
1.4. Plan d'étude.....	107
2. Etude des propriétés photocatalytiques des QD's sous air	108
2.1. Suivi de la réaction photochimique par HPLC.....	108
2.2. Suivi de la réaction photochimique par RMN.....	111
2.3. Identification des espèces radicalaires dérivées de la vanilline par RPE à onde continue.....	116
2.4. Synthèse des résultats et mécanismes réactionnels	124
3. Etude cinétique des radicaux par RPE pulsée résolue en temps	127
3.1. Présentation de la séquence d'impulsions choisie	127
3.2. Analyse par RPE pulsée des radicaux dérivés de la vanilline dans le toluène	129
3.3. Analyse par RPE pulsée des radicaux dérivés de la vanilline dans l'eau.....	133
3.4. Discussion et comparaison des résultats.....	136
4. Conclusion	137
5. Références	138

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus avec le système photochimique à base de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ (fonctionnalisés par des ligands histidine) pour réaliser l'oxydation d'un substrat donneur d'électron, la vanilline. Toutes les expériences ont été réalisées **sous air**. Dans ces conditions, les QD's peuvent produire des espèces réactives de l'oxygène (généralement l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ ou le radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$). Nous introduisons donc dans cette première partie les mécanismes photochimiques qui mènent à la production d'espèces réactives de l'oxygène (notées **ROS** par la suite).

1.1. Mécanismes de réactions photochimiques avec l'oxygène

Dans cette partie le terme « photosensibilisateur » sera utilisé pour décrire l'action d'une espèce chromophore absorbant la lumière pour réaliser une réaction photochimique. Les termes photocatalyseurs et photosensibilisateurs désignent tous les deux des chromophores capable de réaliser une réaction photochimique (1).

Le terme « photocatalyseur » est plus utilisé dans la littérature pour désigner des métaux de transitions ou des semi-conducteurs pouvant absorber la lumière et réaliser ensuite une photocatalyse redox. Le terme « photosensibilisateur » est généralement employé pour désigner une molécule organique qui joue le rôle de photocatalyseur.

Les mécanismes de production de ROS ont été décrits initialement sur des photosensibilisateurs organiques. C'est pourquoi, le terme « photocatalyseur » sera donc réservé ici aux QD's, tandis que le terme de « photosensibilisateurs » désignera ici des chromophores de manière plus générale.

Mécanismes d'excitation et de photosensibilisation

Les mécanismes de photosensibilisation sont réalisés en plusieurs étapes présentées dans le Schéma III-1.

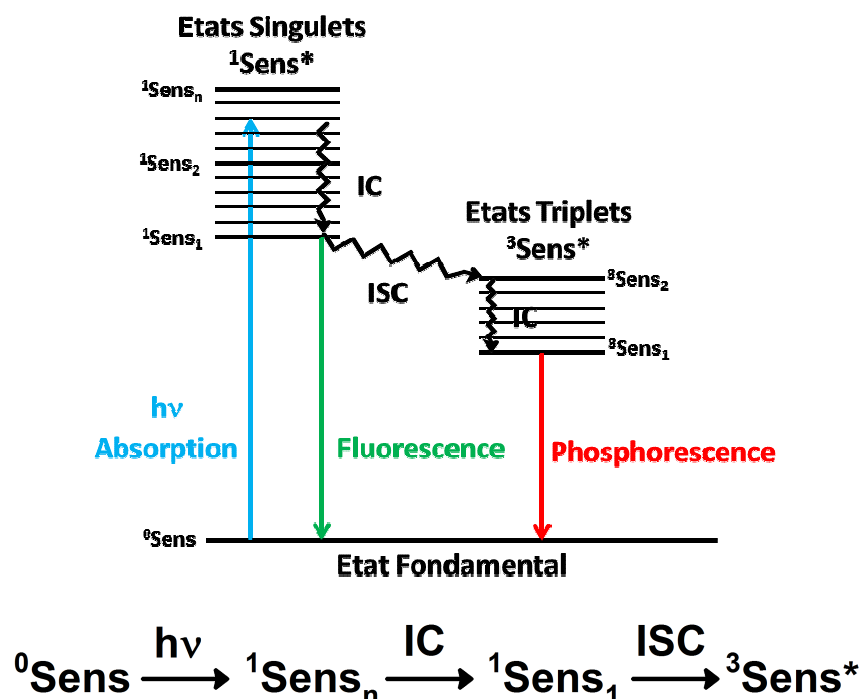


Schéma III-1 : Schéma de principe des différents états d'excitation successifs après irradiation d'un photosensibilisateur. L'absorption d'un photon par le photosensibilisateur dans son état fondamental $^0\text{Sens}$ l'excite vers un état singulet $^1\text{Sens}_n$. Dans un second temps, des mécanismes non-radiatifs ont lieu : de conversion interne (IC) vers un état singulet $^1\text{Sens}_1$ plus stabilisé en énergie puis de croisement intersystème (ISC) vers des états triplets $^3\text{Sens}^*$. Des mécanismes radiatifs de fluorescence et de phosphorescence peuvent avoir lieu respectivement à partir des états singulets et triplets du photosensibilisateur.

Par absorption de la lumière $h\nu$, le photosensibilisateur est promu d'un état fondamental $^0\text{Sens}$ à un état singulet excité ($^1\text{Sens}_n$), de durée de vie courte en général. Celui-ci est stabilisé par conversion interne (IC) à un niveau d'excitation singulet de plus faible énergie ($^1\text{Sens}_1$). Cet état électronique de la molécule possède une faible durée de vie typiquement de l'ordre de la nanoseconde. Dans un second temps, l'état $^1\text{Sens}_1$ rejoint un état triplet de plus faible énergie ($^3\text{Sens}^*$) par croisement intersystème (ISC). Cet état triplet possède une durée de vie plus longue que l'état singulet. Cette propriété lui permet de réagir ensuite avec des molécules en solution dont le dioxygène O_2 .

Mécanismes de photosensibilisation en présence d'oxygène

Selon la classification établie par Foote (2), en présence d'oxygène, les photosensibilisateurs peuvent réaliser deux types de réactions, dénommées type I et II. Les mécanismes réactionnels de ces deux réactions sont présentés dans le Schéma II-2.

Le mécanisme de type I implique en première étape la formation de radicaux libres réalisée par transfert d'électron du photosensibilisateur à l'état triplet vers les substrats. Si le milieu réactionnel est irradié sous air, les radicaux peuvent réagir avec l'oxygène pour former des produits de réaction oxygénés dérivés des substrats. Le photosensibilisateur réalise alors une réaction photochimique par un mécanisme de type I.

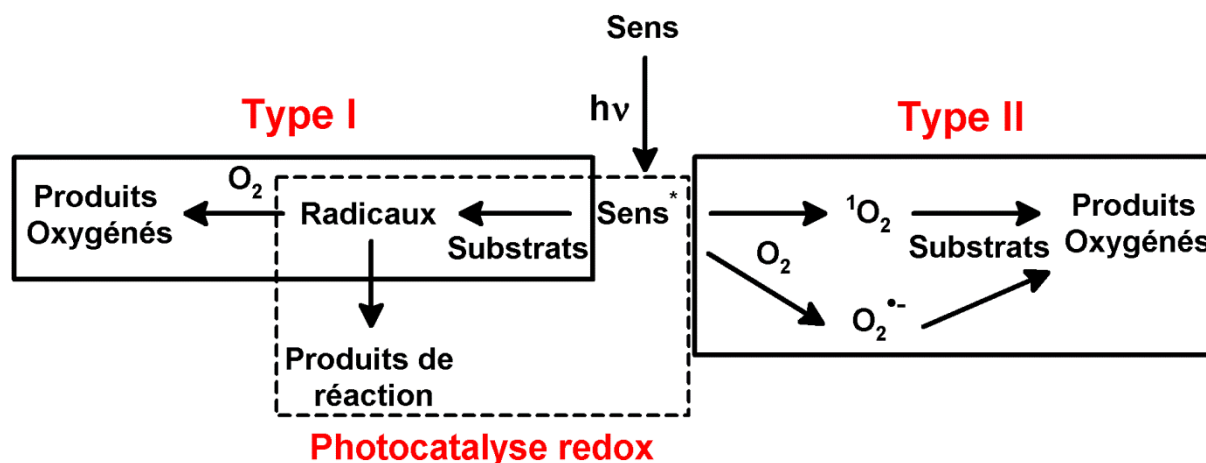


Schéma III-2 : Schéma de principe des différents mécanismes d'oxydation rencontrés avec un photosensibilisateur (Sens).

Dans un processus de Type II, le photosensibilisateur à l'état excité crée des espèces réactives de l'oxygène (ROS) susceptibles d'initier d'autres réactions. Deux types de ROS peuvent être créés. L'état triplet du photosensibilisateur ($^3\text{Sens}^*$) peut tout d'abord réagir par annihilation triplet-triplet avec l'oxygène. L'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ (ROS) est alors créé. Le photosensibilisateur peut aussi réaliser une réduction de l'oxygène par transfert d'électron. Le radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ est alors formé.

Ces deux espèces ROS sont très réactives et conduisent facilement en présence de substrats à des produits de réaction oxygénés.

Au final les réactions avec un photosensibilisateur de type I ou de type II, mènent à des produits oxygénés de dégradation des substrats. Il est par ailleurs souvent difficile de différencier le type I du type II dans une réaction photochimique sous oxygène avec un photosensibilisateur.

Enfin, si le milieu réactionnel est irradié en l'absence d'oxygène, les radicaux peuvent réagir avec d'autres molécules et former des produits de réaction. Dans ce dernier mécanisme, le photosensibilisateur réalise alors une photocatalyse redox par transfert de charge photoinduit (voir la partie I-2.1).

Les QD's sont-ils des photosensibilisateurs ?

Plusieurs publications montrent que les QD's peuvent agir comme des photosensibilisateurs de type II. Quelques publications décrivent l'utilisation de QD's pour des applications en thérapie par réaction photodynamique (3). Différentes publications ont ainsi démontré la création d'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ lors de l'irradiation de QD's de type cœur CdSe (4), cœur-coquille CdSe/ZnS (5), ou cœur-coquille InP/ZnS (6). Les valeurs de rendements quantiques de production d'oxygène singulet s'échelonnent suivant les conditions expérimentales de 5 % à 30 %. Un état triplet des QD's semble donc être créé.

Théoriquement, lorsque l'exciton est créé au sein des QD's, une interaction d'échange est réalisée entre l'électron et le trou. Cette interaction a pour conséquence une levée de dégénérescence de la transition $1\text{S}_{3/2}(\text{h})-1\text{S}(\text{e})$. Une structure fine de la transition du premier exciton (voir l'annexe VI-1.4) est observée et elle permet d'expliquer certains faits expérimentaux (phénomènes de stokes-shift et de clignotement de la fluorescence). Certains états électroniques de la structure fine de l'exciton peuvent être considérés comme des états triplets du QD's et expliquer la détection de l'oxygène singulet lors de l'irradiation des QD's.

Les QD's d'après toutes ces études peuvent donc bien agir comme des photosensibilisateurs de type II. Mais de manière plus générale, le chemin réactionnel suivi (voir le Schéma III-2) dépend du substrat utilisé.

1.2. Buts et objectifs de l'étude

Nous avons donc axé cette étude sur l'identification et la caractérisation des différents mécanismes des réactions photochimiques à base de QD's réalisées sous air en présence de vanilline comme substrat. Les trois mécanismes de réactions photochimiques (type I, type II et photocatalyse redox) peuvent avoir lieu simultanément. Nous avons donc voulu les différencier.

1.3. Mécanismes de réactions pouvant être réalisées avec la vanilline

La vanilline (voir le Tableau III-1) est un phénol très utilisé dans l'alimentaire pour sa saveur et son odeur (7). Elle a été particulièrement étudiée comme composé modèle de la lignine (8). Son utilisation comme intermédiaire chimique pour la synthèse organique est courante dans l'industrie chimique, pharmaceutique et en parfumerie (9).

Une réaction photochimique à partir de ce composé peut avoir un double intérêt technologique. Premièrement, des synthèses de chimie « verte » peuvent être développées à partir de son oxydation en remplacement de réactions de synthèse organique déjà existantes. Deuxièmement la vanilline est toxique dans l'environnement pour les poissons et les algues. Sa dégradation par voie photochimique pour traiter les déchets et eaux usées est donc intéressante. Des procédés photocatalytiques de dégradation sous irradiation UV de la vanilline ont d'ailleurs été démontrés à l'aide de nanoparticules de TiO_2 ou de ZnO (10).

Mécanisme redox de dimérisation de la vanilline

L'oxydation à 1 électron de la vanilline a été étudiée par électrochimie (11,12). Son mécanisme est présenté dans le Schéma III-3. L'oxydation de la vanilline pour former le radical vanillyle associé est tout d'abord réalisé (réaction 1). Son potentiel d'oxydation à 1 électron de 0,57V/ENH à pH = 7 (11,12) est relativement bas.

L'association de deux radicaux mène à la formation du dimère de vanilline (réaction 2). Les formes mésomères du radical neutre de la vanilline justifient la création de manière unique du dimère de vanilline en ortho de la fonction phénol (forme mésomère encadrée en rouge). Les caractéristiques physico-chimiques de la vanilline et du dimère de vanilline sont résumées dans le Tableau III-1.

La réduction du dimère de vanilline peut ensuite être réalisée lors de la condensation de deux fonctions aldéhydes (benzaldéhydes) (13). Un mécanisme de polymérisation de la vanilline est alors attendu (réaction 3) et il a été mis en évidence par électrochimie (14).

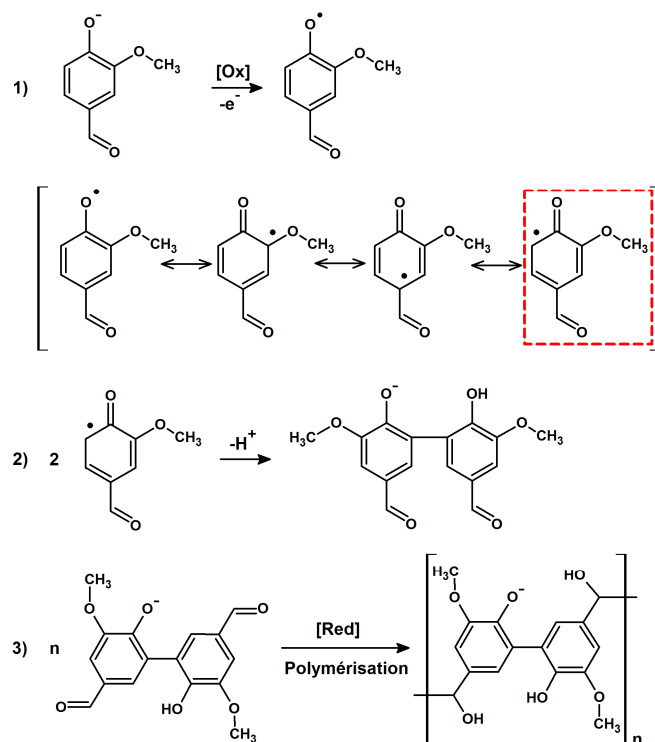


Schéma III-3 : Mécanismes réactionnels observés avec la vanilline à pH légèrement basique ($7,4 < \text{pH} < 10,1$) d'après les constantes d'acidité de la vanilline et du dimère de vanilline (voir le Tableau III-1). 1) La première étape correspond à l'oxydation à 1 électron de la vanilline. Le radical neutre dérivé de la vanilline est alors obtenu. 2) Deux radicaux peuvent alors s'associer pour former le dimère de vanilline. 3) Une réduction des fonctions aldéhydes du dimère de vanilline peut avoir lieu menant à la polymérisation de la vanilline.

Dans le chapitre II, nous avons montré par spectroscopie que les QD's pouvaient oxyder des molécules donneuses d'électron, dérivées de Phénol, jusqu'à un pH limite de +0,77V/ENH. Ce résultat nous montre qu'une réaction d'oxydation par transfert de trou photoinduit entre les QD's et la vanilline ($E^0 = 0,57\text{V/ENH}$ à $\text{pH}=7$) est a priori possible.

La molécule benzaldéhyde possède un potentiel de réduction de -0,9 V/ENH à $\text{pH}=3$ (13). Les QD's ($E_{\text{BC}} = -1,1 \pm 0,3 \text{ V/ENH}$) pourraient ainsi réaliser la réduction du dimère de vanilline par transfert d'électron photoinduit.

Si ces deux réactions en oxydation et en réduction se font efficacement avec les QD's photoexcités, la synthèse d'un polymère de vanilline par voie photochimique à base de QD's pourrait être réalisée.

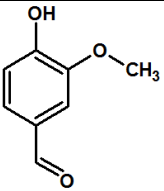
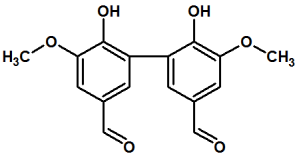
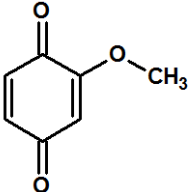
Mécanisme de dégradation de la vanilline par les ROS

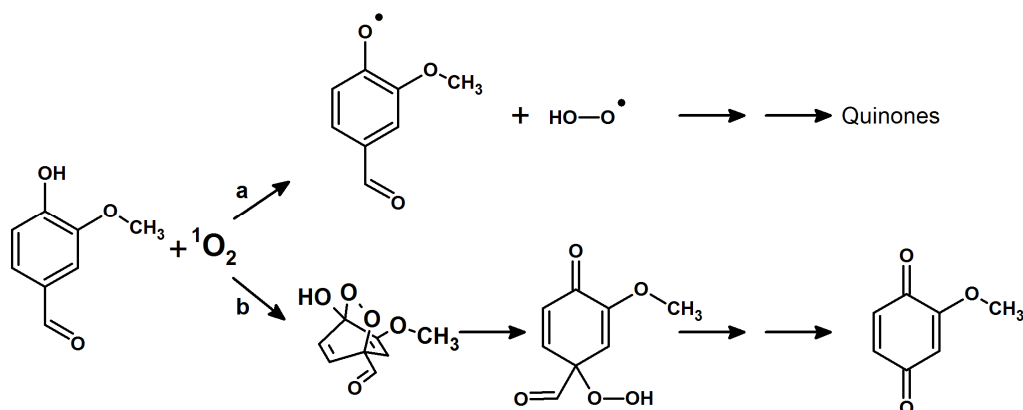
La vanilline est réputée pour réagir facilement avec les ROS et notamment avec l'oxygène singulet. Le mécanisme proposé dans une publication de revue (8) possède deux chemins réactionnels différents qui sont résumés dans le Schéma III-4.

Le chemin réactionnel a) consiste en un transfert d'un atome d'hydrogène de la vanilline vers l'oxygène singulet. Le radical neutre de la vanilline et l'espèce $\text{HO}_2^\bullet$ sont créés. Le radical de la vanilline mène ensuite à des produits de réactions de type quinone. Dans le chemin réactionnel b), une attaque du cycle benzénique par l'oxygène singulet est réalisée avec la création d'un endoperoxyde. Le groupement aldéhyde de la vanilline est ensuite dégradé et la methoxybenzoquinone associée est obtenue.

La vanilline semble donc être une molécule capable d'effectuer des réactions redox (Schéma III-3) et de réagir avec des ROS (Schéma III-4). La vanilline peut, grâce à sa réactivité, indiquer si les QD's préfèrent agir comme photosensibilisateurs par des mécanismes de type I ou II, ou comme photocatalyseur redox par transfert de charge photoinduit.

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques de différentes molécules dérivées de la vanilline.

Molécule	Représentation chimique sous forme semi-développée	Potentiel redox à pH=7 (V/ENH)	Constante d'acidité pKa (RPhOH/RPhO ⁻)
Vanilline (Van) (3-methoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde)		$E^0(\text{Van}^{\bullet+}/\text{Van}) = 0,57\text{V}$ (12)	pKa = 7,4 (15)
Dimère de Vanilline (Dim) (dehydrodivanilline ou 6,6'-dihydroxy-5,5'-dimethoxy-(1,1'-biphényl)-3,3'-dicarboxaldehyde)		Réduction de la fonction aldéhyde possible (13)	pKa ₁ =6,16 pKa ₂ =10,07 (15)
2-methoxybenzoquinone (MBQ)		-	-


 Schéma III-4 : Chemins réactionnels possibles de photo-dégradation par l'oxygène singulet (¹O₂) de la vanilline comme composé modèle au sein de la lignine. Le schéma est tiré de la référence (8).

1.4. Plan d'étude

La partie III-2 de cette étude vise à identifier les différentes réactions de dégradation de la vanilline réalisées lors de l'irradiation du système « QD's + Vanilline » dans l'eau sous air. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées. Les techniques de caractérisation analytiques HPLC et RMN ont été tout d'abord utilisées (parties III-2.1 et III-2.2) pour identifier des produits de réactions.

Les radicaux associés aux différents intermédiaires réactionnels dérivés de la vanilline ont ensuite été détectés par RPE à onde continue (partie III-2.3). Un mécanisme réactionnel de dégradation a pu être proposé dans la partie III-2.4.

Dans un second temps, les espèces radicalaires créées durant cette réaction photochimique ont été caractérisées par des expériences de RPE pulsée résolue en temps (partie III-3).

2. Etude des propriétés photocatalytiques des QD's sous air

Dans ces deux premières parties III-2.1 et III-2.2, le système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » en solution aqueuse a été étudié par les techniques analytiques HPLC et RMN. Les réactions photochimiques ont été suivies pour 1) mesurer la cinétique de réaction (consommation de la vanilline) en fonction du temps d'irradiation et 2) identifier les produits de réaction finaux et leur rendement de conversion.

2.1. Suivi de la réaction photochimique par HPLC

Les conditions d'irradiation sont décrites en détail dans la partie V-3.1 du chapitre V. Brièvement, une lampe halogène 150W de puissance électrique est utilisée munie d'un filtre passe-haut à $\lambda=420\text{nm}$. Le filtre optique permet d'éviter une irradiation directe de la vanilline et donc éventuellement une réaction photochimique parasite.

A chaque temps d'irradiation, des prélèvements du milieu réactionnel sont réalisés puis analysés par HPLC. Les chromatogrammes HPLC sont obtenus par la mesure d'absorbance à deux longueurs d'onde : $\lambda=230\text{nm}$ et $\lambda=280\text{nm}$. La première longueur d'onde permet de détecter d'éventuels produits de réaction de faible absorbance. La seconde longueur d'onde est adaptée à la détection de la vanilline ($\epsilon_{280} = 10715 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (16)).

Analyse par HPLC de la vanilline seule

Un échantillon de vanilline commerciale a tout d'abord été analysé seul en solution par HPLC. Un gradient d'acétonitrile dans l'eau de 0% à 70% a été utilisé sur une colonne à phase inverse (X-Terra avec des chaînes C₁₈ greffées sur silice). Le chromatogramme de la Vanilline est présenté dans la Figure III-1.

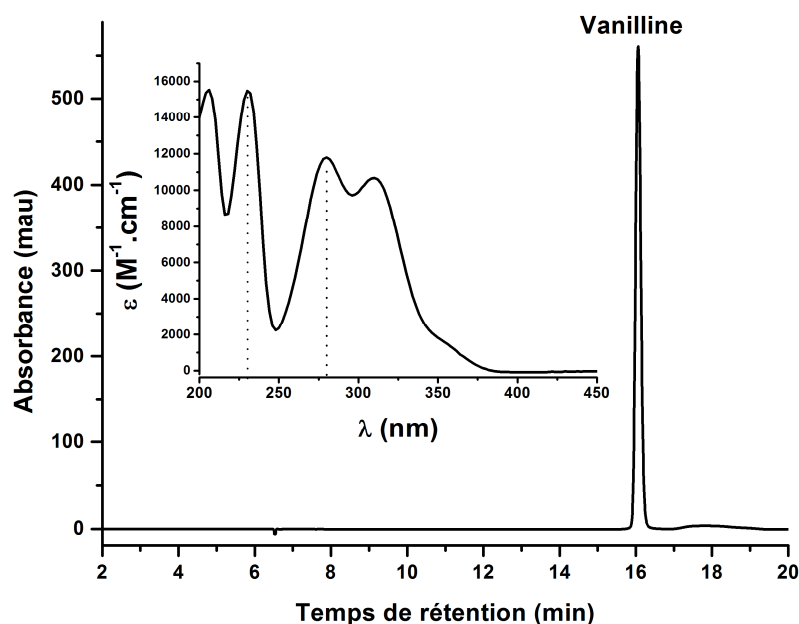


Figure III-1 : Pic HPLC de la vanilline avec un temps de rétention $t_R=16 \text{ min}$. Les concentrations des standards testés ici sont égales à 1mM. Les conditions d'élution sont les suivantes : une Colonne à phase inverse X-Terra avec des chaînes C₁₈ greffées sur silice a été utilisée avec un gradient d'Acétonitrile dans l'eau de 10 à 70% en 45 min. La détection a été réalisée en sortie de colonne HPLC par absorbance UV-Vis à $\lambda=280\text{nm}$. L'insert présente le spectre d'absorbance UV-visible de la vanilline mesuré à pH=7 (avec un $\epsilon_{230}=15488 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et un $\epsilon_{280}=10715 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (16)).

La vanilline est éluée à un temps de rétention de 16 minutes environ (soit un gradient de 29,5% d'acétonitrile dans l'eau). L'échantillon « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » a ensuite été étudié en fonction du temps d'irradiation. Le chromatogramme complet est présenté dans la Figure III-2. Trois pics HPLC sont détectés au cours de la réaction photochimique. Leur évolution est décrite de manière spécifique dans les paragraphes suivants.

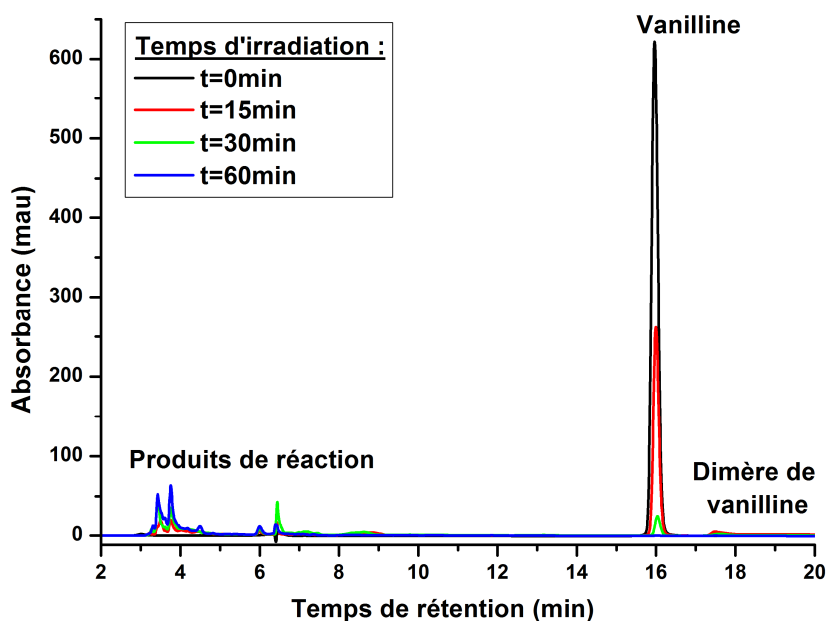


Figure III-2 : Chromatogrammes HPLC complets du suivi cinétique du système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » sous air en fonction du temps d'irradiation. Le système photochimique est composé de 3,9 μ M de QD's et 1mM de vanilline. Les conditions d'élution sont les mêmes que celles utilisées dans la Figure III-1. La détection a été ici réalisée en sortie de colonne HPLC par absorbance UV-Vis à $\lambda=230$ nm. L'irradiation a été réalisée grâce à une lampe visible halogène 150W munie d'un filtre passe-haut à $\lambda=420$ nm.

Suivi du pic HPLC de la vanilline avec le temps d'irradiation

Dans la Figure III-3A, la décroissance du pic HPLC de la vanilline est observée. En 60 minutes, la consommation de la vanilline est complète. Le pic HPLC a ensuite été intégré. Son intensité normalisée est tracée en fonction du temps d'irradiation en noir dans la Figure III-3B.

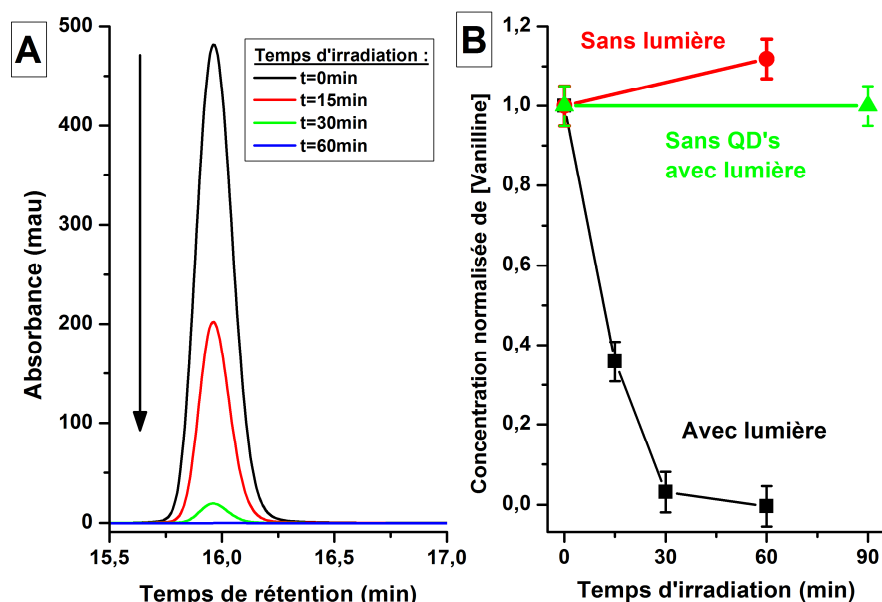


Figure III-3 : A) Suivi par HPLC du pic de la vanilline lors de l'irradiation du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » sous air. Le système photochimique est composé de 3,9 μ M de QD's et 1mM de vanilline. Les conditions d'irradiation et d'élution sont les mêmes que celles utilisées dans la Figure III-2. La détection du pic HPLC de la vanilline a été effectuée par absorbance UV-Vis à $\lambda=280$ nm. B) Suivi par HPLC de la cinétique de consommation de la vanilline au cours de l'irradiation du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » sous air avec irradiation visible (carré noir), sans irradiation (rond rouge), et irradiation de la vanilline seule en solution (triangle vert).

Deux expériences témoins ont été réalisées pour vérifier que la consommation de la vanilline au cours du temps d'irradiation se fait par voie photochimique avec les QD's. L'irradiation de la vanilline seule en solution a bien montré que celle-ci était inerte sous irradiation en lumière visible (Figure III-3B courbe verte). Deuxièmement, un échantillon de « QD's + vanilline » a été agité pendant 1h en l'absence d'irradiation et aucune consommation de la vanilline n'a été observée (Figure III-3B courbe rouge). Les QD's ne peuvent donc effectuer de réaction avec la vanilline sans lumière.

Une réaction photochimique est donc bien réalisée par les QD's et permet de consommer complètement la vanilline en 1 heure d'irradiation.

Pic HPLC du dimère de vanilline

Un pic HPLC très peu intense est élué à un $t_R=18$ minutes (Figure II-2). Il correspond au dimère de vanilline. La nature du composé a été confirmée par absorbance UV-Visible et par HPLC grâce à composé dimère de vanilline synthétisé par voie chimique (voir la partie V-2.3). A posteriori, un problème de réglage du détecteur UV-Visible utilisé par HPLC a été rencontré. La quantification du dimère de vanilline s'est donc avérée impossible avec les données de cette expérience. Le dimère de vanilline sera caractérisé de façon quantitative par RMN dans la partie III-2.2.

Suivi du pic HPLC des produits de réaction avec le temps d'irradiation

Une dernière zone du chromatogramme aux temps courts de rétention $t_R=[2,5 \text{ min} - 5,0 \text{ min}]$ (produits polaires en colonne HPLC à phase inverse) est présentée dans la Figure III-4A.

Les spectres d'absorbance UV-Visible enregistrés durant les analyses HPLC sont présentés dans la Figure III-4B. Les spectres d'absorbance ne possèdent pas de pics d'absorption caractéristiques. L'absorbance des pics HPLC détectés à un temps de rétention $t_R=3,4 \text{ min}$ et $t_R=3,8 \text{ min}$ chute à zéro respectivement à partir des longueurs d'onde $\lambda=340\text{nm}$ et $\lambda=300\text{nm}$. D'après ces valeurs d'absorbance, l'intégrité du cycle aromatique semble conservé (les phénols possèdent des pics d'absorbance vers $\lambda=274 \text{ nm}$).

Des analyses complémentaires par spectrométrie de masse de ces pics ont été effectuées mais n'ont malheureusement pas permis d'identifier les espèces à l'origine de ces pics HPLC.

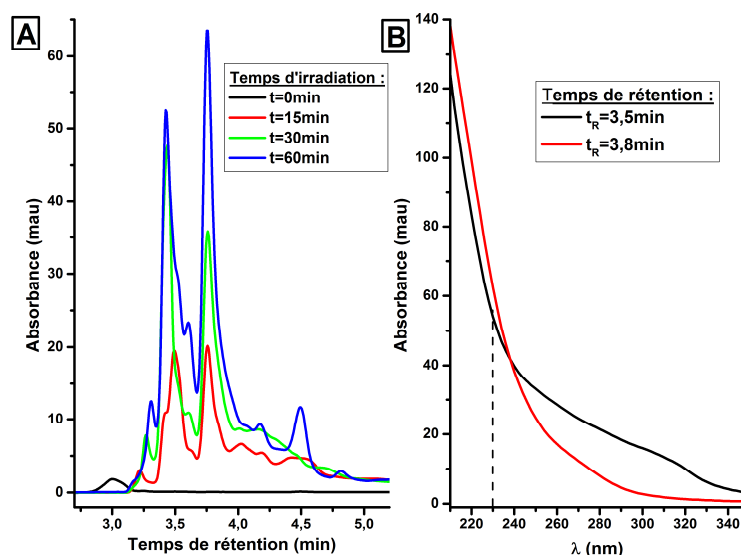


Figure III-4 : A) Suivi par HPLC des pics des produits de réaction apparaissant lors de l'irradiation du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » sous air. B) Spectres d'absorbance UV-Visible des produits de réaction sortant aux deux temps de rétention $t_R=3,5\text{min}$ (courbe noire) et $t_R=3,8 \text{ min}$ (courbe rouge). Le système photochimique est composé de $3,9\mu\text{M}$ de QD's et 1mM de vanilline. Les conditions d'irradiation et d'élution sont les mêmes que celles utilisées dans la Figure III-2. La détection du pic HPLC de la vanilline a été effectuée par absorbance UV-Vis à $\lambda=230\text{nm}$.

Les produits de réaction finaux du système photochimique « QD's + vanilline » n'ont pas été clairement identifiés par HPLC. Un suivi de la réaction photochimique a dans un second temps été réalisé par spectroscopie RMN.

2.2. Suivi de la réaction photochimique par RMN

Des spectres en RMN du proton (RMN ^1H) ont été enregistrés durant l'irradiation du système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline ». Les conditions d'irradiation sont les mêmes que celles utilisées en HPLC (voir partie V-3.1). L'eau a été remplacée par de l'eau deutérée D₂O et le volume de l'échantillon a été fixé à 600 μL (volume expérimental fixé pour une détection optimale par RMN liquide). Les conditions expérimentales d'acquisition de la FID par spectroscopie RMN ont été conservées de manière identique d'un spectre à l'autre pour permettre une quantification durant le suivi photochimique.

L'irradiation de l'échantillon « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline » a donc été réalisée et trois temps d'irradiation ont été effectués, 0 minute, 60 minutes et 120 minutes. Les différents spectres RMN ^1H obtenus sont présentés dans la Figure III-5. Dans la Figure III-5A, les spectres RMN ^1H entiers ont tout d'abord été tracés sur une gamme de déplacement chimique $\delta = [3 \text{ ppm} - 10 \text{ ppm}]$.

Suivi des pics protons de la vanilline avec le temps d'irradiation

La vanilline seule a été analysée permettant de repérer les signaux spécifiques aux protons présents au sein de la vanilline. Le proton ^1H du groupement aldéhyde de la vanilline possède un déplacement chimique $\delta = 9,64 \text{ ppm}$ (Figure III-5B), les trois protons ^1H du cycle aromatique ont des déplacements chimiques $\delta = 7,0 \text{ ppm}$ (1 proton) et $\delta = 7,5 \text{ ppm}$ (2 protons) (Figure III-5C), enfin les trois ^1H du groupement methoxy possèdent un déplacement chimique $\delta = 3,9 \text{ ppm}$ (Figure III-5D). Cette attribution des pics des protons de la vanilline est confirmée par la publication de Mircea et al. (17).

Ces différents pics RMN ont ensuite été intégrés et normalisés par rapport à l'intensité du pic du proton ^1H du groupement de la vanilline avant l'irradiation (et le début de la réaction photochimique). Les intensités normalisées de chaque pic rencontré dans les différents spectres RMN ^1H sont présentées dans le Tableau III-2 en fonction du temps d'irradiation.

Durant l'irradiation du système photochimique, les différents pics de la vanilline décroissent au cours du temps et une consommation de 70% de la vanilline (voir Tableau III-2) initiale est réalisée. La vitesse de réaction de consommation de la vanilline obtenue par suivi RMN est plus lente que celle obtenue lors du suivi par HPLC.

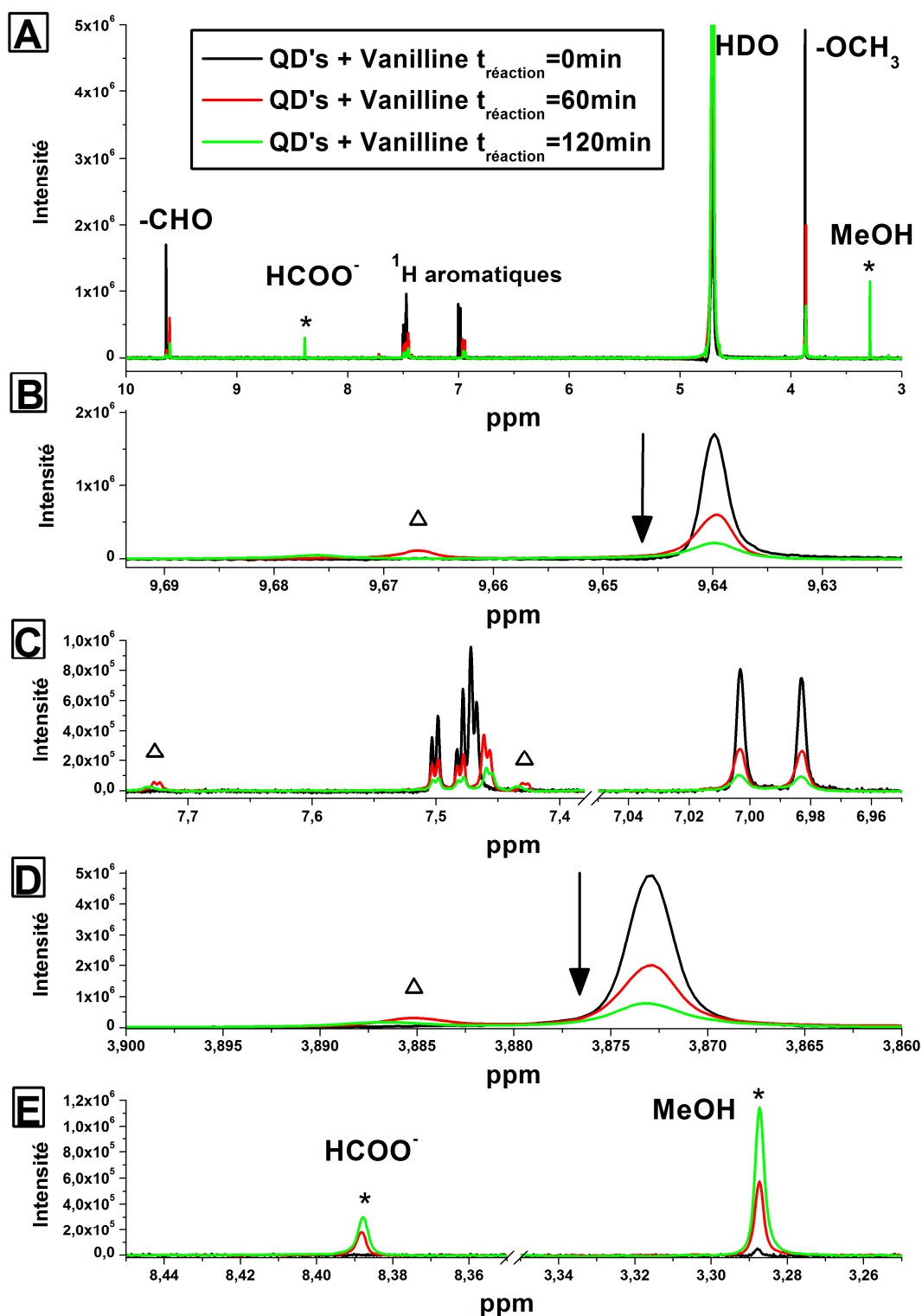


Figure III-5 : Suivi cinétique par RMN ¹H (400 MHz) de l'irradiation du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline » dans l'eau deutérée D₂O sous air. Les quantités utilisées sont 2,8 μM de QD's et 1,7 mM de vanilline dans 600 μL de solution totale. L'irradiation a été réalisée grâce à une lampe visible halogène munie d'un filtre optique à λ=420 nm. A) Superposition des spectres RMN ¹H sur une gamme de déplacement chimique de [3 ppm-10 ppm] obtenus à différents temps d'irradiation : t=0 min en noir, t=60 min en rouge et t=120 min en vert. B) Agrandissement effectué sur la zone du proton du groupement aldéhyde de la vanilline. Un pic faiblement intense apparaît vers δ=9,67 ppm. C) Agrandissement effectué sur la zone des protons aromatiques. Deux pics apparaissent à des déplacements chimiques δ=7,42 ppm et δ=7,72 ppm. D) Agrandissement effectué sur le pic du groupement méthoxy de la vanilline. Un pic faiblement intense apparaît vers δ=3,89 ppm. E) Agrandissement des pics RMN ¹H du méthanol à un δ=3,29 ppm et du formiate à un δ=8,39 ppm. Chaque spectre RMN a été enregistré avec les paramètres d'acquisition suivants : fréquence=400 MHz, ns=64 scans, d₁ = 30 s, TD=65 K, et rg=128.

Identification par RMN ^1H du dimère de vanilline

Durant l'irradiation, 4 pics de protons (indiqués par un triangle noir dans la Figure III-5) apparaissent aux déplacements chimiques : $\delta=3,89$ ppm, $\delta=7,42$ ppm, $\delta=7,72$ ppm et $\delta=9,67$ ppm. D'après les intégrations réalisées sur ces 4 pics RMN (voir Tableau III-2), ils semblent appartenir à la même espèce. Les 4 pics croissent durant la première heure, puis sont consommés durant l'heure suivante.

Nous avons supposé que l'espèce créée est le dimère de vanilline. Le déplacement chimique des différents pics protons ^1H à $\delta=9,67$ ppm et à $\delta=3,89$ ppm sont très proches des déplacements chimiques des protons de la vanilline. Ils sont peu informatifs pour identifier ce produit de réaction.

Les deux autres pics de protons possèdent des déplacements chimiques $\delta=7,42$ ppm, $\delta=7,72$ ppm qui peuvent être attribués à des protons présents sur le cycle aromatique. Pour identifier ces deux derniers pics, le dimère de vanilline a été synthétisé (voir la partie V-2.3), puis caractérisé à différents pD (échelle de pH en solvant deutéré) par RMN ^1H dans la Figure III-6. Le spectre RMN ^1H du dimère de vanilline a tout d'abord été caractérisé à une valeur de pD=11 (Figure III-6A). Les déplacements chimiques des pics des protons aromatiques du dimère de vanilline ne correspondent pas à l'espèce détectée dans la Figure III-5C.

Nous avons ensuite fait varier le pD de la solution. Trois spectres RMN ^1H ont été enregistrés à des valeurs de pD de 9, 10 et 11 (tampon Borax deutéré). La structure chimique du dimère de la vanilline est alors différente entre un pD=11 et un pD=9 car une des constantes d'acidité du dimère de vanilline a pour valeur $\text{pK}_a=10,07$.

Les déplacements chimiques des protons aromatiques sont bien modifiés (voir Figure III-6B). A pD=11, deux pics sont obtenus à $\delta=7,21$ ppm et à $\delta=7,4$ ppm. Lorsque le pH diminue, les déplacements chimiques des pics varient : à pD=10, des déplacements chimiques de $\delta=7,27$ ppm et de $\delta=7,5$ ppm ont été observés, et à pD=9 des déplacements chimiques de $\delta=7,4$ ppm et de $\delta=7,7$ ppm ont été observés. Ces dernières valeurs de déplacements chimiques du dimère de vanilline à pD=9 sont très proches des valeurs de déplacements chimiques expérimentaux des protons aromatiques de l'espèce détectée dans la Figure III-5C.

Tableau III-2 : Valeurs d'intégration obtenues en fonction du temps d'irradiation lors de l'irradiation du système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » dans D₂O pour les différents pics RMN dérivés de la vanilline ($\delta=3,87$ ppm, $\delta=7,0$ ppm, $\delta=7,5$ ppm et $\delta=9,64$ ppm), du dimère de vanilline ($\delta=3,89$ ppm, $\delta=7,42$ ppm, $\delta=7,72$ ppm et $\delta=9,67$ ppm) et des produits de dégradation observés le méthanol (MeOH) ($\delta=3,3$ ppm) et le formiate (HCOO^-) ($\delta=8,4$ ppm) (voir Figure III-5).

Attribution	MeOH	-OCH ₃ (Van)	-OCH ₃ (Dim)	Aromatique (Van)	Aromatique (Dim)	Aromatique (Van)	Aromatique (Dim)	HCOO ⁻	-CH=O (Van)	-CH=O (Dim)
Déplacement chimique (ppm)	3,29	3,87	3,89	7,0	7,42	7,5	7,72	8,39	9,64	9,67
Valeur d'intégration	t=0min	0,01	3,14	0	1,02		2,03		1 ^[a]	
	t=60min	0,36	1,71	0,34	0,57	0,08	1,16	0,13	0,11	0,53
	t=120min	0,74	0,90	0,24	0,27	0,06	0,57	0,08	0,22	0,27
Rendement de conversion (%) (à t=120 min)	0,25	-	0,08	-	0,06	-	0,08	0,22	-	0,08

^[a] L'intégration du pic du proton de l'aldéhyde de la vanilline à t=0minute a été utilisée comme référence, égale à 1, pour le calcul des valeurs d'intégration.

La molécule à l'origine des 4 pics RMN ^1H de déplacement chimique $\delta=3,89$ ppm, $\delta=7,42$ ppm, $\delta=7,72$ ppm et $\delta=9,67$ ppm a donc été attribuée au dimère de vanilline. Ainsi, une conversion d'au moins 13% de vanilline en dimère de vanilline est obtenue au bout d'une heure d'irradiation lors de la réaction photochimique correspondant à une concentration de dimère formée de 130 μM .

A deux heures d'irradiation, le dimère de vanilline est consommé et la quantité de dimère en solution chute à 80 μM . Premièrement, sa consommation pourrait être liée à une réaction de réduction par transfert d'électron photoinduit de la fonction aldéhyde du dimère de vanilline par les QD's (Schéma III-3). Deuxièmement, la réaction de consommation du dimère de vanilline peut aussi être liée à une dégradation par des mécanismes photochimiques de type I ou II avec les QD's comme photosensibilisateur.

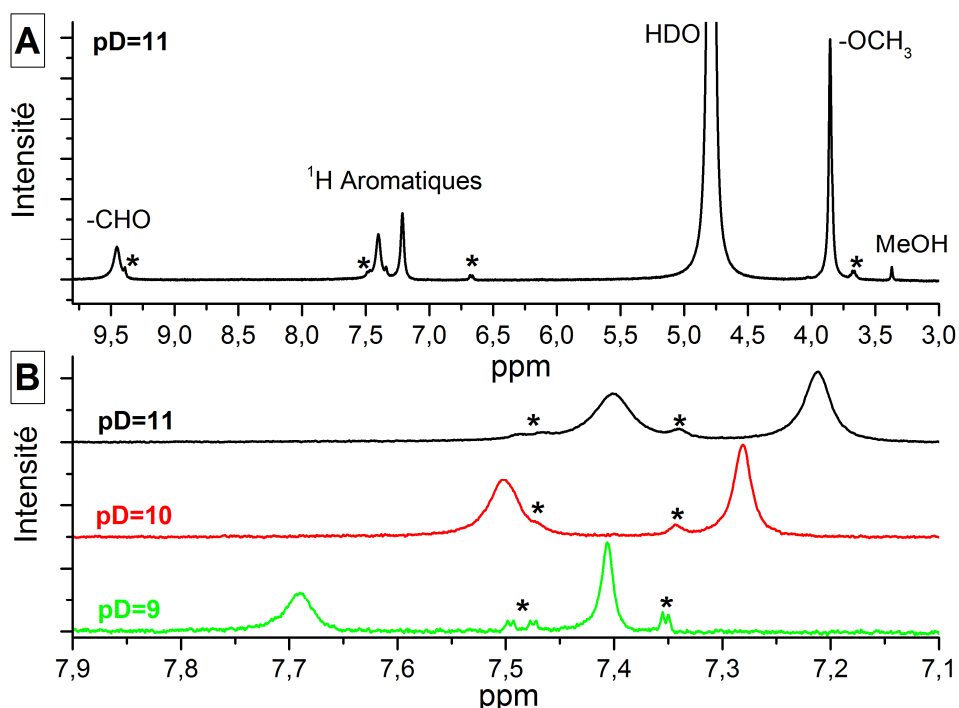


Figure III-6 : Spectres RMN ^1H du dimère de vanilline à différents pD fixés par des tampons deutérés Borax. A) Spectre RMN ^1H (400MHz) du dimère en solution aqueuse deutérée à un pD=11 (tampon Borax deutéré). Les astérisques signalent la présence de vanilline dans l'échantillon (voir les détails expérimentaux dans le chapitre V-2.3). B) Suivi par RMN ^1H des déplacements chimiques dans la zone des protons aromatiques du dimère de vanilline en fonction du pD de la solution. 3 conditions basiques différentes ont été testées : pD=11 (en noir), pD=10 (en rouge) et pD=9 (en vert) (tampon Borax deutéré). Les astérisques sont liés à la présence de vanilline dans l'échantillon.

Identification par RMN ^1H du formiate et du méthanol

Durant la réaction photochimique, deux autres pics possédant un déplacement chimique de 3,29 ppm et 8,39 ppm apparaissent (Figure III-5E). Ces deux pics ont été attribués respectivement au méthanol (CH_3OH) (18) et au formiate (HCOO^-) (19).

Les rendements de conversion de la vanilline en formiate et méthanol sont difficiles à évaluer car le mécanisme réactionnel et l'ensemble des produits de réaction ne sont pas connus. Si une coupure des groupements methoxy et aldéhydes est à l'origine de la création de ces produits de réaction, au bout de deux heures de réactions, environ 25% de rendement de conversion est obtenu. Des produits aromatiques de type quinone associés à ces pertes de groupement devraient alors être créés. Ces produits phénoliques ne semblent pas présents sur le spectre RMN ^1H enregistré en fin de réaction. En effet, aucun pic de proton aromatique supplémentaire n'a été détecté.

Schéma réactionnel

Le schéma réactionnel proposé dans le Schéma III-5 est obtenu à partir des résultats de spectroscopie RMN ^1H de cette partie III-2.2. Pour l'instant, trois produits de réaction (dimère de vanilline, CH_3OH et HCO_2^-) ont été mis en évidence lors de l'irradiation du système « QD's + vanilline ». Le premier mécanisme réactionnel mène à la création du dimère de vanilline comme intermédiaire réactionnel. Celui-ci est ensuite transformé en produits de réaction qui n'ont pu être observés par RMN. Environ 13% de rendement de conversion (vanilline $\rightarrow$ Dimère) a été obtenu au bout d'une heure de réaction.

Le deuxième mécanisme serait réalisé, grâce à l'irradiation des QD's, par l'attaque de ROS sur les groupements méthoxy et aldéhydes. Des produits de dégradation ont ainsi été obtenus comme le méthanol et le formiate.

Aucun produit supplémentaire n'a pu être détecté pour expliquer la formation de ces deux espèces formiates et méthanol. La réaction se poursuivrait donc dans un second temps vers des produits non détectés en RMN ^1H . Ces produits de dégradation peuvent n'être pas détectés pour plusieurs raisons :

- les produits de réaction subissent une minéralisation
- de nombreux produits de dégradation différents sont obtenus. Une très faible concentration en solution est alors attendue et il est alors très difficile de les détecter
- les produits de dégradation ne sont pas solubles.

30% restant

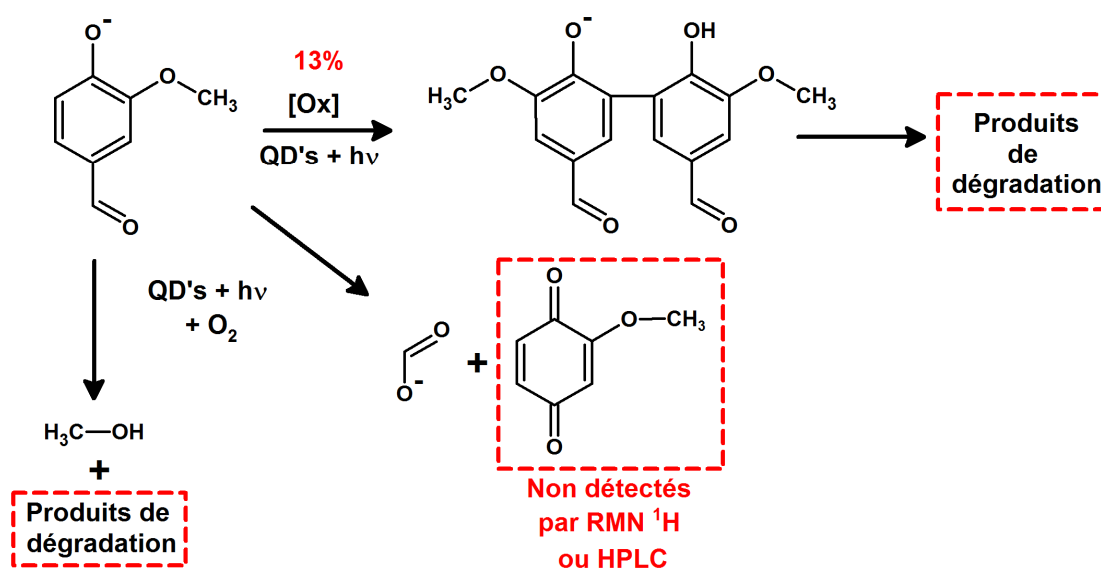


Schéma III-5 : Schéma réactionnel proposé pour expliquer les résultats obtenus par spectroscopie RMN ^1H lors de l'irradiation du système photochimique du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline ».

Cependant, l'observation de formiates suggère fortement que de la 2-méthoxybenzoquinone (MBQ) pourrait se former au cours de la réaction. Les radicaux dérivés de quinones sont souvent assez stables pour être détectés par spectroscopie RPE. Nous avons donc étudié la réaction photochimique par spectroscopie RPE à onde continue (CW-EPR) afin de détecter les éventuels radicaux formés. Les deux systèmes photochimiques « QD's + vanilline » et « QD's + 2-Méthoxybenzoquinone (MBQ) » ont été irradiés respectivement sous air et sous argon. Un mécanisme réactionnel plus détaillé a ainsi pu être proposé (voir Schéma III-9 en page 124).

2.3. Identification des espèces radicalaires dérivées de la vanilline par RPE à onde continue

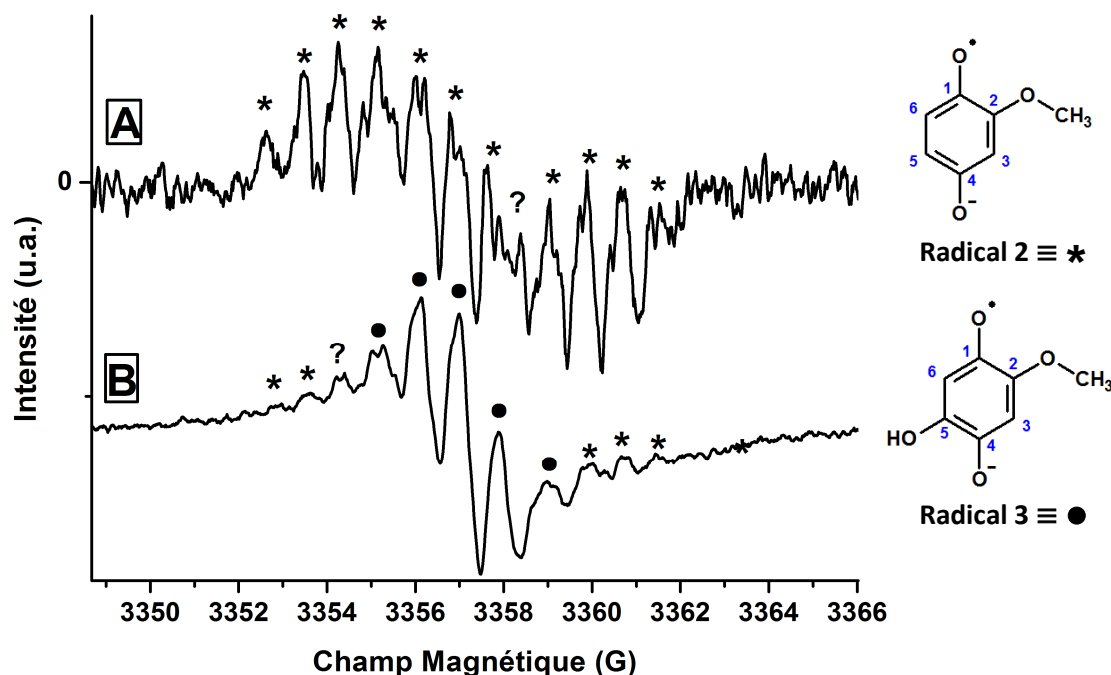
L'étude RPE de la réaction photochimique a été réalisée à température ambiante sous air. Le système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » a été introduit au sein de la cavité RPE dans une cellule plate. Avant irradiation, aucun signal RPE n'est détecté en solution. Aucune espèce radicalaire n'est donc créée en l'absence de lumière.

Le milieu réactionnel est ensuite irradié par lumière visible (lampe xénon munie d'un filtre optique passe-haut à $\lambda=455\text{nm}$) in situ au sein de la cavité RPE. Un premier spectre RPE est obtenu au cours des 30 premières minutes d'irradiation. Il est présenté dans la Figure III-7 et référencé comme le **spectre A**. Le signal RPE expérimental évolue ensuite lentement au cours de l'irradiation. Après 2h30 d'irradiation in situ, un deuxième spectre RPE a été enregistré et accumulé au cours de la dernière heure d'irradiation. Il est présenté et référencé comme le **spectre B** dans la Figure III-7. Les signaux RPE obtenus sont complexes. Au moins 2 espèces radicalaires différentes sont présentes en solution durant l'irradiation de l'échantillon.

Pour l'interprétation des spectres RPE, nous supposons que seulement deux espèces radicalaires sont créées. Un premier radical a été attribué après simulation de spectre RPE au radical 2 (voir le Tableau III-3). Il est majoritaire dans le spectre A et minoritaire dans le spectre B. Dans la Figure III-7, les raies discernables sont indiquées par des astérisques.

Le deuxième radical a été attribué au radical 3 (voir le Tableau III-4). Il est minoritaire voire absent dans le spectre A et majoritaire dans le spectre B. Les raies associées au radical 3 dans le spectre B sont indiquées par des ronds pleins. 5 ou 6 raies seraient ainsi dues au radical 3 dans le spectre B.

Des simulations des spectres RPE ont ensuite été réalisées pour identifier ces deux radicaux associés aux spectres A et B.



Identification du radical 2 : le radical anion 2-methoxy-semibenzoquinone

Dans un premier temps, l'identification du radical 2 a tout d'abord été réalisée. La première hypothèse fut de considérer que la réaction photochimique suivait un mécanisme d'oxydation par transfert de trou photoinduit à partir des QD's (voir le Schéma III-3). Dans ce mécanisme, le radical neutre de la vanilline est créé (**radical 1**) (voir le Tableau III-3).

Ce radical a été identifié expérimentalement dans la publication de Stones et Waters (20). Plusieurs essais de simulation ont été tentés à partir de valeurs de couplages hyperfins isotropes proche de celles de Stones et Waters résumées dans le Tableau III-3. La valeur de couplage hyperfin des protons du groupement methoxy (-OCH₃) en position 2 de 2,2G est systématiquement trop élevée. De plus la largeur totale du spectre serait de 14 G environ, beaucoup trop large pour correspondre au spectre A (de 9 G environ). L'hypothèse initiale sur la création du radical neutre de la vanilline semble donc fausse.

Dans un second temps, nous avons supposé que la vanilline était dégradée par réaction avec l'oxygène singulet (voir le Schéma III-4). Les QD's agiraient alors comme des photosensibilisateurs de type II. Dans ce mécanisme, un des produits réactionnels attendus est la methoxybenzoquinone (**MBQ**). Des radicaux associés à cette espèce pourraient être obtenus.

Dans la littérature, il est décrit que la MBQ crée facilement des radicaux anions methoxysemibenzoquinone (**MBQ^{•-}**) (**radical 2**) lorsqu'elle est placée en milieu basique ou neutre (21) (voir le Tableau III-3). Pour obtenir le signal RPE de la MBQ^{•-}, nous avons donc réalisé l'expérience suivante. Un échantillon de MBQ seule en solution aqueuse (à pH non tamponné) a été analysé par spectroscopie RPE. Son spectre expérimental est présenté en noir dans la Figure III-8.

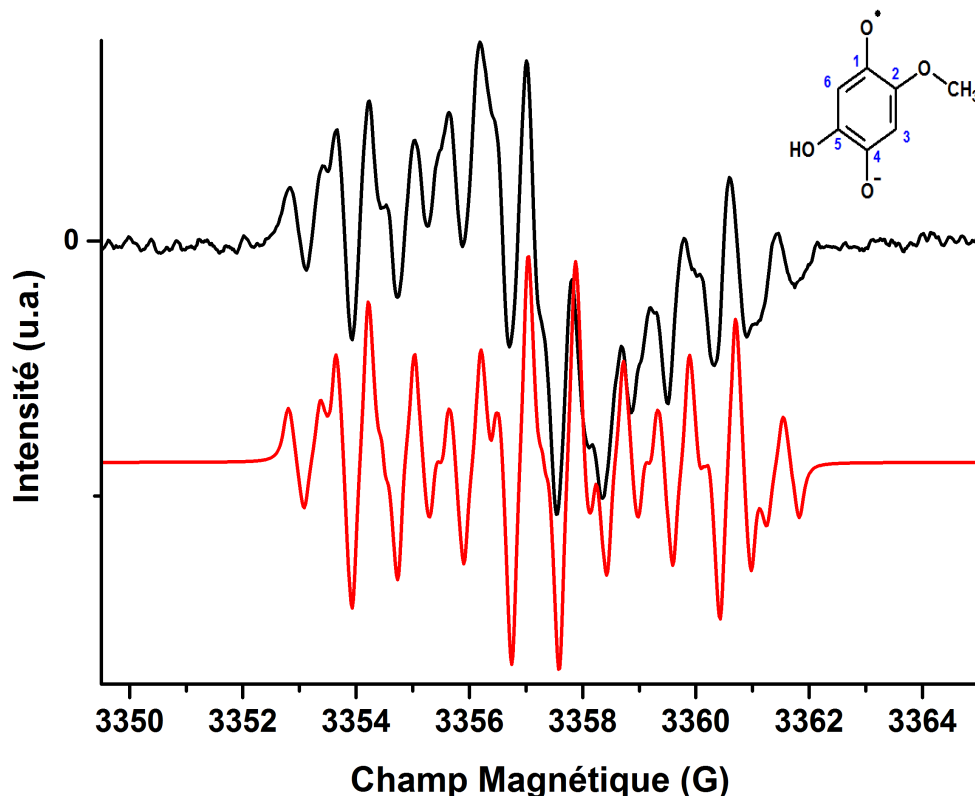
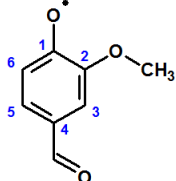
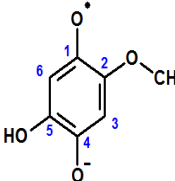


Figure III-8 : Spectre RPE du radical anion de la methoxysemibenzoquinone MBQ^{•-} obtenu par dissolution de la MBQ dans l'eau (non tamponné) à température ambiante sous atmosphère d'argon. L'échantillon est composé de 0,5mM de methoxybenzoquinone. Le spectre RPE expérimental (courbe noire) a été obtenu grâce aux paramètres expérimentaux suivants : 10mW de puissance (13dB), 0,32G d'amplitude de modulation, 24 scans, 1024 points et une fréquence de 9,421GHz. Le spectre RPE expérimental a été comparé à un spectre simulé (courbe rouge). Les valeurs de couplages hyperfins utilisés pour la simulation sont présentées dans le Tableau III-3. La modulation d'amplitude expérimentale est prise en compte par le logiciel de simulation utilisé. Une largeur de raie de type lorentzienne de 0,1G a de plus été utilisée.

L'utilisation de constantes de couplages hyperfins isotropes légèrement modifiées par rapport à la littérature (21,22) a permis d'obtenir le spectre simulé (courbe rouge) pour le radical MBQ^{•-}. Des valeurs de couplages hyperfins isotropes de 0,82G pour les 3 protons du -OCH₃ en position 2, de 0,55 G, 1,94 G et 3,60 G pour les protons du cycle aromatique en position respectivement 3, 5 et 6 ont été utilisées. Ces valeurs sont très proches des valeurs déjà décrites dans la littérature (voir le Tableau III-3). La courbe simulée (courbe rouge) est en bonne adéquation avec la courbe noire expérimentale. Le spectre expérimental de la Figure III-8 a donc été attribué au radical anion de la MBQ^{•-}.

Tableau III-3 : Comparaison des valeurs de couplages hyperfins isotropes (exprimés en Gauss) obtenues dans la littérature pour le radical neutre dérivé de la vanilline (20) (radical 1), du radical anion methoxysemibenzoquinone dérivé de la 2-methoxybenzoquinone (21,22) (radical 2), et obtenues expérimentalement dans la Figure III-8 par simulation.

Radicaux			
Noms	Radical 1	Radical 2 (MBQ ^{•-})	Simulation
Couplages hyperfin (G)	H ₂ O (pH=0) (20)	H ₂ O (pH=9,18) (21) MeOH (pH basique) (22)	H ₂ O
[C ₂] (-OCH ₃) 3*a(¹ H)	2,2	0,85 0,8	0,82
[C ₃] a(¹ H)	?	0,54 0,59	0,55
[C ₅] a(¹ H)	2,2	1,95 2,04	1,94
[C ₆] a(¹ H)	4,3	3,65 3,64	3,60

Une comparaison a ensuite été réalisée (voir la Figure III-9) entre le spectre A (courbe noire) et le spectre simulé de la MBQ^{•-} (courbe rouge). Le spectre simulé de la Figure III-9 est légèrement différent de celui de la Figure III-8 car les amplitudes de modulation expérimentales des spectres RPE sont différentes (0,8G au lieu de 0,32G). Ce paramètre expérimental est pris en compte lors des simulations et justifie la différence d'allure des spectres simulés entre les figures III-8 et III-9. La largeur totale des deux spectres (simulé et expérimental) de la Figure III-9 est identique. Les pics les plus intenses de la simulation et l'écart entre ces pics sont compatibles avec l'allure générale du spectre expérimental. Par contre la hauteur et la forme des raies dans les zones de champ de [3498-3500] G et de [3502-3504] G sont moins bien respectées. La comparaison ici est un peu délicate à cause du faible rapport signal sur bruit obtenu lors de l'expérience pour le spectre A.

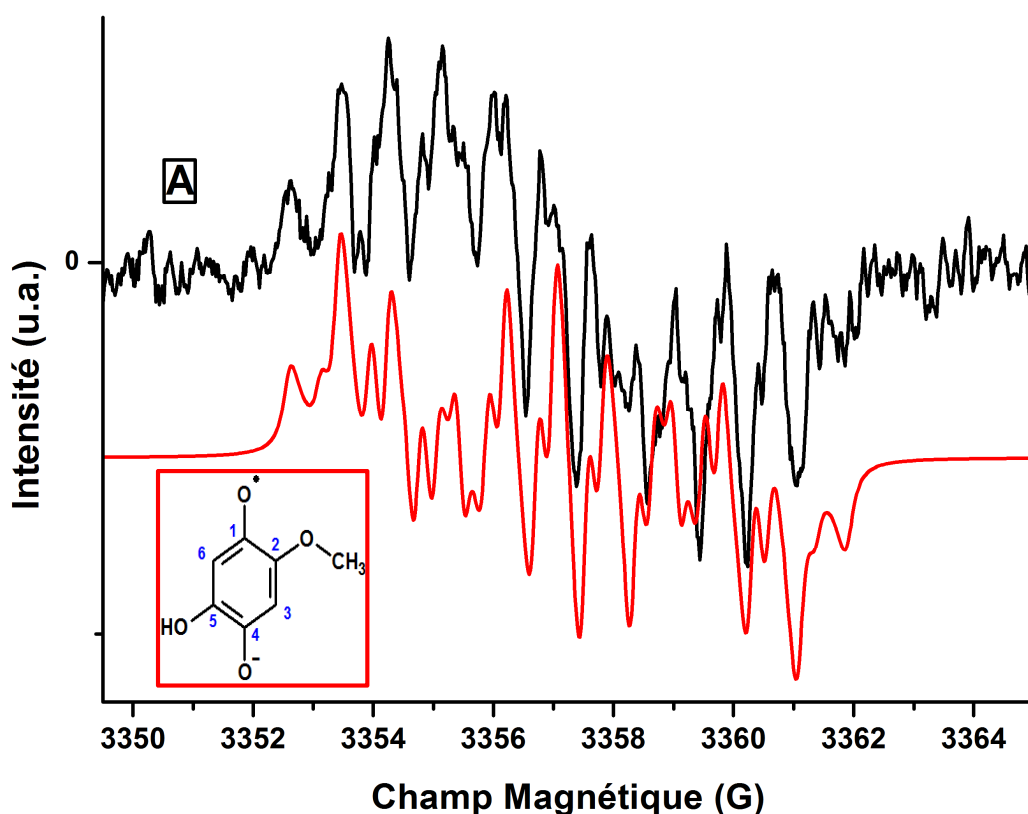


Figure III-9 : Spectre RPE de radicaux dérivés de la vanilline obtenus durant une irradiation courte (spectre A) à température ambiante sous air du système « QD's CdSe/Zns₅₀₈ + vanilline » dans l'eau (pH non tamponné). L'échantillon analysé par RPE en utilisant une cellule plate est composé de 4,0μM de QD's et 50mM Vanilline. L'irradiation visible (Lampe xénon 300W munie d'un filtre optique passe-haut à $\lambda=450$ nm) a été effectuée in situ. L'acquisition du spectre RPE a été réalisée durant les 30 premières minutes d'irradiation. La courbe noire montre le signal expérimental du radical obtenu. Les paramètres expérimentaux suivants ont été utilisés : 10mW de puissance (13dB), 0,8G d'amplitude de modulation, 20 scans, 1024 points et une fréquence de 9,421GHz. Le spectre RPE expérimental a été comparé au spectre simulé (courbe rouge) dont les paramètres de simulation sont les mêmes que ceux utilisés pour simuler le spectre RPE du radical anion de la méthoxysemibenzoquinone (voir le Tableau III-3). La modulation d'amplitude expérimentale est prise en compte par le logiciel de simulation utilisé. Une largeur de raie de type lorentzienne de 0,15G a de plus été utilisée pour la simulation.

Le radical 2, majoritaire dans le spectre A, a donc été identifié comme étant le radical anion méthoxysemibenzoquinone MBQ^{•-} ou radical 2. Les zones de champ moins bien reproduites par la simulation seraient dues à la présence en solution du radical 3. Le radical de la MBQ^{•-} est donc créé de manière photoinduite à partir de la vanilline et des QD's sous air. L'observation de ce radical MBQ^{•-} est compatible avec un mécanisme de photocatalyse de type II avec une attaque de l'oxygène singulet sur la vanilline (voir le Schéma III-4b). Le mécanisme réactionnel justifiant la formation du radical 2 est présenté dans le Schéma III-6.

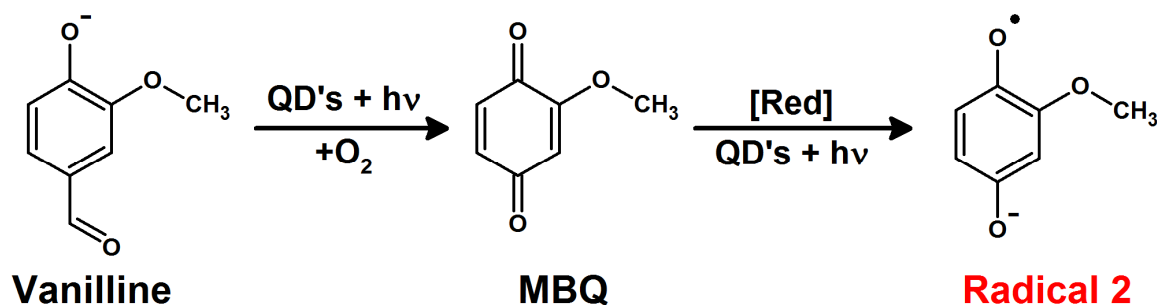


Schéma III-6 : Mécanisme réactionnel proposé pour justifier la détection par RPE du radical 2 issu du spectre A dérivé de la vanilline (ici le radical 2) lors de l'irradiation du système photochimique « QD's + Vanilline » sous air.

Identification du radical 3 : le radical anion 2-methoxy-5-hydroxy-semibenzoquinone

Pour identifier le radical 3, l'irradiation de l'échantillon « QD's CdSeZnS_{508} + MBQ » sous atmosphère d'argon a été effectuée. En effet, si la MBQ est un intermédiaire de la réaction photochimique de dégradation de la vanilline, son irradiation avec les QD's CdSe/ZnS_{508} pourrait mener aux mêmes espèces radicalaires.

L'échantillon « QD's + MBQ » a donc été analysé sous argon par RPE. Avant irradiation, le radical de la MBQ $^{\bullet}$ est observé. Son allure n'est pas modifiée par la présence des QD's en solution et il est similaire au spectre expérimental de la Figure III-8. L'échantillon « QD's + MBQ » a ensuite été irradié et le spectre RPE obtenu est présenté en courbe noire dans la Figure III-10.

Un signal de 5 raies discernables séparées d'environ 0,8 G est observé. Le signal est centrosymétrique. Si les protons à l'origine de la structure hyperfine du signal étaient bien tous équivalents, il serait nécessaire d'avoir un nombre pair de protons. Un ensemble de 4 protons ou 6 protons ayant des constantes de couplages hyperfins très proches peut reproduire la forme du signal expérimental (courbe noire) de la Figure III-10. L'intensité des raies respecterait approximativement la règle du triangle de Pascal. Pour 4 protons équivalents, un signal du type 1-4-6-4-1 sera attendu. Pour 6 protons équivalents, un signal du type 1-6-15-20-15-6-1 sera observé.

Le réactif, la MBQ, possède un total de 6 protons pouvant contribuer au spectre RPE par des couplages hyperfins isotropes. La perte de deux protons semble difficilement envisageable. Nous avons donc supposé que le signal RPE de la Figure III-10 était issu d'un radical possédant 6 protons possédant des valeurs de couplages hyperfins proches de 0,8 G.

Un des 3 protons du cycle aromatique de la MBQ doit alors être substitué pour modifier la structure chimique de la MBQ. Nous avons supposé que le radical créé était issu d'une substitution d'un proton aromatique par un groupement hydroxyle. Le groupement hydroxyle posséderait un proton qui aurait un couplage proche de 0,8 G. La substitution s'effectuerait en position 5 de façon à avoir des protons aromatiques d'environnement chimique presque similaire. Le radical obtenu est alors la 2-methoxy-5-hydroxysemibenzoquinone ou radical 3 (voir le Tableau III-4).

A notre connaissance, le radical 3 n'a pas été caractérisé dans la littérature par spectroscopie RPE. Une recherche bibliographique a par contre été réalisée pour déterminer des constantes de couplages hyperfins de radicaux anions semiquinones de structure chimique proche (voir le Tableau III-4). Premièrement, la publication de Pedersen (23) montre que les couplages hyperfins isotropes des protons aromatiques de la 2-methyl-5-oxydosemibenzoquinone ne dépassent pas 0,8G. Deuxièmement, le radical 2,5-dihydroxysemibenzoquinone (24) possède des protons aromatiques dont les couplages hyperfins des protons aromatiques sont de 0,8 G.

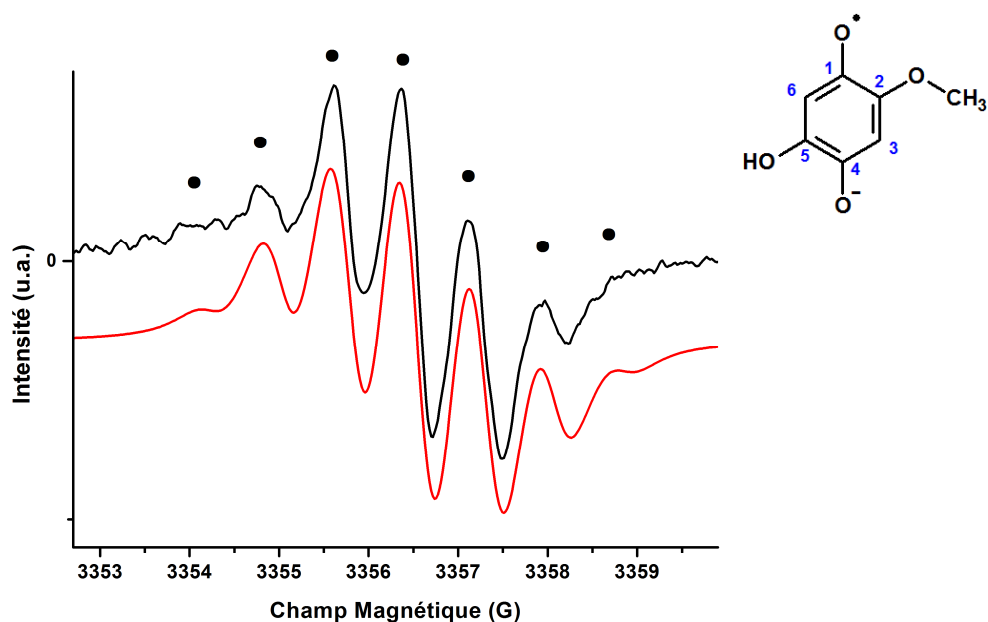


Figure III-10 : Spectre RPE d'un radical anion 2-methoxy-5-hydroxy-semibenzoquinone obtenu après irradiation du système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + MBQ » dans l'eau (pH non tamponné) à température ambiante sous atmosphère d'argon. L'échantillon analysé par RPE est composé de 3,1mM de QD's et 0,5mM de MBQ. L'irradiation visible (Lampe xénon 300W munie d'un filtre optique passe-haut à $\lambda=450$ nm) a été effectuée in situ durant l'acquisition du spectre en utilisant une cellule plate. La courbe noire montre le signal expérimental du radical obtenu. Les paramètres expérimentaux suivants ont été utilisés : 10mW de puissance (13dB), 0,32G d'amplitude de modulation, 500 points, 25 scans et une fréquence de 9,421GHz. Le spectre RPE expérimental a été comparé au spectre simulé (courbe rouge) dont les paramètres de simulation sont tirés d'un calcul DFT et sont présentés dans le Tableau III-4. Une largeur de raie de type lorentzienne de 0,42G a été utilisée pour la simulation.

Pour estimer les constantes de couplages hyperfins des protons du radical 3, un calcul DFT des couplages hyperfins du radical 3 a été réalisé. Les valeurs de couplages hyperfins obtenues sont présentées dans le Tableau III-4. Tous les couplages hyperfins du radical 3 sont bien trouvés inférieurs à 0,8 G. Ces valeurs de couplages hyperfins isotropes ont été par la suite utilisées avec de légères modifications pour réaliser une simulation (courbe rouge) du spectre expérimental dans la Figure III-10.

Un bon accord entre le spectre expérimental et le spectre simulé est ici obtenu. Le radical créé de manière photo-induite sur l'échantillon « QD's + MBQ » a donc finalement été attribué au radical 3, le radical anion 2-methoxy-5-hydroxysemibenzoquinone.

Tableau III-4 : Comparaison des valeurs de couplage hyperfins isotropes (exprimé en Gauss) obtenues dans la littérature pour deux radicaux 2-hydroxysemibenzoquinone, et des valeurs calculées par DFT et obtenues expérimentalement dans la Figure III-10 par simulation du radical 3 (2-methoxy-5-hydroxy-semibenzoquinone).

Radicaux			
Noms	2-methyl-5-oxydosemi-benzoquinone	2,5-dioxydosemi-benzoquinone	Radical 3
Couplages hyperfin (G)	(23)	(24)	Calculs DFT Simulation
[C ₂] (-OCH ₃) 3*a(¹ H)	4,91	-	0,75 0,80
[C ₃] a(¹ H)	0,66	0,8	0,54 0,71
[C ₅] (OH) a(¹ H)	-	-	0,64 0,74
[C ₆] a(¹ H)	0,58	0,8	0,68 0,74

Mécanisme réactionnel proposé pour la formation du radical 3

Un mécanisme réactionnel justifiant la formation du radical 3 est présenté dans le Schéma III-7. L'expérience d'irradiation du système photochimique « QD's + MBQ » sous argon a montré que les QD's ne nécessitaient pas d'oxygène pour réaliser la dégradation de MBQ. Un processus utilisant les propriétés de photosensibilisation des QD's avec le dioxygène, et la création de ROS, est donc à rejeter.

Une publication de von Sonntag et al. (25) décrit la réaction du triplet de la benzoquinone avec l'eau. L'état de triplet de la benzoquinone peut être créé lors d'une irradiation UV. Cet état triplet réagirait ensuite en solution aqueuse avec une molécule d'eau (25) menant à la 2-hydroxy-1,4-benzoquinone. Par analogie, le comportement réactionnel de la MBQ pourrait être similaire à celui de la benzoquinone. L'état triplet $^3\text{MBQ}^*$ pourrait aussi réagir avec l' H_2O et mener à l'espèce 2-methoxy-5-hydroxybenzoquinone (voir le Schéma III-7).

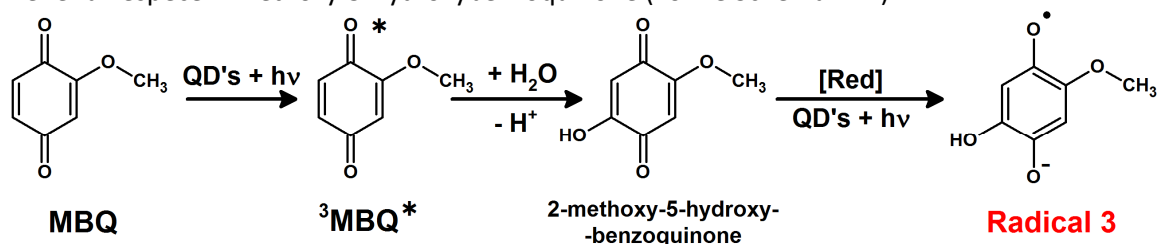


Schéma III-7 : Mécanisme réactionnel proposé pour justifier la détection par RPE du radical 3 dérivé de la méthoxybenzoquinone (MBQ) lors de l'irradiation du système photochimique « QD's + MBQ » sous atmosphère d'argon. La première étape, hypothétique, est la création de l'état triplet de la méthoxybenzoquinone ($^3\text{MBQ}^*$) par transfert d'énergie avec les QD's. $^3\text{MBQ}^*$ pourrait, par analogie avec la la benzoquinone (25), réagir avec l'eau pour donner la 2-hydroxy-1,4-benzoquinone. Enfin la réduction de cette espèce par transfert d'électron photoinduit à partir des QD's excités serait dans un second temps possible avec la création du radical 3 observé par RPE (Figure III-10).

Comment la création de cet état triplet de la quinone peut être expliquée lors de l'irradiation du système photochimique à base de QD's ? Un mécanisme d'excitation de la MBQ est proposé dans le Schéma III-8.

Lors de l'irradiation des QD's, un exciton est créé. L'interaction d'échange entre l'électron et le trou de l'exciton crée une structure fine de l'exciton (voir l'annexe VI-1.4). Certains sous niveaux électroniques de la transition ($1\text{S}(\text{e})-1\text{S}_{3/2}(\text{h})$) peuvent être assimilés à des états « triplets ». Les QD's dans cet état électronique QD's[e-h] peuvent donc se comporter comme un état « triplet ». Un mécanisme de transfert d'énergie de cet état « triplet » des QD's vers une autre molécule peut être envisagé. Dans ce cas, le transfert d'énergie serait possible si l'état excité QD's[e-h] est suffisamment haut en énergie pour exciter la MBQ. L'énergie de l'état triplet des QD's est proche de l'énergie du pic de photoluminescence ($\lambda_{\text{em}} = 540\text{nm}$).

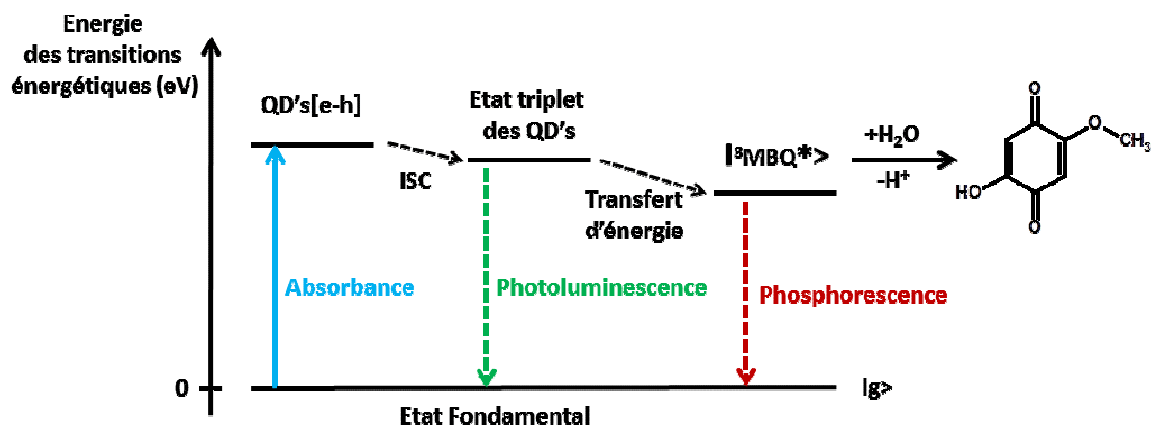


Schéma III-8 : Représentation des différentes transitions énergétiques, et des différents mécanismes de transferts énergétiques expliquant la création de l'état triplet $^3\text{MBQ}^*$ de la méthoxybenzoquinone lors de l'irradiation du système photochimique « QD's+MBQ ».

Dans la littérature, l'état triplet de la benzoquinone a été caractérisé à basse température. Une phosphorescence a été déterminée à environ $\lambda=590\text{nm}$ (26). Un transfert d'énergie des QD's pourrait donc être envisagé et l'espèce $^3\text{MBQ}^*$ créée. Cet état triplet pourrait ensuite réagir (de façon similaire à la benzoquinone) avec l'eau pour mener à la 2-methoxy-5-hydroxy-benzoquinone (25).

Simulation du spectre B par le mélange des radicaux 2 et 3

Nous avons supposé que le spectre expérimental B de la Figure III-11, est dû à un mélange des radicaux 2 (minoritaire) et 3 (majoritaire). Une simulation (utilisant les valeurs de couplages hyperfins isotropes des deux radicaux 2 et 3) a ainsi été réalisée (courbe rouge) dans la Figure III-11.

Pour réaliser cette simulation, les valeurs de couplages hyperfins du radical 2 n'ont pas été modifiées. Par contre les valeurs des couplages hyperfins du radical B (ou radical 3) ont légèrement été augmentées par rapport aux valeurs de couplages hyperfins obtenues par calcul DFT. Des poids de 25% pour le radical 2 et 75% pour le radical 3 ont été fixés représentant la concentration en solution des deux radicaux. La simulation obtenue (courbe rouge) respecte la forme du spectre RPE expérimental B). Cette simulation conforte donc les hypothèses de structures chimiques des deux radicaux 2 et 3.

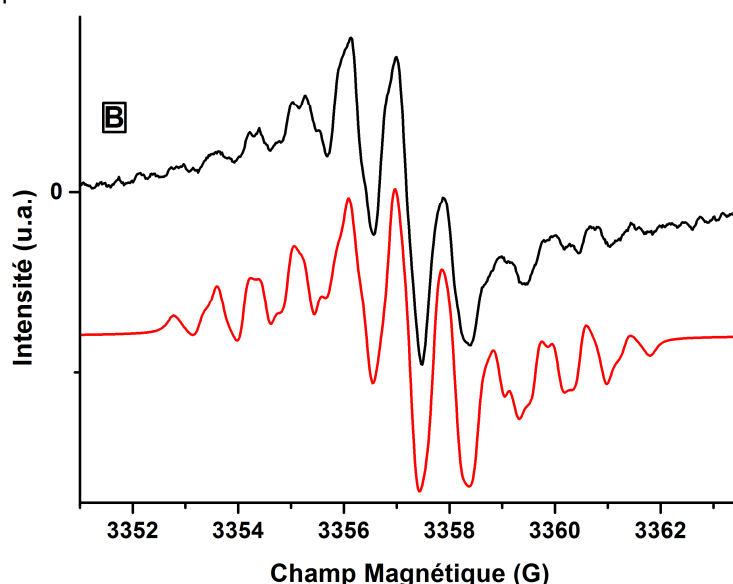


Figure III-11 : Spectre RPE (spectre B) obtenu après une longue irradiation sous air du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline » dans l'eau (non tamponné) à température ambiante. L'échantillon analysé par RPE est composé de 3,1mM de QD's et 0,5mM de methoxybenzoquinone. L'irradiation visible (Lampe xénon 300W munie d'un filtre optique passe-haut à $\lambda=450\text{ nm}$) a été effectuée in situ. L'acquisition du spectre RPE a été réalisée durant 1h après plus de 2h d'irradiation. La courbe noire montre le signal expérimental du radical obtenu. Les paramètres expérimentaux suivants ont été utilisés : 10mW de puissance (13dB), 0,5G de modulation d'amplitude, 1024 points, 50 scans et une fréquence de 9,421GHz. Le spectre RPE expérimental a été comparé au spectre simulé (courbe rouge) à partir de deux jeux de paramètres de simulation liés aux deux radicaux 2 et 3. Radical 2 : $3^{\circ}\text{a}(\text{H})$ à 0,82G, $1^{\circ}\text{a}(\text{H})=1,94\text{G}$, $1^{\circ}\text{a}(\text{H})=3,6\text{G}$, $1^{\circ}\text{a}(\text{H})=0,55\text{G}$, une largeur de raie lorentzienne de 0,15G et un poids de 25%. Radical 3 : $3^{\circ}\text{a}(\text{H})$ à 0,95G, $1^{\circ}\text{a}(\text{H})=0,88\text{G}$, $1^{\circ}\text{a}(\text{H})=0,85\text{G}$, $1^{\circ}\text{a}(\text{H})=0,88\text{G}$, une largeur de raie lorentzienne de 0,5G et un poids de 75%.

L'analyse par spectroscopie RPE du système photochimique « CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline » en fonction du temps d'irradiation est très informative. Elle a permis de mettre en évidence la création des deux radicaux 2 et 3. Le radical 2 est le radical anion **2-methoxy-semibenzoquinone** issu de la vanilline lors de son irradiation courte avec les QD's. Le radical 3 est le radical anion **2-methoxy-5-hydroxy-semibenzoquinone** issu de la méthoxybenzoquinone lors de l'irradiation longue avec les QD's.

2.4. Synthèse des résultats et mécanismes réactionnels

Les résultats des expériences HPLC, RMN, et RPE ont été regroupés. Un mécanisme réactionnel global est ainsi proposé dans le Schéma III-9. Il résume l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans cette partie III.2. Les produits de réaction et intermédiaires réactionnels identifiés par les techniques d'analyse utilisées sont encadrés en rouge.

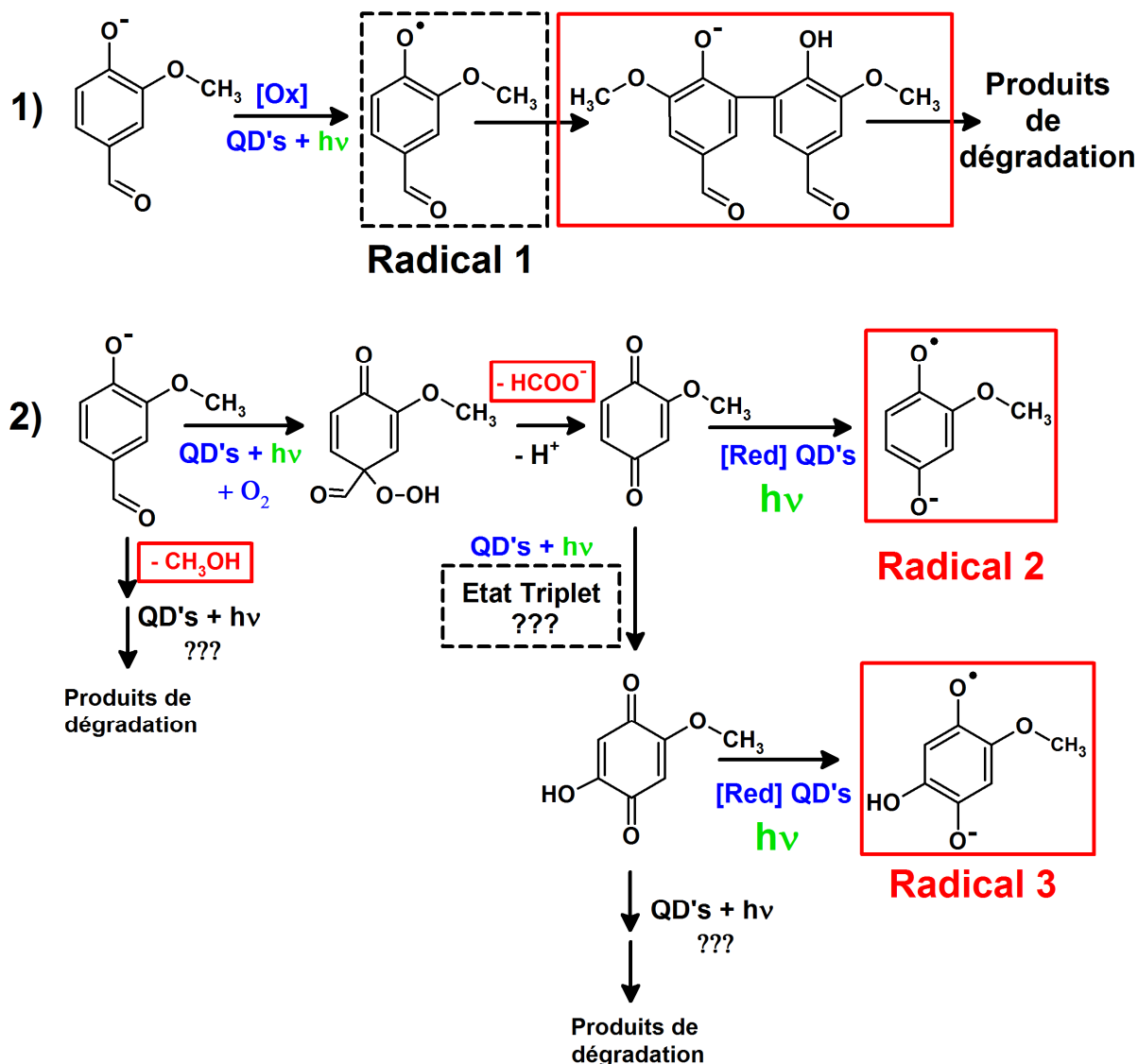


Schéma III-9 : Mécanismes réactionnels proposés lors de l'irradiation sous air du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline ». Les molécules qui ont été encadrées en rouge ont été identifiées comme intermédiaires réactionnels ou produits de réaction soit par HPLC et RMN, soit par RPE. 1) La première réaction est l'oxydation de la vanilline (par transfert de trou avec les QD's) puis sa dimérisation. 2) La deuxième réaction est l'oxydation de la vanilline par création d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) lors de l'irradiation des QD's sous air. Deux radicaux ont été mis en évidence par RPE : le radical 2 (la méthoxysemibenzoquinone MBQ[•]) et le radical 3 (la 2-méthoxy-5-hydroxysemibenzoquinone). Les espèces formiates et méthanol ont par ailleurs été identifiées par RMN ¹H comme produits de réaction.

Deux réactions photochimiques semblent être réalisées en parallèle lors de l'irradiation de l'échantillon « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » dans l'eau.

- 1) La première réaction correspond à un mécanisme d'oxydation par transfert de trou photoinduit réalisé par les QD's avec la vanilline. Ce mécanisme semble minoritaire lors de la dégradation de la vanilline par les QD's. Dans cette réaction les QD's réalisent une réaction d'oxydation photoinduite avec la création du dimère de vanilline.

Le dimère de vanilline est dans un second temps dégradé avec l'irradiation du système photochimique. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer sa dégradation. D'après la littérature, le potentiel de réduction des benzaldéhydes a une valeur d'environ -0,9 V/ENH à pH=3 (13).

Par ailleurs, le potentiel de bande de conduction des QD's est d'environ -1,1 V/ENH (voir le chapitre I). Un mécanisme de réduction des fonctions aldéhydes du dimère de vanilline par les QD's peut être envisagé. Il conduirait alors à une polymérisation de la vanilline (14).

Des ROS pourrait aussi être à l'origine de la dégradation du dimère de vanilline au cours de l'irradiation du système photochimique à base de QD's. A notre connaissance, aucune étude trouvée dans la littérature ne permet cependant de confirmer ce mécanisme réactionnel.

- 2) La seconde réaction correspond à l'oxydation de la vanilline lors de l'irradiation des QD's menant à la création d'espèces dérivées de quinones. Ce mécanisme semble majoritaire lors de la dégradation de la vanilline par les QD's. Les deux premières étapes du mécanisme réactionnel ont pu être élucidées.

La première étape de dégradation de la vanilline conduit à la création de la methoxybenzoquinone (MBQ) en solution. D'après la littérature (8), la vanilline est dégradée par l'oxygène singulet (voir Schéma III-4b). L'oxygène singulet peut être créé par les QD's durant l'irradiation (4,5). Cette dégradation de la vanilline s'accompagnerait de la formation de formiate détectée par RMN.

La création de MBQ est prouvée indirectement par la détection et l'identification du radical 2 par RPE. La MBQ doit posséder un potentiel de réduction à 1 électron relativement bas proche du potentiel redox de l'espèce chimique 1,4-dimethoxybenzoquinone ($E^0(D^{\bullet+}/D) = +0,01 \text{ V/ENH}$) identifiée d'après la publication de Gulabolsky/Bogeski et al. (27). La MBQ peut ainsi être facilement réduite par un transfert d'électron photoinduit lors de l'irradiation des QD's menant à la création du radical 2.

Durant la seconde étape de réaction de dégradation de la vanilline, la MBQ est transformée par l'action photocatalytique des QD's. L'espèce intermédiaire 2-methoxy-5-hydroxy-benzoquinone semble ainsi être obtenue. Comme pour la MBQ, son radical anion semibenzoquinone dérivé ou radical 3 est créé par réduction photoinduite lors de l'irradiation des QD's. Le radical 3 a ainsi été identifié par RPE durant la réaction photochimique. Par ailleurs, cette étape de réaction ne nécessite pas la présence d'oxygène en solution pour pouvoir se dérouler.

Dans la littérature, les espèces benzoquinones sous leur état triplet réagiraient en solution aqueuse avec une molécule d'eau H₂O (25) menant à la 2-hydroxy-1,4-benzoquinone. Ici le même mécanisme pourrait être réalisé avec la MBQ lors de l'irradiation du système photochimique à base de QD's. La création de l'état triplet de la MBQ (³MBQ*) serait alors expliquée par un transfert d'énergie de l'état excité QD's[e-h] des QD's vers la MBQ.

Cette étude a permis de mettre en évidence différents processus photocatalytiques que les QD's sont capables de réaliser. Sous air, ils sont de bons photosensibilisateurs de type II. Ils peuvent ainsi oxyder à l'aide de ROS (création a priori d'oxygène singulet $^1\text{O}_2$) des produits phénoliques comme la vanilline. Par ailleurs des réactions redox photoinduites ont pu être mises en évidence avec :

- 1) l'oxydation de la vanilline en dimère de vanilline par transfert de trou photoinduit,
- 2) la réduction des dérivés de type quinone par transfert d'électron photoinduit.

Le radical 1 n'a par contre jamais été observé expérimentalement par spectroscopie RPE. Son temps de vie doit sûrement être trop court pour pouvoir être détecté expérimentalement par RPE à onde continue (CW-EPR). Les radicaux de type semi-benzoquinone semblent au contraire avoir un temps de vie plus long permettant leur identification par RPE. Pour compléter cette étude menée par RPE à onde continue, une expérience de RPE pulsée résolue en temps (RT/FT-EPR) a été mise en place. Par cette technique d'analyse, nous espérons pouvoir détecter le radical neutre dérivé de la vanilline (radical 1).

3. Etude cinétique des radicaux par RPE pulsée résolue en temps

Note préliminaire : Les manipulations RPE pulsée résolue en temps ont été effectuées en milieu de thèse avant que la question de l'irradiation mono-photonique ou multi-photonique des QD's n'ait été soulevée. Dans ce paragraphe III-3, nous avons utilisé des flashes lasers de 5 ns à une énergie de 10 mJ par pulse pour irradier les systèmes photochimiques. Dans ces conditions d'irradiation, environ 100 photons sont reçus par QD's et par flash laser. Nous montrons tout de même les résultats obtenus car cette technique a été très rarement utilisée en photocatalyse.

3.1. Présentation de la séquence d'impulsions choisie

La technique de RPE pulsée résolue en temps permet d'obtenir deux informations de manière simultanée lors de réactions chimiques à création de radicaux libres (28). Premièrement, la transformée de Fourier (FFT) de ces signaux permet d'obtenir le spectre RPE en absorption permettant d'identifier les radicaux créés. Deuxièmement, L'intensité du signal permet d'avoir une information sur la quantité de radicaux créés. La séquence de pulse RPE peut être appliquée à différents temps de réaction. Des informations sur la cinétique de création et de décroissance des radicaux sont alors obtenues.

Des séquences à un ou deux pulse(s) de RPE résolue en temps ont été mises en place pour étudier le signal des radicaux libres créés durant la réaction photochimique du système photochimique « QD's + vanilline ». Les signaux RPE sont obtenus sous la forme (respectivement) d'une FID (Free Induction Decay) ou d'un écho de Hahn. L'écho de Hahn correspond expérimentalement à deux FID mises en miroir (voir le Schéma III-10).

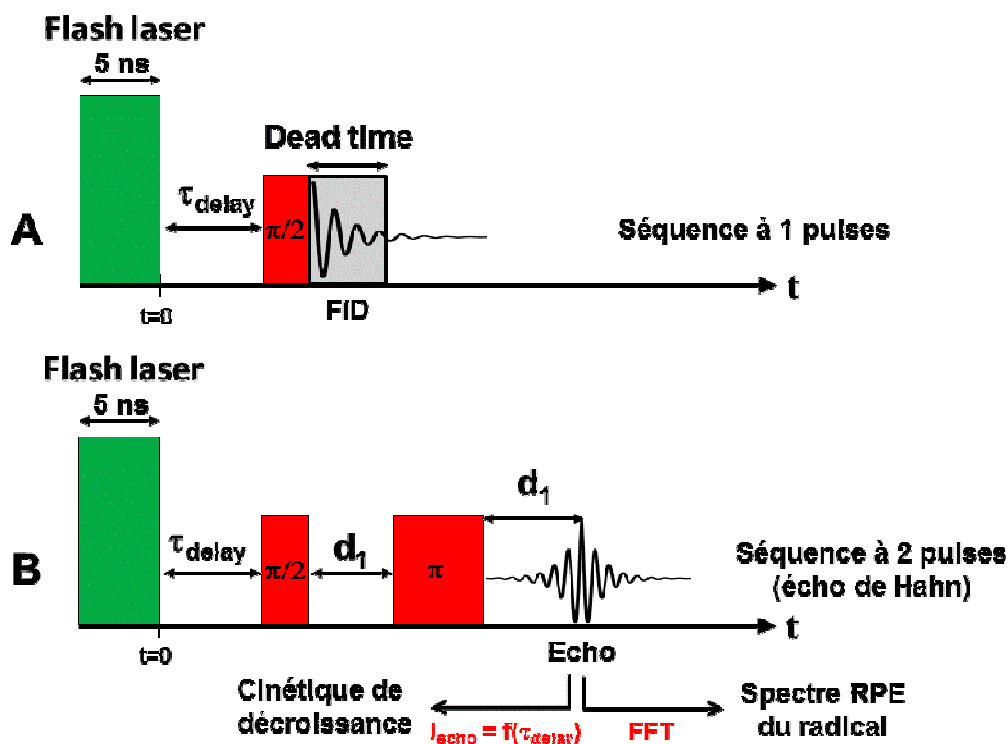


Schéma III-10 : Schéma explicatif des séquences pulsées mises en place lors d'une expérience de spectroscopie RPE résolue en temps (RT/FT-EPR). L'irradiation de l'échantillon est réalisée par un laser Nd-Yag muni d'un OPO (Oscillateur paramétrique optique). Le pulse laser de 5ns et de 10mJ/pulse de puissance est envoyé à une longueur d'onde $\lambda=500$ nm. A) une séquence à 1 pulse ou B) une séquence à 2 pulses sont réalisées afin de refocaliser le signal dû au spin électronique d'un radical. Lors d'une séquence à 1 pulse, le signal est enregistré sous forme d'une FID tandis que lors d'une séquence à 2 pulses, celui-ci est enregistré sous forme d'écho. Ces signaux, après transformée de fourier (FFT), permettent d'obtenir le spectre RPE en absorption d'un radical. La cinétique de création et de décroissance du radical peut aussi être obtenue en étudiant l'intensité du signal en fonction du temps τ_{delay} entre la fin du pulse laser et le début du premier pulse micro-onde de la séquence RPE.

Dans un premier temps, une séquence à 1 pulse a été adoptée expérimentalement (voir le Schéma III-10A). A ma connaissance, cette séquence a été utilisée une seule fois dans la littérature pour l'étude de réaction photocatalytique à base de nanoparticules de TiO_2 (29). Cette séquence de Pulse possède cependant un inconvénient. Les premiers points de la FID ne peuvent être enregistrés à cause du « Dead Time » (28). Une distorsion du signal peut donc être rencontrée et des méthodes d'analyses numériques de type « Linear Prediction Singular Value Decomposition » (LPSVD) sont parfois nécessaires pour reconstruire le signal (30). Dans notre cas les signaux de radicaux obtenus de manière expérimentale par cette séquence pulsée étaient détectables mais trop peu intenses pour permettre leur identification et suivre leur cinétique.

Pour s'affranchir de ce « dead time », une séquence à deux pulses $\pi/2 - \pi$ de type écho de Hahn a été adoptée. Elle est détaillée dans le Schéma III-10B. Un pulse laser de 5 ns permet de créer des radicaux de manière photoinduite du milieu réactionnel « QD's + vanilline ». La séquence à deux pulses est alors effectuée avec un temps d'intervalle entre les pulses de 140 ns. Entre le flash laser et le début de la séquence, un temps nommé τ_{Delay} est modifié pour suivre la cinétique de la réaction.

L'expérience a tout d'abord été optimisée (position de l'échantillon, séquence de pulses, puissance et longueur d'onde laser) dans le toluène (donc avec des QD's cœur CdSe₅₂₀) pour s'affranchir des problèmes de facteur de qualité Q de la cavité RPE rencontrés lorsqu'un échantillon aqueux est utilisé. Les expériences ont ensuite été réalisées dans l'eau avec des cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈.

3.2. Analyse par RPE pulsée des radicaux dérivés de la vanilline dans le toluène

Le système photochimique « QD's CdSe₅₂₀ + vanilline » a été irradié par des pulses-laser à $\lambda=500\text{nm}$ pour créer de manière photoinduite des radicaux.

Echo de Hahn des radicaux dérivés de la vanilline

Dans un premier temps, le signal obtenu après un $\tau_{\text{Delay}} = 200\text{ns}$ après le pulse laser a été enregistré. L'écho de Hahn obtenu en appliquant la séquence à deux pulses est présenté dans la Figure III-12. L'échelle de temps d'acquisition a été décalée à 0 au niveau de l'intensité maximum de l'écho. Avant l'écho, de petits pics sont observés et matérialisés par les lignes pointillées rouges. Ces pics correspondent au signal résiduel des pulses radiofréquences de la séquence. Après l'écho, l'intensité du signal diminue très rapidement ($\approx 40\text{ns}$). Dans la suite du signal, au moins une oscillation est visible avec un pic vers 230ns. La fréquence correspondante est d'environ 4,3 MHz. Elle correspond sur le spectre RPE en absorption à un écart de 1,5 G environ entre les signaux.

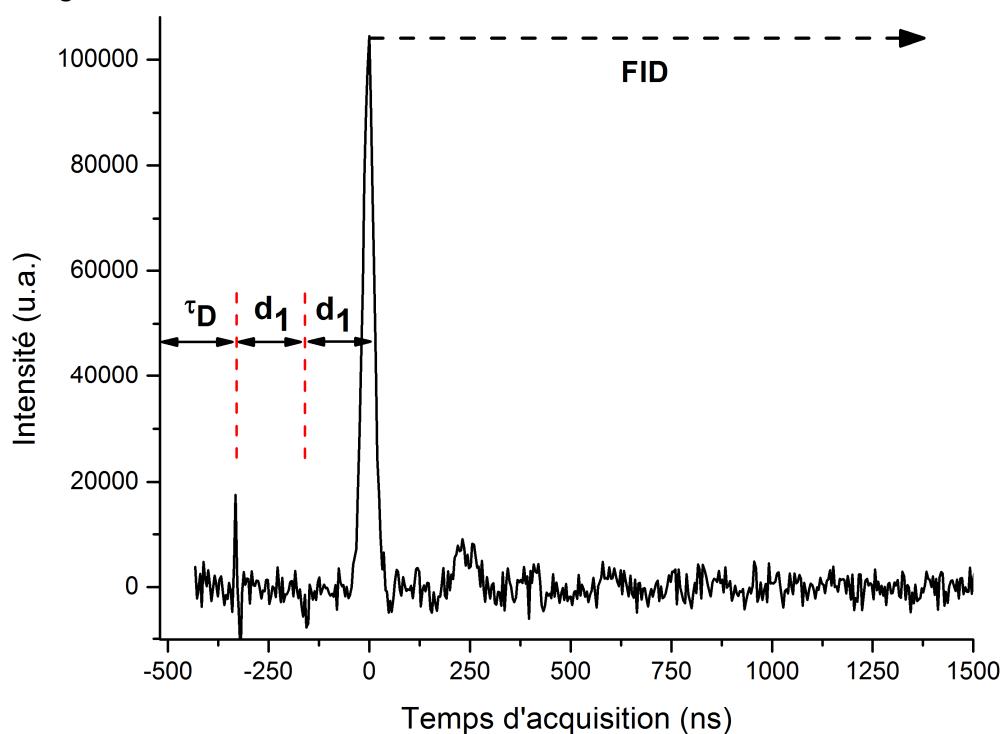


Figure III-12 : Signal de l'écho de Hahn obtenue par RPE pulsée résolue en temps après irradiation laser à $\lambda=500\text{nm}$ du système « QD's cœur CdSe₅₂₀ + Vanilline » dans le toluène. Les paramètres de la séquence à 2 pulses sont les suivants : $\tau_D=200\text{ ns}$, $d_1=160\text{ns}$ et les pulses $\pi/2$ ($-\pi$) d'une durée de 8ns (16ns). Un cyclage de phase en 16 étapes a été mis en place pour l'acquisition. L'échantillon irradié est composé de 28 μM de QD's CdSe₅₂₀ et de 10mM de Vanilline. Le signal a été accumulé durant 1200 scans à température ambiante.

Spectre RPE en absorption du radical 1

Après transformée de Fourier de cette FID, un spectre RPE en absorption¹ du radical créé est obtenu. Il est présenté en noir dans la Figure III-13. L'intensité du signal est ici tracée en fonction de la fréquence $\nu - \nu_0$, où ν_0 est la fréquence de la porteuse (ici 9,6961 GHz soit 3460 G). Un signal de 40 MHz (≈ 14 G) de large est obtenu. Ce signal est plus large que les signaux obtenus précédemment par RPE continue dans le spectre A de la Figure III-7 attribués au radical anion de methoxy-semibenzoquinone (radical 2). Les radicaux créés dans le toluène avec des QD's CdSe₅₂₀ semblent donc différents de ceux précédemment caractérisés (voir partie III-2.3).

Nous avons supposé que les signaux RPE étaient liés soit à un radical dérivé de la vanilline, soit à un radical dérivé de la MBQ. Dans les deux cas, 3 protons équivalents du methoxy en position 2, et de 3 protons non équivalents en position 3, 5 et 6 peuvent intervenir par des couplages hyperfins isotropes non nuls.

Une simulation du spectre expérimental à partir de ce nombre de couplages hyperfins isotropes a donc été réalisée (courbe rouge dans la Figure III-13). Les valeurs obtenues pour ces couplages sont de 1,56 G pour les 3 protons ¹H du (-OCH₃) en position 2 et de 4,8 G, 1,9 G, et 1,7 G pour les 3 autres protons non-équivalents. L'oscillation correspondant à un écart de 1,5 G dans la Figure III-12 est bien retrouvée dans la simulation. Elle est liée à la valeur de couplage hyperfin des ¹H du groupement méthoxy, à l'utilisation d'un couplage hyperfin à 4,8 G ($\approx 3 \times 1,56$), correspondant à une valeur d'un multiple de 1,56G et enfin à des valeurs de couplages pour les deux autres protons proches de la valeur de 1,56 G. Cette valeur de couplages hyperfins isotropes est le paramètre déterminant dans les simulations, fixant l'allure (par des raies de 1,56 G) du spectre simulé (courbe rouge).

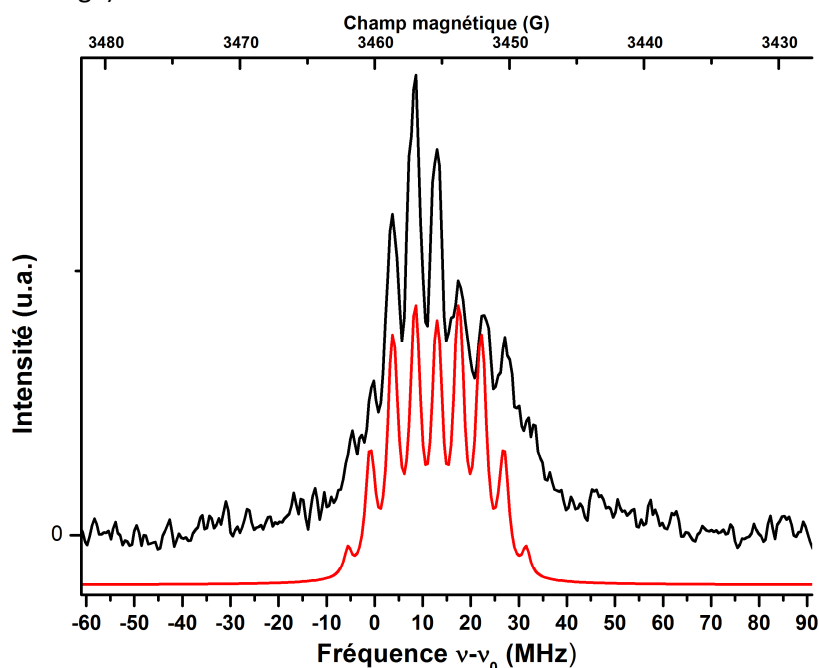


Figure III-13 : Spectre RPE d'un radical dérivé de la vanilline obtenu par RPE pulsée résolue en temps après transformée de Fourier du signal de l'écho. Le spectre a été obtenu après irradiation par pulse laser (10mJ/pulse) de 5ns à une longueur d'onde $\lambda=500$ nm à température ambiante du système 28 μ M de QD's CdSe₅₂₀ + 10mM de Vanilline en solvant toluène. Le spectre RPE (courbe noire) a été accumulé durant 3375 scans de 512 pts avec un champ de mesure fixé à $B_0=3460$ G, une fréquence de $\nu_0=9,6961$ GHz. La courbe rouge montre le spectre simulé à partir du jeu de paramètres de simulation suivants : une raie lorentzienne de 0,42G et des valeurs de couplages hyperfins isotropes $a(3 \times 1H)=1,56$ G ; $a(1 \times 1H)=4,8$ G ; $a(1 \times 1H)=1,9$ G et $a(1 \times 1H)=1,7$ G.

¹ Lors d'une expérience de RPE continue classique, du fait de la modulation de champ pour acquérir le signal, la dérivée première du spectre d'absorption RPE est obtenue. Une expérience de RPE pulsée (1 pulse ou 2 pulses) permet quant à elle d'obtenir, après transformée de Fourier du signal, le spectre RPE en absorption.

La simulation reproduit assez bien la forme du spectre RPE expérimental. Un écart entre ces deux spectres est tout de même observé dans la zone de fréquence $\nu-\nu_0$ de 20 à 40 MHz. Un second radical RPE est peut-être présent en solution avec une largeur spectrale plus grande. La superposition des signaux de deux radicaux pourrait en effet expliquer l'allure des raies vers les hautes fréquences de 20 à 40 MHz.

Le radical 1 (20) et le radical 2 (21) pourraient tous les deux être à l'origine du signal RPE de la Figure III-13. Les couplages hyperfins de ces deux radicaux issus de la littérature sont reportés dans le Tableau III-5. Aucun des deux radicaux n'a des couplages expliquant convenablement les couplages hyperfins obtenus par la simulation. Les valeurs trouvées pour le radical 1 sont tout de même globalement plus proches des valeurs obtenues par la simulation du spectre de la Figure III-13. Nous avons donc supposé que le radical détecté par RPE dans la Figure III-13 était bien celui du radical 1.

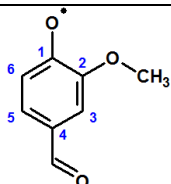
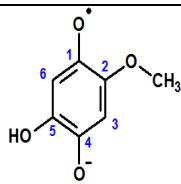
Les valeurs de couplages hyperfins du radical 1 ont été reportées dans la publication de Stone et Waters (20) en 1964. Dans cette publication, le radical 1 est généré à pH acide (H_2SO_4) par un mélange de sulfate de Cérium (oxydant) et de la vanilline. Le solvant (eau à $\text{pH} \approx 0$) utilisé dans cette publication est donc complètement différent de celui (toluène) utilisé dans notre système photochimique. Un changement de solvant pourrait expliquer des valeurs de couplages hyperfins différents.

En appui des valeurs de couplages hyperfins obtenues par Stone et Waters (20), des calculs DFT ont été réalisés dans un second temps. Ces calculs ont été effectués en étudiant l'influence de la rotation du groupement méthoxy la valeur des couplages hyperfins des protons du radical. Une fourchette de valeur des couplages hyperfins a donc été obtenue pour le radical 1 par les calculs DFT.

Les calculs DFT arrivent à reproduire les valeurs de couplages hyperfins trouvées par la publication de Stone et Waters (20). Ils indiquent que les protons en position 3 et 5 du cycle aromatique possèdent un couplage similaire variant autour de 1,8 G. La valeur du proton en position 6 possède quant à elle une constante de couplage hyperfin isotrope calculé par DFT proche de 5 G environ. Les 3 protons du groupement méthoxy possèdent par contre une fourchette de valeur de couplage hyperfin calculé par DFT assez étendue ([1,9 G - 4,5 G]). Les constantes de couplages hyperfins sont donc fortement modifiées par la rotation du groupement méthoxy autour de la liaison $\text{C}_2\text{-O}$.

Les valeurs de couplages du cycle aromatique obtenues par simulation du spectre RPE sont en accord avec celles calculées par DFT. Un écart significatif entre la simulation (1,56 G) et le calcul DFT ([1,9 G - 4,5 G]) est observé pour le couplage hyperfin du groupement méthoxy en position 2. Il a été associé à une configuration différente du groupement méthoxy par rapport au cycle aromatique.

Tableau III-5 : Comparaison des valeurs de couplage hyperfins isotropes obtenues dans la littérature pour le radical neutre dérivé de la vanilline (20), et de celles obtenues expérimentalement dans la Figure III-13 par simulation.

Radical			?	
Paramètres	Radical 1	Calcul DFT	Radical 2	Simulation
[C ₂] -OCH ₃ 3*a(¹ H) (G)	2,2	[1,9 - 4,5]	0,85	1,56
[C ₃] a(¹ H) (G)	?	[1,6 – 1,9]	0,54	1,7
[C ₅] a(¹ H) (G)	2,2	[1,3 – 2,1]	1,95	1,9
[C ₆] a(¹ H) (G)	4,3	[4,2 - 5,7]	3,65	4,8
Solvant	H ₂ O (pH=0) (20)	-	H ₂ O (pH=9,18) (21)	Toluène

Nous avons donc attribué le radical observé dans la Figure III-13 au radical neutre de la vanilline (radical 1). Ce résultat semble indiquer que le mécanisme réactionnel photochimique dans le toluène est complètement différent de celui rencontré dans l'eau. Dans le toluène, la réaction d'oxydation à 1 électron de la vanilline aurait lieu, créant le radical neutre de la vanilline (flèche du haut du mécanisme réactionnel du Schéma III-9). L'étude par RPE à onde continue du système photochimique « CdSe₅₂₀ + vanilline » a été tentée dans le toluène et malheureusement les signaux obtenus sont trop faibles pour permettre une caractérisation des couplages hyperfins.

Les mécanismes réactionnels dans l'eau et le toluène seraient donc complètement différents.

Cinétique de décroissance des radicaux dérivés de la vanilline

L'intensité du signal a été ensuite étudiée en fonction du temps τ_{Delay} . Le signal du spectre RPE en absorption a été intégré à chaque temps τ_{Delay} . La cinétique de décroissance est tracée dans la Figure III-14. Une variation du τ_{Delay} de 0 μs à 10 μs a été réalisée. Le radical dérivé de la vanilline décroît durant les 2 premières μs . Un fit de décroissance exponentielle (cinétique d'ordre 1) a été réalisé (courbe rouge) et une valeur de $k_1 = 1,8 \cdot 10^6 \pm 0,2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ a été trouvée ($R^2=0,99$). Cette constante correspond à un temps caractéristique $\tau_1 \approx 560 \text{ ns}$. Un fit par une fonction hyperbolique ($f(t) = 1/t$) a aussi été tenté, mais le coefficient de détermination ajusté R^2 est plus faible ($R^2=0,91$). Une cinétique de décroissance d'ordre 2 ne semble donc pas avoir lieu ici.

Le mécanisme de dégradation (hypothétiquement du radical 1) n'a pas été identifié. L'hypothèse la plus probable pour dégrader cette espèce transitoire d'après notre analyse cinétique est une attaque du radical par l'oxygène. Une cinétique de pseudo premier ordre avec une concentration d'oxygène « en excès » par rapport au radical 1 serait alors cohérente pour expliquer ce résultat.

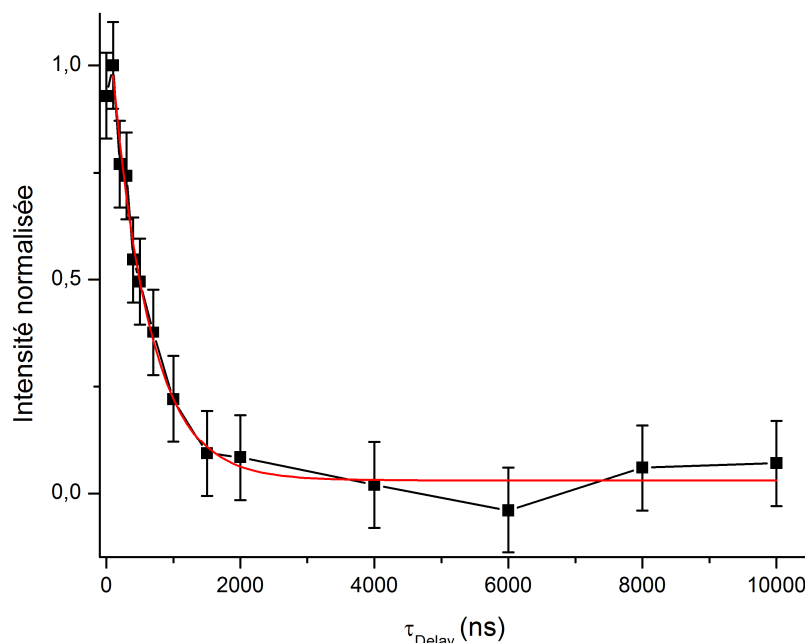


Figure III-14 : Cinétique de décroissance suivie par RPE pulsée du radical dérivé de la vanilline créé lors de l'éclairement in situ du système « QD's CdSe₅₂₀ + vanilline » dans le toluène. L'échantillon de 100 μL est composé de 28 μM de QD's CdSe₅₂₀ et 10mM de Vanilline. L'intensité du signal est tracée en fonction d'un temps d'attente après le pulse laser appelé τ_{Delay} . Le signal est obtenu à température ambiante par irradiation in situ résolue en temps réalisée avec un laser nanoseconde de type Nd-YAG muni d'un OPO réglé à une longueur d'onde $\lambda=500\text{nm}$ de l'échantillon. Une séquence à deux pulses a été réalisée (voir le Schéma III-10) et une transformée de Fourier a été effectuée sur le signal de l'écho. L'intensité normalisée a été obtenue après intégration de la transformée de Fourier du signal. Un fit de type mono-exponentielle a été effectué (courbe rouge). La constante de vitesse trouvée est $k_1=1,8 \cdot 10^6 \pm 0,2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Les spectres RPE ont été accumulés durant 250 scans de 512 pts avec un champ de mesure fixé à 3460G, une fréquence de 9,6961 GHz.

3.3. Analyse par RPE pulsée des radicaux dérivés de la vanilline dans l'eau

L'expérience a ensuite été adaptée et réalisée dans l'eau à pH=11. Les nanoparticules utilisées dans l'eau (cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈) sont donc complètement différentes de celles utilisées dans le toluène (cœur CdSe). Le système photochimique « **QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline** » a cette fois-ci été irradié pour créer de manière photoinduite des radicaux.

Spectre RPE d'absorption des radicaux dérivés de la vanilline

De manière similaire, le signal créé après un $\tau_{\text{Delay}} = 200\text{ns}$ après le pulse laser a été enregistré. Son spectre RPE est présenté (courbe rouge) dans la Figure III-15. Il a été comparé avec le spectre RPE précédemment obtenu dans le toluène (courbe noire) décrit dans les paragraphes précédents. La largeur totale du signal obtenu dans l'eau (10 G) semble être plus faible que dans le toluène (15 G). Cet écart indique que les signaux RPE ne sont pas issus des mêmes radicaux dérivés de la vanilline.

Aucune structure hyperfine n'a été observée dans le spectre RPE en absorption pour le système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline » dans l'eau. Le rapport signal sur bruit obtenu dans l'eau est environ 2 fois plus faible que celui obtenu dans le toluène. Le radical dérivé de la vanilline obtenu de manière photoinduite dans l'eau n'a ainsi pas pu être identifié.

Nous avons supposé ensuite que le mécanisme réactionnel dans l'eau mis en évidence par RPE à onde continue (voir le Schéma III-9) est le même pour cette expérience de RPE pulsée. Ainsi, le radical 2 et le radical 3 apparaîtraient lors de la réaction photochimique. Une superposition des signaux RPE des deux radicaux pourrait expliquer l'absence de couplages hyperfins résolus sur la courbe rouge de la Figure III-15.

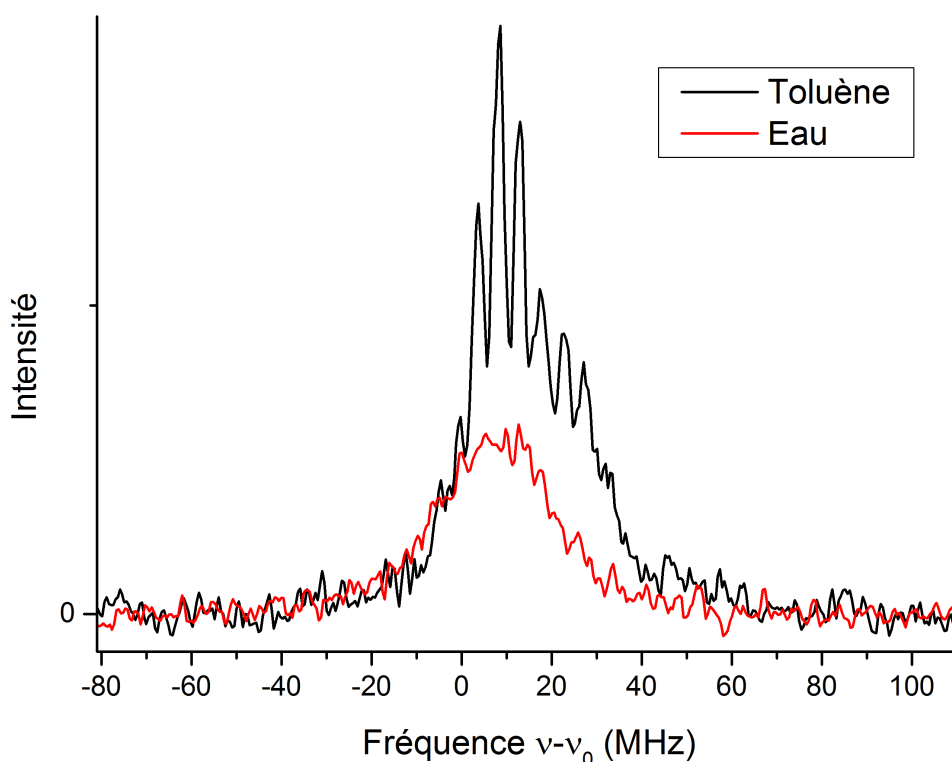


Figure III-15 : Comparaison des spectres RPE de radicaux dérivés de la vanilline obtenus par RPE pulsée résolue en temps après transformée de Fourier du signal de l'écho dans le toluène (courbe noire) et dans l'eau (courbe rouge). Dans le toluène, le signal a été obtenu après irradiation par pulse laser de 5ns à une longueur d'onde $\lambda=500$ nm à température ambiante de 28 μM de QD's cœur CdSe₅₂₀ + 10mM Vanilline. Dans l'eau, le signal a été obtenu après la même irradiation à $\lambda=500$ nm de 6 μM de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ et 8,3mM de Vanilline. Le spectre RPE obtenu dans le toluène a été moyenné sur 3375 scans tandis que celui obtenu dans l'eau sur 2250 scans.

Cinétique des radicaux dérivés de la vanilline

La cinétique des radicaux créés dans l'eau à pH=11 a été ensuite étudiée. L'intensité du signal obtenue après transformée de Fourier a été tracée en fonction de la valeur τ_{Delay} . La courbe obtenue est présentée en noir dans la Figure III-16. Une échelle de temps τ_{Delay} de 0 μs à 100 μs a été réalisée. Le signal RPE croît de 0 à 500 ns puis décroît de 0,5 à 30 μs .

La cinétique de décroissance du radical dans l'eau est complètement différente de celle obtenue dans le toluène. La vitesse de décroissance du signal est plus lente dans l'eau que dans le toluène. Les radicaux créés, dérivés de la vanilline, ont donc une durée de vie plus longue dans l'eau que dans le toluène. Ce résultat est cohérent si les radicaux créés dans le toluène et dans l'eau sont bien respectivement des radicaux phénoxyles et semiquinones. Les radicaux semiquinones sont en effet connus dans la littérature pour avoir des durées de vie plus longues que les radicaux phénoxyles.

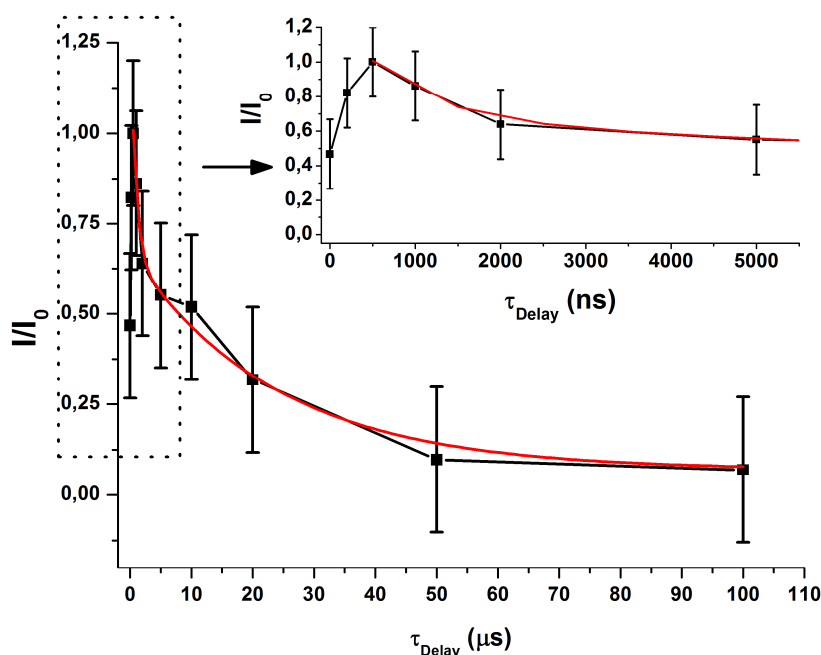


Figure III-16 : Cinétique de décroissance suivie par RPE pulsée du radical dérivé de la vanilline créé lors de l'éclairement in situ du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » dans l'eau à pH=11 (Tampon Borax). L'échantillon de 60 μL est composé de 6 μM de QD's et 8,3 mM de Vanilline. L'intensité du signal est tracée en fonction d'un temps d'attente après le pulse laser appelé τ_{Delay} . Le signal est enregistré à température ambiante après une irradiation in situ résolue en temps réalisée avec un laser nanoseconde de type Nd-YAG muni d'un OPO réglé à une longueur d'onde $\lambda=500\text{nm}$. Une séquence à deux pulses a été effectuée (voir le Schéma III-10) et une transformée de Fourier a été réalisée sur le signal de l'écho. L'intensité normalisée a été ensuite obtenue après intégration de la transformée de Fourier du signal. Une modélisation de la courbe par une double-exponentielle décroissante a été effectuée (courbe rouge) ($\frac{I}{I_0} = A_2 e^{-k_2 t} - A_3 e^{-k_3 t}$). Les constantes de vitesse k_2 et k_3 ont pour valeurs $k_2 = 1,3 \cdot 10^6 \pm 0,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($A_1 = 0,36$) et $k_3 = 3,4 \cdot 10^4 \pm 0,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ($A_2 = 0,64$). Les spectres RPE ont été accumulés durant 250 scans de 512 pts avec un champ de mesure fixé à 3460 G, une fréquence de 9,697 GHz.

Analyse de la cinétique de dégradation des radicaux 2 et 3 dans l'eau

D'après le mécanisme réactionnel proposé précédemment (Schéma III-9), un mélange en solution des molécules méthoxybenzoquinones et 5-hydroxy-2-méthoxybenzoquinones serait obtenu durant l'irradiation. Durant l'expérience de RPE pulsée menée dans l'eau, un temps de latence d'environ 15 minutes est observé durant lequel le signal n'est pas immédiatement détecté. Nous avons supposé que durant ce temps de latence, les flashes lasers envoyés créent une accumulation des espèces quinones citées précédemment. Une réduction de ces molécules peut dans un second temps être réalisée par les QD's par transfert d'électron photoinduit. Les radicaux 2 et 3 sont donc a priori créés de manière indépendante par des réactions simultanées. La dégradation des radicaux 2 et 3 serait de même réalisée en parallèle (voir Schéma III-11) avec deux constantes de vitesse de réaction k_2 et k_3 associées à la dégradation de chacun des radicaux (respectivement des radicaux 2 et 3). Les cinétiques de dégradation des radicaux 2 et 3 sont des cinétiques d'ordre 1.

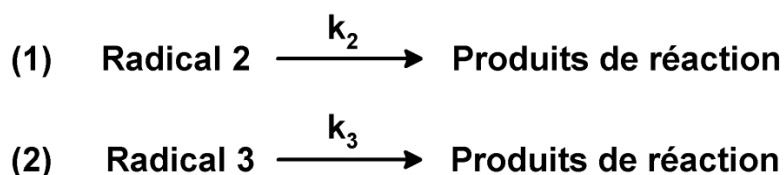


Schéma III-11 : Cinétique de dégradation des radicaux 2 et 3 dérivés de la vanilline dans l'eau lors de l'irradiation du système photochimique « CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline ».

L'équation de consommation des radicaux 2 et 3 est la suivante :

$$\frac{I}{I_0} = A_2 e^{-k_2 t} + A_3 e^{-k_3 t}$$

Où $\frac{I}{I_0}$ est l'intensité normalisée obtenue par RPE pulsée dans la Figure III-16, et A_2 et A_3 correspondent aux poids initiaux respectifs de chacun des radicaux 2 et 3.

Un fit de type double-exponentielle a donc été réalisé (courbe rouge de la Figure III-16). Des valeurs $k_2 = 1,3 \cdot 10^6 \pm 0,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($A_2 = 0,36$) et $k_3 = 3,4 \cdot 10^4 \pm 0,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ($A_3 = 0,64$) ont été obtenues. Elles correspondent à des temps caractéristiques $\tau_2 \approx 800 \text{ ns}$ et $\tau_3 \approx 30 \text{ } \mu\text{s}$. Une bonne corrélation ($R^2 = 0,98$) entre le modèle cinétique proposé et les données expérimentales a ainsi été obtenue.

Ce modèle indique que les deux radicaux 2 et 3 n'ont pas les mêmes durées de vie. Le radical 2, sans doute dérivé de la vanilline, possède une constante de vitesse de dégradation similaire au radical 1 observé dans le toluène. Le mécanisme de dégradation pour ces deux radicaux doit sans doute être similaire. Le radical 3 posséderait une durée de vie 40 fois plus longue que le radical 2. Par ailleurs ce résultat justifierait l'accumulation du radical 3 dans le spectre B de la Figure III-7 aux longs temps d'irradiation du système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + vanilline ».

Croissance des radicaux durant les 500 premières nanosecondes

Dans l'encart de la Figure III-16, le début de la cinétique des radicaux est présenté. Durant les 500 premières nanosecondes, une croissance des radicaux est observée. Cette croissance pourrait être liée aux conditions multi-photoniques employées lors de l'expérience de RPE pulsée nécessaires à l'observation d'un signal expérimental.

En effet, environ 100 photons par QD's sont envoyés à chaque flash laser ($P_{500} \approx 10 \text{ mJ/pulse}$) aux QD's ($[\text{CdSe/ZnS}_{508}] \approx 6 \mu\text{M}$ et $V_{\text{échantillon}} = 60 \mu\text{L}$). Dans ces conditions d'irradiation, nous avons montré par photolyse éclair (voir l'annexe VI-6 en page 247) que les QD's présentaient un fort blanchissement avec un temps de vie caractéristique long de 1000 ns environ. Nous pouvons donc supposer que les substrats quinones nécessaires à la création des radicaux 2 et 3 mettent un certain temps pour arriver et réagir (transfert d'électron photo-induit) à la surface des QD's. Cette réaction serait donc contrôlée par la diffusion des substrats vers la surface des QD's. La création des radicaux dérivés des substrats quinones serait donc d'autant plus lente que les substrats sont peu concentrés en solution.

3.4. Discussion et comparaison des résultats

Les signaux rencontrés dans le toluène pour le système photochimique « QD's CdSe_{520} + Vanilline » et dans l'eau pour le système « QD's CdSe/ZnS_{508} + Vanilline » sont complètement différents. Dans le toluène, le signal créé semble lié au radical neutre de la vanilline (radical 1) comme le montre la simulation de la Figure III-14. L'attribution par RPE pulsée des radicaux créés dans l'eau n'a par contre pas pu être effectuée car le signal expérimental n'est pas assez intense et résolu. D'après les résultats obtenus par RPE continue sur le même système photochimique, nous avons supposé que les radicaux créés dans l'eau sont les radicaux 2 et 3 (voir le Schéma III-9).

Les cinétiques de décroissance de ces 3 radicaux dérivés de la vanilline sont différentes. Trois temps de vie de décroissance pour chacune des espèces radicalaires ont ainsi été obtenus par technique de RPE pulsée résolue en temps. En s'appuyant sur les mécanismes réactionnels décrits dans le Schéma III-9, une interprétation mécanistique cohérente a pu être proposée.

Des temps caractéristiques ont été obtenus pour chaque radical. Dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1, la durée de vie du radical 1 est $\tau_1 \approx 560 \text{ ns}$, celle du radical 2 est $\tau_2 \approx 800 \text{ ns}$ et celle du radical 3, plus longue, est $\tau_3 \approx 30 \mu\text{s}$. Ces trois temps caractéristiques indiquent que le radical 1 est la première espèce à être dégradée.

On peut supposer que le temps de vie du radical 1 dans l'eau est aussi court que celui mesuré dans le toluène. Les radicaux 2 et 3 semblent avoir des temps caractéristiques plus longs que le radical 1. Ce résultat sur les durées de vie des radicaux pourrait expliquer que le radical 1 n'a pas pu être observé par RPE à onde continue alors que les radicaux 2 et 3 ont au contraire pu être détectés et identifiés (partie III-2.3). La mise en place d'une technique de RPE pulsée résolue en temps nous a donc permis de contourner ce problème et de détecter dans le toluène le radical 1 dérivé de la vanilline.

4. Conclusion

Cette étude du système photochimique « QD's + vanilline » a permis de démontrer que les QD's possédaient une activité photocatalytique non négligeable sous oxygène. Pour cela, le système « QD's + vanilline » a été caractérisé à la fois par des techniques analytiques classiques (HPLC et RMN) et par des techniques spectroscopiques utilisant la RPE à onde continue.

Ces analyses ont permis de mettre en évidence un mécanisme complexe, présenté dans le Schéma III-9, de dégradation de la vanilline. Même si le mécanisme réactionnel photochimique n'est pas totalement élucidé, deux types de réaction ont lieu.

- 1) La première réaction, minoritaire, conduit à la dimérisation de la vanilline. Le mécanisme photochimique invoqué est l'oxydation de la vanilline par transfert de trou photoinduit à partir des QD's.
- 2) La deuxième réaction serait initiée par la création d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) à partir des QD's irradiés. La vanilline serait dégradée en méthoxybenzoquinone lors de l'irradiation des QD's (8). Un mécanisme de photosensibilisation de type II réalisé par les QD's aurait lieu.

La méthoxybenzoquinone serait ensuite dégradée par photoexcitation des QD's. Par transfert d'énergie, le triplet de la méthoxybenzoquinone serait créé. Cet état triplet réagirait ensuite avec l'eau (25).

Les spectres RPE obtenus lors de l'irradiation des QD's ont permis de mettre en évidence les radicaux semiquinones anions associés à chacune des espèces intermédiaires participant au mécanisme réactionnel.

Une technique de RPE résolue en temps pulsée a dans un second temps été utilisée pour étudier les temps de vie des espèces radicalaires créées durant la réaction. Cette technique est particulièrement originale et très peu rencontrée dans la littérature pour étudier des systèmes photochimiques à base de nanoparticules. Les temps de vie des radicaux dérivés de la vanilline ont ainsi été caractérisés.

L'étude de la dégradation de la vanilline par les QD's a mis en évidence plusieurs mécanismes possibles de dégradation photochimique sous air. Les QD's sont donc à la fois capables d'agir efficacement comme des photosensibilisateurs de type II, mais aussi de réaliser des réactions redox photoinduites à la fois en oxydation et en réduction. Ces propriétés photochimiques des QD's pourraient être mises à profit dans le développement de procédés industriels pour traiter par exemple les déchets chimiques dans les eaux usées (31). Les propriétés d'absorbance de la lumière visible des nanoparticules cœur-coquille de CdSe/ZnS pourraient être mises en avant dans ce type d'application.

5. Références

- Kisch, H. (2007) Semiconductor Photocatalysis for Organic Synthesis. in *Advances in Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc. pp 93-143
- Foote, C. S. (1991) Definition of type I and type II photosensitized oxidation. *Photochemistry and Photobiology* **54**, 659-659
- Bakalova, R., Ohba, H., Zhelev, Z., Ishikawa, M., and Baba, Y. (2004) Quantum dots as photosensitizers? *Nat Biotech* **22**, 1360-1361
- Samia, A. C. S., Chen, X., and Burda, C. (2003) Semiconductor Quantum Dots for Photodynamic Therapy. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 15736-15737
- Tsay, J. M., Trzoss, M., Shi, L., Kong, X., Selke, M., Jung, M. E., and Weiss, S. (2007) Singlet Oxygen Production by Peptide-Coated Quantum Dot-Photosensitizer Conjugates. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 6865-6871
- Charron, G., Stuchinskaya, T., Edwards, D. R., Russell, D. A., and Nann, T. (2012) Insights into the Mechanism of Quantum Dot-Sensitized Singlet Oxygen Production for Photodynamic Therapy. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 9334-9342
- Walton, N. J., Mayer, M. J., and Narbad, A. (2003) Vanillin. *Phytochemistry* **63**, 505-515
- Lanzalunga, O., and Bietti, M. (2000) Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **56**, 85-108
- Hocking, M. B. (1997) Vanillin: Synthetic Flavoring from Spent Sulfite Liquor. *Journal of Chemical Education* **74**, 1055
- Qamar, M., and Muneer, M. (2009) A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin. *Desalination* **249**, 535-540
- Vermillion, F. J., and Pearl, I. A. (1964) Anodic Reactions of Simple Phenolic Compounds. *Journal of The Electrochemical Society* **111**, 1392-1400
- Arteaga, J. F., Ruiz-Montoya, M., Palma, A., Alonso-Garrido, G., Pintado, S., and Rodríguez-Mellado, J. M. (2012) Comparison of the Simple Cyclic Voltammetry (CV) and DPPH Assays for the Determination of Antioxidant Capacity of Active Principles. *Molecules* **17**, 5126-5138
- Guená, T., and Pletcher, D. (1998) Electrosyntheses from aromatic aldehydes in a flow cell .1. The reduction of benzaldehyde. *Acta Chem. Scand.* **52**, 23-31
- Amarasekara, A. S., Wiredu, B., and Razzaq, A. (2012) Vanillin based polymers: I. An electrochemical route to polyvanillin. *Green Chemistry* **14**, 2395-2397
- Ragnar, M., Lindgren, C. T., and Nilvebrant, N.-O. (2000) pKa-Values of Guaiacyl and Syringyl Phenols Related to Lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **20**, 277-305
- Hartley, R. D., and Keene, A. S. (1984) Aromatic aldehyde constituents of graminaceous cell walls. *Phytochemistry* **23**, 1305-1307
- Mircea, B., Calin, G. F., and Adrian, P. (2009) ¹H NMR investigation of self-association of vanillin in aqueous solution. *Journal of Physics: Conference Series* **182**, 012002
- Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., Bercaw, J. E., and Goldberg, K. I. (2010) NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **29**, 2176-2179
- Moret, S., Dyson, P. J., and Laurenczy, G. (2013) Direct, in situ determination of pH and solute concentrations in formic acid dehydrogenation and CO₂ hydrogenation in pressurised aqueous solutions using ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. *Dalton Transactions* **42**, 4353-4356
- Stone, T. J., and Waters, W. A. (1964) 35. Aryloxy-radicals. Part I. Electron spin resonance spectra of radicals from some substituted monohydric phenols. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 213-218
- Fitzpatrick, J. D., and Steelink, C. (1972) Origin of the paramagnetic species in lignin solutions. Autoreduction of 2,6-dimethoxybenzoquinone and related quinones to radical anions in alkaline solution. *The Journal of Organic Chemistry* **37**, 762-767
- Joela, H., Kasa, S., Mäkelä, R., Salo, E., and Hannonen, K. (1990) ESR, ENDOR and TRIPLE resonance studies on radical reactions of 1,4-benzoquinone and 1,4-hydroquinone in alkaline methanol and liquid ammonia. *Magnetic Resonance in Chemistry* **28**, 261-267
- Pedersen, J. A. (1973) Electron spin resonance studies of oxidative processes of quinones and hydroquinones in alkaline solution; formation of primary and secondary semiquinone radicals. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 424-431
- Pedersen, J. A. (2002) On the application of electron paramagnetic resonance in the study of naturally occurring quinones and quinols. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **58**, 1257-1270
- von Sonntag, J., Mvula, E., Hildenbrand, K., and von Sonntag, C. (2004) Photohydroxylation of 1,4-Benzoquinone in Aqueous Solution Revisited. *Chemistry – A European Journal* **10**, 440-451
- Goodman, J., and Brus, L. E. (1978) Distant intramolecular interaction between identical chromophores: The n-π* excited states of p-benzoquinone. *The Journal of Chemical Physics* **69**, 1604-1612
- Gulaboski, R., Bogeski, I., Mirceski, V., Saul, S., Pasička, B., Haeri, H. H., Stefova, M., Stanoeva, J. P., Mitrev, S., Hoth, M., and Kappl, R. (2013) Hydroxylated derivatives of dimethoxy-1,4-benzoquinone as redox switchable earth-alkaline metal ligands and radical scavengers. *Sci. Rep.* **3**

28. Schweiger, A. (1991) Pulsed Electron Spin Resonance Spectroscopy: Basic Principles, Techniques, and Examples of Applications [New Analytical Methods (43)]. *Angewandte Chemie International Edition in English* **30**, 265-292
29. Martino, D. M., van Willigen, H., and Spitler, M. T. (1997) FT-EPR Study of Photoinduced Electron Transfer at the Surface of TiO₂ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 8914-8919
30. Plüschau, M., and Dinse, K. P. (1995) 2D EPR data analysis using Linear Prediction singular value decomposition and zero-filling. *Appl. Magn. Reson.* **9**, 299-304
31. Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A. M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* **93**, 671-698

Chapitre IV : Réactions photochimiques entre quantum dots, bases de l'ADN et un nitroaromatique



Sommaire

1. Introduction.....	143
1.1. Mécanismes de transfert de charge photoinduit avec les QD's	143
1.2. Mécanismes redox des substrats utilisés.....	144
1.3. Buts et objectifs de l'étude.....	147
1.4. Plan d'étude.....	147
2. Etudes spectroscopiques des transferts d'électron photo-induits avec les QD's CdSe/ZnS ₅₀₈	148
2.1. Création de radicaux par transfert de charge photo-induit étudiés par RPE	148
2.2. Observation du transfert d'électron par Quenching de fluorescence.....	153
2.3. Etude des mécanismes de transfert d'électron par photolyse éclair	156
2.4. Conclusion intermédiaire	161
3. Etude cinétique des réactions photochimiques avec les QD's CdSe/ZnS ₅₀₈	162
3.1. Etude préliminaire des standards de réaction détectés par HPLC	162
3.2. Etude de l'oxydation des substrats donneurs d'électron.....	165
3.3. Etude de la réduction du substrat accepteur d'électron : la NO ₂ PhAlaMe	168
3.4. Caractérisation des produits de réaction de la 8oxodG	169
3.5. Caractérisation des produits de réaction de la NO ₂ PhAlaMe.....	172
3.6. Evaluation du rendement quantique photochimique et du nombre de turnover	175
3.7. Récapitulatifs des résultats et bilan de la réaction photochimique	176
4. Discussion des mécanismes de transfert d'électron réalisés au sein des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS ₅₀₈	177
5. Conclusions	181
6. Annexes	182
6.1. Caractéristiques physico-chimiques des radicaux dérivés de la 8oxodG.....	182
6.2. Caractérisation par masse des produits de réaction dérivés de la 8oxodG.....	184
7. Références	186

Note : Les résultats présentés dans le chapitre IV font l'objet d'une publication en cours de rédaction.

1. Introduction

Dans ce chapitre IV, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un système photochimique complet « QD's cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ + 8-oxo-7,8-dihydro-2'-désoxyguanosine (**8oxodG**) + 4-nitrophénylalanine-méthylester (**NO₂PhAlaMe**) ». Toutes les manipulations sont réalisées sous atmosphère d'argon pour éliminer l'influence de l'oxygène des mécanismes réactionnels (contrairement au chapitre III). Les mécanismes réactionnels impliqués sont cette fois-ci a priori exclusivement des mécanismes de transfert de charge photoinduit. Cette étude photochimique sera réalisée pour montrer que le transfert de charge photoinduit a bien lieu, et pour quantifier l'activité photochimique des QD's.

Par ailleurs, la réaction d'oxydation de la 8oxodG et la réaction de réduction de la NO₂PhAlaMe n'ont à notre connaissance jamais été réalisées par voie photochimique avec des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS dans la littérature.

1.1. Mécanismes de transfert de charge photoinduit avec les QD's

De façon plus générale, les QD's CdSe/ZnS₅₀₈ peuvent réaliser en tant que photocatalyseur des transferts d'électron et de trou avec des substrats donneur d'électron D et accepteur d'électron A lors de leur irradiation (voir chapitre I). La couche coquille de ZnS pourrait conférer au QD's la propriété de favoriser la séparation de charge en éliminant le mécanisme de recombinaison de charge (voir chapitre I). Ces différents mécanismes ont été représentés dans le Schéma IV-1.

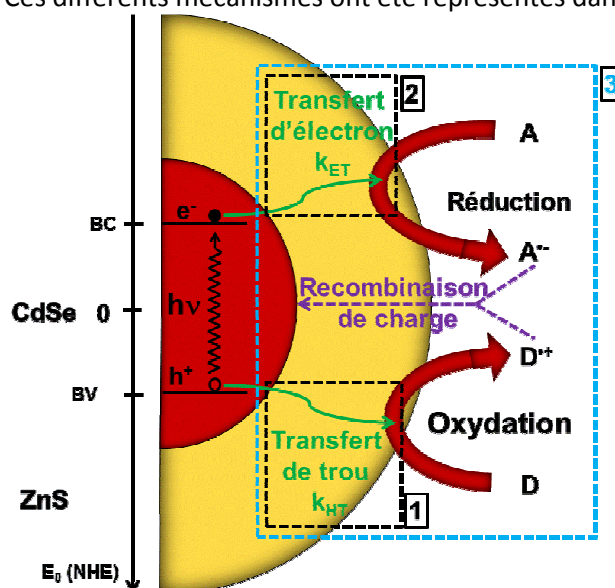


Schéma IV-1 : Représentation des différents transferts de charge qui peuvent avoir lieu de manière photoinduite entre des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS, des substrats donneurs d'électrons, et/ou des substrats accepteurs d'électron.

Malheureusement, peu d'étude ont été réalisées sur des transferts de charge photoinduits avec des QD's CdSe/ZnS. Ainsi l'effet de la couche coquille de ZnS sur le transfert de trou [1] ou d'électron [2] est mal connu. Dans ce chapitre, nous avons essayé de répondre à plusieurs questions :

- Quelle est l'influence de cette couche ZnS sur le mécanisme de transfert de trou et le mécanisme de transfert d'électron durant la réaction photochimique ?
- Si une influence de la couche coquille est rencontrée, comment l'activité photocatalytique des nanoparticules est-elle impactée ?
- Est-il possible de réaliser des réactions redox de manière simultanée [3] avec les QD's en réalisant l'oxydation d'un donneur d'électron et la réduction d'un accepteur d'électron ?

Dans ces mécanismes, l'ajustement des valeurs de potentiel de bande des QD's et des potentiels redox substrats est important à connaître afin de prévoir si les réactions de transfert de charge photoinduit peuvent avoir lieu.

Le potentiel de la bande de valence des QD's CdSe/ZnS₅₀₈ a déjà été estimé expérimentalement grâce à une série de molécules dérivées d'acides aminés dans le chapitre II. Nous avons ainsi montré que les QD's CdSe/ZnS₅₀₈ étaient capables de réaliser une oxydation des molécules donneuses d'électron possédant un potentiel redox $E^0(D/D^{\bullet+})$ inférieur au potentiel limite : $E^0(D/D^{\bullet+}) \leq 0,77V/ENH$ à pH 7.

Le potentiel de la bande de conduction des QD's CdSe/ZnS est connu approximativement dans la littérature (1). Cette étude est présentée dans la partie I-4.1 du chapitre I. Le potentiel de la bande de conduction des nanoparticules CdSe/ZnS peut être estimé à $-1,1 \pm 0,3 V/ENH$. En-dessous de cette valeur, les molécules acceptrices d'électron ne peuvent pas être réduites par les QD's CdSe/ZnS.

Nous avons donc choisi des substrats dont les potentiels redox à 1 électron sont compris dans la fourchette $[-1,1 ; +0,77] V/ENH$. Nous présentons ensuite les différents substrats que nous allons utiliser et décrivons les différents mécanismes redox de réaction déjà rencontrés dans la littérature.

1.2. Mécanismes redox des substrats utilisés

Les structures chimiques de chaque substrat testé et leur potentiel, d'oxydation $E^0(D^{\bullet+}/D)$ pour les substrats donneurs d'électron, et de réduction $E^0(A/A^{\bullet-})$ pour les substrats accepteurs d'électron, sont présentés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Présentation des différents substrats testés pour effectuer des réactions photochimiques avec les QD's. La 8-oxo-désoxyriboguanosine (8oxodG) est un substrat donneur d'électron, son potentiel d'oxydation à 1 électron est indiqué dans la 3^{ème} colonne. La nitrophénylalanineméthylester (NO₂PhAlaMe), et le méthylviologène (MV²⁺) sont des substrats accepteurs d'électron, leur potentiel de réduction à 1 électron est indiqué dans la 3^{ème} colonne.

Molécule chimique	Représentation chimique sous forme semi-développée	Potentiel redox à pH=7 (V/ENH)
8-oxo-7,8-dihydro-2'-désoxyguanosine (8oxodG)		Donneur d'électron : $E^0(D^{\bullet+}/D) = 0,74V$ (2)
méthylviologène (MV ²⁺)		Accepteur d'électron : $E^0(A/A^{\bullet-}) = -0,45V$ (3)
nitrophénylalanineméthylester (NO ₂ PhAlaMe)		Accepteur d'électron : $E^0(A/A^{\bullet-}) = -1,1V$ (Calculé par DFT)

Les substrats donneurs d'électron 8oxodG :

Dans la chimie des nucléotides, il existe 4 bases nucléotidiques dans l'ADN : la thymine T, la cytosine C, l'adénine A et la guanine G. La Guanine est celle qui possède le potentiel d'oxydation à 1 électron le plus bas. Le substrat donneurs d'électron utilisé dans cette étude est un dérivé de bases de l'ADN, la 8-oxo-7,8-dihydro-2'-desoxyguanosine (**8oxodG**) dont le sucre est de type désoxyribose. La 8oxodG possède un potentiel redox de 0,74V/ENH à pH=7 (2) (voir le Tableau IV-1).

Cette espèce a été grandement étudiée dans la littérature (propriétés physico-chimiques, potentiel d'oxydation, mécanismes de dégradation par oxydation) car elle est prioritairement dégradée (à cause son faible potentiel redox) lors de l'action d'agents oxydants sur les nucléotides (4).

Le potentiel d'oxydation à 1 électron de la 8oxodG est a priori accessible aux QD's. Il est ensuite important de connaître les mécanismes d'oxydation de la 8oxodG pour identifier les produits de réaction qui peuvent être créés lors des réactions photochimiques avec les QD's.

Le mécanisme réactionnel d'oxydation de la 8oxodG est présenté dans le Schéma IV-2. Il est tiré d'une publication réalisée par le groupe de Burrows (5) grâce à l'utilisation d'un agent oxydant, le sel d'iridium Na_2IrCl_6 . Le radical dérivé de la 8oxodG (8-OHdG(-H) $^\bullet$) est créé lors de la première oxydation. Une deuxième oxydation est ensuite réalisée et deux produits finaux de réaction sont ensuite obtenus majoritairement, la guanidinodihydantoïne (**Gh**) à pH<5,8 et la spiroiminodihydantoïne (**Sp**) à pH>5,8.

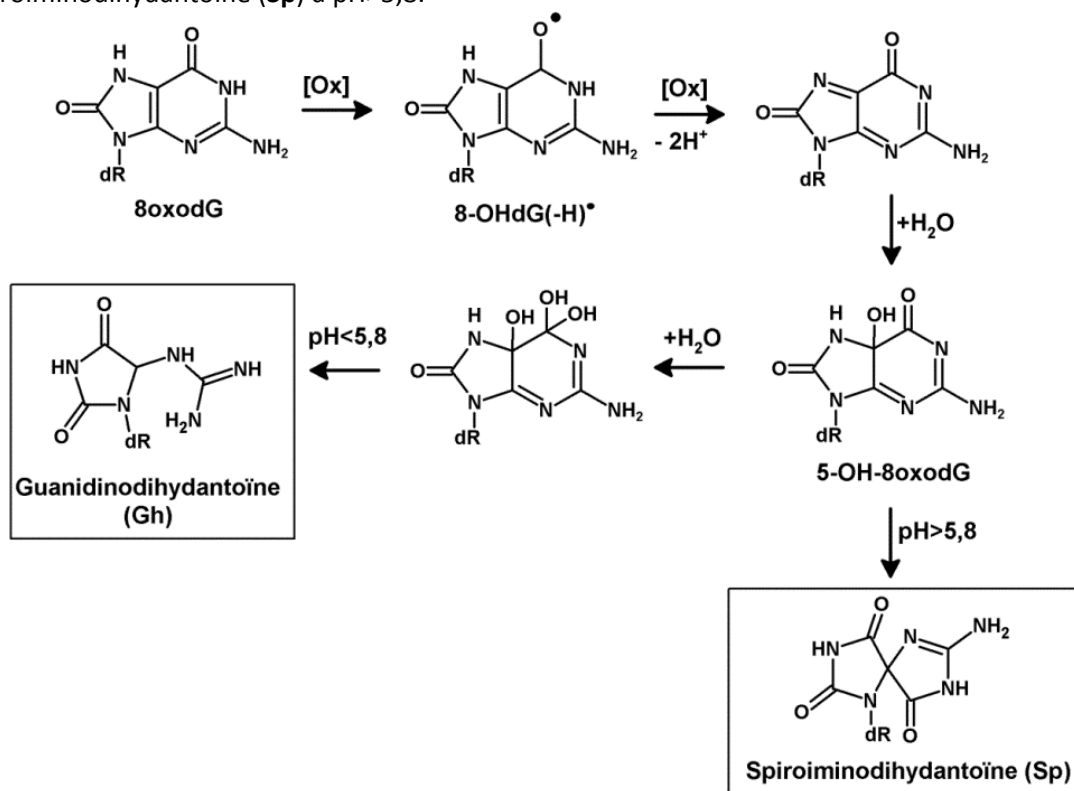


Schéma IV-2 : Mécanismes classiques d'oxydation de la 8oxodG adaptés de la référence (2) par des oxydants à 1 électron. Une première oxydation [Ox] est réalisée sur l'espèce 8oxodG pour donner l'espèce radical neutre 8-OHdG(-H) $^\bullet$ pour un pH compris entre : 6,6<pH<12,3 (voir l'annexe IV-6.1). Une deuxième oxydation à 1 électron et perte de deux protons H^+ est ensuite réalisée. L'addition d' H_2O mène ensuite aux deux espèces Spiroiminodihydantoïne (**Sp**) pour un pH>5,8 et Guanidinodihydantoïne (**Gh**) pour un pH<5,8.

Les substrats accepteurs d'électron MV^{2+} et $NO_2PhAlaMe$

Deux substrats accepteurs d'électron ont été employés dans cette étude. Le premier, le méthylviologène (MV^{2+}), est fréquemment utilisé dans la littérature pour tester de nouveaux types de photo-catalyseur en réduction (6).

Le potentiel redox du méthylviologène est largement accessible (-0,45 V /ENH à pH=7) (3) aux QD's (potentiel de la bande de conduction $\approx -1,1V$ /ENH) pour effectuer leur réduction. Le radical créé $MV^{\bullet+}$ a ainsi déjà été produit de manière photo-induite par des nanoparticules de type CdSe (7) et CdSe/ZnS (6) (voir la partie I-5.2).

Le gros avantage du radical $MV^{\bullet+}$ mis à profit dans toutes ces études est sa facilité de détection par techniques spectroscopiques. Par RPE, il est observable à température ambiante, et le radical possède un spectre RPE très caractéristique du fait des nombreux couplages hyperfins isotropes (8). Le radical cation $MV^{\bullet+}$ possède aussi deux pics d'absorption UV-Vis à $\lambda=396nm$ ($\epsilon_{396}=42100\pm800$ L.Mol⁻¹.cm⁻¹) et à $\lambda=600$ nm ($\epsilon_{600}=13700\pm300$ L.Mol⁻¹.cm⁻¹) (3) qui permettent son identification et sa quantification par photolyse éclair (voir paragraphe IV-2.3). Le méthylviologène MV^{2+} est donc une espèce de choix pour réaliser un transfert d'électron avec les QD's. Son utilisation va ainsi permettre de comparer les résultats de cette étude à ceux déjà rapportés dans la littérature.

Le deuxième substrat est le méthyl ester de nitrophénylalanine ($NO_2PhAlaMe$). Son potentiel de réduction est beaucoup plus bas que celui du MV^{2+} . Sa valeur n'est pas rapportée dans la littérature. Un potentiel redox de -0,96 V/ENH a été rapporté pour une molécule proche, l'éthylnitrobenzene (9). Pour confirmer cette valeur, le potentiel de réduction à 1 électron de la $NO_2PhAlaMe$ a été calculé par DFT. Une valeur de potentiel redox similaire de -1,1 V/ENH a été calculée pour la $NO_2PhAlaMe$. L'espèce $NO_2PhAlaMe$ pourrait donc être réduite par les QD's.

La $NO_2PhAlaMe$ est un dérivé nitroaromatique qui peut subir une réduction à 6 électrons (voir la partie I-5.2). Le mécanisme de réduction de $NO_2PhAlaMe$ est présenté dans le Schéma IV-3. Si la première réaction de réduction est à un électron, le radical anion $RNO_2^{\bullet-}$ est tout d'abord créé. Puis les espèces issues des réductions successives à deux électrons peuvent être rencontrées : le nitrosoaromatique $RPhN=O$, l'hydroxylamine aromatique $RPhNH-OH$ et enfin l'aminoaromatique $RPhNH_2$.

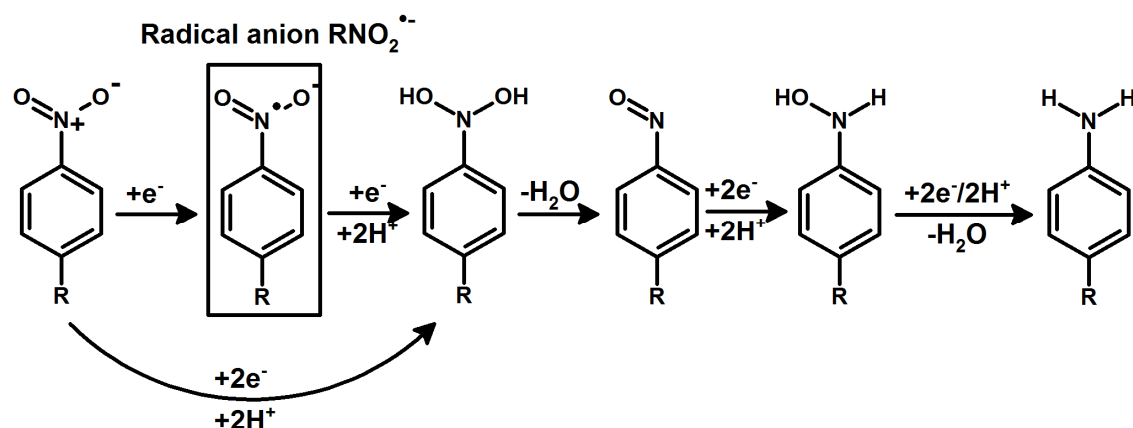


Schéma IV-3 : Réactions successives de réduction à deux électrons des espèces nitroaromatiques en espèces aminoaromatiques obtenus avec des nano-objets de grand gap (nanoparticules de TiO_2 ou feuille de graphène-CdS) adaptés des références (10,11). Lors de la première réduction, le radical anion $RNO_2^{\bullet-}$ est créé et peut être observé par spectroscopie RPE. Au total, une oxydation à 6 électrons est nécessaire pour réduire les nitroaromatiques en aminoaromatiques.

1.3. Buts et objectifs de l'étude

Le premier objectif de cette étude est de réaliser des transferts de charge photo-induits avec les QD's **du côté oxydation seul** (substrat donneur d'électron) et **du côté réduction seul** (substrat accepteur d'électron).

Dans la littérature, la plupart des études rencontrées traitent du transfert de charge photo-induit en réduction. Du côté de l'oxydation, le nombre de publications est beaucoup plus faible et semble montrer que le transfert de trou est plus difficile à réaliser que le transfert d'électron (12). La première originalité de l'étude est donc de réaliser et de suivre en oxydation la dégradation d'une espèce donneuse d'électron.

Dans les études de réaction de réduction, les accepteurs sont généralement utilisés pour réaliser des réactions photochimiques avec les QD's et des donneurs sacrificiels comme la triéthanolamine (TEOA) (1,14V /NHE dans l'acétonitrile (13)) ou l'acide ascorbique (0,3 V /NHE à pH 7 (14)) dont la dégradation n'est pas étudiée. La seconde originalité de l'étude est donc de suivre les transferts de charge photo-induits avec les QD's **de manière simultanée** un substrat donneur d'électron et un substrat accepteur d'électron **pour réaliser une oxydation et une réduction**.

Le troisième objectif est d'étudier à la fois l'aspect mécanistique de la réaction photochimique (transfert d'électron, création de radicaux en solution), et l'aspect quantitatif (identification et dosage des produits de réaction, mesure de la vitesse de réaction et du rendement quantique).

1.4. Plan d'étude

L'oxydation de la 8oxodG et la réduction de la NO₂PhAlaMe seront réalisés de manière photoinduite par les QD's CdSe/ZnS₅₀₈. L'étude sera organisée en trois parties :

- 1) Nous montrerons tout d'abord par les techniques de spectroscopie RPE, de fluorescence et de photolyse éclair que le transfert de charge photoinduit des QD's vers les différents substrats est bien réalisé.
- 2) Nous réaliserons des études cinétiques du système photochimique à base de QD's et évaluerons de manière quantitative l'activité photocatalytique des QD's. Pour cela différentes techniques de chimie analytique (HPLC et spectrométrie de masse) seront mises en œuvre et permettront de détecter, d'identifier et de quantifier les différents produits de réaction.
- 3) Enfin, nous discuterons des différents résultats expérimentaux obtenus et tenterons d'expliquer les mécanismes de transfert de charge photoinduit qui ont lieu durant la réaction photochimique entre les QD's et les différents substrats.

2. Etudes spectroscopiques des transferts d'électron photo-induits avec les QD's CdSe/ZnS₅₀₈

Durant toute cette partie expérimentale, la concentration des QD's CdSe/ZnS₅₀₈ utilisés est évaluée à partir du coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{508} = 161000$ tiré de la publication de Jasieniak et al. (15) à la longueur d'onde du premier pic excitonique, ici $\lambda = 508$ nm. Les expériences sont toutes réalisées sous atmosphère d'argon.

2.1. Création de radicaux par transfert de charge photo-induit étudiés par RPE

Les différents substrats ont tout d'abord été étudiés par technique RPE. Lors de l'irradiation in situ au sein de la cavité RPE du système photochimique, des radicaux sont créés par transfert de charge. Ceux-ci sont détectés expérimentalement par RPE (courbe noire dans chaque figure) puis caractérisés par comparaison avec un spectre simulé (courbe rouge dans chaque figure).

Etude par RPE à basse température du système « QD's + 8oxodG »

Le système photochimique « QD's+8oxodG » a été étudié à 170K. L'irradiation in situ visible (lampe halogène) au sein de la cavité RPE a mis en évidence le spectre d'un radical dérivé de la 8oxodG. Le spectre expérimental obtenu est présenté en noir dans la Figure IV-1.

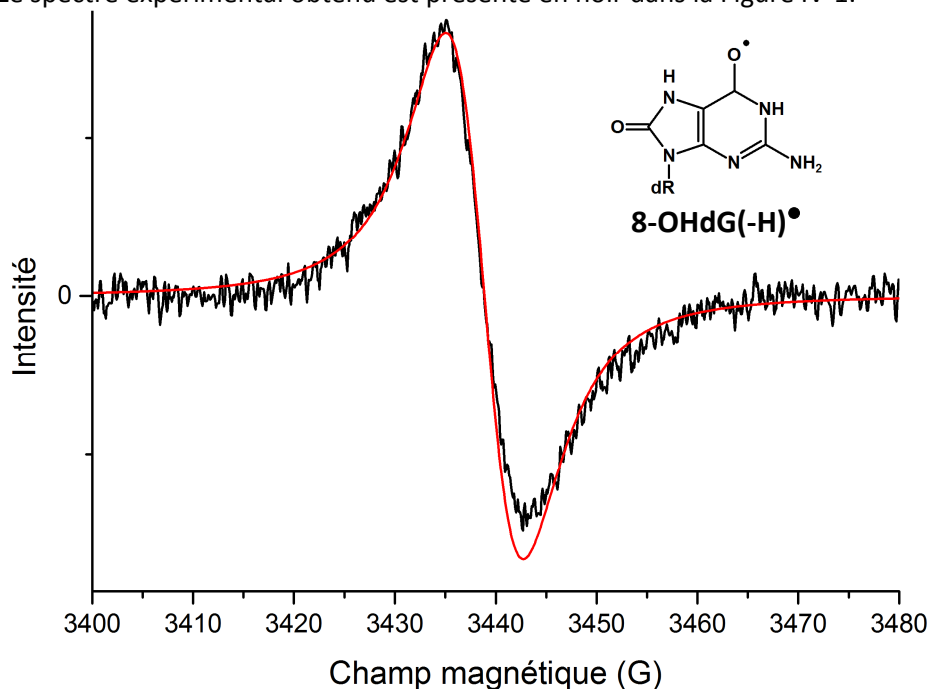


Figure IV-1 : Spectre RPE du radical neutre dérivé de la 8oxodG en solution gelée. Le spectre RPE expérimental est présenté en noir. Le radical a été créé in situ au sein de la cavité RPE à froid à 170K durant l'illumination visible (lampe halogène) de 10mM de 8oxodG avec 3,8 μ M de QD's échangés histidine dans l'eau. Les conditions d'acquisition du spectre RPE sont les suivantes : 60 scans de 1024 point à 9,655G de fréquence, 0,2mW (40dB) de puissance, et 5G de modulation d'amplitude. Le spectre simulé RPE (en rouge) a été obtenu avec les paramètres de simulation suivant $g=2,0045$ et une largeur de raie de type lorentzienne de 6,8G.

Durant cette expérience, le pH a une valeur environ égale à 8. Dans ces conditions légèrement basiques, le radical attendu est le radical neutre 8-OHdG(-H) $\bullet$ présenté dans la Figure IV-1 ci-dessus (pour plus de détail, voir l'annexe dans la partie IV-6.1 en page 182). La forme neutre du radical dérivé de la 8oxodG n'aurait jamais été caractérisée par RPE dans la littérature. La forme acide 8oxodG $\bullet^+$ (16) (voir l'annexe IV-6.1 en page 182) a par contre été identifiée par RPE dans une seule étude. Jusqu'en 2004, le radical 8oxodG $\bullet^+$ n'avait jamais été observé par spectroscopie RPE.

L'identification par RPE de ces espèces est rendue délicate par l'absence de couplages hyperfins résolus en solution gelée avec l'électron célibataire du radical. Pour le radical cation 8oxodG^{•+}, une valeur du facteur de Landé $g=2,0048$ et une largeur de raie de type lorentzienne de 5,3 G ont été obtenues par simulation (16).

Une simulation du spectre expérimental est présentée dans la Figure IV-1 (courbe rouge). Les paramètres utilisés pour cette simulation sont $g=2,0045$ (obtenu par calibration au DPPH) et une largeur de raie de type lorentzienne de 6,8G. Malgré le faible rapport signal sur bruit obtenu durant cette expérience, le spectre RPE de radical obtenu par simulation est en bon accord avec le spectre expérimental. Les valeurs de paramètres utilisées pour la simulation ne sont pas très éloignées des précédentes valeurs publiées pour 8oxodG^{•+}. Les écarts de valeur observés peuvent être attribués aux conditions expérimentales différentes de pH et surtout de température lors de l'acquisition du spectre RPE. Ces conditions peuvent modifier la largeur de raie du signal RPE. Le spectre a donc été attribué au radical neutre de la 8oxodG (8-OHdG(-H)[•]). L'étude RPE sur le même système photochimique a ensuite été effectuée à température ambiante, mais aucun signal n'a été cette fois-ci observé. Le temps de vie du radical neutre doit être trop court pour permettre sa détection par technique de RPE continue.

Etude par RPE à température ambiante du système « QD's + NO₂PhAlaMe »

Un second substrat a été testé : la NO₂PhAlaMe. Le système « QD's + NO₂PhAlaMe » a été irradié à température ambiante par la technique de la cellule plate (voir la partie V-4.1 pour les détails expérimentaux). Lors de l'irradiation visible in situ, un signal RPE a été observé et est présenté dans la Figure IV-2A. Le signal RPE possède de multiples raies, signature des valeurs de couplages hyperfins isotropes, d'une largeur totale de 50G environ.

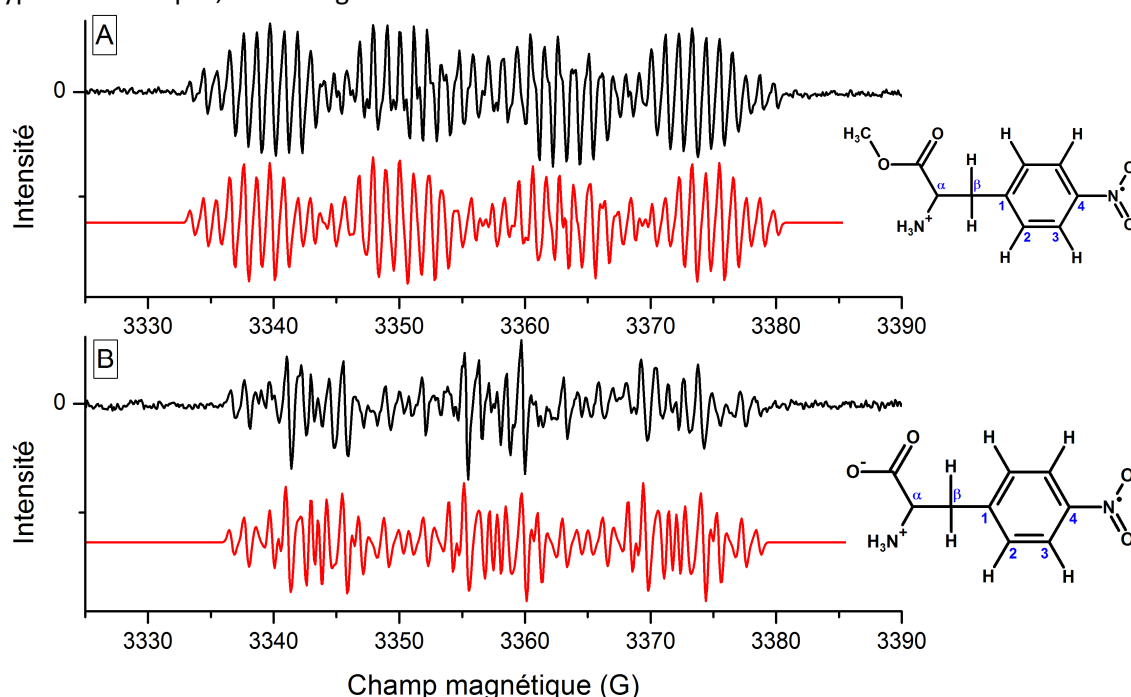


Figure IV-2 : Spectres RPE obtenus en solution à température ambiante des radicaux anions dérivés de A) la NO₂PhAlaMe et de B) la NO₂PhAla. A) Le spectre RPE expérimental (en noir) a été obtenu par l'utilisation d'une cellule plate sous atmosphère d'argon. Les radicaux ont été créés par l'irradiation visible (Lampe xénon 300W munie d'un filtre optique passe-haut 450 nm) in situ d'une solution aqueuse de 3,8μM de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ et de 10mM de NO₂PhAlaMe. Les conditions d'acquisition des spectres RPE sont les suivantes : 16 scans de 1024 point à 9,421 GHz, 10mW de puissance (13dB), 0,2G de modulation d'amplitude. La courbe rouge correspond au spectre simulé par easyspin à partir de données calculées par DFT dont les paramètres de simulation sont présentés dans le Tableau IV-2. B) Le spectre RPE expérimental (en noir) a été obtenu dans les mêmes conditions d'irradiation que la figure IV-2A. Le radical a été créé par l'irradiation visible in situ d'une solution aqueuse de 3,8μM de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ et de 10mM de NO₂PhAla. Les conditions d'acquisition du spectre RPE sont similaires : 4 scans de 1024 point à 9,421 GHz, 10mW, 0,2G d'amplitude de modulation. La courbe rouge correspond au spectre simulé à partir des paramètres de simulation présentés dans le Tableau IV-2.

Au vu des mécanismes de réduction par transfert d'électron réalisés sur les nitroaromatiques RNO_2 , nous supposons que les radicaux anions $\text{RNO}_2^{\bullet-}$ sont créés (voir le Schéma IV-3). Le radical anion dérivé de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ n'a jamais été identifié et caractérisé par RPE dans la littérature. La représentation chimique et la numérotation adoptée pour cette étude sont indiquées à droite des spectres expérimentaux dans la Figure IV-2. A partir de cette hypothèse de structure chimique de radical, une simulation a été réalisée avec les valeurs suivantes de couplages hyperfins isotropes : $a(^{14}\text{N}) = 12,9 \text{ G}$, $2a(^1\text{H}) (\text{C}_2) = 1,1 \text{ G}$, $2a(^1\text{H}) (\text{C}_3) = 3,3 \text{ G}$, $a(^1\text{H}_\alpha) (\text{C}_5) = 10,3 \text{ G}$, et $a(^1\text{H}_\beta) (\text{C}_5) = 2,1 \text{ G}$. Le spectre de simulation est présenté en rouge dans la Figure IV-2A. Il est en bon accord avec le signal RPE expérimental.

L'éthylnitrobenzène est une molécule proche chimiquement de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$. Son radical anion dérivé a été caractérisé dans la littérature (9). Ses valeurs de couplages hyperfins obtenus ont été comparées à celles obtenues par simulation du radical dérivé de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ dans le Tableau IV-2. Un bon accord est observé sur les valeurs des protons ^1H du cycle aromatique en position 2 et 3, et de l'azote ^{14}N .

Tableau IV-2 : Constantes de couplage hyperfin isotrope (en Gauss) de l'éthylnitrobenzène tirées de la littérature (9), en comparaison avec ceux du méthyl-ester de nitrophénylalanine $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ et de la nitrophénylalanine NO_2PhAla obtenus par des calculs DFT et par simulation des spectres expérimentaux (Figure IV-2).

Molécules	Ethylnitrobenzene	$\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ (Figure IV-2A)	NO_2PhAla (Figure IV-2B)
Représentation chimique du radical			
Atomes	lit. (9)	Simulation	Simulation
^{14}N	14,15	12,9	14,4
$[\text{C}_2] 2^{\bullet}{}^1\text{H}$	3,45	3,3	3,3
$[\text{C}_3] 2^{\bullet}{}^1\text{H}$	1,15	1,1	1,2
$\text{C}_\beta\text{-}^1\text{H}$	3,05	10,3	2,6
$\text{C}_\beta\text{-}^1\text{H}$	3,05	2,1	2,0
$\text{C}_\alpha\text{H}_3$	0,8	-	-
Potentiel redox $E^0(\text{A}/\text{A}^{\bullet-})$ (V/ENH)	-0,96 (Acetonitrile)	-1,1 (calculs par DFT avec un $\epsilon=78$ comme l'eau)	-

Par contre les couplages des protons $^1\text{H}_\alpha$ et $^1\text{H}_\beta$ du $-\text{CH}_2$ de la chaîne aliphatique sont complètement différents. Le radical anion de l'éthynitrobenzene possède des protons équivalents avec une valeur de couplage hyperfin de 3,05 G. Les protons des radicaux dérivés de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ sont non-équivalents avec des valeurs de couplages de 10,3 G et de 2,1 G. La présence d'un centre diastérotopique¹, au niveau du carbone en position β de la chaîne aliphatique, pourrait justifier cette différence de valeurs de couplages hyperfins des protons $^1\text{H}_\alpha$ et $^1\text{H}_\beta$. La chaîne aliphatique provoque une gêne stérique rendant la rotation des protons $^1\text{H}_\alpha$ et $^1\text{H}_\beta$ contrainte. Ce phénomène a déjà été observé et étudié dans la littérature avec des nitroaromatiques (9) et la tyrosine (17).

Pour confirmer cette hypothèse, la structure chimique de la chaîne aliphatique a été modifiée. La Nitrophénylalanine (**NO_2PhAla**) (sans methyl-ester) a été testée. Le spectre RPE du radical dérivé de la NO_2PhAla est présenté dans la Figure IV-2B (courbe noire). Le radical a été obtenu dans les mêmes conditions expérimentales (température ambiante, cellule plate, atmosphère d'argon) par irradiation visible in situ au sein de la cavité RPE du système photochimique « QD's+ NO_2PhAla ».

Le signal RPE obtenu est plus étroit correspondant à des valeurs de couplages hyperfins isotropes différentes du signal RPE du radical dérivé de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$. Une simulation a été réalisée (courbe rouge) avec les paramètres présentés dans le Tableau IV-2. Les couplages hyperfins isotropes de la partie aromatique (un azote ^{14}N , 2 protons ^1H équivalents en position 2 et deux ^1H équivalents en position 3) ont des valeurs de couplages similaires à ceux obtenus avec l'éthynitrobenzene et la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$. Par contre les constantes de couplages hyperfins isotropes des $^1\text{H}_\alpha$ et $^1\text{H}_\beta$ ont pour valeurs respectives 2,6 G et 2,0 G. Le radical dérivé de la NO_2PhAla possède toujours deux protons non équivalents. (Une simulation avec 2 protons équivalents avait préalablement été tentée sans succès). Cette différence de constantes de couplages hyperfins isotropes est toutefois moins prononcée dans la NO_2PhAla que dans la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$.

Cette tendance s'explique en raisonnant sur l'encombrement stérique créé par la chaîne aliphatique. Pour l'éthynitrobenzene, la chaîne aliphatique après le $-\text{CH}_2$ est composée d'un $-\text{CH}_3$ seulement. A température ambiante, la rotation du carbone en position β est libre. Les couplages des protons méthylènes sont alors équivalents. Pour la NO_2PhAla , la chaîne aliphatique après le $-\text{CH}_2$ est composée d'une chaîne $-\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COOH})$. La rotation du carbone en position β est cette fois ci légèrement contrainte et les couplages des protons méthylènes sont légèrement non-équivalents. Enfin pour la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$, la chaîne aliphatique après le $-\text{CH}_2$ est composée d'une chaîne $-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}-\text{CH}_3$. Le méthyl-ester rajoute une contrainte stérique supplémentaire qui empêche la libre-rotation du carbone en position β . Cette fois ci, les protons méthylènes sont non-équivalents et les constantes de couplages hyperfins isotropes sont complètement différentes.

Un complément d'étude a ensuite été effectué par des calculs DFT dans l'annexe VI-5 en page 242. L'influence de la conformation moyenne des molécules sur les valeurs de constantes de couplages hyperfins des protons méthylène $^1\text{H}_\alpha$ et $^1\text{H}_\beta$ a été étudiée.

Les spectres expérimentaux RPE de la Figure IV-2A et Figure IV-2B ont finalement été attribués respectivement aux radicaux anions dérivés de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ et de la NO_2PhAla .

¹ Par définition, une molécule pro-chirale est une molécule achirale qui peut être convertie en molécule chirale en une seule étape (addition, substitution). Ici, la substitution d'un proton du $-\text{CH}_2$ par un groupement R forme un centre chiral en position β . La $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ est donc prochirale et le carbone en position β est un centre diastérotopique.

Etude par RPE à température ambiante du système « QD's + MV²⁺ »

Le radical dérivé du méthylviologène MV^{•+} a été obtenu par irradiation visible durant 5 minutes à température ambiante du système « QD's + MV²⁺ ». Cette espèce transitoire est de couleur bleue. Son spectre d'absorbance UV-Vis du radical MV^{•+} est présentée dans la Figure I-16 en page 40.

Dans un second temps, le milieu réactionnel a été analysé par RPE. Le spectre expérimental (en noir) est présenté dans la Figure IV-3. Un signal à multiples couplages hyperfins est observé. Une simulation (en rouge) a été réalisée à partir des valeurs de couplages hyperfins trouvées dans la littérature (8). La simulation est en très bon accord avec le spectre expérimental.

La création du radical MV^{•+} est clairement confirmée par spectroscopie RPE. Le radical MV^{•+} est bien créé de manière photo-induite par transfert d'électron avec les QD's.

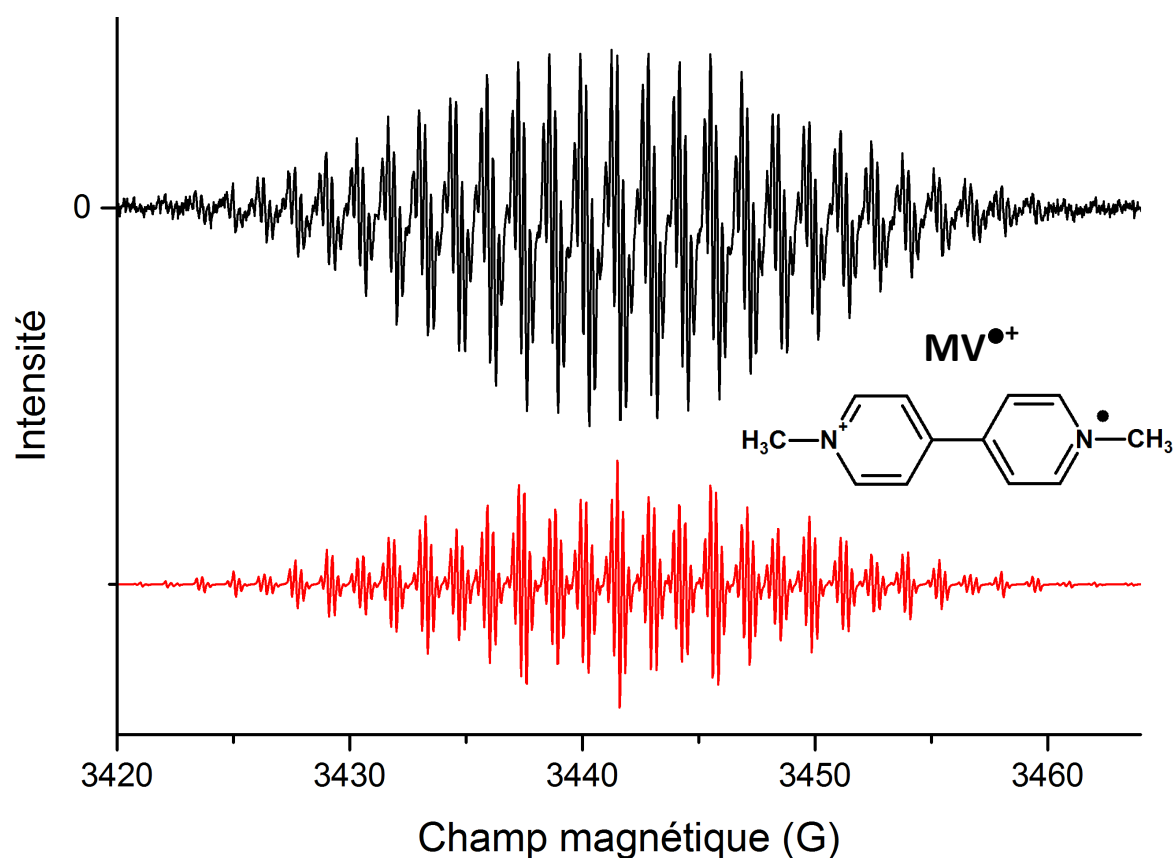


Figure IV-3 : Spectre RPE du radical cation MV^{•+} dérivé du méthylviologène (MV²⁺). Le spectre expérimental est présenté en noir. Le radical MV^{•+} a été obtenu par irradiation du mélange aqueux de 1,1μM de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ et de 9,4mM de MV²⁺ dans l'eau. L'illumination visible (lampe halogène) a été réalisée sous atmosphère d'argon à l'extérieur de la cavité RPE. Les conditions d'acquisition du spectre RPE sont les suivantes : 40 scans de 2048 point à 9,655GHz, 10mW de puissance (13dB) et 0,1G d'amplitude de modulation. La courbe rouge correspond au spectre simulé à partir de données tirées de la littérature (8) dont les paramètres de simulation sont les suivants : $g = 2,00449$, $a(2x^{14}N) = 1,591$ G, $a(6x^1H) = 4,012$ G, $a(2x^1H) = 1,591$ G, $a(2x^1H) = 1,343$ G, et une largeur de raie lorentzienne de 0,1 G.

2.2. Observation du transfert d'électron par Quenching de fluorescence

Le quenching de fluorescence des QD's a ensuite été étudié. Pour cela, chaque substrat (MV^{2+} , 8oxodG ou $NO_2PhAlaMe$) a été ajouté progressivement à la solution de QD's. L'évolution de la fluorescence a été analysée après chaque ajout de substrat. Les résultats de Quenching de fluorescence sont présentés dans la Figure IV-4.

Analyse du quenching de fluorescence des QD's réalisé par les accepteurs d'électron

Au niveau des accepteurs d'électron, un quenching efficace est observé pour MV^{2+} (Figure IV-4A) à partir d'ajout de concentration de 10 μM . Par contre, pour $NO_2PhAlaMe$ (Figure IV-4B), le quenching est observé pour des ajouts d'environ 10mM. Les courbes de Stern-Vollmer (18) sont tracées dans les encarts de la Figure IV-4.

Des fits linéaires ont ensuite été réalisés en rouge dans les encarts de la Figure IV-4. Des analyses de Stern-Vollmer en utilisant un modèle dynamique (voir l'annexe VI-3 en page 238) ont été réalisées et les constantes de quenching obtenues sont présentées dans le Tableau IV-3.

La fluorescence des QD's baisse de manière linéaire quelle que soit la concentration de substrat MV^{2+} ou $NO_2PhAlaMe$. Les constantes de Stern-Vollmer ont pour valeur $K_{SV} = 30100 \pm 500 \text{ L.mol}^{-1}$ pour MV^{2+} et $K_{SV} = 160 \pm 20 \text{ L.mol}^{-1}$ pour $NO_2PhAlaMe$. D'après l'analyse du quenching de fluorescence par un modèle dynamique², le quenching serait de type statique pour MV^{2+} et dynamique pour $NO_2PhAlaMe$.

Un quenching de fluorescence des QD's CdSe/ZnS de type statique a déjà été rencontré pour MV^{2+} dans la littérature par Impellizeri et al. (1). Ce groupe a en effet déterminé une constante de quenching $K_{SV} = 640000 \text{ L.mol}^{-1}$ lors de l'ajout de MV^{2+} avec des nanoparticules cœur-coquille CdSe/ZnS similaires (2,7 nm de diamètre de cœur CdSe et 5,8 nm de diamètre total) dispersées dans le toluène avec un ligand TOPO. La constante de quenching statique obtenue expérimentalement est ainsi 20 fois plus faible que les résultats d'Impellizeri et al. (1). Cet écart n'est pas trop étonnant sachant que la fluorescence des QD's dépend fortement du protocole de synthèse des nanoparticules utilisé, de la taille de cœur CdSe et de coquille ZnS, du solvant et surtout du ligand utilisé pour stabiliser la nanoparticule. Ainsi un facteur 20 au niveau des constantes de Stern-Vollmer de quenching trouvées expérimentalement n'est pas aberrant.

Le quenching de fluorescence des QD's par l'ajout de $NO_2PhAlaMe$ n'a jamais été mis en évidence dans la littérature. Différents nitroaromatiques ont par contre été caractérisés et un quenching de fluorescence des QD's est majoritairement rencontré dynamique dans la littérature (20,21). Les tendances de quenching de fluorescence semblent mal définies car ce phénomène dépend hautement des conditions expérimentales utilisées (type de QD's, solvant, ligands ...). Ainsi pour le même composé le dinitrotoluène, Shi et al. (20) ont déterminé une constante de $K_{SV} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ de type statique alors que Algarra et al. (21) ont trouvé une constante $K_{SV} = 110 \text{ M}^{-1}$ de type dynamique.

La faible constante de quenching trouvée expérimentalement lors de l'ajout de $NO_2PhAlaMe$ indique que celui-ci est dynamique. Les quenchers $NO_2PhAlaMe$ doivent entrer en collision avec les QD's pour réduire leur fluorescence (voir l'annexe VI-3).

² Si $k_q < k_0$, un quenching dynamique peut être envisagé pour expliquer le phénomène de quenching de fluorescence des QD's par le quencher. Par contre si $k_q > k_0$, le modèle de quenching dynamique ne peut expliquer le phénomène de quenching de fluorescence rencontré. Un modèle de quenching de type statique peut être proposé.

Tableau IV-3 : Résumé des analyses de quenching de fluorescence des QD's CdSe/ZnS₅₀₈ par un modèle dynamique. Le détail des calculs est effectués dans l'annexe VI-3. La constante de quenching bimoléculaire k_q est obtenue par la relation $K_{SV} = k_q \cdot \langle \tau_0 \rangle$ avec la durée de vie moyenne de fluorescence des QD's $\langle \tau_0 \rangle = 25$ ns d'après la publication de Sharma et al.(19). La constante de vitesse limite de diffusion bimoléculaire k_0 est estimée grâce à l'équation de Schmoluchowski.

Echantillon	« CdSe/ZnS ₅₀₈ + MV ²⁺ »	« CdSe/ZnS ₅₀₈ + NO ₂ PhAlaMe »	« CdSe/ZnS ₅₀₈ + 8oxodG »
K_{SV} (L.mol ⁻¹)	30100 ± 500	160 ± 20	540 ± 30
k_q (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,2.10 ¹²	6,4.10 ⁹	2,2.10 ¹⁰
k_0 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	9,9.10 ⁹	1,0.10 ¹⁰	8,0.10 ⁹

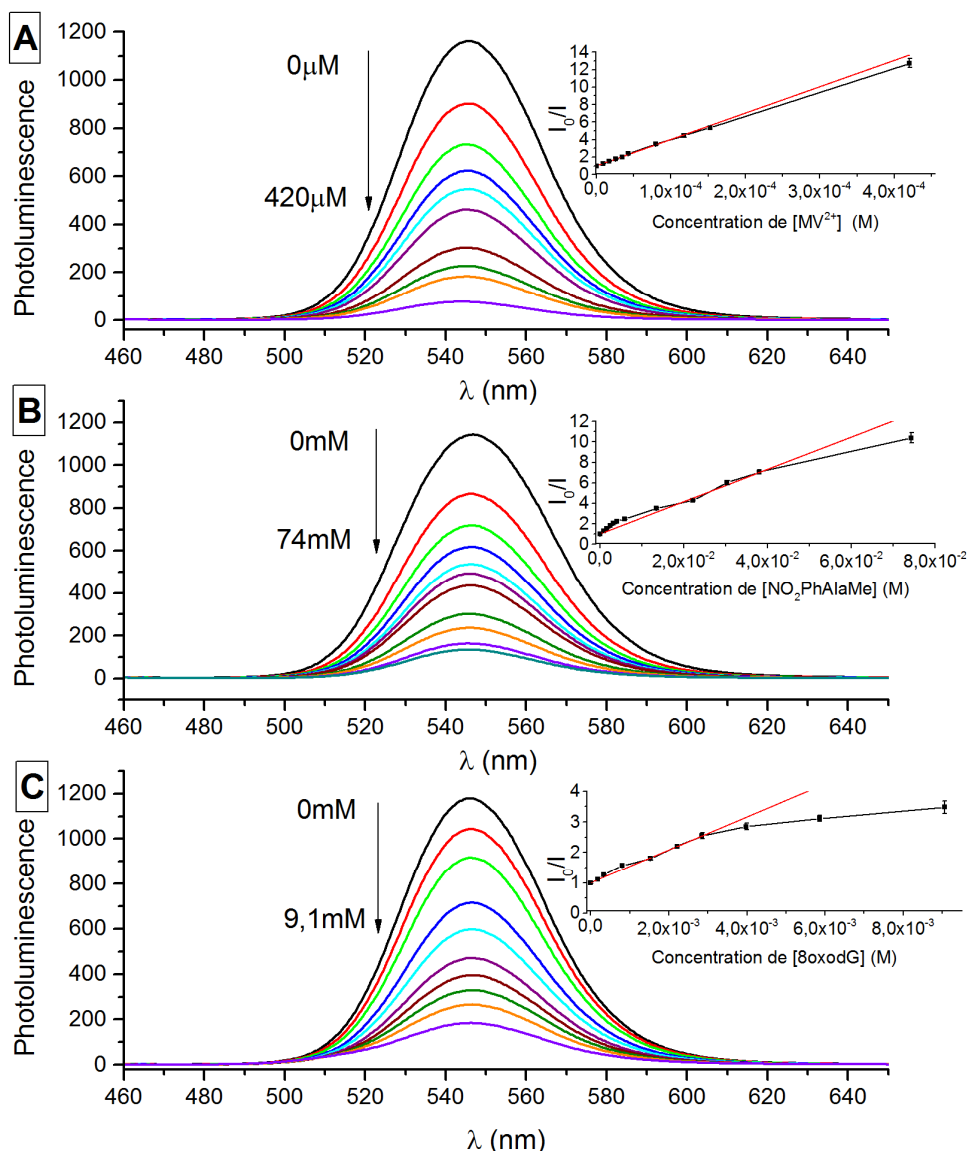


Figure IV-4 : Observation du quenching de la photoluminescence des QD's CdSe/ZnS échangés histidine par ajout successif de différents quenchers : A) de methylviologène (MV²⁺), B) de nitrophenylalanineméthylester (NO₂PhAlaMe) et C) de 8-oxo-2'-desoxyriboguanosine (8oxodG). Les QD's ont une concentration initiale fixée à 0,6 μM pour obtenir une absorbance de 0,4 à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 440$ nm. Les encarts représentent pour chaque substrat en noir la courbe expérimentale de Stern-Vollmer I_0/I (Intensité I_0 de la photoluminescence des QD's avant l'ajout de quencher sur l'intensité I durant les ajouts successifs de quencher) en fonction de la concentration de quencher ajoutée. Une analyse linéaire (courbe rouge) a été réalisée sur chaque courbe de Stern-Vollmer et les constantes de Stern-Vollmer trouvées ont pour valeurs A) $K_{SV} = 30100 \pm 500$ L.mol⁻¹ pour MV²⁺, B) $K_{SV} = 160 \pm 20$ L.mol⁻¹ pour NO₂PhAlaMe, et C) $K_{SV} = 540 \pm 30$ L.mol⁻¹ pour 8oxodG.

Analyse du quenching de fluorescence des QD's réalisé par la 8oxodG

Le quenching de photoluminescence des QD's est linéaire lors d'ajouts de 1mM à 3mM de 8oxodG (Figure IV-4C). A plus haute concentration de quencher, un écart avec la linéarité est observé et le quenching de fluorescence a l'air d'atteindre un plateau. Un fit linéaire (courbe rouge) a été réalisé dans l'encart de la Figure IV-4C sur les 7 premiers points jusqu'à une concentration de 3mM. La valeur de la constante de Stern-Vollmer K_{SV} pour la 8oxodG est de $K_{SV} = 540 \pm 30 \text{ L.mol}^{-1}$.

Dans le cas d'un modèle dynamique, la valeur de k_q a été calculée (voir le Tableau IV-3). La constante de quenching bimoléculaire k_q est légèrement supérieure à la constante de diffusion bimoléculaire théorique k_0 (estimée à partir des rayons hydrodynamiques des QD's et de la 8oxodG). Il est donc difficile de savoir si le quenching des QD's par l'ajout de 8oxodG est compatible avec un modèle dynamique. Dans l'absolu, l'analyse indiquerait que le quenching de fluorescence des QD's par la 8oxodG serait de type statique.

Dans la littérature, une publication de Siegberg et al. (22) reporte l'observation d'un quenching de fluorescence de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS (de 7,8 nm de diamètre de cœur) avec des bases de l'ADN mono-phosphatées (dGMP, dAMP, dCMP et dTMP). Les valeurs de constantes de Stern-Vollmer obtenues dans cette publication sont plus faibles que celles obtenues dans cette expérience avec 8oxodG. Le quenching de fluorescence des QD's avec 8oxodG serait ici plus efficace car un transfert de charge photoinduit entre les QD's et la 8oxodG serait réalisé.

Par ailleurs, Siegberg et al. (22) ont observé un écart à la linéarité de la courbe de Stern-Vollmer à plus haute concentration de quencher ajouté. Il justifie cet écart par un effet de saturation du quenching de fluorescence. L'extinction de fluorescence des QD's par l'ajout de 8oxodG serait limitée par le nombre de molécules quencher qui pourraient interagir avec la surface des QD's via des sites d'adsorption.

Conclusion

Un quenching de fluorescence des QD's a donc lieu avec chacun des substrats utilisés dans cette étude. Ces résultats qualitatifs indiquent qu'un mécanisme de désexcitation des QD's par transfert de charge photoinduit avec les substrats peut avoir lieu. Ces résultats confirment donc les observations de radicaux effectuées par RPE.

2.3. Etude des mécanismes de transfert d'électron par photolyse éclair

Nous avons utilisé la technique de photolyse éclair principalement dans le but de caractériser l'état excité des QD's (QD's[e-h]) ou l'état chargé des QD's (QD's[e⁻]), créés après transfert de trou avec un donneur d'électron, en tentant d'observer un blanchissement (Bleaching). Nous avons voulu de plus détecter les radicaux dérivés des substrats. L'accepteur d'électron MV²⁺ a été pour cela un bon candidat avec la création du radical MV^{•+} qui absorbe fortement dans le visible. La création du radical nous a permis de réaliser une première évaluation du rendement quantique photochimique des QD's.

Conditions expérimentales

Le montage expérimental utilisé en photolyse éclair est présenté de manière détaillée dans la partie V-4.5 (en page 224). Les échantillons à base de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ sont donc irradiés par des pulses lasers Nd-YAG à $\lambda=355\text{nm}$, puis le signal d'absorbance transitoire est obtenu grâce à une lampe xénon pulsée.

Durant les manipulations réalisées par photolyse éclair, la concentration des nanoparticules cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ a été fixée à 0,36 μM pour obtenir une absorbance d'environ 0,5 à $\lambda=355\text{nm}$ (soit une absorbance d'environ 0,06 à la longueur d'onde du pic excitonique $\lambda=508\text{nm}$). A cette concentration, la puissance laser (par flash laser) nécessaire pour envoyer un photon par QD's est d'environ 0,04mJ/pulse³ (voir la partie V-4.5).

Nous avons donc dû travailler à très basse puissance d'irradiation pour éviter les phénomènes d'absorption biphotonique des QD's. Un exemple de signaux obtenus dans des conditions multiphotoniques est présenté dans l'annexe VI-6 en page 247. Les conditions d'irradiation utilisées dans cette étude ont donc limité l'intensité des signaux transitoires des QD's et des radicaux obtenus.

Etude du blanchissement (bleaching) des QD's

Trois échantillons ont été étudiés par photolyse éclair : « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ seul », « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG » et « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + MV²⁺ ». Les cinétiques d'absorption de chaque échantillon ont été enregistrées dans un premier temps à $\lambda=510\text{ nm}$, longueur d'onde correspondant à la transition du premier exciton 1S(e)-1S_{3/2}(h) où le blanchissement des QD's peut être détecté (voir la partie I-5.1 du chapitre I). Les cinétiques d'absorption pour ces trois échantillons sont présentées dans la Figure IV-5. La première cinétique a été accumulée et moyennée sur 40 coups lasers, la seconde sur 20 coups laser et la troisième sur 60 coups laser.

Lorsque les QD's CdSe/ZnS₅₀₈ sont irradiés seuls, un signal d'absorption transitoire négatif lié a été observé. L'intensité du signal obtenu est $\Delta A \approx -0,9\text{ mOD}$. Son temps de décroissance est court avec une valeur de l'ordre de 100 ns.

Dans la littérature, Zhu et al. (23) ont observé un bleaching de QD's CdSe/ZnS sans substrat dont la composante temporelle longue possède un temps caractéristique $\tau = 55\text{ ns}$ pour des QD's CdSe/ZnS de 2,4 mono-couches atomiques. Le signal observé expérimentalement durant les premières centaines de nanosecondes dans la Figure IV-5A a donc été attribué à l'état excité QD's[e-h].

Un signal d'absorption transitoire négatif est observé sur une échelle de temps plus longue (2-10 μs). Ce signal est faible avec une intensité $\Delta A \approx -0,1\text{mOD}$. Cette absorption résiduelle croît ($\Delta A \approx -0,4\text{ mOD}$ pour 100 photons envoyés par flash laser et par QD's) lorsque les conditions d'irradiation sont multi-photoniques. Nous avons donc supposé que ce signal résiduel était lié à un phénomène d'excitation multiphotonique des QD's (voir l'annexe VI-6).

³ Ce type de montage est couramment utilisé avec des flashes lasers d'une puissance de l'ordre de quelques mJ par pulse.

Dans un second temps, l'échantillon « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG » a été étudié. Le signal d'absorption transitoire négatif lié au bleaching des QD's ($\Delta A \approx -0,9$ mOD) n'est pas modifié.

Dans la publication de Sharma et al. (19), lorsqu'un substrat donneur d'électron (la p-phénylènediamine) est ajouté à la solution de QD's, un signal de blanchissement des QD's à l'échelle de temps microseconde a pu être observé et attribué à l'espèce QD's[e⁻] (voir la partie I-5.1). Dans l'expérience réalisée avec l'échantillon « QD's + 8oxodG », nous constatons qu'aucun signal transitoire négatif n'est observé à cette échelle de temps. Le transfert de trou des QD's vers la 8oxodG ne semble pas avoir lieu et l'espèce QD's[e⁻] ne serait donc pas créée. Le signal transitoire négatif a donc été attribué de nouveau à l'espèce QD's[e-h] et l'intensité du blanchissement des QD's n'est donc pas modifiée.

Le signal résiduel observé à l'échelle de temps micro-seconde semble peu modifié. Son intensité augmente légèrement ($\Delta A \approx -0,2$ mOD) mais compte-tenu du rapport signal sur bruit de l'expérience, nous n'avons pas pu déterminer si ce signal provient d'une excitation multiphotonique résiduelle des QD's ou d'une très petite quantité de QD's[e⁻] produits de manière monophotonique par transfert d'électron avec la 8oxodG.

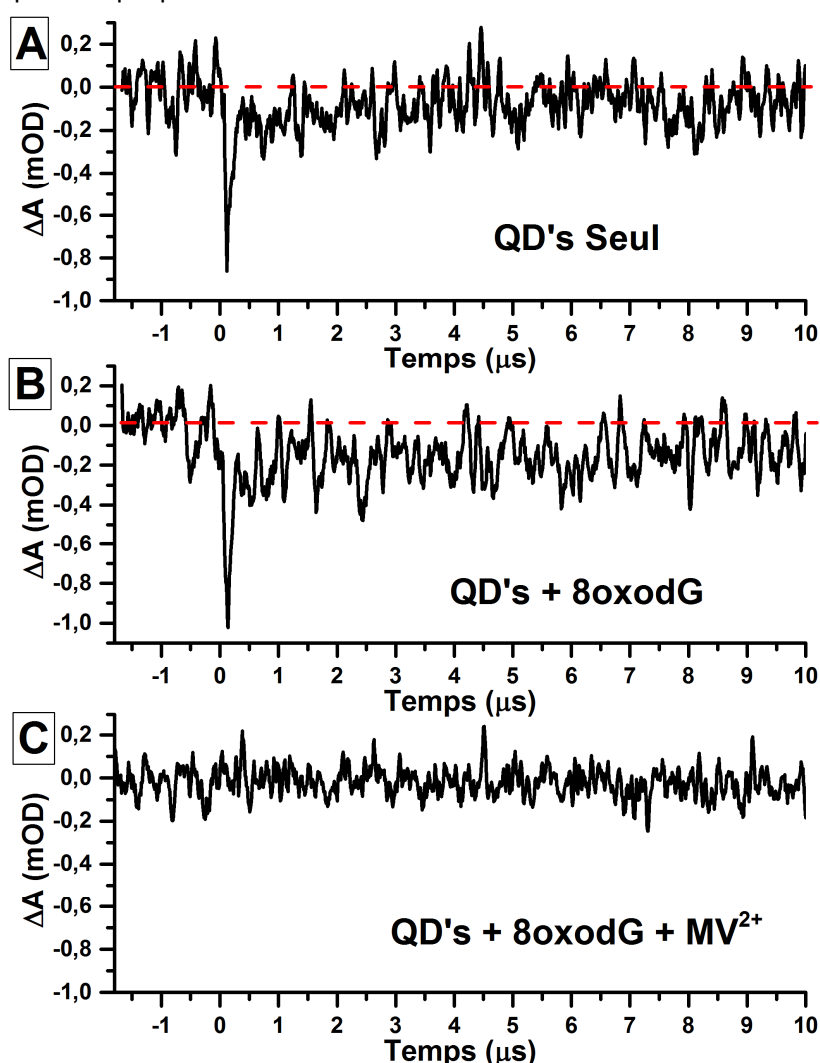


Figure IV-5 : Cinétiques d'absorption UV-Vis résolues en temps mesurée à $\lambda = 510$ nm (A) du système QD's CdSe/ZnS₅₀₈ seuls, (B) « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG » et (C) du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + MV²⁺ » après excitation laser de 0,04 mJ par pulse à une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 355$ nm. Les cinétiques ont été enregistrées durant (A) 40 scans (avec un lissage par moyenne adjacente sur 5 points), (B) 20 scans (avec un lissage par moyenne adjacente sur 9 points), et (C) 80 scans (avec un lissage par moyenne adjacente sur 5 points). Les quantités des échantillons analysés sont les suivantes : A) 0,36 μM de QD's, B) 0,36 μM de QD's + 1 mM de 8oxodG et C) 0,36 μM de QD's + 1 mM de 8oxodG + 1 mM de MV²⁺.

Absence de détection du radical dérivé de la 8oxodG

Durant l'analyse de l'échantillon « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG », aucune absorption transitoire n'a été observée liée à la création du radical dérivé de la 8oxodG. En effet, le signal du radical transitoire de la 8oxodG possède un spectre d'absorbance décrit dans la publication (24). Deux pics d'absorbance à $\lambda=320\text{nm}$ et à $\lambda=400\text{nm}$ sont observés avec des coefficients d'extinction molaire respectifs de $\epsilon_{320}=10000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et de $\epsilon_{400}=4600\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

D'après l'intensité du signal d'absorption observé pour le radical MV^{•+} ($\Delta A_{396} = 0,25\text{ mOD}$ voir ci-dessous), en prenant en compte la différence des coefficients d'extinction molaire de chaque espèce, une différence d'absorption maximale de $\Delta A_{320}=0,06\text{ mOD}$ et $\Delta A_{400}=0,03\text{ mOD}$ peut être attendue si le transfert d'électron a lieu des QD's excités vers la 8oxodG de manière aussi efficace que pour MV²⁺. Ce signal n'est donc pas détectable du fait de la sensibilité (0,1mOD) du montage expérimental.

Etude du système « QD's + 8oxodG + MV²⁺ »

Si le signal observé durant les 200 premières nanosecondes est bien dû au bleaching des QD's, la présence d'un accepteur en solution devrait éliminer ce signal transitoire par transfert d'électron photoinduit. Nous avons donc étudié dans un second temps l'échantillon « QD's + 8oxodG + MV²⁺ ». La cinétique d'absorption de cet échantillon enregistrée à $\lambda=510\text{nm}$ est présentée dans la Figure IV-5C. Elle a été accumulée durant 80 coups lasers. Aucun signal négatif d'absorption transitoire n'est cette fois rencontré à cette longueur d'onde.

Ce résultat confirme que le signal d'absorption transitoire des Figure IV-5A et 5B est dû au bleaching des QD's. Le bleaching disparaît indiquant qu'un transfert d'électron a sans doute lieu, de l'espèce QD's[e-h], vers le méthylviologène. Si ce transfert d'électron photoinduit s'effectue, le radical cation MV^{•+} dérivé du méthylviologène doit être créé.

Les pics d'absorption du radical MV^{•+} sont connus avec des pics d'absorption caractéristique à des longueurs d'onde de $\lambda_{\text{max}}=396\text{nm}$ et $\lambda_{\text{max}}=600\text{nm}$ (Figure I-16 en page 40). Les cinétiques d'absorption résolues en temps (échelle de temps totale de 20 μs) obtenues par photolyse éclair à ces longueurs d'onde sont présentées en courbe noire dans la Figure IV-6A et 6C. Elles sont comparées à la cinétique obtenues à $\lambda=510\text{nm}$ dans la Figure IV-6B. Les 3 cinétiques d'absorption transitoire ont été accumulées et moyennées cette fois-ci sur 80 coups lasers.

Un signal d'absorption transitoire est bien observé en courbe noire pour chacun des pics à $\lambda=396\text{nm}$ (Figure IV-6A) et à $\lambda=600\text{nm}$ (Figure IV-6C). La cinétique de décroissance de ces radicaux est longue avec un temps de décroissance supérieur à 10 μs . L'intensité de la cinétique d'absorption à $\lambda=396\text{nm}$ semble 2 à 3 fois plus grande que celle à $\lambda=600\text{nm}$ avec des différences d'absorption $\Delta A_{396} = 0,25 \pm 0,05\text{ mOD}$ et $\Delta A_{600} = 0,10 \pm 0,05\text{ mOD}$. Ce rapport d'intensité est compatible avec les coefficients d'extinction molaire du spectre d'absorption du radical créé. Ceux du radical cation MV^{•+} ont pour valeur $\epsilon_{396} = 42100 \pm 800\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{600} = 13700 \pm 300\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (3). Ces valeurs d'intensité indiquent donc que l'espèce transitoire est bien compatible avec la création du radical cation MV^{•+}.

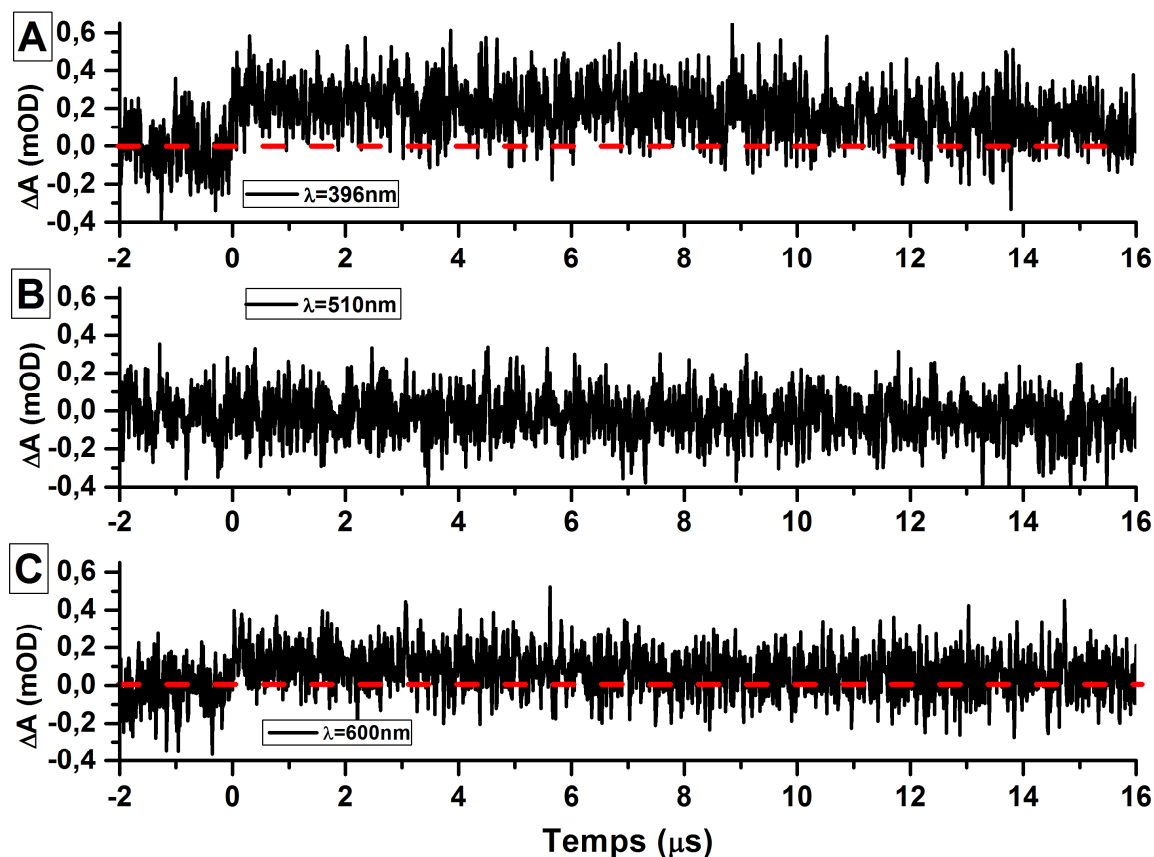


Figure IV-6 : Cinétiques d'absorption UV-Vis résolues en temps du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + MV²⁺ » mesurées à différentes longueurs d'ondes : A) $\lambda=396\text{nm}$, B) $\lambda=510\text{nm}$ et C) $\lambda=600\text{nm}$. Les cinétiques ont été obtenues après une excitation laser de 0,04 mJ par pulse à une longueur d'onde $\lambda=355\text{ nm}$. Les cinétiques ont toutes été enregistrées sur une moyenne de 80 scans (sans lissage). L'irradiation a été réalisée sur un échantillon de concentration de 0,36 μM de QD's, 1mM de 8oxodG et 1mM de MV²⁺.

Observation du spectre du radical MV^{•+}

Pour confirmer cette hypothèse, le spectre du radical transitoire créé a été tracé dans la Figure IV-7. A chaque longueur d'onde une cinétique est accumulée et moyennée durant 20 coups laser. Le signal a été obtenu par intégration des cinétique sur une plage de temps de [0,2 ; 3,7] μs après le pulse laser. Pour éventuellement supprimer un problème de ligne de base, les cinétiques ont été intégrées durant 3,5 μs avant le pulse-laser [(-4,0);(-0,5)] μs . La moyenne obtenue sur ces points a été retranchée de la valeur des signaux.

Deux pics d'absorbance sont bien observés à $\lambda=396\text{nm}$ et $\lambda=600\text{nm}$. Le pic à $\lambda=396\text{ nm}$ est assez fin et décroît de manière abrupte vers $\lambda=400\text{-}410\text{nm}$. Le pic autour de $\lambda=600\text{nm}$ est plus étalé et moins intense. L'allure du spectre obtenu est bien compatible avec celui du radical cation du MV^{•+}. Les signaux des espèces transitoires observés dans les Figure IV-6A et 6C et dans la Figure IV-7 ont donc été attribués à MV^{•+}. Le transfert d'électron a donc bien lieu entre les QD's et MV²⁺.

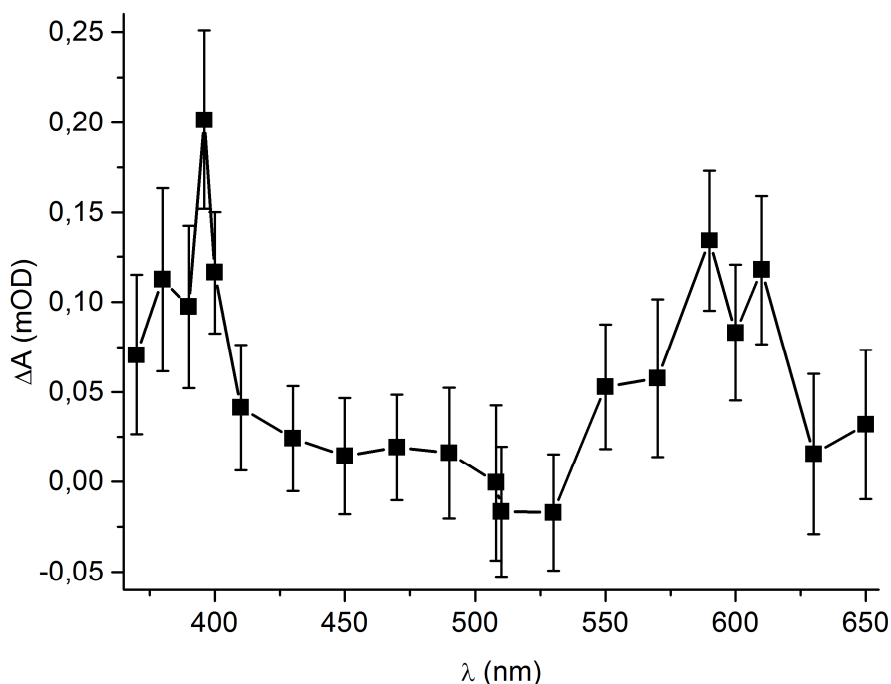


Figure IV-7 : Spectre transitoire d'absorbance UV-Vis du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + MV²⁺ » sur un domaine d'intégration de [0,2 – 3,7] µs après le pulse laser. L'irradiation laser Nd-YAG a été réalisée à λ=355 nm avec une puissance de 0,04mJ par pulse. L'échantillon est composé de 0,36mM de QD's, 1mM d'histidine comme ligand, 1mM de 8oxodG et 1mM de MV²⁺. Les cinétiques ont été enregistrées sur une moyenne de 20 coups laser à chaque longueur d'onde. Deux pics peuvent ainsi être observés à λ=396nm et λ=600nm compatibles avec la création d'un radical de type MV^{•+}.

Calcul du rendement quantique photochimique de création du radical MV^{•+}

Dans un second temps, le rendement quantique photochimique de création du radical MV^{•+} peut être évalué. Pour calculer ce rendement quantique, on suppose que l'irradiation monophotonique des QD's est efficace à 100%. Dans ce cas, la concentration des QD's excités après un pulse laser devrait être égale à celle des QD's en solution soit 0,36µM. La concentration en radicaux MV^{•+} créés est donc directement reliée à la concentration des QD's sous forme excités (QD's[e-h]) par le rendement quantique (QY) de transfert d'électron photo-induit :

$$C(MV^{•+}) = C(QD's[e-h]) * QY_{\text{Transfert d'électron}} \quad (\text{Équation IV-1})$$

Si l'absorption transitoire à λ=396nm est évaluée à ΔA₃₉₆=0,25±0,05 mOD (ε₃₉₆ = 42100 ± 800 M⁻¹cm⁻¹) d'après la Figure IV-6A, la concentration de MV^{•+} créée après le pulse laser est de 6,0 ± 1,5 nM soit un rendement quantique de QY_{Transfert d'électron} = 1,7 ± 0,8 %.

Ce rendement quantique peut être comparé à ceux obtenus pour des nanoparticules cœur CdSe d'une valeur de 10% (pour des QD's confinés au sein de micelles) dans la publication réalisée par le groupe de Kamat (25) et d'une valeur de 0,25% dans la publication de stroyuck et al. (6).

Le rendement quantique de création du radical MV^{•+} observé avec les QD's CdSe/ZnS₅₀₈ dans notre expérience est donc compatible avec les précédentes études réalisées dans la littérature.

L'étude par photolyse éclair des trois systèmes photochimiques (« QD's CdSe/ZnS₅₀₈ seul », « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG » et « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + MV²⁺ ») a permis d'identifier les espèces transitoires liés aux QD's excités (QD's[e-h]) et au radical cation MV^{•+}. Par contre, le radical de la 8oxodG n'a pas pu être observé du fait de la sensibilité du montage expérimental. L'étude du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + NO₂PhAlaMe » n'a pas pu être réalisée car le substrat NO₂PhAlaMe absorbe à la longueur d'onde d'irradiation laser λ=355 nm.

2.4. Conclusion intermédiaire

La réalisation d'un transfert de charge photo-induit entre les QD's et les substrats 8oxodG, MV^{2+} et $NO_2PhAlaMe$ a été clairement démontrée dans toute cette partie IV-2. Les différentes étapes identifiées par les différentes techniques spectroscopiques sont résumées dans le Schéma IV-4.

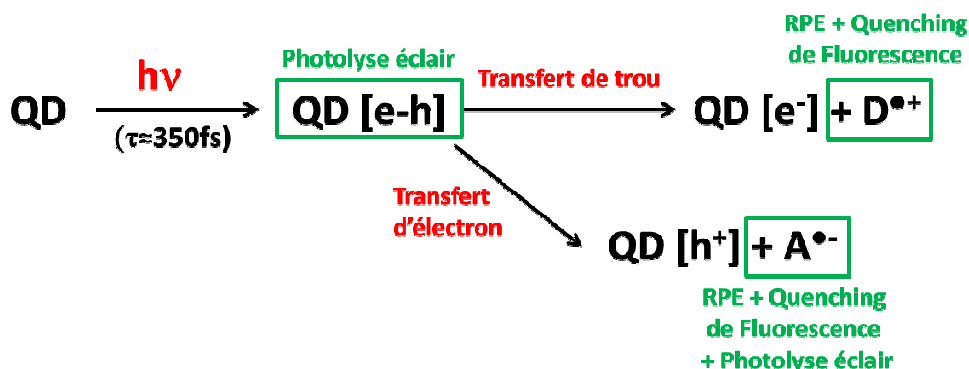


Schéma IV-4 : Mécanisme de transfert de charge photoinduit mis en évidence par les techniques spectroscopiques utilisées dans cette partie IV-2.

La première étape, l'irradiation des QD's $CdSe/ZnS_{508}$, s'accompagne de la création de l'espèce excitée $QD's[e-h]$. Cet espèce crée un blanchissement qui a pu être détecté par photolyse éclair sur les deux échantillons « QD's seul » et « QD's + 8oxodG ».

Trois indices expérimentaux montrent ensuite que le transfert de charge photoinduit entre les QD's excités $QD's[e-h]$ et les substrats testés dans cette étude est bien réalisé :

- Premièrement, les radicaux dérivés de chaque espèce MV^{2+} , $NO_2PhAlaMe$, et 8oxodG ont été clairement identifiés par spectroscopie RPE.
- Deuxièmement, un quenching de fluorescence a été observé pour chaque substrat.
- Troisièmement, l'étude du système photochimique « QD's $CdSe/ZnS_{508}$ + 8oxodG + MV^{2+} » par photolyse éclair montre que l'ajout de substrat accepteur d'électron (MV^{2+}) s'accompagne d'une extinction complète du blanchissement des QD's excités $QD's[e-h]$ et de la création du radical $MV^{\bullet+}$.

Le transfert de trou avec la 8oxodG semble tout de même plus difficile à réaliser que le transfert d'électron avec des accepteurs d'électron. En effet le radical dérivé de la 8oxodG n'a été détecté qu'à basse température en RPE, et son observation par photolyse éclair n'a pas pu être réalisée.

Un premier rendement quantique a pu être évalué à $1,7 \pm 0,8 \%$ par photolyse éclair (en supposant des conditions d'absorption totales des QD's) avec la création du radical $MV^{\bullet+}$. Il encourage à poursuivre les études photochimiques afin de quantifier par suivi cinétique les rendements quantiques de consommation des autres substrats.

La première étape de transfert de charge photo-induit des QD's vers des substrats accepteurs ou donneurs d'électron a donc bien lieu. La réaction photochimique peut donc se poursuivre. Une consommation des substrats en solution doit pouvoir être observée durant l'irradiation des systèmes photochimiques à base de QD's. Par ailleurs, des produits de réaction doivent être créés. Nous passons donc maintenant à l'étude cinétique de la réaction photochimique afin d'évaluer l'activité photocatalytique des QD's.

3. Etude cinétique des réactions photochimiques avec les QD's CdSe/ZnS₅₀₈

Les études cinétiques dans toute cette partie IV-3 ont été réalisées par suivi de la concentration des substrats par HPLC couplée à une détection par absorbance UV-Vis.

L'étude a été réalisée en cinq étapes, en nous intéressant à la fois aux propriétés oxydantes et réductrices des nanoparticules.

- 1) Les substrats seuls ont été analysés au préalable par Absorbance UV-Vis et HPLC, pour permettre leur détection et leur suivi cinétique lors des irradiations. Cette analyse servira par la suite de standard à l'étude par HPLC des différents systèmes photochimiques.
- 2) Un suivi de la consommation de 8oxodG (du côté donneur d'électron) a ensuite été effectué dans différentes conditions expérimentales (présence d'O₂, présence d'accepteur d'électron, variation de la concentration de NO₂PhAlaMe).
- 3) La consommation de NO₂PhAlaMe (du côté accepteur d'électron) a ensuite été suivie en présence ou en absence de donneur d'électron.
- 4) L'identification et la quantification des produits de réaction obtenus dans les études 2) et 3) ont été réalisées.
- 5) Les rendements quantiques et le nombre de turnover ont été évalués pour les réactions photochimiques à base de QD's.

3.1. Etude préliminaire des standards de réaction détectés par HPLC

Détection par absorbance UV-Vis

Les spectres d'absorbance UV-Vis de chaque substrat ont tout d'abord été enregistrés. Les spectres des espèces acceptrices d'électron, le MV²⁺ et la NO₂PhAlaMe sont représentés dans la Figure IV-8A. L'espèce MV²⁺ possède un maximum d'absorption à $\lambda=257$ nm, et la NO₂PhAlaMe à $\lambda=280$ nm.

Le spectre d'absorbance UV-Vis de l'espèce donneuse d'électron 8oxodG est présenté dans la Figure IV-8B. L'espèce 8oxodG possède deux pics d'absorption à $\lambda=248$ nm et $\lambda=294$ nm.

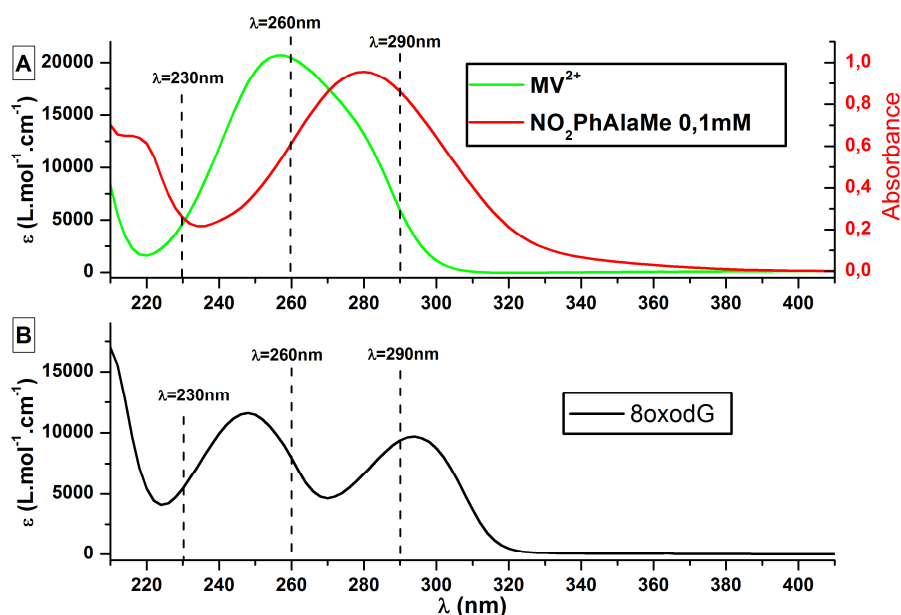


Figure IV-8 : Spectres d'absorbance UV-Vis des différentes espèces étudiées dans cette partie IV-3 : en A) les accepteurs d'électron MV²⁺ (courbe verte) et 0,1 mM de NO₂PhAlaMe (courbe rouge), en B) le donneur d'électron 8oxodG (courbe noire). Les maxima d'absorption trouvés pour chaque espèce sont : A) $\lambda=257$ nm ($\epsilon_{257} = 20700 \pm 200$ M⁻¹.cm⁻¹) pour MV²⁺, $\lambda=218$ nm et $\lambda=280$ nm pour NO₂PhAlaMe, et B) $\lambda=248$ nm et $\lambda=294$ nm ($\epsilon_{294} = 9700$ M⁻¹.cm⁻¹) pour la 8oxodG.

Le suivi de ces espèces par HPLC doit donc être effectué à des longueurs d'onde proches des maxima d'absorption de chaque espèce pour une meilleure sensibilité. 3 longueurs d'onde ont été choisies pour effectuer la détection HPLC : $\lambda=230\text{nm}$, $\lambda=260\text{nm}$ et $\lambda=290\text{nm}$. Les deux dernières longueurs d'onde sont clairement les longueurs d'onde de choix pour détecter tous les substrats : $\lambda=260\text{ nm}$ pour l'espèce MV^{2+} et $\lambda=290\text{nm}$ pour $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ et 8oxodG. La longueur d'onde $\lambda=230\text{nm}$ a été retenue pour observer des produits éventuels de dégradation. En effet, les liaisons conjuguées (cycles aromatiques ou cycle imidazole des purines) confèrent aux substrats des propriétés d'absorbance dans la zone UV de 250nm à 300nm. Si les produits de réaction subissent des modifications chimiques réduisant les conjugaisons électroniques, ces derniers n'absorbent plus dans cette zone UV mais à des longueurs d'onde inférieures vers $\lambda=230\text{ nm}$.

Détection par HPLC des différents substrats

La méthode HPLC est détaillée dans le chapitre V dans la partie V-3.2. Brièvement, un premier gradient d'acétonitrile de 0 à 10% dans l'eau en 30 minutes est réalisé pour détecter la 8oxodG. Un second gradient d'acétonitrile de 10 à 40 % en 15 minutes dans l'eau a ensuite été adopté pour observer le pic HPLC de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$.

Les chromatogrammes HPLC obtenus par détection UV à $\lambda=230\text{nm}$ des espèces seules sont tracés dans la Figure IV-9. Le pic HPLC de la 8oxodG est très bien résolu à un temps de rétention caractéristique $t_R=16\text{ min}$.

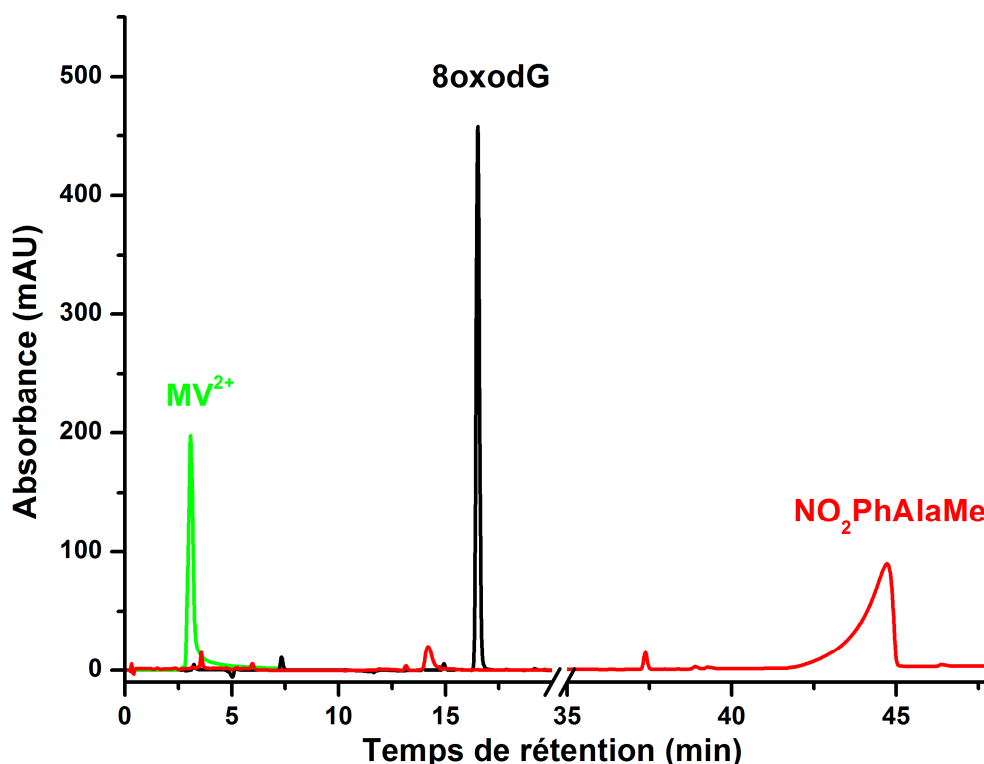


Figure IV-9 : Détection UV-Vis HPLC des différentes espèces chimiques seules présentes dans le milieu réactionnel lors de l'irradiation du système photochimique à base de QD's. Une colonne XTerra RP18-3.5 μm -4.6x250mm a été utilisée pour réaliser la chromatographie. Un premier gradient d'acétonitrile de 0 à 10% dans l'eau en 30 min suivi d'un second gradient d'acétonitrile de 10 à 40 % en 15 minutes dans l'eau ont été adoptés comme condition d'élution. La détection HPLC est réalisée par suivi UV-Vis à 3 longueurs d'ondes : 230nm, 260nm et 290nm. Dans ce chromatogramme, les composés ont tous été détectés à $\lambda=230\text{ nm}$. Lorsque les espèces sont injectées seules, les temps de rétentions observés dans ces conditions d'expériences sont : $t_R = 3,3\text{ min}$ pour 1mM de MV^{2+} injecté (courbe verte), $t_R = 16\text{ min}$ pour 1mM de 8oxodG injecté (courbe noire) et $t_R = 42\text{-}45\text{ min}$ pour 3mM de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ injecté (courbe rouge).

L'espèce MV^{2+} est quant à elle éluée à un temps de rétention très court $t_R=3,3$ minutes, à partir d'un gradient d'acétonitrile dans l'eau de 2% environ. La méthode d'élution HPLC utilisée n'est donc pas judicieuse pour observer le pic HPLC de l'espèce MV^{2+} . Mais durant les réactions photochimiques à base de QD's, la dégradation de MV^{2+} est réversible (27). La recombinaison de l'électron capté par MV^{2+} est en effet possible soit vers les QD's, soit vers un oxydant comme l'oxygène présent en solution (28). Comme les éluions sont réalisées à l'air, la consommation de MV^{2+} est donc impossible à observer par la méthode HPLC mise en place. Dans la suite de l'étude, le suivi HPLC de l'espèce MV^{2+} ne sera pas réalisé au cours du temps d'irradiation.

La $NO_2PhAlaMe$ est éluée à un temps de rétention de 44 minutes soit une proportion d'acétonitrile dans l'eau de 40% environ. Le pic est large et plutôt mal résolu. La $NO_2PhAlaMe$ semble ainsi posséder une bonne affinité en phase inverse pour la colonne de type C_{18} greffée sur silice, utilisée dans ces conditions d'élution.

Durant les expériences de réaction photochimique, les espèces considérées seront donc suivies à ces différents temps de rétention.

Suivi par HPLC des réactions photochimiques à base de QD's

L'intégration de l'aire des pics HPLC des réactifs sera suivie à ces différents temps de rétention pour quantifier la concentration en substrat au cours de la réaction photochimique. Une diminution de l'intensité des pics est attendue si l'espèce chimique est bien dégradée par les QD's. Par la suite, cette diminution de concentration en réactif est normalisée.

30 à 60 minutes avant le début de la réaction chimique, une mesure est effectuée sans irradiation (indiquée négativement sur les courbes d'intégration). Elle permet de vérifier qu'aucune réaction parasite n'a lieu sans lumière et surtout que la baisse de la concentration des réactifs en solution ne soit pas la conséquence d'une éventuelle adsorption du substrat sur la surface des nanoparticules.

L'attribution de nouveaux pics inconnus (produits de réaction) est réalisée par deux méthodes d'analyse complémentaires. Premièrement, un enregistrement du spectre d'absorbance UV-Vis est réalisé au niveau des pics HPLC permettant, par comparaison avec les spectres d'absorbance des composés de références, d'identifier l'espèce chimique associée. Deuxièmement, les composés peuvent être collectés pour effectuer une caractérisation par spectrométrie de masse.

3.2. Etude de l'oxydation des substrats donneurs d'électron

L'étude du système photochimique à base de QD's a été réalisée par HPLC pour suivre la dégradation de la 8oxodG en fonction de différents paramètres : la présence d'oxygène solution, l'influence du potentiel redox des donneurs d'électron en solution, la présence d'espèces acceptrices d'électron, et enfin l'influence de la concentration en espèce acceptrices d'électron. La concentration initiale de 8oxodG est fixée à 1mM dans toutes les expériences.

Influence de l'oxygène sur la consommation des substrats donneurs d'électron dG et 8oxodG

L'étude réalisée avec la vanilline (voir le chapitre III), a montré que les QD's pouvaient être d'excellents photosensibilisateurs en oxydation. Ces derniers utilisent l'oxygène pour attaquer les radicaux dérivés des substrats créés (type I) ou créer des espèces réactives de l'oxygène (ROS) comme l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ (29) et dégrader par oxydation les substrats donneurs d'électron (photosensibilisateur de type II). La présence d'oxygène a donc été étudiée pour le système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG ».

Les courbes d'intégration du pic HPLC de la 8oxodG sous air (en rouge) et sous argon (en noir) sont présentées dans la Figure IV-10. La vitesse de consommation de la 8oxodG chute drastiquement lorsque le milieu réactionnel est sous atmosphère d'argon. Alors que sous air la réaction est terminée après 10 minutes d'irradiation, moins de 10% de 8oxodG est consommée en 4h00 de réaction sous argon. Il semble donc que la réaction d'oxydation de la 8oxodG seule avec les QD's n'ait pas lieu ou soit très lente.

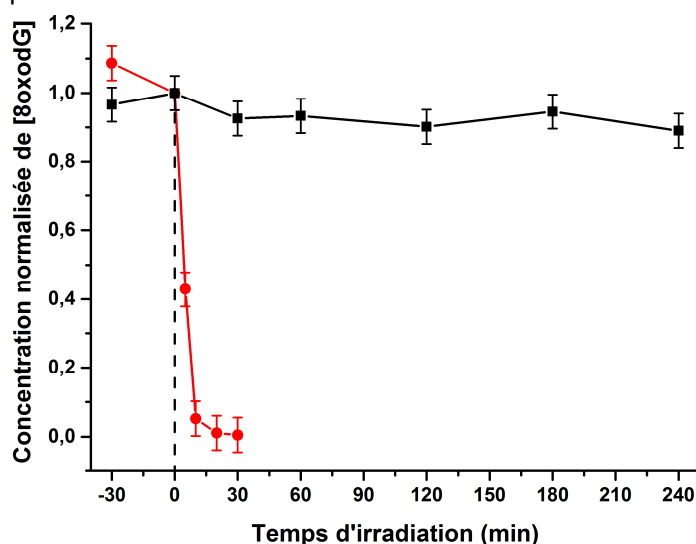


Figure IV-10 : Consommation suivie par HPLC de la 8oxodG lors de l'irradiation visible du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG » avec oxygène (ronds rouges) ou sans oxygène (carrés noirs) dissout en solution. L'irradiation a été réalisée par une lampe halogène munie d'un filtre optique passe-haut de 420 nm sur des solutions de 2,0μM de QD's et 1mM de 8oxodG. Les conditions d'analyses HPLC utilisées sont les mêmes que celles présentées dans la légende de la Figure IV-9. La détection du pic HPLC de la 8oxodG a été réalisée par absorbance UV à $\lambda=260$ nm.

Le milieu réactionnel (300μL) est placé dans un pilulier cylindrique de 1,1 mL de volume fermé hermétiquement sous air (courbe rouge) ou sous argon en double-flaconnage (courbe noire). La solution est agitée durant l'irradiation visible. L'irradiation est réalisée grâce à une lampe halogène 150W électrique munie d'un filtre passe-haut $\lambda=420$ nm. Des prélèvements de 10μL sont effectués à chaque temps d'irradiation et analysés par HPLC. La chromatographie est réalisée avec une colonne XTerra RP18-3.5μm-4.6x250mm avec un gradient d'acétonitrile (AcN) de 0 à 10% dans H₂O en 30 min puis d'un gradient d'acétonitrile (AcN) de 10 à 40 % dans H₂O et 15 minutes.

Les QD's CdSe/ZnS₅₀₈ seuls sans accepteur d'électron semblent être inefficaces pour réaliser une réaction d'oxydation de la 8oxodG. La 8oxodG sera ensuite testée comme substrat des QD's en présence d'accepteur d'électron (MV²⁺ ou NO₂PhAlaMe) comme contrepartie.

Les systèmes photochimiques seront irradiés sous atmosphère inerte d'argon. Le milieu réactionnel est préparé en BAG et les expériences sont réalisées en double flaconnage pour éviter au maximum les fuites d'oxygène au sein du milieu réactionnel.

Influence du type d'accepteur sur la consommation de 8oxodG

La cinétique de consommation de la 8oxodG en présence d'accepteur d'électron est présentée dans la Figure IV-11. Lorsque les QD's sont irradiés avec la 8oxodG seule (courbe noire), aucune consommation du substrat n'est observée. Lorsque la même expérience est réalisée de présence de l'accepteur d'électron MV^{2+} (courbe verte), ou $NO_2PhAlaMe$ (courbe rouge), la consommation de la 8oxodG est cette fois-ci observée.

Les chromatogrammes complets enregistrés durant l'irradiation des deux systèmes photochimiques « QD's $CdSe/ZnS_{508}$ + (1mM) 8oxodG + (3mM) $NO_2PhAlaMe$ » et « QD's $CdSe/ZnS_{508}$ + (1mM) 8oxodG + (1mM) MV^{2+} » seront analysés dans les parties IV-3.4 et IV-3.5. Ils permettront d'identifier et de quantifier les produits de réaction photochimique.

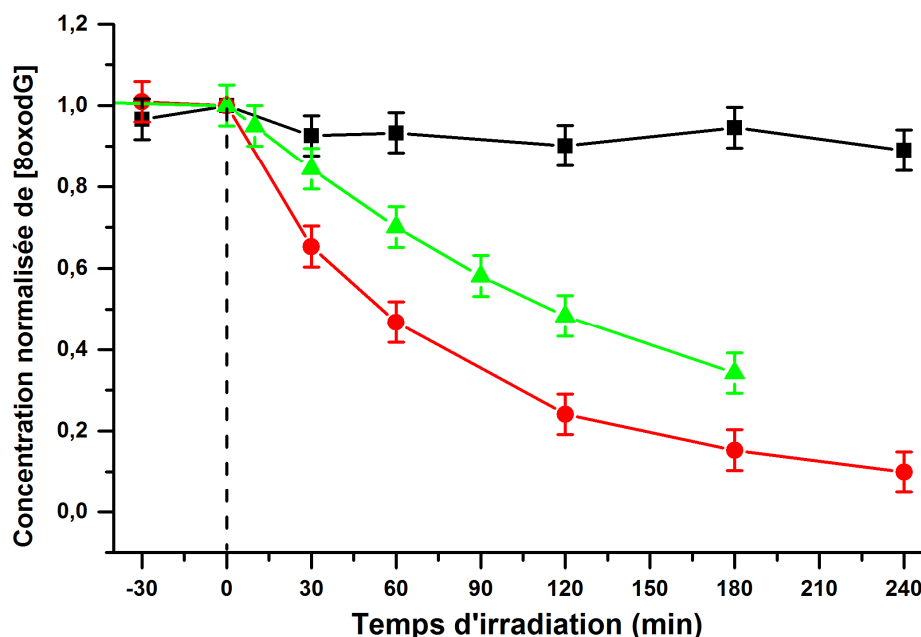


Figure IV-11 : Suivi par HPLC de la consommation de 8oxodG durant l'irradiation visible du système photochimique QD's + 8oxodG avec ou sans accepteurs d'électron. Dans le milieu réactionnel, les concentrations initiales en réactifs sont : 2 μ M en QD's, 1mM en 8oxodG seule (carrés noirs), avec 1mM de MV^{2+} (triangles verts), et avec 3mM de $NO_2PhAlaMe$ (ronds rouges). Le système photochimique est irradié par une lampe halogène munie d'un filtre optique passe-haut de 420 nm sous atmosphère d'argon. Les conditions d'analyses HPLC utilisées sont les mêmes que celles présentées dans la légende de la Figure IV-10. La détection de la 8oxodG a été réalisée par absorbance UV à $\lambda=260$ nm.

Du côté de l'oxydation des donneurs d'électron par irradiation des QD's, la présence d'accepteur en solution semble donc indispensable pour réaliser le transfert de trou. Un phénomène de blocage du transfert de trou est donc rencontré quand le système « QD's + Donneur d'électron seul » est testé. Une explication est proposée en discussion dans le paragraphe IV-4 en page 177. La 8oxodG est consommée à 80% en deux heures « QD's + 8oxodG + $NO_2PhAlaMe$ » et à 40% en 4h00 pour le système photochimique « QD's + 8oxodG + MV^{2+} ». La vitesse de réaction semble décroître au fur et à mesure de la réaction pour les deux échantillons. Ainsi au bout de 4h00 de réaction, la 8oxodG n'est pas totalement consommée.

La vitesse de consommation de la 8oxodG pourrait être corrélée avec la concentration en accepteur. Lors de l'irradiation du système photochimique « QD's + 8oxodG + $NO_2PhAlaMe$ », le substrat $NO_2PhAlaMe$ est consommé durant l'irradiation (voir la partie IV-3.3). Lorsque la concentration en accepteur diminue, la vitesse de réaction de consommation de 8oxodG baisserait au cours du temps d'irradiation.

Si la vitesse de consommation de la 8oxodG diminue bien avec la concentration en $NO_2PhAlaMe$, un excès d'accepteur d'électron pourrait augmenter cette vitesse. L'influence de la concentration en accepteur sur la consommation de la 8oxodG a donc été testée au sein du milieu réactionnel.

Influence de la concentration en accepteur sur la consommation de 8oxodG

Les cinétiques de consommation de la 8oxodG en fonction de la concentration initiale de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ sont présentées dans la Figure IV-12. Quatre échantillons différents ont été irradiés :

- « QD's + 8oxodG » sans $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ (en noir)
- « QD's + 8oxodG + 3mM de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ » (en rouge),
- « QD's + 8oxodG + 10mM de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ » (en vert),
- et « QD's + 8oxodG + 30mM de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ » (en bleu).

Lorsque la concentration en $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ augmente, la vitesse de consommation de la 8oxodG diminue. Dans le cas d'une concentration initiale de 3mM en accepteur $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$, le système photochimique à base de QD's est le plus efficace pour dégrader la 8oxodG. La vitesse de réaction est presque nulle lorsque la concentration de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ ajoutée est de 30mM. La vitesse de réaction décroît toujours au cours du temps d'irradiation quelle que soit la concentration initiale en $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$.

Contrairement à l'idée initiale, un gros excès d'accepteur en solution n'améliore pas la vitesse de consommation de la 8oxodG. La présence d'accepteur est par contre bien nécessaire à la consommation de la 8oxodG.

Deux mécanismes semblent avoir lieu lors du transfert de trou des QD's vers la 8oxodG. 1) Le transfert d'électron du QD's vers un accepteur d'électron semble nécessaire dans un premier temps pour qu'un transfert de trou des QD's vers la 8oxodG soit réalisé dans un second temps. Ce transfert de trou photoinduit nécessite la présence des substrats à la surface des QD's (mécanisme mis en évidence par le quenching de fluorescence). 2) Lorsque la concentration en accepteur d'électron est augmentée, l'occupation des sites de surfaces (qui peuvent être des sites d'adsorption) des QD's par la 8oxodG est proportionnellement diminuée. Un blocage du transfert de charge serait donc réalisé par la présence de substrats accepteurs d'électron à la surface des QD's. Lorsque l'accepteur est en excès en solution, la vitesse de consommation de la 8oxodG serait alors diminuée.

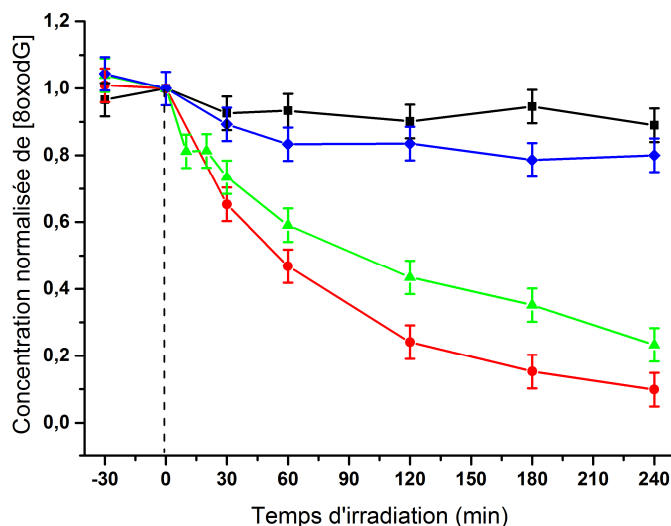


Figure IV-12 : Suivi par HPLC de la consommation en 8oxodG durant l'irradiation visible du système photochimique QD's+8oxodG avec différentes concentrations d'accepteur d'électron. Le milieu réactionnel est constitué de $2\mu\text{M}$ de QD's, 1mM de 8oxodG et A) 0mM (carrés noirs), 3mM (ronds rouges), 10mM (triangles verts) et 30mM (losanges bleus) de concentration de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ et B) 0mM (carrés noirs), $0,1\text{mM}$ (ronds rouges), 1mM (triangles verts) et 10mM (losanges bleus) de concentration de MV2+. Le système photochimique est irradié par une lampe halogène munie d'un filtre optique passe-haut de 420nm sous atmosphère d'argon. Les conditions d'analyses HPLC utilisées sont les mêmes que celles présentées dans la légende de la Figure IV-10. La détection de la 8oxodG a été réalisée par absorbance UV à $\lambda=260\text{nm}$.

3.3. Etude de la réduction du substrat accepteur d'électron : la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$

Suivi HPLC de la consommation de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ avec ou sans donneur d'électron

La consommation de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ a été analysée en présence et en absence du donneur d'électron 8oxodG. Les cinétiques de consommation de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ sont présentées dans la Figure IV-13. La concentration initiale en $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ a été fixée à 3mM.

Une consommation similaire de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ est observée lors de l'irradiation du système photochimique « QD's + $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ seule » (courbe noire) et « QD's + $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ + 8oxodG » (courbe rouge). La vitesse de consommation de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ ne semble donc pas être modifiée par la présence de donneur d'électron. En deux heures, plus de 1,5mM de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ est réduit par l'irradiation du système photochimique. La vitesse de réaction décroît avec le temps d'irradiation.

La présence de 8oxodG n'est pas indispensable pour réaliser la consommation de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$. L'étude de la consommation de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ en fonction de la concentration en donneur d'électron n'a donc pas été réalisée. Contrairement au transfert de trou, le transfert d'électron est plus facile à réaliser lors de l'irradiation des QD's. Une réactivité différente est donc rencontrée lorsque le transfert de trou photoinduit et le transfert d'électron photoinduit sont testés dans cette étude des systèmes photochimiques à base de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈.

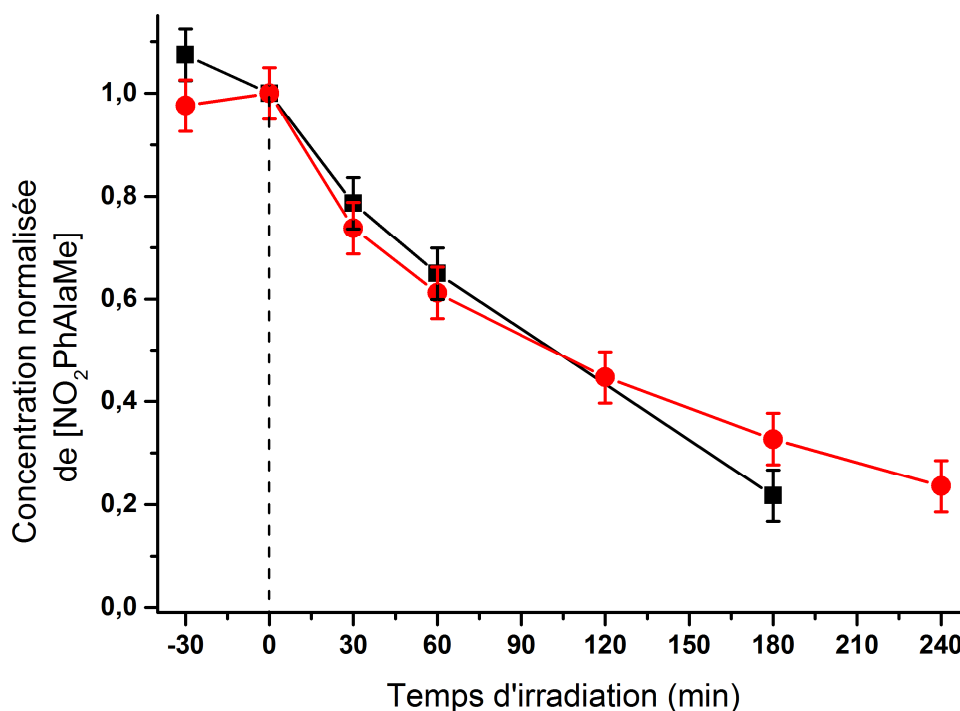


Figure IV-13 : Suivi HPLC de la consommation de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ durant l'irradiation visible du système QD's + $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ avec (ronds rouges) ou sans donneur d'électron (carrés noirs) : la 8oxodG. Les concentrations utilisées dans le milieu réactionnel sont de 2 μM en QD's, 3mM en $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ seul (carrés noirs) et avec 1mM en 8oxodG (ronds rouges). Le système photochimique est irradié par une lampe halogène munie d'un filtre optique passe-haut de 420 nm sous atmosphère d'argon. Les conditions d'analyses HPLC utilisées sont les mêmes que celles présentées dans la légende de la Figure IV-10. La détection de la $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ a été réalisée par absorbance UV à $\lambda=260$ nm

3.4. Caractérisation des produits de réaction de la 8oxodG

La représentation chimique des composés d'oxydation, dérivés de la 8oxodG, issus des réactions photochimiques à base de QD's est présentée dans le Schéma IV-5.

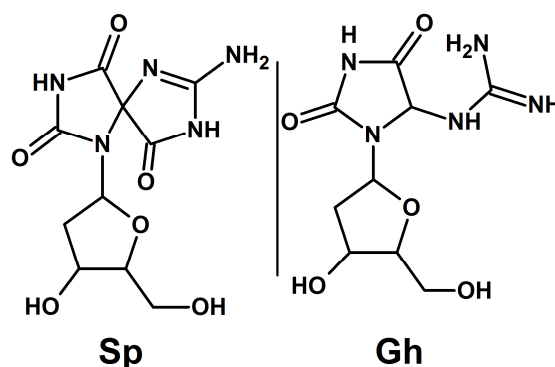


Schéma IV-5 : Représentation chimique sous forme semi-développée des différents produits d'oxydation dérivés de la 8oxodG : la spiroiminodihydantoïne (Sp) ($M=299 \text{ g.mol}^{-1}$) et la Guanidinodihydantoïne (Gh) ($M=273 \text{ g.mol}^{-1}$).

Identification des produits de réaction dérivés de la 8oxodG par HPLC-MS/MS

Le chromatogramme associé à la consommation de la 8oxodG en présence de MV^{2+} est présenté dans la Figure IV-14 (voir la cinétique en courbe verte de la Figure IV-11).

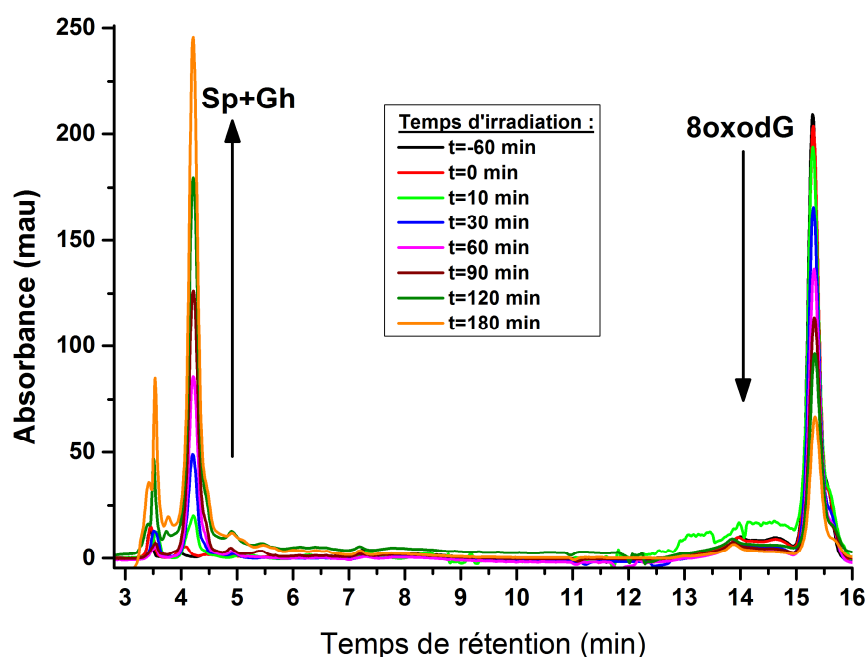


Figure IV-14 : Suivi cinétique par HPLC du système photochimique « QD's + 8oxodG + MV^{2+} » en fonction du temps d'irradiation. Le système photochimique est composé de $2,0 \mu\text{M}$ de QD's, 1mM de 8oxodG et 1mM de MV^{2+} . Les conditions d'élution et d'irradiation sont les mêmes que celles utilisées dans la Figure IV-10. Les pics de rétention ont été détectés par absorbance à $\lambda=230 \text{ nm}$. Les espèces Spiroiminodihydantoïne (Sp) et Guanidinodihydantoïne (Gh) sont éluées à un temps de rétention $t_R=4,2$ minutes.

La décroissance de la 8oxodG, dont le pic HPLC est détecté à un temps de rétention $t_R=16 \text{ min}$, est bien observée. Un pic apparaît au cours du temps d'irradiation avec un temps de rétention $t_R=4,5$ minutes. Les composés de dégradation de la 8oxodG attendus sont la spiroiminodihydantoïne (Sp) et la guanidinodihydantoïne (Gh) (Schéma IV-5).

Pour identifier le composé élué à un temps de rétention $t_R=4,5$ minutes, une expérience d'HPLC couplée MS/MS a été mise en place. Cette technique de caractérisation détecte spécifiquement les composés nucléosides par leur perte du sucre désoxyribose. Cette perte induit en masse une fragmentation à une masse de $m/z = -116$ du pic parent.

Un prélèvement du milieu réactionnel obtenu en fin de réaction à un temps d'irradiation $t=180$ minutes a donc été analysé par HPLC-MS/MS. Les chromatogrammes obtenus sont présentés dans la Figure IV-15. Deux détections en spectrométrie de masse ont été utilisées. La première détection est réalisée à une masse de pic parent $m/z = 300$, pour identifier un composé de masse molaire $M=299 \text{ g.mol}^{-1}$ compatible à l'espèce Sp. La seconde détection est réalisée à une masse de pic parent $m/z = 274$, pour identifier un composé de masse molaire $M=273 \text{ g.mol}^{-1}$ compatible à l'espèce Gh.

Dans les figures 15A et 15B, l'échantillon « QD's + 8oxodG + MV^{2+} » est analysé et des pics HPLC sont observés pour chaque type de détection par spectrométrie de masse. La création des produits de réaction Sp et Gh a bien lieu durant la réaction.

Les différentes fragmentations successives obtenues par spectrométrie de masse de la spiroiminodihydantoïne et de la guanidinodihydantoïne ont par ailleurs été présentées en annexe IV-6.2 en page 184.

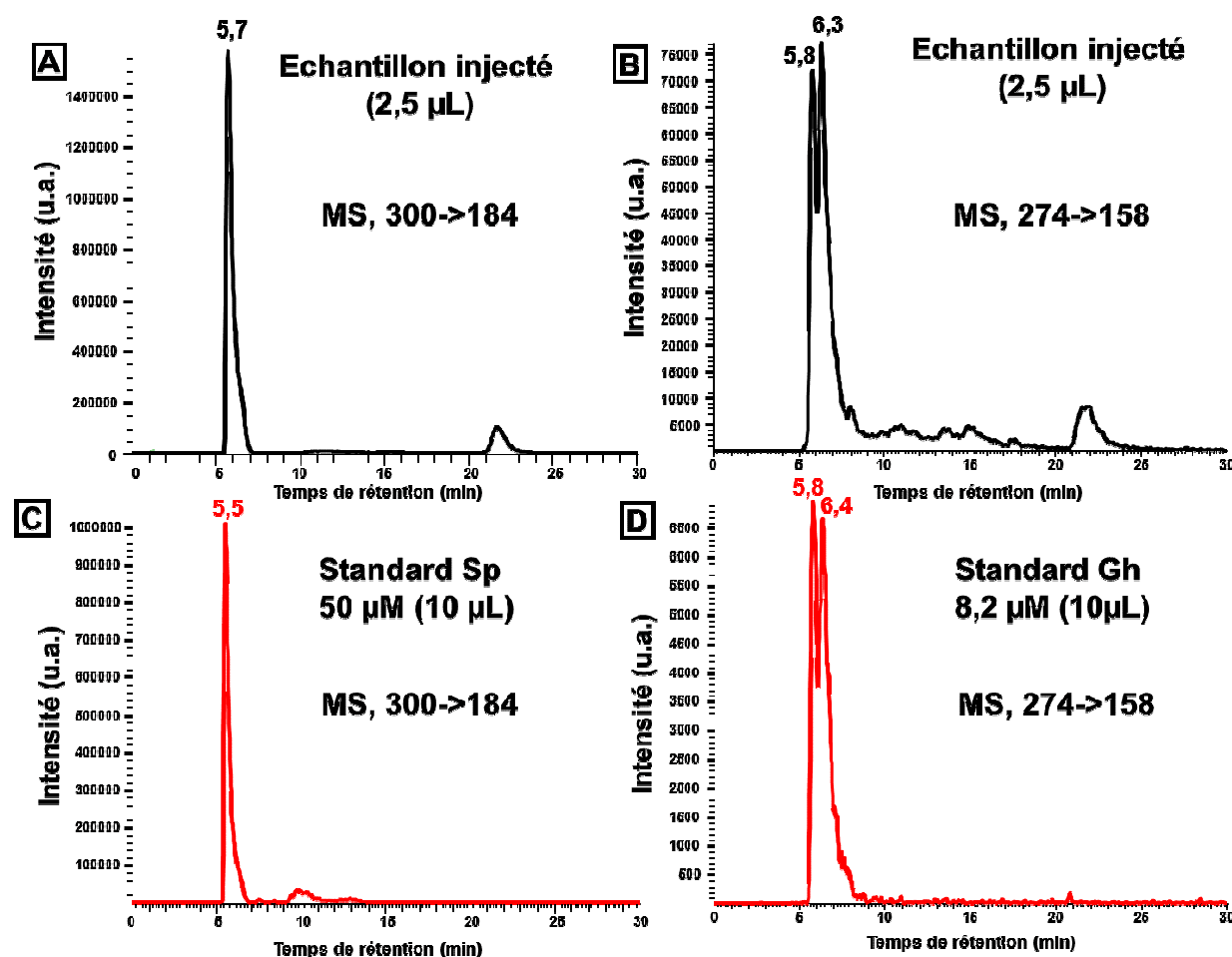


Figure IV-15 : Analyse par HPLC-MS/MS de l'échantillon « QD's + 8oxodG + MV^{2+} » à la fin de la réaction à un temps d'irradiation $t=180$ minutes. A) Analyse de l'échantillon avec une détection par masse spécifique de la spiroiminodihydantoïne (Sp) avec un $m/z = 300$. B) Analyse de l'échantillon avec une détection par masse spécifique de la guanidinodihydantoïne (Gh) avec un $m/z = 274$. C) Analyse d'un standard de spiroiminodihydantoïne de concentration connue ($50 \mu\text{M}$). D) Analyse du standard de guanidinodihydantoïne de concentration connue ($8,2 \mu\text{M}$).

Pour confirmer ce résultat, deux standards de Sp et Gh de concentration connue ont été analysés par la même méthode de HPLC-MS/MS dans les mêmes conditions d'élution. Les chromatogrammes obtenus pour le standard Sp et le standard Gh sont présentés respectivement dans les figures 15C et 15D. L'allure des chromatogrammes est identique à ceux de l'échantillon « QD's + 8oxodG + MV^{2+} ». Ce résultat confirme que la Sp et la Gh sont bien formées durant la réaction photochimique à base de QD's.

Quantification des produits de réaction dérivés de la 8oxodG par HPLC-MS/MS

Grâce à la concentration connue des standards, les composés Sp et Gh ont pu être quantifiés en fin de réaction. L'intensité du signal du pic HPLC, le volume injecté et la concentration des standards a permis de calculer la concentration des composés présents dans l'échantillon grâce à l'équation IV-2 :

$$C(\text{Echantillon}) = \frac{C_{\text{Standard}} \cdot I_{\text{Echantillon}}}{I_{\text{Standard}}} \cdot \frac{V_{\text{Standard}}}{V_{\text{Echantillon}}} \quad (\text{Équation IV-2})$$

La quantité de Sp formée en fin de réaction dans l'échantillon « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG (1mM) + MV²⁺ (1mM) » a donc été estimée à 320 mM. La concentration de Gh en solution a quant à elle été estimée à 340mM (voir Tableau IV-4).

En fin de réaction, 340 mM de 8oxodG n'a pas été consommée. La conversion de 8oxodG en Sp et Gh est donc complète. La 8oxodG consommée est convertie à 50 % environ en Gh et à 50% environ en Sp.

Les produits attendus pour l'oxydation de la 8oxodG sont donc bien obtenus (voir le Schéma IV-2). La création spécifique de Sp ou de Gh en fonction du pH de la réaction n'est tout de même pas retrouvée. Ici le pH de la solution est d'environ 8 et le produit de réaction Sp devrait être majoritairement obtenu.

Tableau IV-4 : Evaluation des concentrations des produits de réaction de la 8oxodG par HPLC-MS/MS obtenu lors de l'irradiation du système photochimique « QD's + 8oxodG+ MV²⁺ ».

Echantillon	Standards		Pic t _R =4,2min	
	Gh	Sp	Gh	Sp
Volume injecté (μL)	10	10	2,5	2,5
Intensité	7,0.10 ³	1,0.10 ⁶	7,2.10 ⁴	1,6.10 ⁶
Concentration (μM)	8,2	50	340	320

3.5. Caractérisation des produits de réaction de la NO₂PhAlaMe

Le chromatogramme associé au suivi cinétique de consommation de la NO₂PhAlaMe (courbe rouge de la Figure IV-13) dans le système « QD's+8oxodG+NO₂PhAlaMe » est présenté dans la Figure IV-16.

Le composé élué à un temps de rétention $t_R=3,6$ minutes correspond à la guanidinodihydantoïne. Il a été caractérisé par spectrométrie de masse et son spectre est présenté dans l'annexe IV-6.2 en page 184.

Un nouveau pic apparaît à un temps de rétention de $t_R=4,8$ minutes. Celui-ci croît au cours du temps d'irradiation et correspond à un produit de réaction. Il a été collecté et analysé par masse. Le spectre de masse obtenu est présenté dans la Figure IV-17. L'analyse par spectrométrie de masse indique que ce composé possède un pic parent en masse $m/z = 195$, soit une masse molaire de 194 g.mol⁻¹.

Ce pic pourrait correspondre au composé p-aminophénylalanineméthylester (NH₂PhAlaMe) présenté dans le Schéma IV-6.

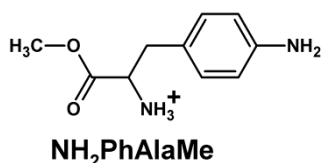


Schéma IV-6 : Représentation chimique sous forme semi-développée d'un produit de réduction dérivé de la NO₂PhAlaMe : la 4-aminophénylalanineméthylester (NH₂PhAlaMe) (M=195 g.mol⁻¹).

Pour confirmer cette hypothèse, la p-aminophénylalanineméthylester a été synthétisée par voie chimique. Le protocole d'estérification (30) de la p-aminophénylalanine est présenté dans le chapitre V. L'espèce NH₂PhAlaMe obtenue chimiquement a été clairement caractérisée par RMN ¹H et ¹³C et par spectrométrie de masse (voir la partie V-2.4).

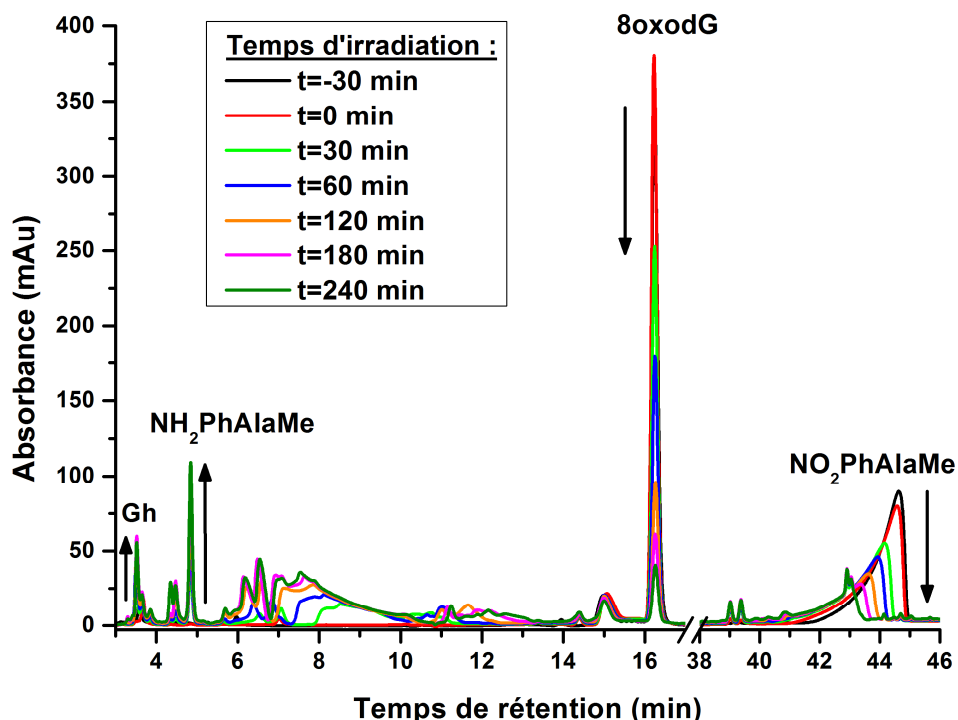


Figure IV-16 : Suivi cinétique par HPLC du système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + NO₂PhAlaMe » en fonction du temps d'irradiation. Le système photochimique est composé de 2,0 μM de QD's, 1mM de 8oxodG et 3mM de NO₂PhAlaMe. Les conditions d'irradiation et d'élution sont les même que dans la Figure IV-10. Le chromatogramme a été détecté par une absorbance à $\lambda=230$ nm. Le pic observé à un temps de rétention de 4,9 minutes environ correspond au produit de dégradation dérivé de la NO₂PhAlaMe. Cette espèce est le méthyl ester de p-aminophénylalanineméthylester (NH₂PhAlaMe). Le pic HPLC de la guanidinodihydantoïne (Gh) est obtenu à un temps de rétention $t_R=3,6$ minutes.

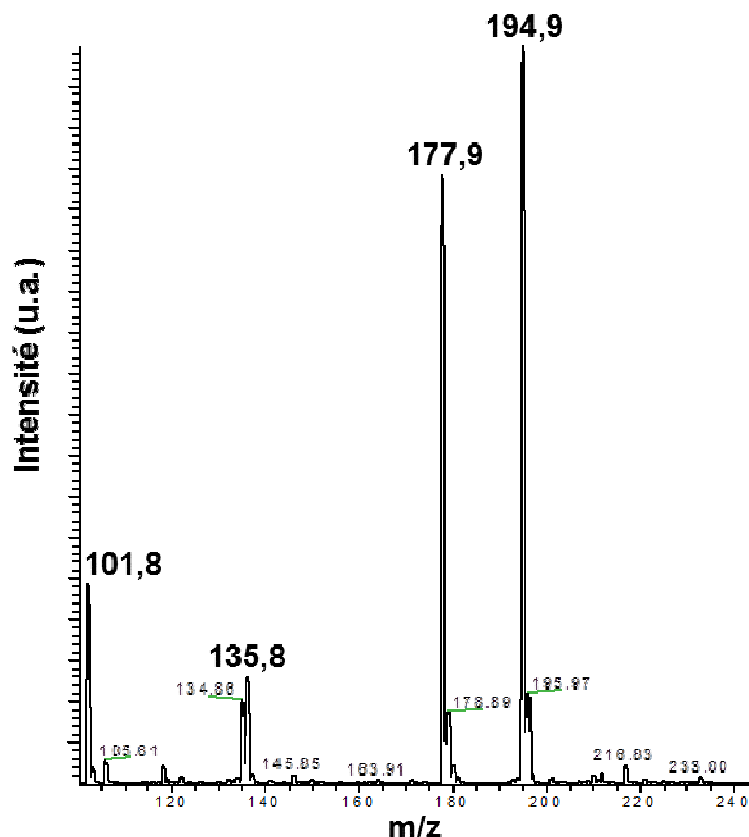


Figure IV-17 : Analyse par spectrométrie de masse du pic HPLC collecté à un temps de rétention $t_R = 4,8$ min de la Figure IV-16.

La caractérisation par masse du composé synthétisé $\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$ est présentée dans la Figure IV-18. Le même pic parent à une masse $m/z = 195$ est obtenu. De plus les deux premières fragmentations du pic parent ont permis de mettre en évidence les pics de masse : $m/z = 178$, $m/z = 146$ et $m/z = 136$. Les deux premières fragmentations de la Figure IV-17 sont donc bien retrouvées par l'analyse par masse du composé synthétisé $\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$.

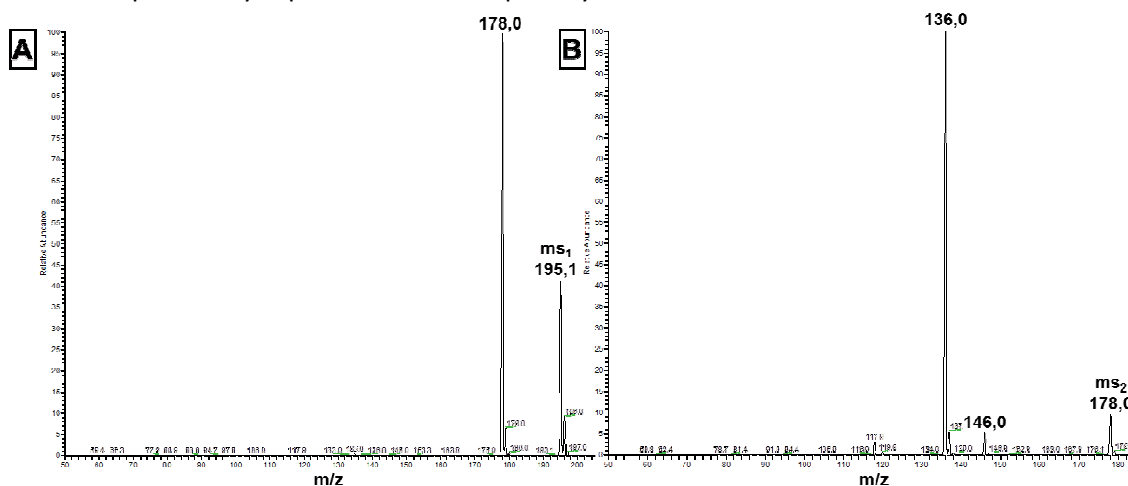


Figure IV-18 : Fragmentations successives de la 4-amino-phénylalanineméthylester ($\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$) de synthèse réalisées par spectrométrie de masse ESI en mode positif avec le pic parent de $m/z=195,1$. A) 1^{ère} fragmentation ms_1 du pic parent $m/z=195,1$. B) 2^{ème} fragmentation ms_2 du pic $m/z=178,0$.

Le composé possédant un pic de rétention $t_R=4,8$ minutes (voir la Figure IV-19) a ensuite été analysé par absorbance UV-Visible et son spectre d'absorbance a été comparé à celui du composé synthétisé. L'allure des spectres d'absorbance est similaire et deux pics d'absorbance à $\lambda=236\text{nm}$ et à $\lambda=286\text{nm}$ sont observés.

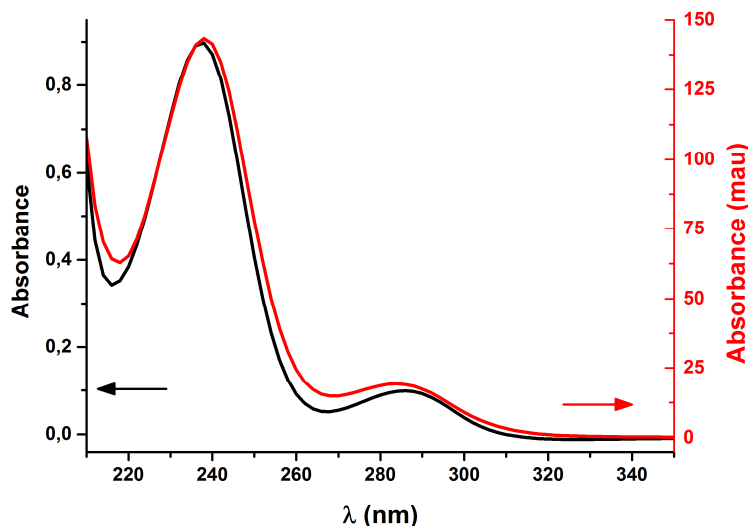


Figure IV-19 : Spectres d'absorbance UV-Visible du composé $\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$ (0,1 mM) obtenu par la synthèse d'estérification (30) (courbe noire) et par la réaction photochimique lors de l'irradiation du système « QD's CdSe/ZnS_{508} + 1mM 8oxodG + 3mM $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ » (en rouge). En rouge, le spectre a été enregistré in-situ au sein du chromatographe après 240 minutes d'irradiation à un temps de rétention $t_R = 4,8$ min.

Enfin, le standard de réaction $\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$ a été caractérisé par HPLC. Dans les mêmes conditions d'élution de la Figure IV-16, le composé est élué à un temps de rétention $t_R= 5,4$ minutes (voir la Figure IV-20).

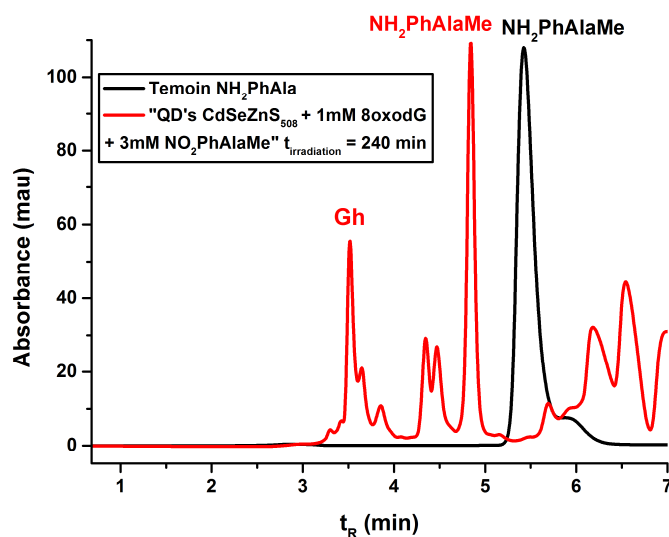


Figure IV-20 : Chromatogrammes HPLC du composé $\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$ après synthèse d'estérification (30) (en noir) et du système photochimique « QD's CdSe/ZnS_{508} + 1mM 8oxodG + 3mM $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ » (en rouge). Les chromatogrammes ont été obtenus par détection UV à $\lambda=230$ nm.

D'après tous ces éléments, (spectrométrie de masse, spectres d'absorbance UV-Visible et chromatogramme HPLC) le composé élué à un temps de rétention $t_R=4,8$ minutes a été attribué au composé p-aminophénylalanineméthylester ($\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$).

Les QD's CdSe/ZnS_{508} sont donc capables de réaliser une réduction à 6 électrons des composés nitroaromatiques.

3.6. Evaluation du rendement quantique photochimique et du nombre de turnover

La mesure du rendement quantique (**QY**) de réaction est indispensable pour évaluer l'activité photocatalytique des QD's. Elle a été réalisée par étalonnage de la lampe utilisée lors de l'irradiation des systèmes photochimiques, grâce au ferrioxalate comme actinomètre (31) (voir la partie V-3.7 en page 216). Le ferrioxalate est un actinomètre adapté pour évaluer le rendement photochimique des QD's car 1) son spectre d'absorbance est proche de celui des QD's, 2) la réaction photochimique réalisée par l'actinomètre est rapide avec le temps d'irradiation.

Une expérience dédiée a donc été réalisée avec le système photochimique « QD's + 8oxodG + NO₂PhAlaMe ». Le système photochimique a été irradié par la lampe halogène 150W électrique muni d'un filtre interférentiel centré à $\lambda=450\text{nm}$ (de 20 nm de largeur). Le rendement quantique⁴ (QY₄₅₀) estimé est donc celui de la réaction de consommation de la 8oxodG à cette longueur d'onde $\lambda=450\text{nm}$.

La vitesse de dégradation de l'actinomètre a ainsi été comparée à la vitesse de dégradation du substrat 8oxodG lors de l'irradiation du système photochimique QD's. Un QY₄₅₀ de réaction photochimique de QY₄₅₀ = 0,03% a été obtenu pour la consommation de la 8oxodG dans le cas d'une réaction qui ne nécessiterait qu'un seul transfert de trou photoinduit. Si une réaction d'oxydation à deux électrons est considérée, le rendement quantique est doublé et un rendement de QY₄₅₀ = 0,06% est alors obtenu.

D'après ces valeurs de QY, l'activité photocatalytique des QD's est faible et peut être améliorée.

Les nombres de turnover (**TON**) ont aussi été calculés. Ils illustrent la quantité de substrat que les photocatalyseurs (ici les QD's) peuvent convertir au cours de la réaction photochimique avant la perte de leur activité photochimique. Pour le système photochimique « QD's + 1mM de 8oxodG + 3mM de NO₂PhAlaMe avec seulement 2 μM de QD's, au moins 0,66mM de 8oxodG est consommée. Pour ce système photochimique, le TON de consommation de 8oxodG est au minimum de 450 et il est surement largement plus grand que cette valeur.

Tableau IV-5 : Nombre de turnover (**TON**) calculés pour différents systèmes photochimiques à base de QD's Coeur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈. Le système photochimique est constitué d'un substrat consommé donneur d'électron (8oxodG) ou accepteur d'électron (NO₂PhAlaMe) et d'une contrepartie respectivement une espèce acceptrice d'électron (MV²⁺ ou NO₂PhAlaMe) ou une espèce donneuse d'électron (8oxodG). Le nombre de turnover (TON) est défini par :

$$TON = \frac{\text{Quantité de substrats consommés (mol)}}{\text{Quantité de QD's utilisés (mol)}}$$

Substrats consommés	8oxodG (C ₀ = 1mM)		NO ₂ PhAlaMe (C ₀ = 3mM)	
Type de substrats	Donneur d'électron		Accepteur d'électron	
Molécule en contrepartie utilisée	MV ²⁺ (C ₀ = 1mM)	NO ₂ PhAlaMe (C ₀ = 3mM)	Aucune	8oxodG (C ₀ = 1mM)
Limite inférieure de TON (fin de réaction)	330	450	1170	1140

⁴ Le rendement quantique d'une réaction photochimique est théoriquement calculé par la relation suivante : $QY = \frac{\text{Quantité de substrats consommés (mol)}}{\text{Quantité de photons absorbés par les QD's (mol)}}$. Ici la quantité de photons absorbés par les QD's est évaluée par actinométrie.

3.7. Récapitulatifs des résultats et bilan de la réaction photochimique

Les QD's sont capables, d'après les résultats de cette partie IV-3 de réaliser des réactions par photocatalyse redox en oxydation et en réduction de manière simultanée. Les réactions redox étudiées sont réalisées de manière photocatalytique avec des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS. L'oxydation à 2 électrons de la 8oxodG et la réduction à 6 électrons de la NO₂PhAlaMe ont pu être suivies par HPLC lors de l'irradiation. Les produits de réactions ont pu être complètement identifiés et quantifiés. Le bilan de la réaction réalisé lors de l'irradiation du système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + NO₂PhAlaMe » est présenté dans le Schéma IV-7.

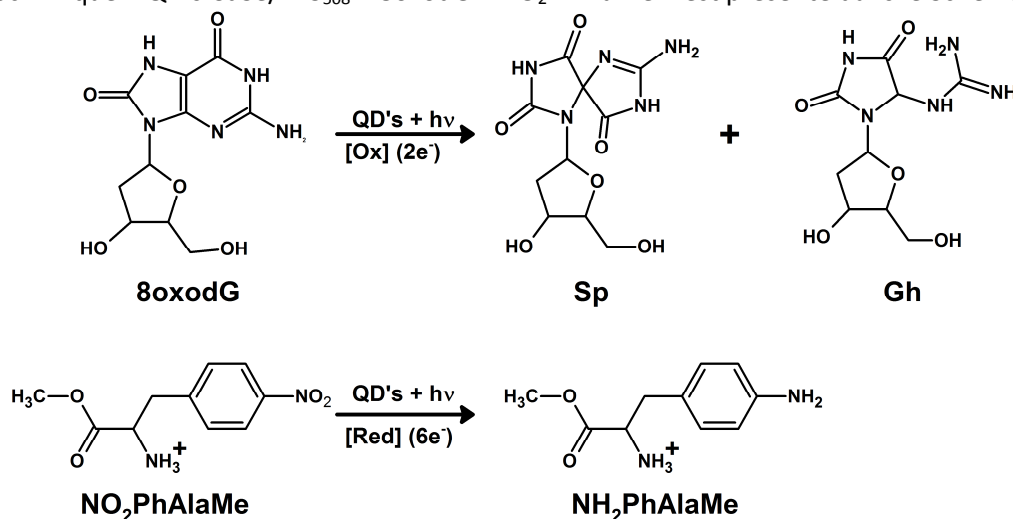


Schéma IV-7 : Bilan de la réaction photochimique du système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + NO₂PhAlaMe ».

La réaction photochimique a pu être quantifiée. Les QD's possèdent un rendement quantique de $QY_{450}=0,06\%$ pour oxyder la 8oxodG en présence de NO₂PhAlaMe. La réaction s'accompagne d'un rendement de conversion de 100% menant à 50% à la formation du produit spiroiminodihydantoïne (Sp) et à 50% à la formation du produit Guanidinodihydantoïne (Gh). L'oxydation de la 8oxodG par des QD's n'avait jamais été rapportée jusqu'ici dans la littérature. La réaction de réduction à 6 électrons de la NO₂PhAlaMe mène lors de l'irradiation du système photochimique à la formation de l'espèce NH₂PhAlaMe. C'est la première fois qu'une réduction à 6 électrons de substrats accepteurs d'électron est réalisée dans la littérature par des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS et seul un exemple de réduction à 6 électrons a été décrit pour des QD's cœur CdS (voir la partie I-5.2 du chapitre I).

Des nombres de turnover ont pu être estimés à la fois en oxydation et en réduction. Un QD's est donc capable en 4h de réaction d'oxyder 450 molécules de 8oxodG et de réduire 1140 molécules de NO₂PhAlaMe. Le nombre de turnover des QD's CdSe/ZnS₅₀₈ est sans doute beaucoup plus élevé.

4. Discussion des mécanismes de transfert d'électron réalisés au sein des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈

Trois types de systèmes photochimiques à base de QD's ont été analysés séparément durant cette étude. L'activité photochimique des QD's a ainsi été testée en présence :

- A) d'un accepteur d'électron (**A**) seul,
- B) d'un donneur d'électron (**D**) seul, et
- C) d'un accepteur et d'un donneur d'électron de manière simultanée.

Nous proposons un modèle concernant le transfert de charge photoinduit (électron et trou) réalisé par les QD's pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux des parties IV-2 et IV-3. Ce modèle mécanistique est présenté dans le Schéma IV-8. La première étape propre au QD's est leur excitation par absorption lumineuse. Une paire électron-trou est créée et les QD's sont sous la forme excitée QD's[e-h] (voir le chapitre I). Cette espèce a été mise en évidence par l'observation du bleaching des QD's par photolyse éclair.

Mécanisme de transfert d'électron des QD's vers un accepteur d'électron

Lorsqu'un accepteur d'électron est présent avec ces QD's excités QD's[e-h] en solution, un transfert d'électron photoinduit est réalisé (en réduction). Les radicaux dérivés des deux espèces acceptrices d'électron NO₂PhAlaMe et MV²⁺ ont bien été créés et identifiés par spectroscopie RPE. Ce résultat a par ailleurs été corroboré par l'observation d'un quenching de fluorescence pour chacun des substrats. Une détection UV-Visible du radical dérivé de MV²⁺ a pu être réalisée par absorbance UV-Visible résolue en temps. La création de l'espèce radicalaire dérivée de MV²⁺ s'accompagne ainsi de la disparition du Bleaching des QD's excités QD's[e-h]. La réaction photochimique dans son ensemble a ensuite été étudiée et des produits de réaction ont été détectés et isolés par HPLC.

Dans le Schéma IV-8A, l'ensemble de ces résultats nous permettent de dire que 1) de manière photoinduite, une réaction de transfert d'électron entre les QD's[e-h] et A a bien lieu avec la création de deux espèces transitoires A[•] et l'espèce chargée positive QD's[h⁺]. 2) La réaction photochimique se poursuit ensuite avec l'observation de produits de réaction. Si une recombinaison a lieu, celle-ci est peu efficace et n'empêche pas la réaction photochimique de se produire. Un rendement quantique photochimique de $1,7 \pm 0,8$ % pour la formation de MV^{•+} a ainsi été obtenu. Le mécanisme proposé ici est bien celui attendu classiquement pour des réactions photochimiques à base de semi-conducteurs avec des substrats accepteurs d'électron.

Mécanisme de transfert de trou des QD's vers un donneur d'électron

Le même mécanisme (en oxydation) est ainsi attendu avec un transfert de trou des QD's vers un substrat donneur d'électron. Il est présenté dans le Schéma IV-8B. La création des espèces transitoires QD's[e⁻] et D^{•+} doit ainsi pouvoir être observée et conduire à la formation de produits de réaction photochimique. Expérimentalement, le substrat donneur d'électron n'a pas été dégradé lors de l'irradiation des QD's suivi par HPLC malgré un potentiel redox accessible au QD's. La réaction photochimique du système « QD's + D » n'a donc pas lieu. Quel mécanisme de transfert de charge peut expliquer ce résultat?

Tout d'abord, les radicaux d'oxydation à 1 électron D^{•+} ont été assez difficiles à observer par RPE. Expérimentalement, la température a été abaissée à 170K pour permettre la stabilisation, en solution gelée, du radical créé durant l'irradiation. L'espèce QD's[e⁻] doit quant à elle produire un bleaching de longue durée de vie qui n'a pas été clairement identifié par photolyse éclair.

Enfin l'espèce radicalaire dérivée de la 8oxodG n'a pas pu être observée par photolyse éclair. Peu d'informations ont donc été obtenues sur le mécanisme de transfert de trou en oxydation par les QD's.

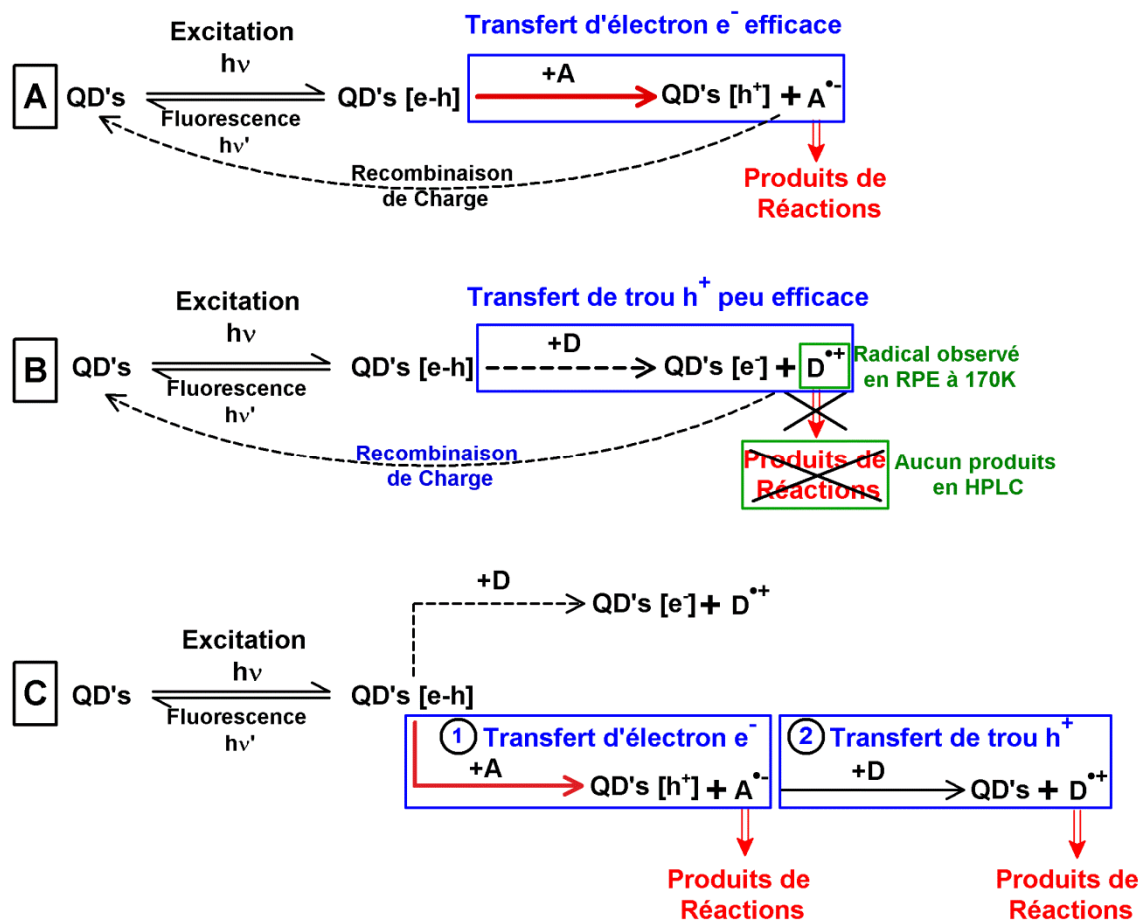


Schéma IV-8 : Mécanismes de transfert de charge photo-induit proposés entre QD's et substrats pour trois différents types de systèmes photochimiques : [A] QD's + Accepteur d'électron A, [B] QD's + Donneur d'électron D, [C] QD's + Accepteur d'électron + Donneur d'électron. Lorsque les QD's sont irradiés, un exciton est créé et les QD's sont sous forme excitée : $QD's[e-h]$.

[A] Lorsque le système photochimique QD's + Accepteur d'électron est irradié, le transfert d'électron a lieu des $QD's[e-h]$ vers A. Une espèce chargée positive $QD's[h^+]$ et le radical $A^{\bullet-}$ dérivé de A sont obtenus. Des recombinaisons de charge peuvent ensuite avoir lieu entre ces deux espèces $QD's[h^+]$ et $A^{\bullet-}$ (23). L'espèce $A^{\bullet-}$ peut mener dans un second temps à des produits de réaction photochimique.

[B] Lorsque le système photochimique QD's + Donneur d'électron est irradié sans la présence d'accepteur d'électron, le transfert de trou a théoriquement lieu avec la création des espèces transitoires $QD's[e] + D^{\bullet+}$. Expérimentalement (légende en vert), $QD's[e]$ n'a pas été observé par photolyse éclair (Bleaching des QD's) et l'espèce $D^{\bullet+}$ a été observé seulement par RPE à froid. De plus aucune consommation du donneur et des produits de réaction n'a été observée par HPLC. En conclusion le transfert de trou n'a cette fois pas lieu de manière efficace. Dans le cas où ce transfert de trou serait effectué, une recombinaison de charge importante empêcherait la réaction photochimique d'être réalisée.

[C] Lorsque le système complet QD's + Accepteur d'électron + Donneur d'électron est irradié, les transferts de charge ont d'abord lieu avec l'espèce acceptrice d'électron (1). Une espèce chargée positive $QD's[h^+]$ peut ensuite réaliser un transfert de trou vers D (2). Expérimentalement, seul le système complet QD's + Accepteur d'électron + Donneur d'électron permet de réaliser une réaction photochimique avec les donneurs d'électron.

D'après les résultats obtenus, la première étape de transfert de trou semble plus difficile à réaliser que le transfert d'électron empêchant du même coup la réaction photochimique de se poursuivre efficacement. Une différence significative est ainsi observée expérimentalement entre le transfert des porteurs de charges au sein des QD's vers les substrats seuls sans contrepartie (« $QD's + A$ » et « $QD's + D$ »). Cette différence peut être liée à la délocalisation des porteurs de charges de l'exciton au sein du QD's.

Une interprétation quantique a été développée par différents groupes (23,32,33). Dans l'approximation des masses effectives au sein de quantum dots cœur-coquille CdSe/ZnS, les fonctions d'ondes trouvées pour l'électron et le trou sont présentées dans le Schéma IV-9. La

fonction d'onde de l'électron est plus étendue que celle du trou du fait de leur valeur de masses effectives différentes (voir le chapitre I dans la partie I-).

L'électron peut ainsi être transféré vers des molécules acceptrices d'électron à la surface des QD's de manière plus probable par effet tunnel que le transfert du trou des QD's vers des molécules donneuses d'électron. Cette interprétation peut expliquer qu'une dégradation des espèces acceptrices d'électron est rencontrée pour le système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + A » alors que pour le système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + D », la consommation du donneur d'électron n'a pas lieu.

Même si une proportion de transfert de trou est bien réalisée, la deuxième hypothèse est qu'un phénomène de recombinaison de charge est prédominant, réduisant toute possibilité d'effectuer une réaction photochimique avec un donneur seul.

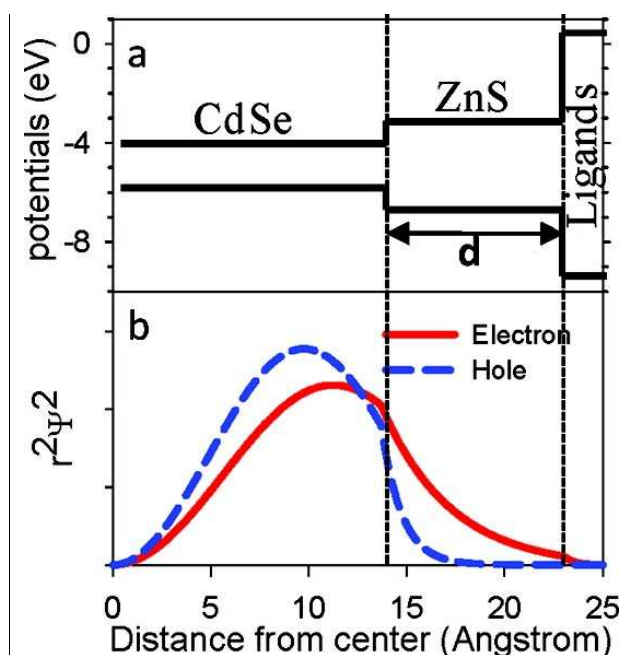


Schéma IV-9 : (a) Bande de valence et de conduction de chaque couche des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS. (b) Modélisation des distributions radiales relative aux fonctions d'onde de l'électron et du trou de la couche 1S de l'exciton au sein des couches du QD's. Les nanoparticules sont de type cœur-coquille CdSe/ZnS avec 13,7 Å de rayons et 3 mono-couches atomiques de coquille de ZnS (épaisseur d). Les lignes pointillées verticales indiquent les interfaces Cœur-coquille CdSe/ZnS et Coquille ZnS/couche de ligand. Les potentiels en (eV) sont relatifs aux niveaux d'énergie du vide. L'image est tirée de la publication de Zhu et al. (23).

Ainsi deux mécanismes de blocages du transfert de trou photoinduit au sein des QD's sont proposés. 1) Le premier mécanisme, en amont, générerait le transfert de trou par la présence de la couche assez épaisse de ZnS utilisée mais laisserait tout de même passer les électrons. 2) Le deuxième mécanisme serait une recombinaison des espèces transitoires créées QD's[e⁻] et D^{•+}. Avant même que D^{•+} puissent réagir pour mener à des produits de réaction, la réaction de recombinaison serait prépondérante empêchant toute réaction photochimique d'être réalisée.

Mécanisme de transfert de charge du système complet QD's + donneur d'électron + accepteur d'électron

Dans le système complet, les deux réactions photochimiques (oxydation et réduction) sont étudiées de manière simultanée. Deux mécanismes de transfert de charge peuvent avoir lieu. Ils sont présentés dans le Schéma IV-8C.

Le transfert de trou photo-induit des QD's vers les substrats peut précéder le transfert d'électron photo-induit (flèche du haut) et inversement, le transfert d'électron peut précéder le transfert de trou (flèche du bas). D'après les résultats précédents, le système « QD's + Donneur d'électron » ne semble pas pouvoir réagir. Le transfert d'électron semble donc avoir lieu en première étape.

Cette hypothèse a été confirmée par HPLC. La vitesse de réaction reste identique lors de la réduction des accepteurs d'électron en présence ou non de donneurs d'électron. Inversement, les donneurs d'électron ne sont consommés qu'en présence d'accepteurs d'électron.

Le transfert d'électron photoinduit est donc réalisé comme première étape du mécanisme réactionnel lors de l'irradiation du système photochimique complet (« QD's + A + D »). L'espèce transitoire $\text{QD's}[h^+]$ est ensuite créée.

L'espèce chargée $\text{QD's}[h^+]$ serait par la suite capable de réaliser en seconde étape le transfert de trou vers les espèces donneuses d'électron en solution malgré l'épaisse couche de ZnS dans les QD's. Nous pensons que cette amélioration de la réactivité en présence d'accepteur est dû au fait que si l'accepteur d'électron réagit en premier, le donneur d'électron D peut recevoir le trou de l'espèce $\text{QD's}[h^+]$ qui ne contient plus l'électron de l'exciton. Dans ce cas, le radical $\text{D}^{\bullet+}$ créé ne peut pas se recombiner avec un électron porté par les QD's et la production de $\text{D}^{\bullet+}$ est favorisée.

Influence de la concentration en accepteur d'électron sur la cinétique de consommation de donneur d'électron.

Le dernier résultat qui est discuté ici est l'influence dans le système photochimique complet « QD's + D + A » de la concentration en accepteur d'électron sur la cinétique de consommation de donneur d'électron. Lorsque la concentration en A est en excès (10 fois supérieure à la concentration en D), la cinétique de consommation de D chute considérablement.

Lors de la création de l'espèce chargée $\text{QD's}[h^+]$, le transfert de trou vers un donneur d'électron devient possible par la présence de substrats D sur des sites de surface de la nanoparticule. Lorsque les accepteurs d'électron sont en excès par rapport aux donneurs d'électron, la majorité des sites de surface de la nanoparticule peut être occupée par les substrats accepteurs d'électron. Le transfert de trou vers des substrats donneurs est donc moins probable. Une grande quantité d'accepteurs d'électron pourrait ainsi empêcher en solution le transfert de trou des QD's vers les substrats donneurs d'électron.

Une expérience à réaliser pour confirmer ce résultat, serait d'utiliser une troisième espèce (ne pouvant pas réagir par des réactions redox avec les nanoparticules) afin d'occuper les sites de surface des nanoparticules. Cette espèce, si elle est bien spectatrice dans la réaction photochimique, empêcherait par sa présence le transfert de trou.

5. Conclusions

L'oxydation à 2 électrons de la 8oxodG et la réduction à 6 électrons de la NO₂PhAlaMe a pour la première fois été réalisée par des QD's de type cœur-coquille CdSe/ZnS. Par ailleurs, nous avons montré que les QD's étaient capables de réaliser des réactions photochimiques en oxydation et en réduction de manière simultanée.

Plusieurs résultats principaux ont été obtenus sur le système photochimique à base de QD's et différents substrats donneurs (8oxodG) et accepteurs (MV²⁺ et NO₂PhAlaMe) :

- 1) Nous avons tout d'abord montré par spectroscopies que les QD's étaient capables, grâce à une irradiation visible, de réaliser des transferts d'électron photo-induits avec des accepteurs d'électron (NO₂PhAlaMe et MV²⁺) et des transferts de trous photo-induits en oxydation avec un donneur d'électron (la 8oxodG).
- 2) L'activité photochimique des quantum dots cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ échangés histidine a été démontrée et quantifiée avec les trois différents substrats testés (8oxodG, NO₂PhAlaMe et MV²⁺). Un rendement quantique QY₄₅₀=0,06% de consommation de la 8oxodG en présence de NO₂PhAlaMe et QY₃₅₅ = 1,7 ± 0,8 % pour la réduction à 1 électron de MV²⁺ en présence de 8oxodG ont été déterminés pour les QD's cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈.
- 3) Les produits de réaction de la 8oxodG et de la NO₂PhAlaMe ont été caractérisés. La 8oxodG mène après une oxydation à 2 électrons aux produits de réaction spiroiminodihydantoïne et Guanidinodihydantoïne. La NO₂PhAlaMe subit une réaction de réduction de 6 électrons menant à la NH₂PhAlaMe. Les produits détectés sont en accord avec les différents mécanismes de dégradation rencontrés dans la littérature.
- 4) Les QD's arrivent à réduire efficacement des accepteurs d'électron durant l'irradiation du système photochimique même en l'absence de donneur d'électron. Par contre l'oxydation d'espèces donneuses d'électron par les QD's nécessite la présence d'accepteurs en solution.
- 5) La concentration en accepteur d'électron peut limiter la vitesse de consommation du donneur d'électron en solution. L'occupation des sites d'adsorption à la surface des QD's serait nécessaire aux donneurs d'électron pour réaliser un transfert de trou. L'augmentation de la concentration en accepteur d'électron réduirait ainsi la population de site d'adsorption disponible pour effectuer une oxydation photo-induite des donneurs d'électron.

Un modèle décrivant les différents mécanismes de transfert d'électron au sein des QD's a ainsi été proposé pour expliquer l'ensemble de ces résultats. A la suite de l'irradiation des QD's, ceux-ci sont sous forme excitée **QD's[e-h]** avec la création d'un exciton. Un transfert de charge vers les substrats en solution peut ensuite avoir lieu. Une différence entre le transfert de trou et le transfert d'électron est rencontrée et serait due à l'épaisse couche de ZnS des QD's. Elle confinerait le trou au sein des QD's en empêchant le transfert de charge d'être réalisé. La partie radiale de la fonction d'onde du trou ne serait pas assez délocalisée pour permettre un transfert de trou par effet tunnel. Les transferts de charge avec les QD's sont ainsi effectués du côté réduction seulement. Une fois ce transfert d'électron réalisé, les QD's sont dans un état d'excitation **QD's[h⁺]**. Le transfert de trou vers des espèces donneuses d'électron devient alors possible avec cette espèce QD's[h⁺] car les radicaux D^{•+} produits n'ont plus la possibilité de réaliser une recombinaison de charge avec les QD's.

Pour finir, il serait par la suite intéressant d'améliorer l'activité photocatalytique des QD's. Pour cela, si la couche de ZnS des QD's joue un rôle crucial sur les transferts de charge photoinduit, il serait intéressant de faire varier son épaisseur.

6. Annexes

6.1. Caractéristiques physico-chimiques des radicaux dérivés de la 8oxodG

Comme le décrit la publication de Steenken et al. (24), la 8oxodG possède deux pKa successifs : $pK_1 = 8,6$ et $pK_2 = 11,7$. Lorsque celle-ci est oxydée, ses radicaux dérivés possèdent au niveau acido-basique, 3 espèces radicalaires différentes donc deux constantes d'acidité pK différentes ($pK_1 = 6,6$ et $pK_2 = 12,3$). Les formules des différents radicaux dérivés de la 8oxodG suivant le pH sont montrées dans le Schéma IV-10.

Le radical cation 8oxodG $^{\bullet+}$ est ainsi prédominant en dessous d'un $pH < 6,6$, le radical neutre 8-OHdG(-H) $^{\bullet}$ est lui prédominant pour un pH compris entre $6,6 < pH < 12,3$, et la forme anionique 8oxodG $^{\bullet-}$ est prédominante en pH basique, soit un $pH > 12,3$. Les formes mésomères de chaque espèce radicalaire prédominante sont présentées dans la partie droite du Schéma IV-10.

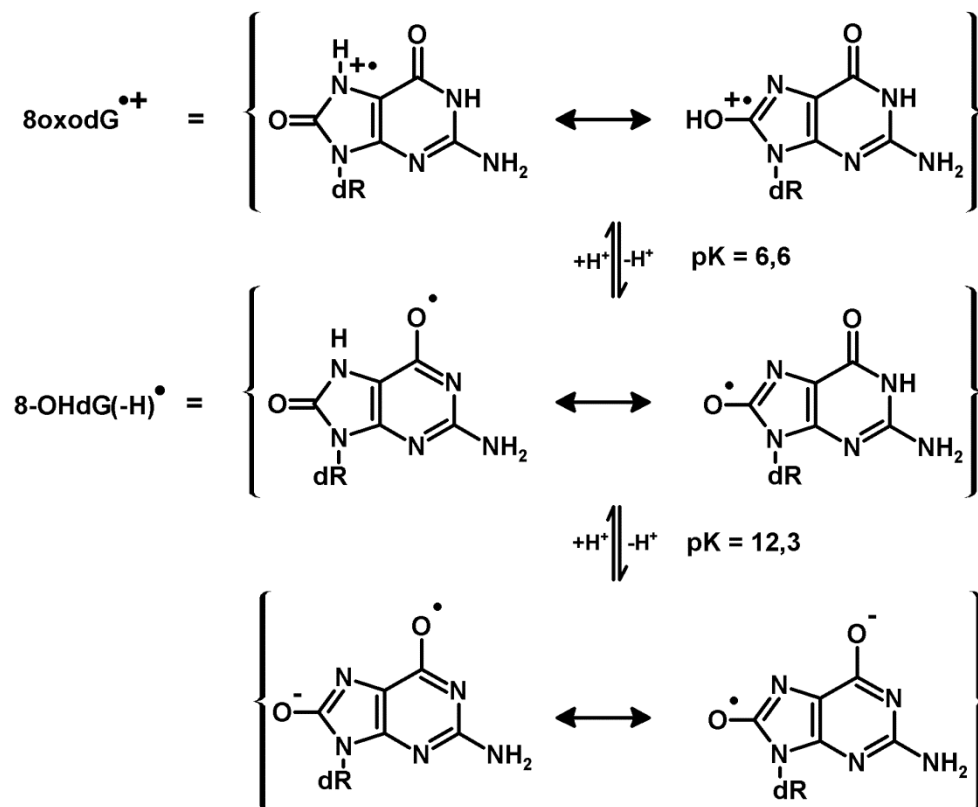


Schéma IV-10 : Présentation des différents radicaux d'oxydation à 1 électron dérivés de la 8oxodG, schéma adapté de la référence (24). Trois équilibres acido-basiques existent : à pH acide ($pH < 6,6$), le radical cation 8oxodG $^{\bullet+}$ est prédominant, entre ($6,6 < pH < 12,3$) le radical neutre 8-OHdG(-H) $^{\bullet}$ prédomine, et à $pH > 12,3$ la forme la plus basique du radical est observé. Les formes mésomères pour chaque espèce radicalaire sont représentées dans la partie droite du schéma.

Lors des expériences réalisées dans ce chapitre de thèse, toutes les solutions de QD's possédaient un pH non tamponné légèrement basique ($pH \approx 8 \pm 0,5$ vérifié par des tests au papier pH). Les différents mécanismes de réaction d'oxydation à 1 électron pour la 8oxodG attendus compte-tenu du pH expérimental proche du $pK_a = 8,6$ de la 8oxodG, est à la fois un transfert d'électron simple (ET) et un transfert d'électron couplé proton (PCET). Ces différents mécanismes pour cette valeur de $pH \approx 8$ sont donc présentés dans le Schéma IV-11.

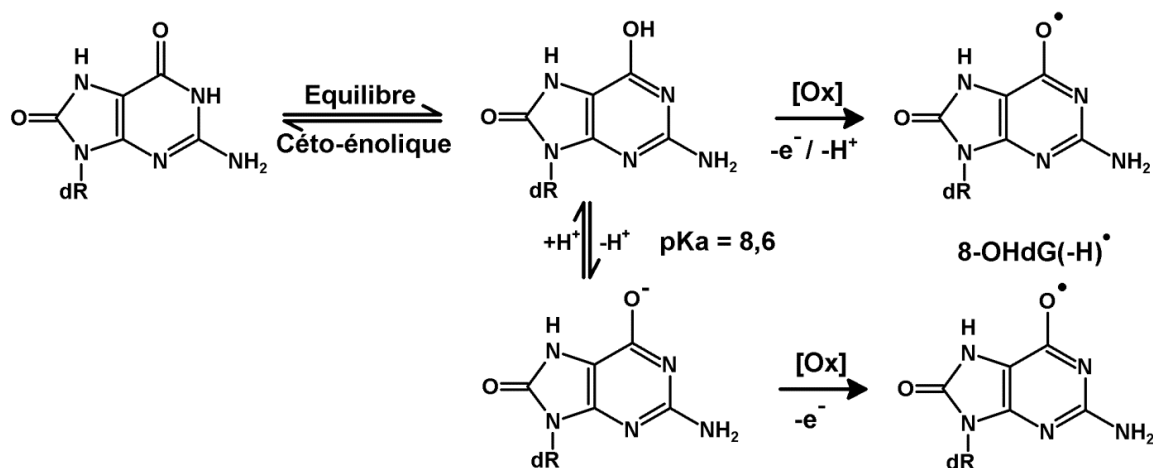


Schéma IV-11 : Réaction d'oxydation [Ox] à 1 électron ayant lieu sur la 8oxodG pour obtenir le radical neutre associé 8-OHdG(-H)•. Le groupement dR représente la partie sucre désoxyribose des nucléosides de l'ADN. Dans les conditions d'expérience, $pH \approx 8 \pm 0,5$, la 8oxodG est en équilibre acido-basique avec son espèce basique 8oxodG- via un équilibre céto-énolique. Comme le pH expérimental est proche du $pK_a = 8,6$, les deux formes acido-basiques sont oxydées par deux mécanismes différents, par un transfert d'électron couplé proton (PCET) par la flèche du haut, et par un mécanisme de transfert d'électron simple (ET) par la flèche du bas.

6.2. Caractérisation par masse des produits de réaction dérivés de la 8oxodG

Les produits de dégradation de la 8oxodG (voir la partie IV-3.4) ont été analysés par masse pour les identifier. Pour cela les pics HPLC liés au produit de dégradation de la 8oxodG sont collectés. La guanidinodihydantoïne ($M = 274 \text{ g.mol}^{-1}$) est éluée à un temps de rétention de 3,6 minutes, et la spiroiminodihydantoïne ($M = 299 \text{ g.mol}^{-1}$) à un temps de rétention de 4,2 minutes. Les échantillons collectés sont ensuite lyophilisés et analysés par masse.

Spiroiminodihydantoïne

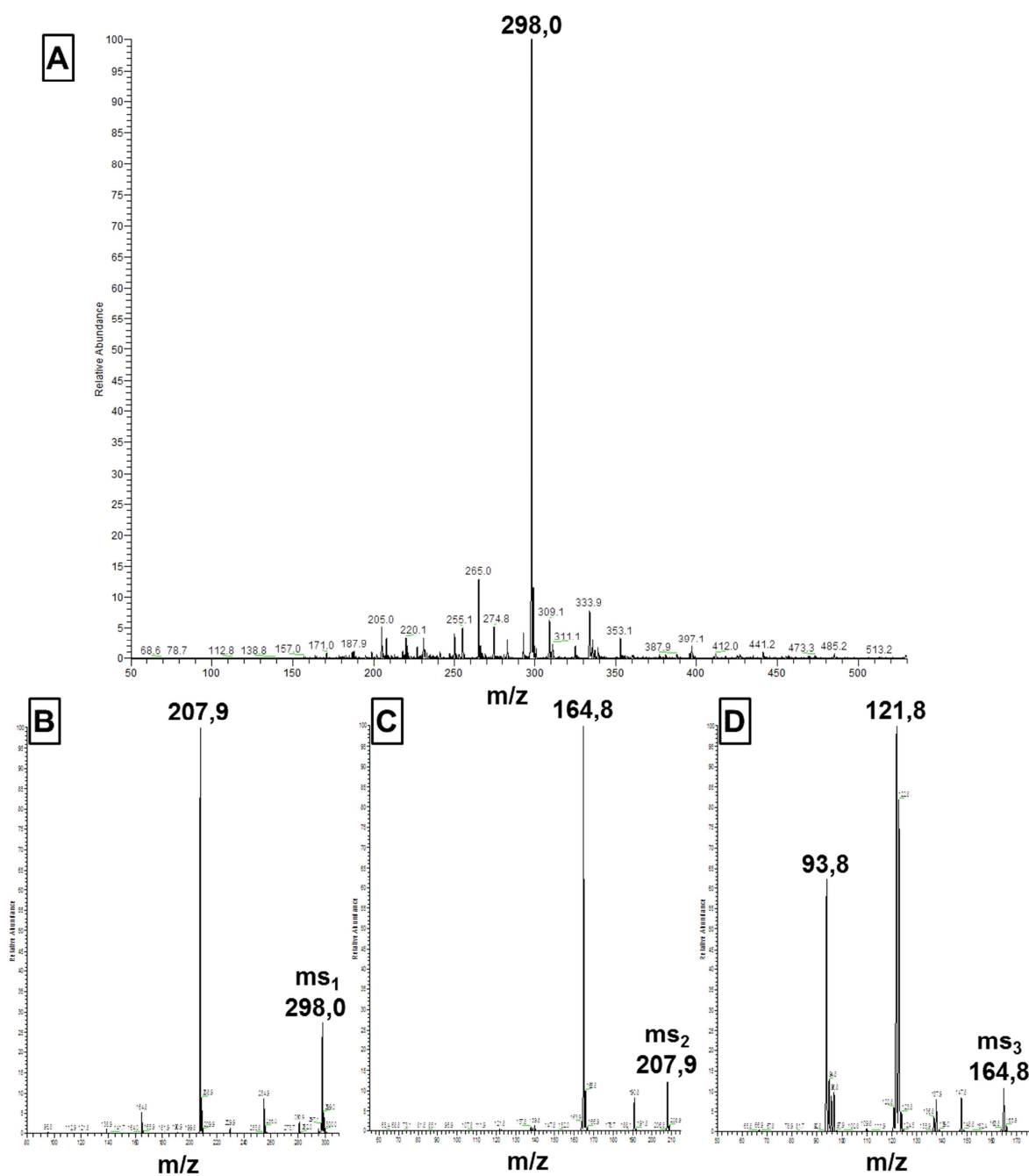


Figure IV-21 : Spectre de masse ESI obtenu pour la Spiroiminodihydantoïne ($M = 299 \text{ g.mol}^{-1}$) en mode négatif.

Guanidinodihydantoïne

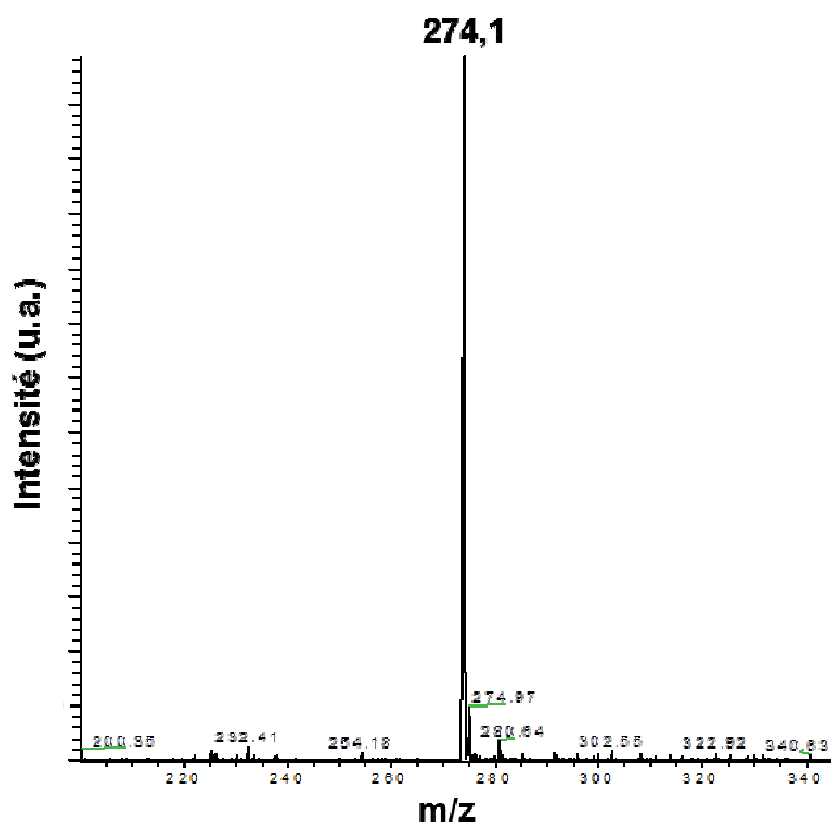


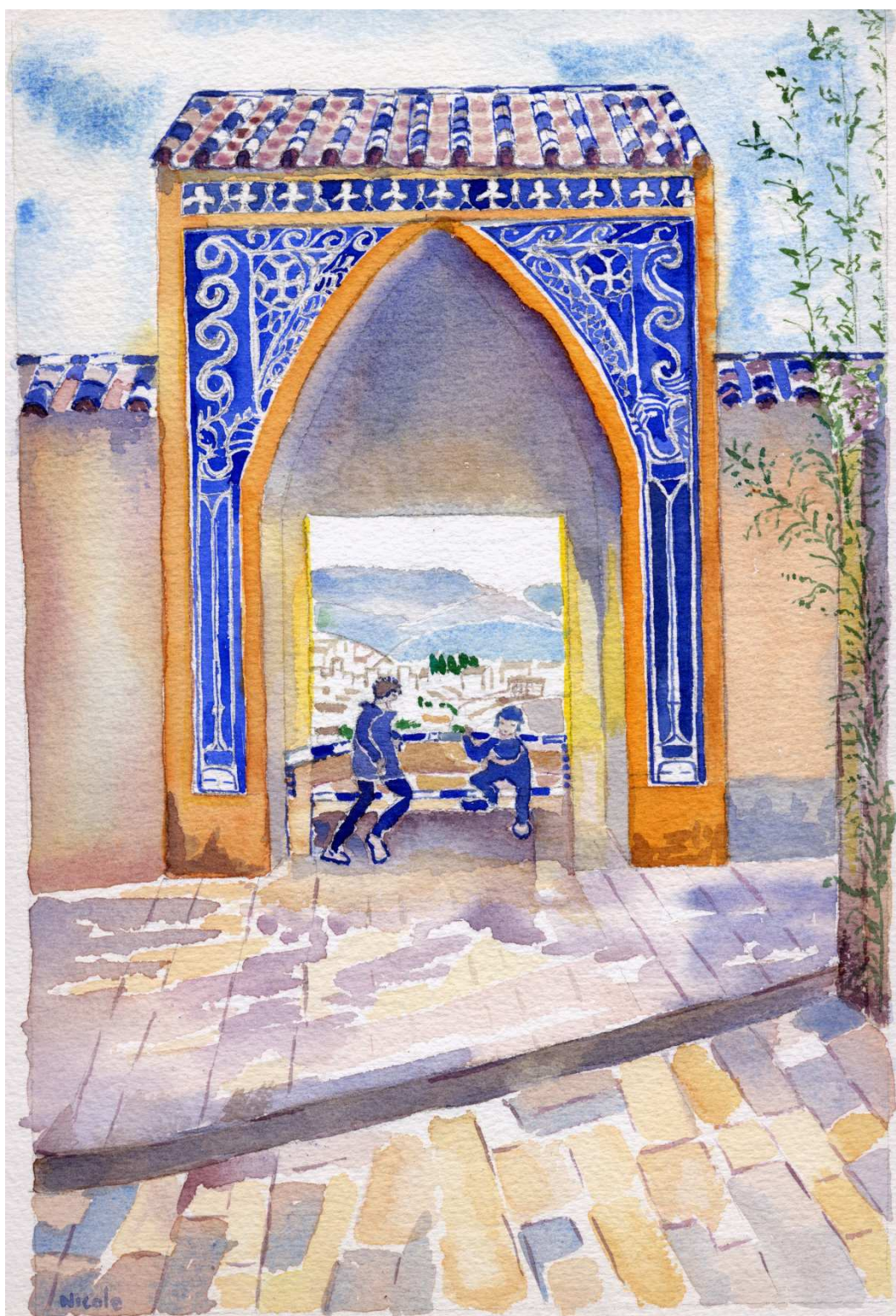
Figure IV-22 : Analyse par spectrométrie de masse de type MS/MS du pic HPLC de la guanidinodihydantoïne ($M = 274 \text{ g.mol}^{-1}$) collecté à un temps de rétention $t_R = 3,6$ minutes de la Figure IV-16 du chapitre IV.

7. Références

1. Impellizzeri, S., Monaco, S., Yildiz, I., Amelia, M., Credi, A., and Raymo, F. i. M. (2010) Structural Implications on the Electrochemical and Spectroscopic Signature of CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 7007-7013
2. Neeley, W. L., and Essigmann, J. M. (2006) Mechanisms of Formation, Genotoxicity, and Mutation of Guanine Oxidation Products. *Chemical Research in Toxicology* **19**, 491-505
3. Watanabe, T., and Honda, K. (1982) Measurement of the extinction coefficient of the methyl viologen cation radical and the efficiency of its formation by semiconductor photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry* **86**, 2617-2619
4. Burrows, C. J., and Muller, J. G. (1998) Oxidative Nucleobase Modifications Leading to Strand Scission. *Chemical Reviews* **98**, 1109-1152
5. Luo, W., Muller, J. G., and Burrows, C. J. (2001) The pH-Dependent Role of Superoxide in Riboflavin-Catalyzed Photooxidation of 8-Oxo-7,8-dihydroguanosine. *Organic Letters* **3**, 2801-2804
6. Stroyuk, O. L., Rayevska, O. Y., Kozytskiy, A. V., and Kuchmiy, S. Y. (2010) Electron energy factors in photocatalytic methylviologen reduction in the presence of semiconductor nanocrystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **210**, 209-214
7. Scholz, F., Dworak, L., Matylitsky, V. V., and Wachtveitl, J. (2011) Ultrafast Electron Transfer from Photoexcited CdSe Quantum Dots to Methylviologen. *ChemPhysChem* **12**, 2255-2259
8. Rieger, A. L., and Rieger, P. H. (1984) Magnetic-resonance studies of some bipyridylum dications and cation radicals. *Journal of Physical Chemistry* **88**, 5845-5851
9. McKinney, T. M., and Geske, D. H. (1967) Details of the steric interaction in mono-ortho-substituted nitrobenzene anion radical. *Journal of the American Chemical Society* **89**, 2806-2813
10. Mahdavi, F., Bruton, T. C., and Li, Y. (1993) Photoinduced reduction of nitro compounds on semiconductor particles. *The Journal of Organic Chemistry* **58**, 744-746
11. Liu, S., Yang, M.-Q., Zhang, N., and Xu, Y.-J. (2014) Nanocomposites of graphene-CdS as photoactive and reusable catalysts for visible-light-induced selective reduction process. *Journal of Energy Chemistry* **23**, 145-155
12. Wilker, M. B., Schnitzenbaumer, K. J., and Dukovic, G. (2012) Recent Progress in Photocatalysis Mediated by Colloidal II-VI Nanocrystals. *Israel Journal of Chemistry* **52**, 1002-1015
13. Porcal, G., Bertolotti, S. G., Previtali, C. M., and Encinas, M. V. (2003) Electron transfer quenching of singlet and triplet excited states of flavins and lumichrome by aromatic and aliphatic electron donors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, 4123-4128
14. Steenken, S., and Neta, P. (1979) Electron transfer rates and equilibria between substituted phenoxide ions and phenoxyl radicals. *The Journal of Physical Chemistry* **83**, 1134-1137
15. Jasieniak, J., Smith, L., Embden, J. v., Mulvaney, P., and Califano, M. (2009) Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19468-19474
16. Shukla, L. I., Adhikary, A., Pazdro, R., Becker, D., and Sevilla, M. D. (2004) Formation of 8-oxo-7,8-dihydroguanine-radicals in gamma-irradiated DNA by multiple one-electron oxidations. *Nucleic Acids Research* **32**, 6565-6574
17. Sealy, R. C., Harman, L., West, P. R., and Mason, R. P. (1985) The electron-spin resonance-spectrum of the tyrosyl radical. *Journal of the American Chemical Society* **107**, 3401-3406
18. Lakowicz, J. R. (2006) Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd Edition. Springer, Analytical Chemistry
19. Sharma, S. N., Pillai, Z. S., and Kamat, P. V. (2003) Photoinduced charge transfer between CdSe quantum dots and p-phenylenediamine. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 10088-10093
20. Shi, G. H., Shang, Z. B., Wang, Y., Jin, W. J., and Zhang, T. C. (2008) Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by nitroaromatic explosives and their relative compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **70**, 247-252
21. Algarra, M., Campos, B. B., Miranda, M. S., and da Silva, J. C. G. E. (2011) CdSe quantum dots capped PAMAM dendrimer nanocomposites for sensing nitroaromatic compounds. *Talanta* **83**, 1335-1340
22. Siegborg, D., and Herten, D.-P. (2011) Fluorescence Quenching of Quantum Dots by DNA Nucleotides and Amino Acids. *Australian Journal of Chemistry* **64**, 512-516
23. Zhu, H. M., Song, N. H., and Lian, T. Q. (2010) Controlling Charge Separation and Recombination Rates in CdSe/ZnS Type I Core-Shell Quantum Dots by Shell Thicknesses. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 15038-15045
24. Steenken, S., Jovanovic, S. V., Bietti, M., and Bernhard, K. (2000) The Trap Depth (in DNA) of 8-Oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine as Derived from Electron-Transfer Equilibria in Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 2373-2374
25. Harris, C., and Kamat, P. V. (2009) Photocatalysis with CdSe Nanoparticles in Confined Media: Mapping Charge Transfer Events in the Subpicosecond to Second Timescales. *Acs Nano* **3**, 682-690
26. Frelon, S., Douki, T., Ravanat, J.-L., Pouget, J.-P., Tornabene, C., and Cadet, J. (2000) High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Measurement of Radiation-Induced Base Damage to Isolated and Cellular DNA. *Chemical Research in Toxicology* **13**, 1002-1010

27. Kong, C., Qin, L., Liu, J., Zhong, X., Zhu, L., and Long, Y.-T. (2010) Determination of dissolved oxygen based on photoinduced electron transfer from quantum dots to methyl viologen. *Analytical Methods* **2**, 1056-1062
28. Pérez-Ruiz, T., Martínez Lozano, C., and Tomás, V. (1985) Determination of oxidants with photoreduced methylviologen. *Mikrochim Acta* **86**, 367-377
29. Zenkevich, E. I., Sagun, E. I., Knyukshto, V. N., Stasheuski, A. S., Galievsky, V. A., Stupak, A. P., Blaudeck, T., and von Borczyskowski, C. (2011) Quantitative Analysis of Singlet Oxygen ($O_2(^1\Delta_g)$) Generation via Energy Transfer in Nanocomposites Based on Semiconductor Quantum Dots and Porphyrin Ligands. *J. Phys. Chem. C* **115**, 21535-21545
30. Anand, R. C., and Vimal. (1998) A Mild and Convenient Procedure for the Esterification of Amino Acids. *Synthetic Communications* **28**, 1963-1965
31. Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., and Schmidt, R. (2004) Chemical actinometry. *Pure Appl. Chem.* **76**, 2105-2146
32. Haus, J. W., Zhou, H. S., Honma, I., and Komiyama, H. (1993) Quantum confinement in semiconductor heterostructure nanometer-size particles. *Physical Review B* **47**, 1359-1365
33. Schooss, D., Mews, A., Eychmüller, A., and Weller, H. (1994) Quantum-dot quantum well CdS/HgS/CdS: Theory and experiment. *Physical Review B* **49**, 17072-17078

Chapitre V : Matériels et Méthodes



Sommaire

1. Synthèses et caractérisations des QD's.....	191
1.1. Synthèses et caractérisations des QD's CdSe en solvant organique	191
1.2. Synthèse de QD's CdSe hydrosolubles stabilisés par des ligands dithiocarbamates d'acides aminés.....	194
1.2.1. Synthèses des ligands dithiocarbamates d'acides aminés.....	194
1.2.2. Protocole de synthèse des QD's CdSe hydrosolubles stabilisés par les dithiocarbamates d'acides aminés	199
1.3. Caractérisations des QD's Commerciaux NN-labs CdSe ₅₁₂ et CdSe/ZnS ₅₀₈ dans le toluène	200
1.4. Synthèses de QD's CdSe/ZnS ₅₀₈ hydrosolubles stabilisés par des ligands histidine	202
2. Synthèses et caractérisations des substrats et des produits de réaction	204
2.1. Produits chimiques commerciaux.....	204
2.2. Caractérisation de la vanilline	204
2.3. Synthèse et caractérisation du dimère de vanilline	207
2.4. Synthèse et caractérisations de la 4-aminophénylalanineméthylester (NH ₂ PhAlaMe)	209
3. Techniques d'analytiques et protocoles expérimentaux d'irradiation.....	213
3.1. Protocole expérimental d'irradiation lors des analyses HPLC ou RMN.....	213
3.2. Analyses par HPLC	214
3.3. Analyses par RMN	214
3.4. Analyses par Spectrométrie de masse	214
3.5. Analyses par fluorescence à l'état stationnaire.....	215
3.6. Analyses par absorbance UV-Visible à l'état stationnaire.....	215
3.7. Analyses par actinométrie.....	216
3.7.1. Expérience d'actinométrie au Ferrioxalate	216
3.7.2. Synthèse et dosage du ferrioxalate.....	219
4. Techniques d'analyses spectroscopiques	221
4.1. Analyses par RPE en onde continu	221
4.2. Analyses par RPE pulsé résolue en temps.....	222
4.3. Simulation RPE.....	223
4.4. Calculs par DFT	223
4.5. Analyses par spectroscopie d'absorption UV-Visible résolue en temps.....	224
5. Références	226

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps les synthèses et/ou les caractérisations des QD's (cœurs CdSe ou cœur-coquilles CdSe/ZnS) qui ont été utilisés comme photocatalyseurs dans ce manuscrit de thèse (partie V-1). Nous présenterons dans un second temps les différents composés chimiques (substrats et produits de réaction) qui ont été utilisés (partie V-2).

Dans un troisième temps, nous détaillerons, entre autres, les différents protocoles d'irradiation utilisés lors des réactions photochimiques et les différentes techniques analytiques employées pour suivre les réactions photochimiques à base de QD's (partie V-3). Dans un quatrième temps, nous décrivons les différentes techniques d'analyses spectroscopiques (spectroscopies RPE, photolyse éclair, calculs DFT) utilisées dans ce manuscrit de thèse (partie V-4).

1. Synthèses et caractérisations des QD's

Dans tous ce manuscrit, les QD's CdSe et CdSe/ZnS sont nommés grâce à la longueur d'onde de leur pic excitonique par la nomenclature suivante CdSeXXX ou CdSe/ZnSXXX où XXX est la longueur d'onde en nm du pic excitonique.

La taille (diamètre) et les propriétés d'absorbance (coefficient d'extinction molaire) des cœurs CdSe sont obtenues grâce à la publication de Jasieniak et al. (1) à partir de la longueur d'onde du premier pic excitonique.

1.1. Synthèses et caractérisations des QD's CdSe en solvant organique

Les QD's CdSe_{xxx} ont tout d'abord été synthétisés en solvant organique (toluène). Ils ont été ensuite dispersés en solvant aqueux en réalisant un échange de ligands en utilisant des molécules de type dithiocarbamate d'acides aminés (voir la partie V-1.2.2). Ces QD's hydrosolubles sont l'objet d'étude du chapitre II.

Protocole de synthèse d'injection à haute température

Les nanoparticules semi-conductrices de CdSe ont été synthétisées en suivant le protocole expérimental décrit par l'équipe de Peng et al. en 2001 (2). La synthèse s'effectue sous atmosphère inerte par circulation d'Argon (pour éviter la photooxydation des nanoparticules durant la synthèse) par une technique d'injection à haute température (vers 270°C).

Les nanoparticules de CdSe obtenues sont stabilisées par les ligands suivants : l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), l'acide tétradécylphosphonique (TDPA) et la trioctylphosphine (TOP).

Les quantités de poudres pesées sont les suivantes :

- 4,7g de TOPO 90% (25 équivalents)
- 60 mg de CdO (1 équivalent)
- 0,27g de TDPA (2 équivalents)

Ces poudres sont chauffées dans un ballon tricol sous atmosphère d'argon jusqu'à 270°C. De 50-54°C (point de fusion), la poudre de TOPO se liquéfie. Dans cette réaction, le TOPO est donc utilisé à la fois comme solvant et comme ligand.

En parallèle, une solution de Sélénium Se^{2-} est préparée. 50mg de poudre de $\text{Se}_{(s)}$ (1,25 équivalent) est réduit par l'ajout sous boîte à gant de 2,8 mL de TOP (1,25 équivalent).

La nucléation des QD's est initiée par l'injection de la solution de Sélénium dans le mélange réactionnel (TOPO + CdO + TDPA). A cette température, la croissance des nanoparticules est immédiate. Le temps de réaction (variant de 2 à 5 minutes) permet de sélectionner la taille des nanoparticules obtenues. La réaction est arrêtée par trempe thermique. La solution de QD's CdSe est retirée (à chaud) avec une seringue en verre et dispersée dans du méthanol froid. La solution de QD's est ensuite lavée 2 fois avec du méthanol.

Les nanoparticules sont enfin redispersées dans un solvant apolaire, le toluène, et stockées à l'abri de la lumière sous boîte à gant pour éviter la photo-oxydation des nanoparticules.

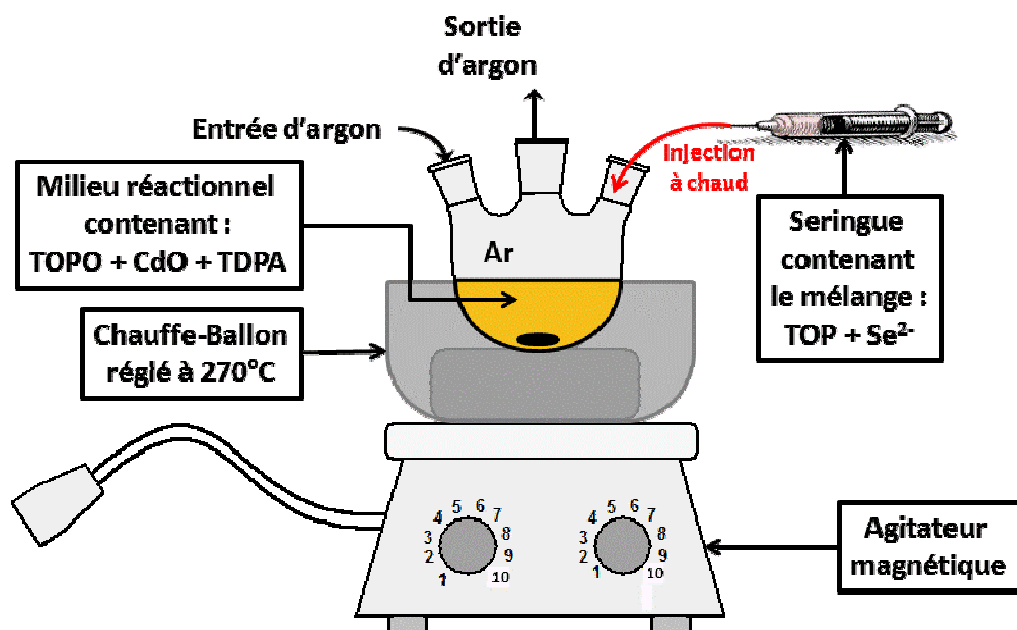


Schéma V-1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse des nanoparticules de CdSe.

Caractéristiques physico-chimiques des CdSe

Différentes nanoparticules ont été synthétisées durant la thèse. Les spectres d'absorbance et de fluorescence obtenus dans le toluène sont présentés dans la Figure V-1.

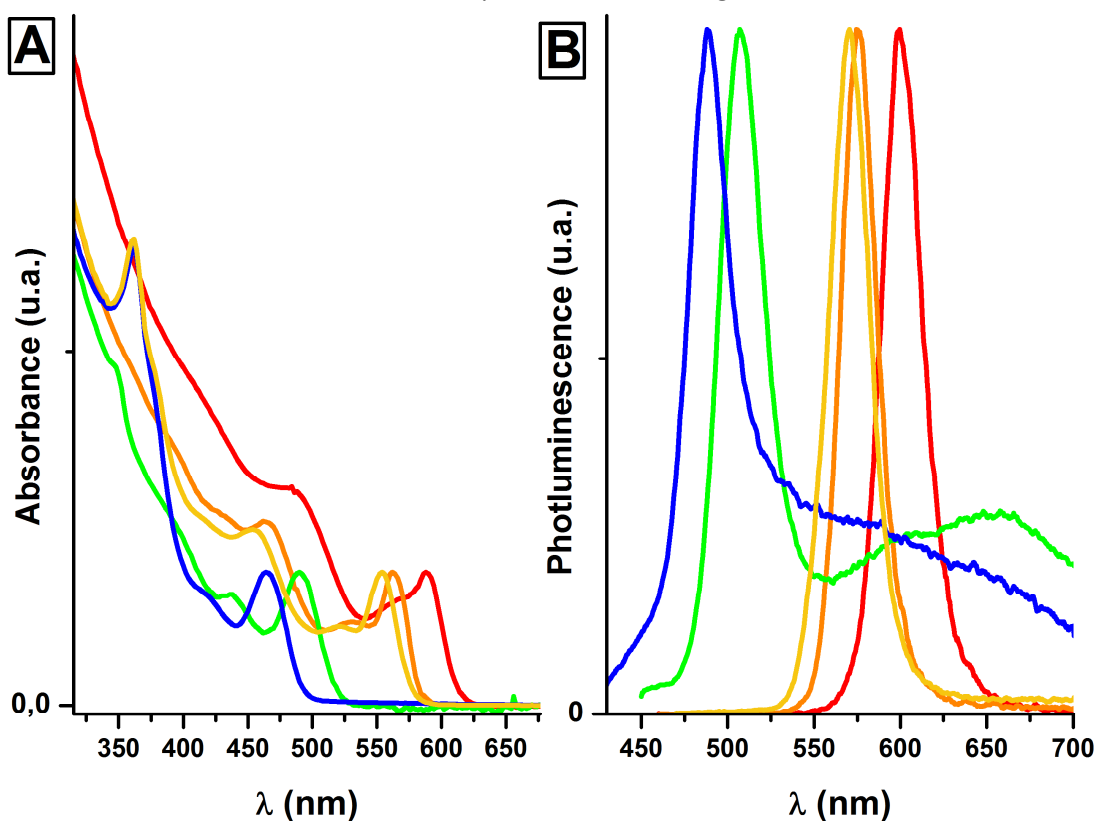


Figure V-1 : Spectres A) d'absorbance UV-Visible et B) de photoluminescence des Quantum Dots CdSe dispersés dans le toluène (CdSe₄₆₆ en bleu, CdSe₄₉₀ en vert, CdSe₅₅₄ en jaune, CdSe₅₆₂ en orange et CdSe₅₈₈ en rouge).

Le diamètre des nanoparticules, leur coefficient d'extinction molaire en solution et le potentiel de bande de valence sont déduits de la longueur d'onde du pic excitonique à partir des équations V-1, V-2 et V-3 suivantes tirées des publications de Jasieniak et al. (1) (3) :

$$D(nm) = 59,60816 - 0,54736 * \lambda + 1,8873.10^{-3} * \lambda^2 - 2,85743.10^{-6} * \lambda^3 + 1,62974.10^{-9} * \lambda^4 \text{ (Équation V-1)}$$

$$\varepsilon(L.mol^{-1}.cm^{-1}) = 155507 + 6,67054.10^{13} \exp^{-\frac{E_g}{0,10551}} \text{ (Équation V-2)}$$

$$E_{vb} = -5,23 - 0,74 * D^{0,95} \text{ (Équation V-3).}$$

Les différentes valeurs obtenues pour chacune de ces nanoparticules de CdSe sont présentées dans le Tableau V-1 ci-dessous.

Tableau V-1 : Caractéristiques optiques des Quantum Dots CdSe utilisés déduite du spectre d'absorbance de la Figure V-1.

Type de Quantum-Dots	Diamètres (nm) [a]	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) [a]	E _g (eV)	E _{VB} (V /ENH) [b] (4)	Longueur d'onde d'émission (nm)	FWHM (nm)
CdSe ₄₆₆	2,1	$\varepsilon_{466}=156200$	2,70	1,20	489	34
CdSe ₄₉₀	2,3	$\varepsilon_{490}=157900$	2,54	1,16	507	32
CdSe ₅₅₄	3,3	$\varepsilon_{554}=194200$	2,24	1,07	570	27
CdSe ₅₆₂	3,5	$\varepsilon_{562}=207900$	2,21	1,06	576	24
CdSe ₅₈₈	4,2	$\varepsilon_{588}=287900$	2,11	1,02	600	28

[a] : Le diamètre et le coefficient d'extinction molaire sont déduits des équations suivantes tirés de la publication de Jasieniak et al. (5). [b] : Potentiels de la bande de Valence tirés de la référence de Jasieniak et al. (4).

1.2. Synthèse de QD's CdSe hydrosolubles stabilisés par des ligands dithiocarbamates d'acides aminés

1.2.1. Synthèses des ligands dithiocarbamates d'acides aminés

Protocole expérimental

La synthèse a été réalisée sous boîte à gant pour éviter toute dégradation de la solution par l'oxygène de l'air. La synthèse des ligands dithiocarbamates dérivés de tyrosine et de tryptophane (YCS₂, YI₂CS₂ et WCS₂) est adaptée d'une synthèse de dithiocarbamate de Glycine décrit dans la publication de F. Dubois et al. (6). Cette synthèse s'effectue par le mélange de l'espèce très réactive (et très toxique) CS₂ en milieu basique (utilisation du sel : hydroxyde de tétraméthylammonium (CH₃)₄N⁺OH⁻) avec l'acide aminé dérivé de tyrosine ou de tryptophane. Des réactions parasites possibles peuvent être réalisées en présence d'oxygène (7). Les quantités suivantes ont donc été mélangées en solvant 1:1 MeOH/CHCl₃ sous boîte à gant :

- 1 équivalent de dérivés d'acides aminés
- 2 équivalents de (CH₃)₄N⁺OH⁻
- 1 équivalent de CS₂ (dilué dans CHCl₃)

La réaction (voir le Schéma V-2) est rapide (1h00) et conduit avec un rendement élevé au dérivé de dithiocarbamate voulu.

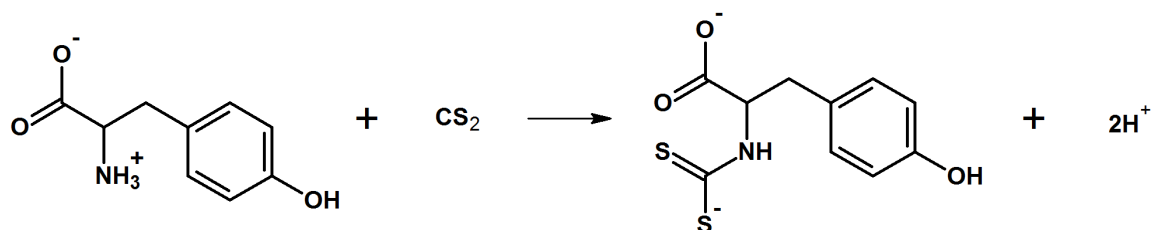


Schéma V-2 : Réaction de la Tyrosine avec le CS₂ menant au dithiocarbamate de tyrosine.

Plusieurs techniques de caractérisation ont ensuite été utilisées pour s'assurer que les dithiocarbamates d'acides aminés ont bien été synthétisés.

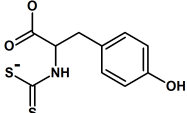
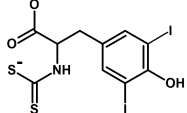
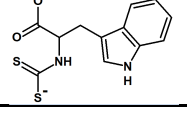
Caractérisation UV-Visible :

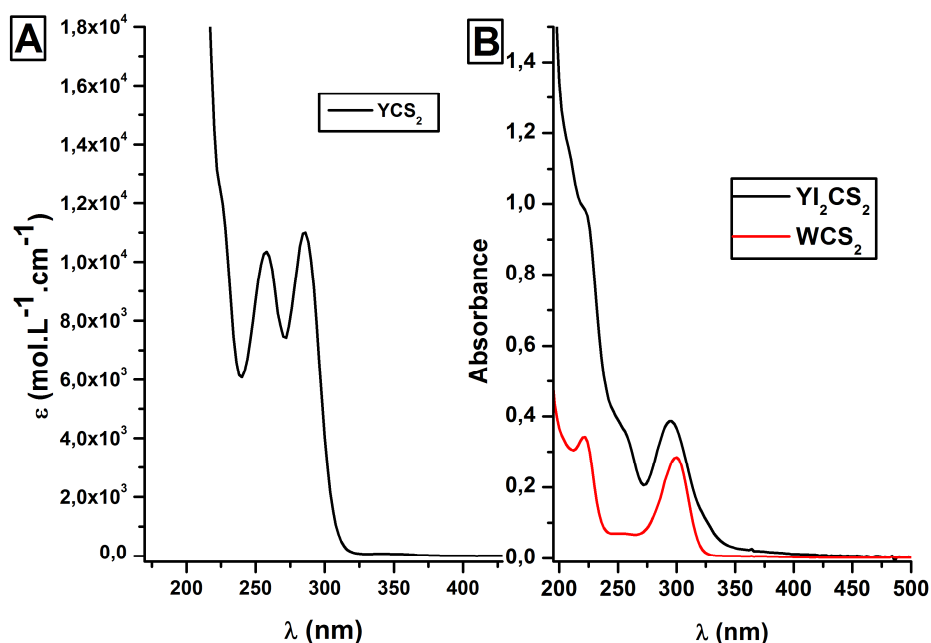
Les spectres UV-Visible des dithiocarbamates d'acides aminés synthétisés sont présentés dans la Figure V-2. Les caractéristiques spectrales obtenues pour chaque dithiocarbamate sont présentées dans le Tableau V-2.

Pour le composé YCS₂, deux pics d'absorbance à $\lambda=255$ nm et $\lambda=285$ nm sont obtenus. Ils sont caractéristiques de la présence de dithiocarbamate en solution. Les coefficients d'extinction molaire trouvés dans la littérature (8) permettent de déduire les rendements de synthèse proche de 100% en 30 minutes de réaction.

Pour les deux autres composés, aucune donnée sur les spectres d'absorbance n'a été publiée à notre connaissance.

Tableau V-2 : Caractéristiques UV-Visible des ligands dithiocarbamates dérivés d'acides aminés.

Représentation semi-développée	Ligands	Pics UV-Visible	Coefficient d'extinction molaire ($M^{-1}.cm^{-1}$)
	YCS₂	$\lambda=255nm$ $\lambda=285nm$	$\epsilon_{255}=10320$ $\epsilon_{285}=10970$ (8)
	YI₂CS₂	$\lambda=254nm$ $\lambda=295nm$	$\epsilon_{254}= n.c.$ $\epsilon_{295}= n.c.$
	WCS₂	$\lambda=222nm$ $\lambda=300nm$	$\epsilon_{222}= n.c.$ $\epsilon_{300}= n.c.$

Figure V-2 : Spectres d'absorbance UV-Visible A) du dithiocarbamate de Tyrosine (YCS₂), et B) du dithiocarbamate de 3,5-diiodotyrosine (YI₂CS₂) en noir (concentration inconnue) et du dithiocarbamate de tryptophane (WCS₂) en rouge (concentration inconnue).

Caractérisation par spectrométrie de masse (ESI)

L'analyse par spectrométrie de masse a montré la formation d'adduit avec la base tétraméthylammonium. Par exemple, pour le dithiocarbamate de tyrosine, la masse de l'ion parent YCS₂ seul attendu est $m/z (+) = 255$. En réalité une masse de l'ion parent de $m/z (+) = 477$ a été observé. Elle correspond à l'adduit du dithiocarbamate de tyrosine avec 3 bases tétraméthylammonium ($m/z (+) = 78$). L'ensemble des pics trouvés par spectrométrie de masse sont résumés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Valeurs des pics parents et des pics de fragmentation trouvée par spectrométrie de masse à « electron spray ionization » (ESI). La base tétraméthylammonium ($M=74 \text{ g.mol}^{-1}$) peut former des adduits avec les dithiocarbamates d'acides aminés synthétisés.

Ligands	Pics parents	1 ^{ère} Fragmentation	2 ^{ème} fragmentation
YCS ₂	m/z (+) = 477 ^[a] m/z (-) = 255	443 418 221	- 177 150
YI ₂ CS ₂	m/z (+) = 580 ^[b]	-	-
WCS ₂	m/z (+) = 500 ^[c]	466 441	-

[a] adduit ($M-3H+3 \times 74$)⁺ [b] Adduit ($M-2H+1 \times 74$)⁺ [c] Adduit ($M-2H+3 \times 74$)⁺

Caractérisations par RMN

Les caractérisations RMN sont présentées produits par produits. Toutes les analyses ont été réalisées dans l'eau deutéré D₂O (99,95%).

1) Le dithiocarbamate de tyrosine YCS₂ :

Les spectres ¹H et ¹³C de YCS₂ sont présentés respectivement dans les figures V-3 et V-4. Deux indices indiquent la présence du groupement CS₂⁻ sur la fonction amine de l'acide aminé. 1) Le déplacement chimique du proton en position α subit un gros déblindage vers δ=4,8 ppm. 2) Le pic Carbone en position 10 portant le groupement -CS₂⁻ possède un déplacement chimique δ=211 ppm.

Tyrosine-CS₂ (C₁₀H₁₁NO₃S₂) : ¹H NMR (D₂O, 200 MHz): δ = 2.92 (dd, 1H J=6.9 Hz J=14.0 Hz) 3.17 (dd, 1H J=5.0 Hz J=14.0 Hz); 4.82 (dd, 1H, J=5.0 Hz J=6.9 Hz); 6.77 (m, 2H); 7.09 (m, 2H).

¹³C NMR (D₂O, 200 MHz): δ 37.1, 64.5, 116.5, 129.0, 131.4, 156.6, 178.4, 211.1.

2) Le dithiocarbamate de tryptophane (WCS₂) :

Un spectre proton a été réalisé pour WCS₂ (voir la Figure V-5). Ici encore, le proton en position α subit un déblindage à un déplacement chimique de 4,94 ppm significatif de la présence du groupement CS₂⁻ sur la fonction amine de l'acide aminé.

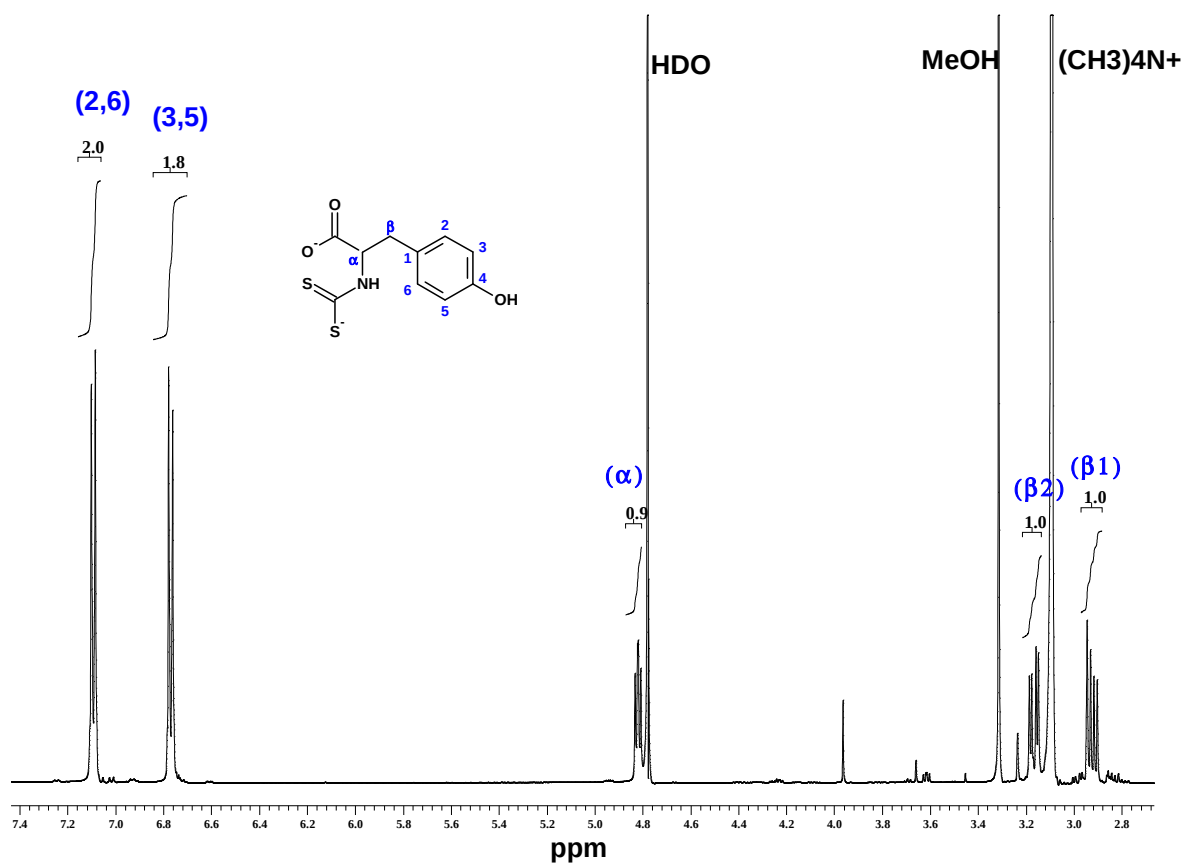
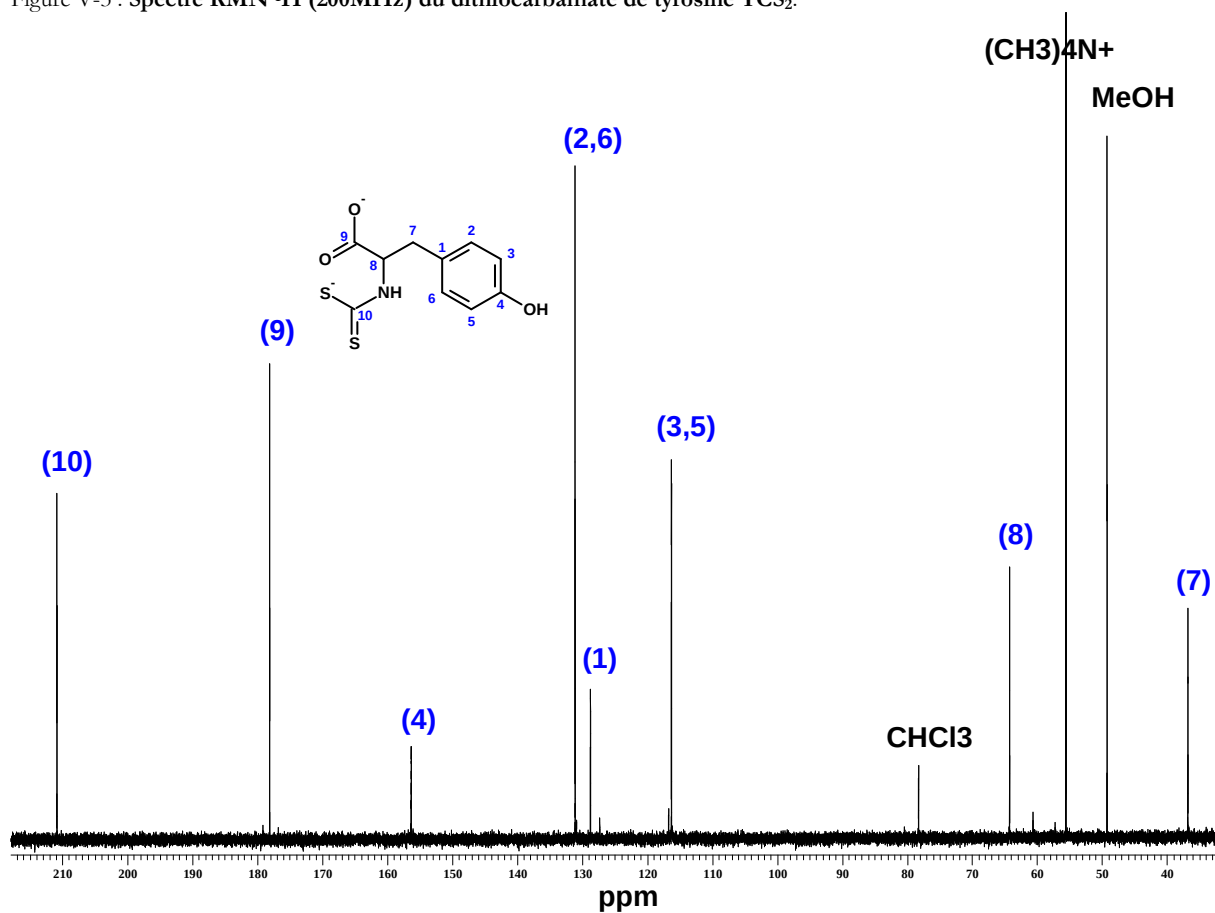
Tryptophane-CS₂ (C₁₂H₁₂N₂O₂S₂) : ¹H NMR (D₂O, 200 MHz): δ = 3.21 (dd, 1H, J=6.7 Hz J=14.7 Hz), 3.46 (dd, 1H, J =4.8 Hz J=14.7 Hz), 4.94 (dd, 1H, J=4.8 Hz J=6.7 Hz), 7.18 (m, 3H), 7.49 (m, 1H), 7.72 (m, 1H).

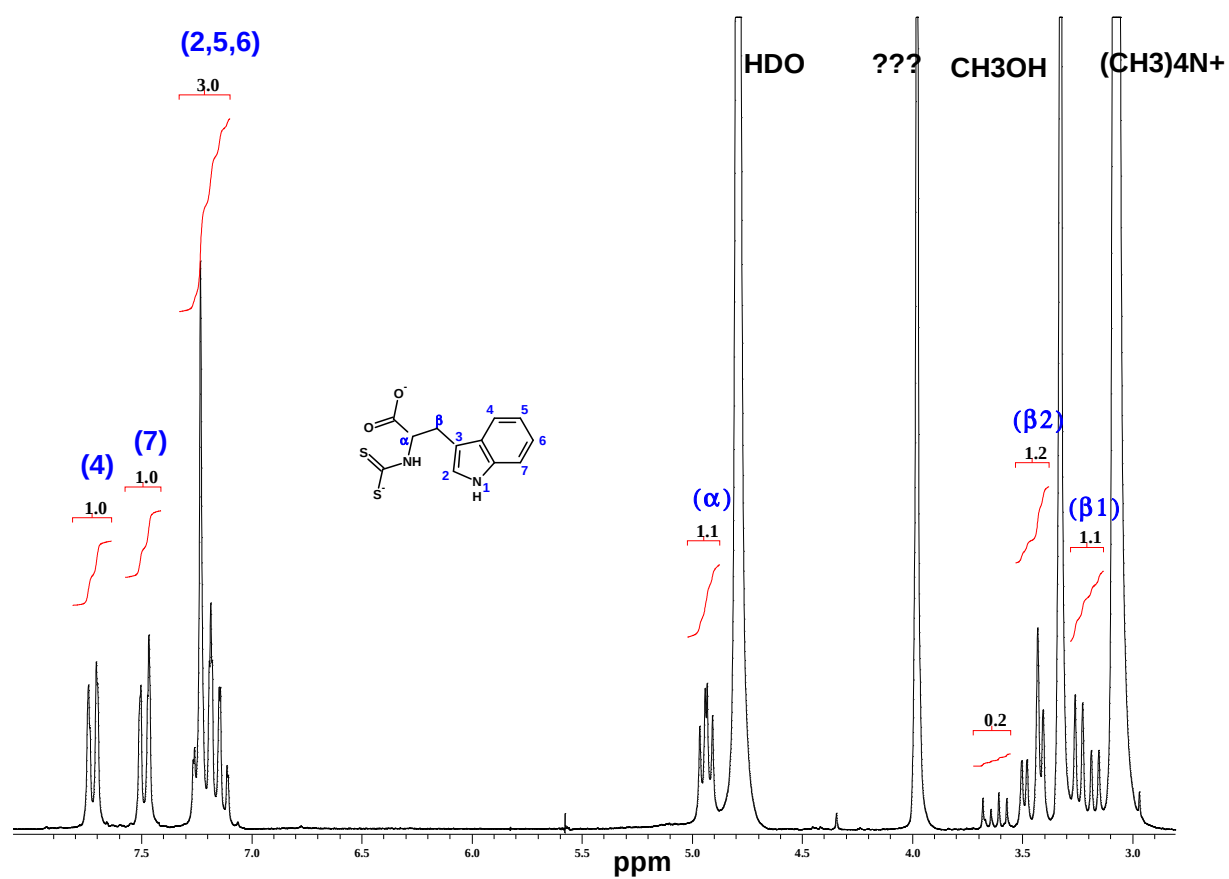
3) Le dithiocarbamate de 3,5-diiodotyrosine YI₂CS₂

Le spectre RMN ¹H de YI₂CS₂ (courbe bleue) a été comparé au spectre de l'espèce YI₂ dans la Figure V-6. Le proton ¹H en position α est caractéristique de la présence du groupement -CS₂⁻. Avec YI₂, son déplacement chimique est d'environ 3,8 à 3,9 ppm. Lorsque le groupement -CS₂⁻ est présent sur la molécule de YI₂CS₂, le pic du proton est fortement déblindé à un déplacement de 4,7 à 4,8 ppm (encadré en rouge) malheureusement sous le pic résiduel du solvant HDO.

D'après les intégrations de chaque pic, nous avons pu estimer que l'échantillon de YI₂CS₂ analysé (courbe bleue) contenait environ 30% du composé initial YI₂ n'ayant pas réagi. L'attribution des couplages J entre les pics a été réalisée.

3,5-diiodotyrosine-CS₂ (C₁₀H₉NO₃S₂I₂) : ¹H NMR (D₂O, 200 MHz): δ = 2.8 (dd, 1H, J=7.4 Hz J=14.5 Hz), 3.1 (dd, 1H, J =4.8 Hz J=14.5 Hz), 4.7 (dd, 1H, J=4.8 Hz J=7.4 Hz), 7.6 (m, 2H).

Figure V-3 : Spectre RMN ^1H (200MHz) du dithiocarbamate de tyrosine YCS_2 .Figure V-4 : Spectre RMN ^{13}C (200MHz) du dithiocarbamate de tyrosine YCS_2 .

Figure V-5 : Spectre RMN ^1H (200 MHz) du dithiocarbamate de tryptophane WCS_2 .

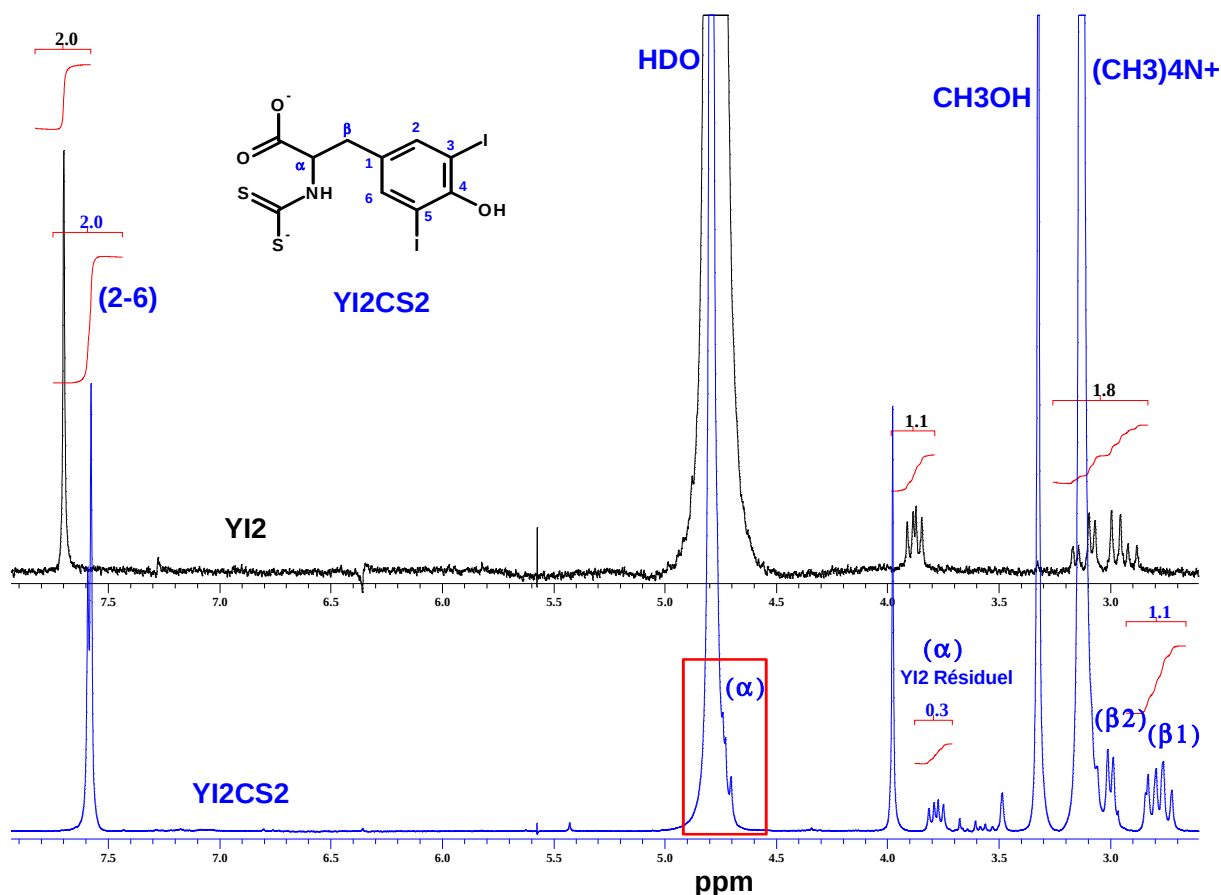


Figure V-6 : Spectres RMN ^1H (200MHz) du composé 3,5-diiodotyrosine (YI_2) (en noir) et du composé dithiocarbamate de 3,5-diiodotyrosine (YI_2CS_2) (en bleu).

1.2.2. Protocole de synthèse des QD's CdSe hydrosolubles stabilisés par les dithiocarbamates d'acides aminés

Toutes les manipulations sont réalisées sous BAG car les dithiocarbamates peuvent se dégrader à l'air. Le protocole d'échange suit celui décrit par la publication de F. Dubois et al. (6).

La réaction est réalisée dans un mélange de solvants 1:1 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$. Pour cela, la solution mère (500 μL) de QD's cœur CdSe est précipitée deux fois au méthanol puis séchée à vide. Les QD's CdSe sont ensuite dispersés en solvant 1:1 $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$.

La réaction est réalisée en mélangeant, la solution de QD's de type CdSe, avec 150 μL d'une solution de dithiocarbamate d'acides aminés (YCS_2) à 0,1M fraîchement synthétisée et caractérisée (voir la partie V-1.2.1). Le ligand dithiocarbamate est environ dans un excès de 1000 pour 1 nanoparticule. La réaction est réalisée durant 3 à 4 jours sous agitation sous BAG.

Le mélange réactionnel obtenu est ensuite lavé et purifié en deux étapes.

- Le premier lavage est réalisé en ajoutant du diéthyler au milieu réactionnel. Les QD's sont alors précipités et séparés du milieu réactionnel par centrifugation. Le surnageant est éliminé, et la poudre de QD's est redispersée dans du MeOH.
- Le second lavage est effectué en ajoutant du THF à la solution de QD's. De même, les QD's précipitent et sont séparés par centrifugation. Le surnageant est alors éliminé.

La poudre de QD's est alors séchée sous vide pendant une 1h00. Elle est ensuite redispersée en solvant aqueux (H_2O , Tampon Borax etc...), montrant que l'échange de ligand a bien réussi.

Les caractérisations optiques sont présentées dans le chapitre II au paragraphe II-3.1.

1.3. Caractérisations des QD's Commerciaux NN-labs CdSe₅₁₂ et CdSe/ZnS₅₀₈ dans le toluène

Deux échantillons commerciaux (NN-labs) de nanoparticules ont été utilisés durant la thèse. Les QD's cœur CdSe₅₁₂ ont été employés dans le chapitre III pour réaliser l'étude de création de radicaux libres dérivés de la vanilline par RPE pulsée. Les QD's cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ ont quant à eux été utilisés dans les chapitres II, III et IV sous leur formes hydrosolubles après échange de ligands (voir la partie V-1.4). Ces deux échantillons de nanoparticules sont stabilisés dans le toluène par des ligands octadécylamines. Par ailleurs, les QD's CdSe/ZnS₅₀₈ sont annoncés par NN-labs comme possédants 6 mono-couches de ZnS.

Caractérisation optique

Leurs spectres d'absorption UV-Visible et d'émission sont présentés dans la Figure V-7.

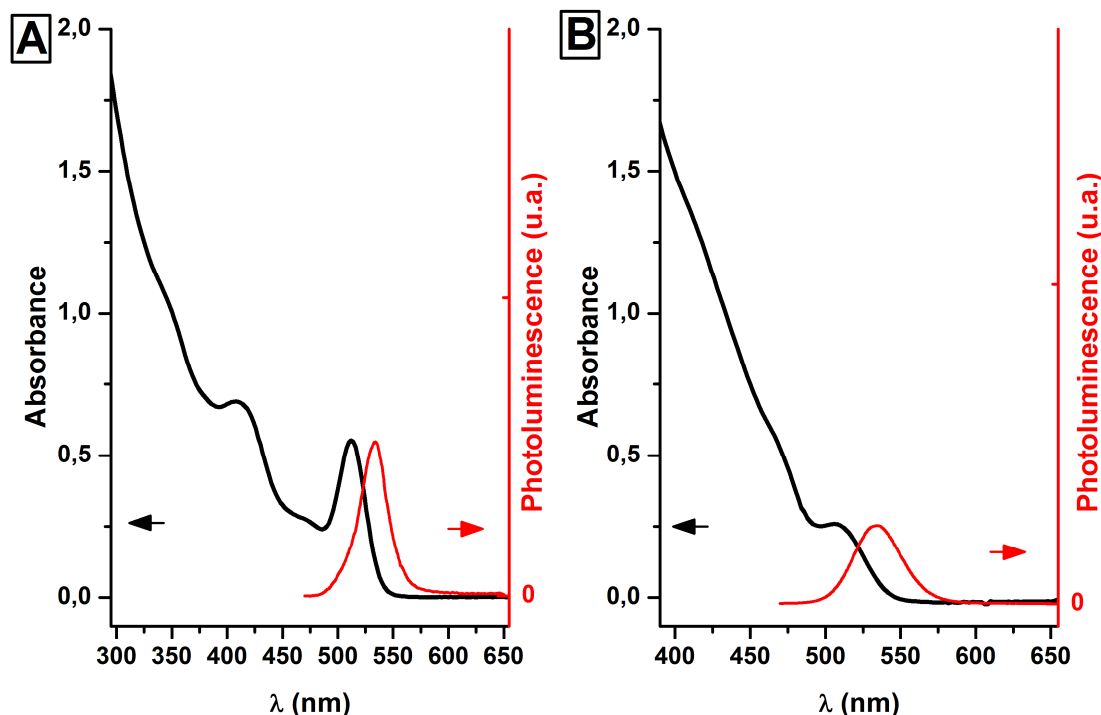


Figure V-7 : A) Spectre d'absorption UV-Visible (en noir) et spectre d'émission des QD's commerciaux NN-Labs CdSe₅₁₂. B) Spectre d'absorption UV-Visible (en noir) et spectre d'émission (en rouge) des QD's CdSe/ZnS₅₀₈.

Les caractéristiques, diamètre D, coefficient d'extinction molaire ϵ , des nanoparticules utilisées sont résumées dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Caractéristiques optiques des QD's commerciaux NN-Labs CdSe₅₁₂ et CdSe/ZnS₅₀₈.

Type de quantum dots	Diamètres Cœur CdSe (nm) [a]	Diamètre total (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) [a]	E_g (eV)	Longueur d'onde d'émission (nm)	FWHM (nm)
CdSe ₅₁₂	2,6	2,6	162300	2,43	534	29
CdSe/ZnS ₅₀₈	2,5	5,3	161200	2,45	535	38

[a] : Le diamètre et le coefficient d'extinction molaire sont déduits des équations suivantes tirés de la publication de Jasieniak et al. (5). [b] : Diamètre total de la nanoparticule calculé à partir des paramètres de maille du semi-conducteur solide (voir l'annexe VI-4).

Caractérisation par microscopie électronique des QD's CdSe/ZnS₅₀₈

Les caractérisations ont été réalisées par microscopie électronique TEM avec un instrument « FEI Osiris » (80-200 kV). Ces caractérisations ont permis de quantifier le diamètre total des nanoparticules commerciales en effectuant une moyenne sur 86 nanoparticules.

En supposant que les nanoparticules sont biens sphériques, un diamètre de $7,0 \pm 0,6$ nm a été obtenu pour les nanoparticules CdSe/ZnS₅₀₈ en utilisant le logiciel d'analyse graphique FIJI (voir la Figure V-8).

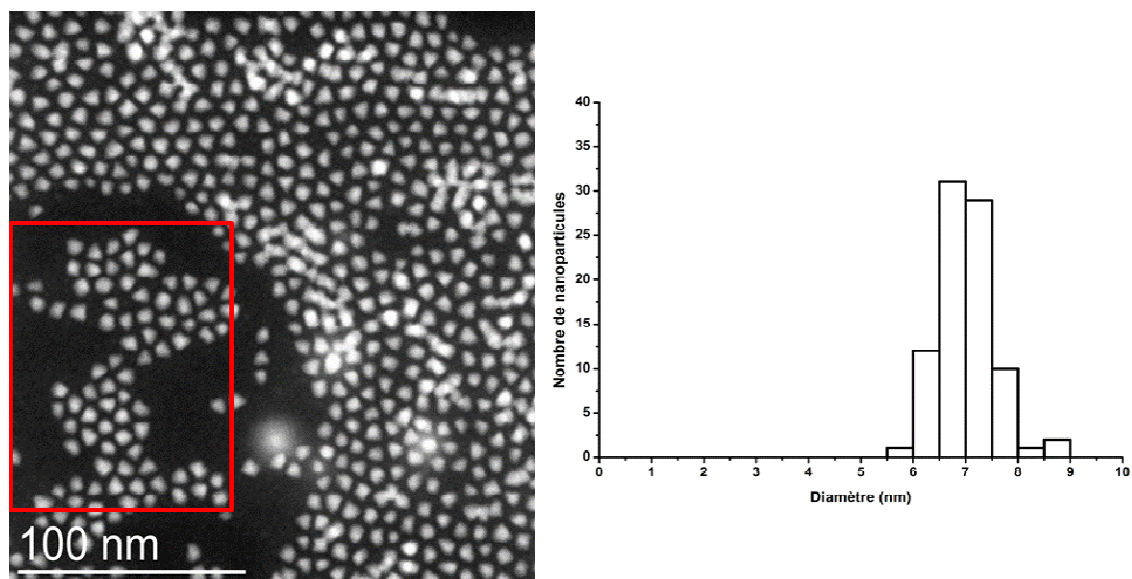


Figure V-8 : Analyse par STEM (dark field) du diamètre total des nanoparticules de CdSe/ZnS₅₀₈ dans le toluène. La zone analysée manuellement est encadrée en rouge.

1.4. Synthèses de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ hydrosolubles stabilisés par des ligands histidine

Les QD's cœur-coquille CdSe/ZnS₅₀₈ ont été rendus hydrosolubles grâce à l'utilisation d'un ligand acide aminé de type histidine. Ces QD's ont été l'objet d'étude des chapitres II, III et IV.

Protocole de synthèse

L'échange de ligand réalisé sur les nanoparticules de CdSe/ZnS₅₀₈ suit un protocole décrit par le groupe de Maye et al. (9).

Les Quantum Dots CdSe/ZnS₅₀₈ sont tout d'abord séchés au dessiccateur puis redispersés dans le chloroforme (300µL). En parallèle, deux solutions à 0,1 M d'histidine (voir le Schéma V-3) sont préparées dans des solvants différents :

- Solution (a) : 0,1 M d'histidine dissous dans un mélange 3:1 MeOH/NaOH (1M)
- Solution (b) : 0,1 M d'histidine dissous dans un mélange 3:1 H₂O/ NaOH (1M)

L'échange de ligand débute lorsque la solution de 300µL de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ dispersée dans le CHCl₃ est mélangée dans un tube Ependorf avec 300µL de la solution (a). Un gros excès de ligand histidine en milieu basique permet au QD's de réaliser un transfert de phase de manière immédiate. Les QD's CdSe/ZnS₅₀₈ migrent de la phase chlorée à la phase polaire (MeOH/NaOH). La solution est agitée durant 2 minutes au vortex.

Après décantation, le CHCl₃ est éliminé. 200 µL de la solution (b) est alors rajouté à la phase aqueuse. A ce stade, les QD's sont dispersés dans 500µL de phase aqueuse (Eau/MeOH). La solution est ensuite lavée 4 fois au chloroforme (500µL). Les ligands hydrophobes qui stabilisaient les nanoparticules dans le toluène sont ainsi en partie éliminés.

A ce stade, les QD's ont tendance à légèrement précipiter en solution aqueuse. Pour rendre leur dispersion optimale, et stabiliser l'ensemble des nanoparticules en solution, 1,8 mL de la solution (b) est ajouté à la phase aqueuse. Un excès d'histidine est alors présent dans le milieu réactionnel.

La solution aqueuse de QD's est alors concentrée (et purifiée) par centrifugation en utilisant en utilisant un filtre à centrifugation millipore Amicon 0,5mL 30kDa¹. Le filtre laisse passer les petites molécules, mais bloque les molécules volumineuses de plus de 30kDa comme les nanoparticules. L'excès d'histidine non liée est ainsi éliminé.

La solution de QD's est finalement concentrée pour atteindre un volume finale de 50 µL environ. Cette solution de QD's est ensuite lavée 5 fois avec le filtre millipore par de l'eau distillée (400µL par cycle de lavage). La solution de QD's est ensuite récupérée et analysée optiquement immédiatement après échange de ligand (voir la Figure V-9). La solution est ensuite stockée à l'abri de la lumière sous BAG.

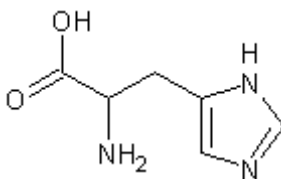


Schéma V-3 : Représentation chimique de l'histidine

¹ Le dalton (Da) est une unité utilisée en Biologie. 1 Da équivaut à 1 g.mol⁻¹.

Caractérisations optiques

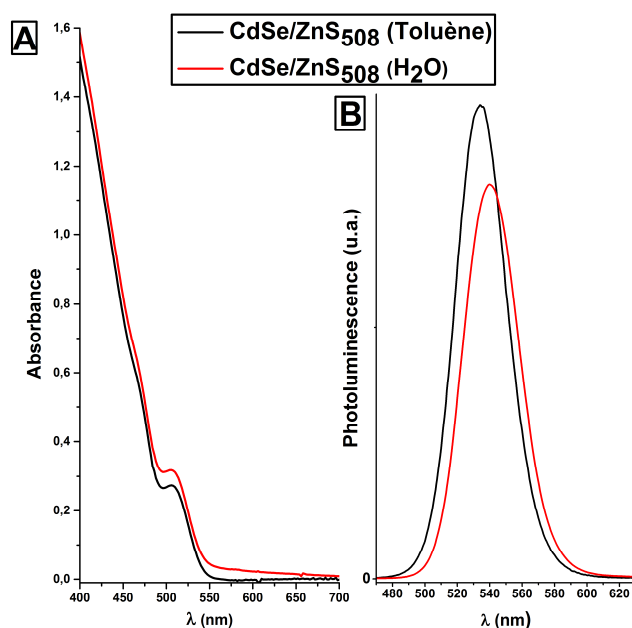


Figure V-9 : Spectres d'absorbance (A) et de photoluminescence (B) des QD's CdSe/ZnS₅₀₈ avant (courbe noire) et après (courbe rouge) échange de ligand.

Caractérisation par microscopie électronique

Les caractérisations TEM et STEM ont été réalisées de manière similaire à celle du paragraphe V-1.3 en page 194. Une moyenne de mesure sur 86 nanoparticules différentes a été réalisée.

En supposant que les nanoparticules sont bien sphériques, un diamètre moyen de $6,4 \pm 0,6$ nm a été obtenu pour les nanoparticules CdSe/ZnS₅₀₈ en utilisant le logiciel d'analyse graphique FIJI (voir la Figure V-10). Le diamètre des nanoparticules dispersées dans l'eau est cette fois-ci trouvé plus petit que celui des nanoparticules CdSe/ZnS₅₀₈ dispersées dans le toluène. Cette différence pourrait être liée aux remplacements des ligands otadécylamines (volumineux) par des ligands histidine.

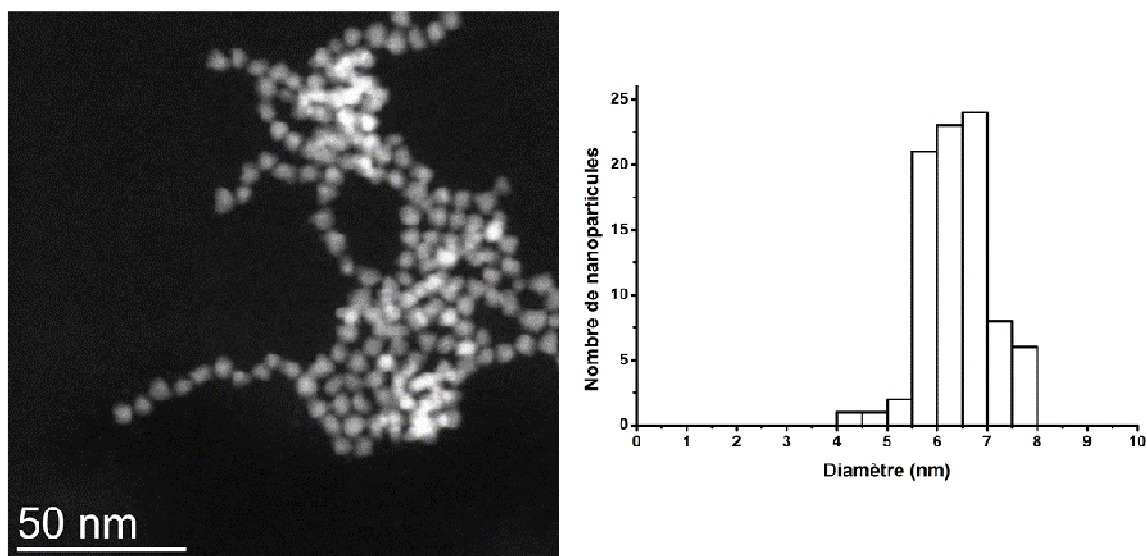


Figure V-10 : Analyse par STEM (dark field) du diamètre total des nanoparticules de CdSe/ZnS₅₀₈ dispersées dans l'eau. La taille des nanoparticules a été mesurée manuellement.

2. Synthèses et caractérisations des substrats et des produits de réaction

2.1. Produits chimiques commerciaux

Les produits suivants ont été achetés chez Sigma-Aldrich : Trioctylphosphine oxide (**TOPO**), Trioctylphosphine (90%) (**TOP**), Tetradecylphosphonic acid (**TDPA**), Cadmium oxyde (**CdO**), Selenium powders (**Se_(s)**), L-Tyrosine (**Y**), 3-Amino-L-tyrosine dihydrochloride monohydrate (**YNH₂**), 3,5-Diiodo-L-tyrosine dihydrate (**YI₂**), D-Tryptophane (**W**), 5-Hydroxyindole (**IndOH**), Indole (**Ind**), Carbone disulfide (**CS₂**), 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (**Vanilline**), (S)-(+)-4-nitrophenyl-alanine methyl ester hydrochloride (**NO₂PhAlaMe**), 4-nitro-D-phenylalanine hydrate (**NO₂PhAla**), methylviologen-dichloride hydrate (**MV²⁺**), D-histidine (**His**), Chloroform (**CHCl₃**), Methanol (**MeOH**), Toluène, tetrahydrofurane (**THF**), diethylether, dichlorométhane (**CH₂Cl₂**).

La Methoxybenzoquinone (**MBQ**) a été achetée chez TCI chemicals.

La 2'-deoxyguanosine (**dG**) a été acheté chez Pharma Waldhof.

La 8-oxo-2'-deoxyguanosine (**8oxodG**) a été achetée chez Berry&Associates.

L'eau distillée (56 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) est obtenue grâce à un appareil Milli-Q Direct 8 de Millipore.

Les quantum dots CdSe₅₁₂ et CdSe/ZnS₅₀₈ ont été achetés chez NN-Labs.

Ces produits ont été utilisés sans purification supplémentaire durant la thèse.

2.2. Caractérisation de la vanilline

Spectre de masse

La vanilline commerciale (sigma-aldrich) a été analysée par masse. Les pics parents et les fragmentations successives obtenues en mode négatif sont présentées dans la Figure V-11.

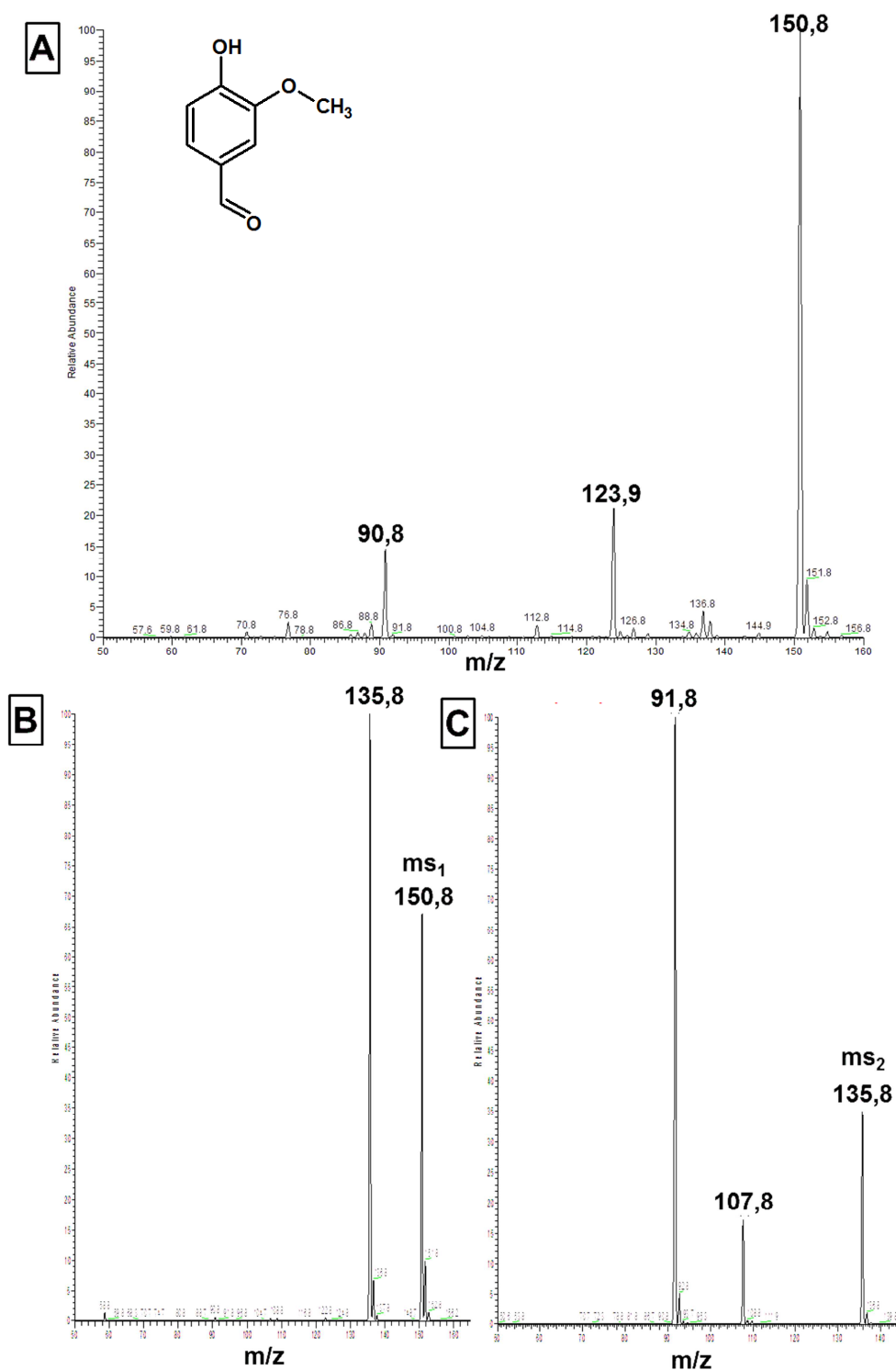


Figure V-11 : A) spectre de masse ESI obtenu en mode négatif de la vanilline. Le pic parent ($M - H$)⁻ à un m/z = 150,8 est bien compatible avec la masse molaire théorique de la vanilline de 152 g.mol⁻¹. B) Première fragmentation du pic parent à un m/z = 150,8. C) Deuxième fragmentation du pic à un m/z =135,8.

Spectre RMN ^1H :

L'attribution des pics RMN ^1H est complètement décrite dans la publication de Mircea et al. (10). Le spectre RMN ^1H est présenté dans la Figure V-12 ci-dessous.

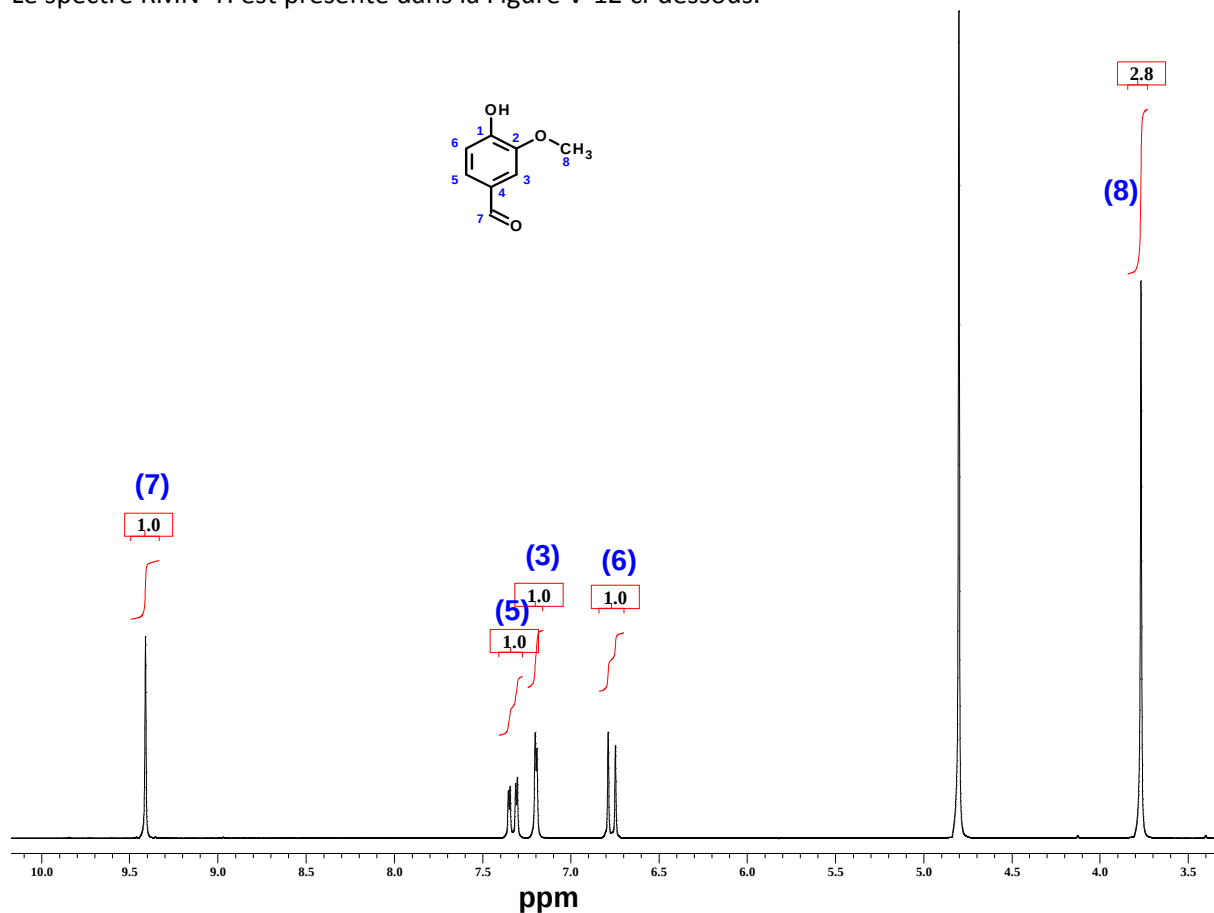


Figure V-12 : Spectre RMN ^1H 200 MHz de 0,1 M de vanilline à pH=12 ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$). L'attribution des pics a été réalisée avec l'aide de la publication de Mircea et al. (10).

2.3. Synthèse et caractérisation du dimère de vanilline

Protocole expérimental :

La synthèse du dimère de vanilline suit le protocole décrit dans la publication de Yamamoto et al. (11). L'agent oxydant utilisé pour réaliser la dimérisation de la vanilline est FeCl_3 . La réaction de synthèse est la suivante.

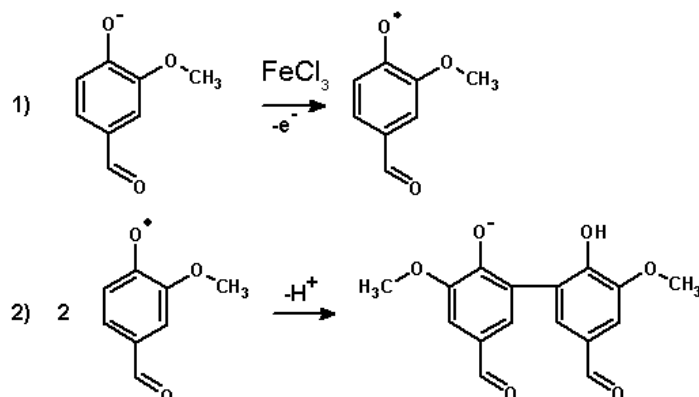


Schéma V-4 : Schéma réactionnel de dimérisation de la vanilline avec l'oxydant FeCl_3 .

Les quantités suivantes sont introduites dans un ballon de 100 mL de volume (voir Schéma V-5).

- 1,5 g de vanilline (1 équivalent)
- 1,8 g de FeCl_3 (1 équivalent)
- 50mL d' H_2O

Le milieu réactionnel est chauffé à 50°C durant 6h. Le dimère de vanilline créé est ensuite lavé une première fois à l'eau, puis une deuxième fois au méthanol. Enfin, la poudre brune est récupérée puis séchée durant la nuit au dessiccateur.

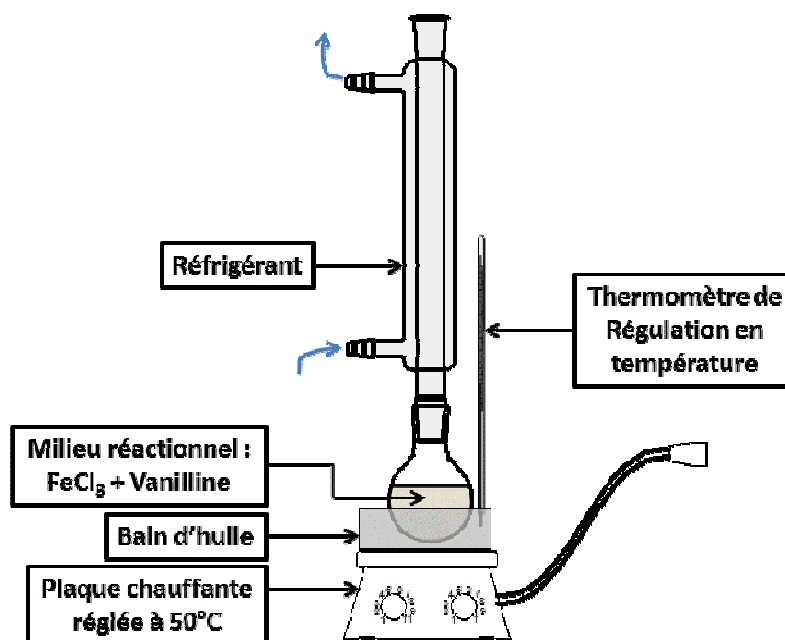


Schéma V-5 : Montage réactionnel de la synthèse du dimère de vanilline.

Analyse par spectrométrie de masse

La poudre obtenue a été analysée par spectrométrie de masse ESI en mode négatif. Son spectre est présenté dans la Figure V-13. Le pic parent à $m/z=301,0=(M-H)^-$ est compatible avec la masse molaire théorique du dimère de vanilline ($M=302 \text{ g.mol}^{-1}$).

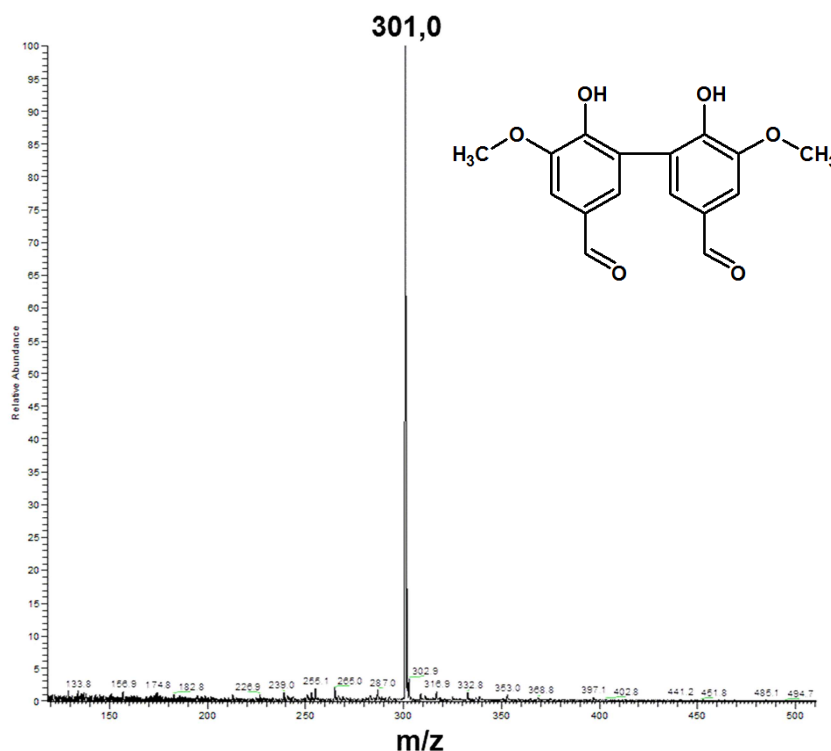


Figure V-13 : Spectre de masse ESI obtenu pour le dimère de vanilline en mode négatif.

Caractérisation par absorbance UV-Visible

Les spectres d'absorbance du dimère de vanilline sont comparés à ceux de la vanilline dans deux conditions d'acidité différentes (pH=7 et pH=11). Une modification des spectres d'absorbances est observée car les espèces sont dans des formes acido-basiques différentes (voir le Tableau III-1 du chapitre III). Les spectres d'absorbance sont présentés dans la Figure V-14. Par ailleurs, l'analyse par RMN ^1H du dimère de vanilline a été réalisée dans le chapitre III.

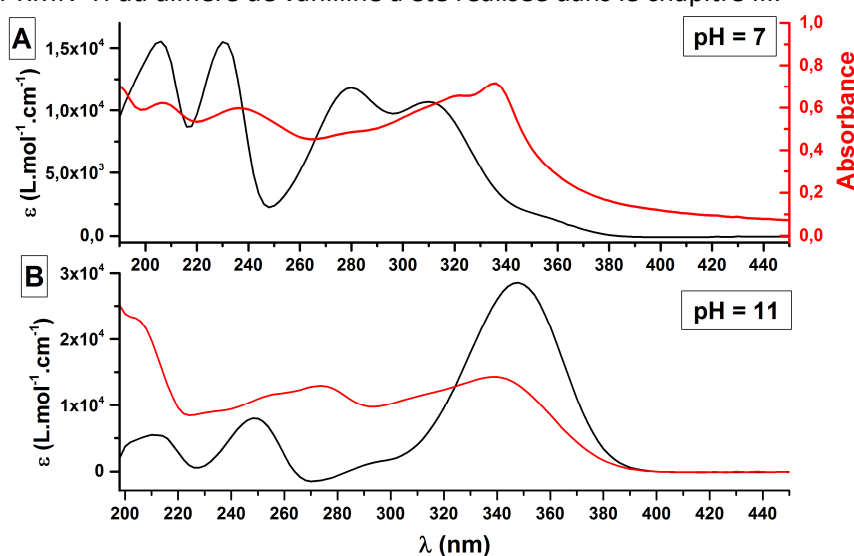


Figure V-14 : Spectres d'absorbance UV-Visible de la vanilline (en noir) et du dimère de vanilline (en rouge) A) à pH=7 et B) à pH=11. Différents maxima d'absorbance ont été évalués. A) 4 pics d'absorption sont rencontrés pour la Vanilline à pH=7 : $\lambda=206$ nm $\lambda=230$ nm ($\epsilon_{230}=15488$ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$), $\lambda=280$ nm ($\epsilon_{280}=10715$ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) (12) et $\lambda=310$ nm. Le dimère est peu soluble à pH=7. Des pics d'absorbance sont observés à $\lambda=208$ nm, $\lambda=236$ nm et $\lambda=336$ nm. B) 4 pics pour la vanilline à pH=11 : $\lambda=208$ nm $\lambda=248$ nm, $\lambda=296$ nm et $\lambda=348$ nm ($\epsilon_{340}=23000$ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) (13) et 3 pics pour le dimère de vanilline à pH=11 : $\lambda=205$ nm, $\lambda=273$ nm ($\epsilon_{273}=14700$ L.Mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) et $\lambda=336$ nm ($\epsilon_{336}=14200$ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) (14).

2.4. Synthèse et caractérisations de la 4-aminophénylalanineméthylester (NH₂PhAlaMe)

Le composé NH₂PhAlaMe a été synthétisé pour confirmer l'identification du produit de dégradation des réactions photochimiques du système « QD's + 8oxodG + NO₂PhAlaMe » (voir la partie IV-3.5 du chapitre IV).

Protocole de synthèse

La synthèse suit le protocole décrit par Anand et al. (15) en l'adaptant à la 4-aminophénylalanine achetée commercialement. La synthèse s'effectue à l'aide d'une résine carboxylée appelée Amberlyst® 15(H) Ion-Exchange Resin (sigma-aldrich) dans du méthanol comme solvant et réactif.

Les quantités suivantes sont mélangées durant une nuit à température ambiante dans un ballon de 100 mL de volume :

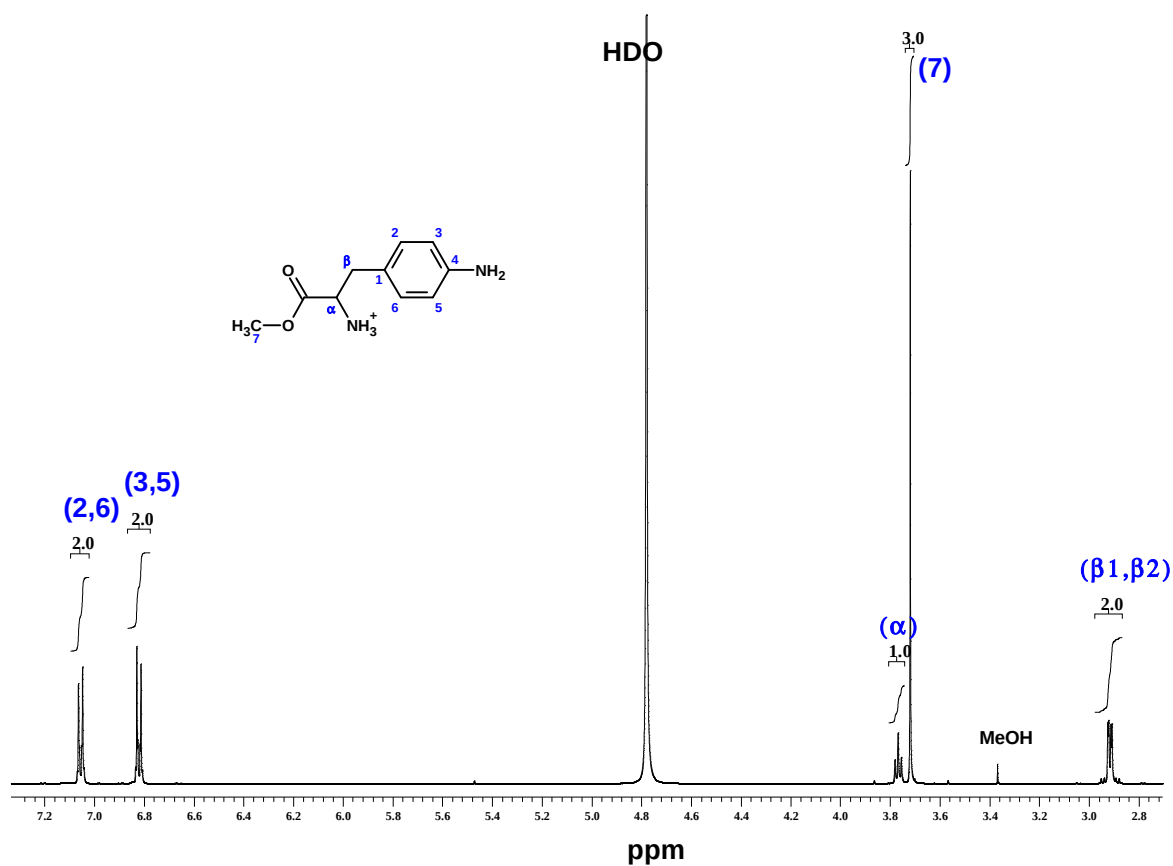
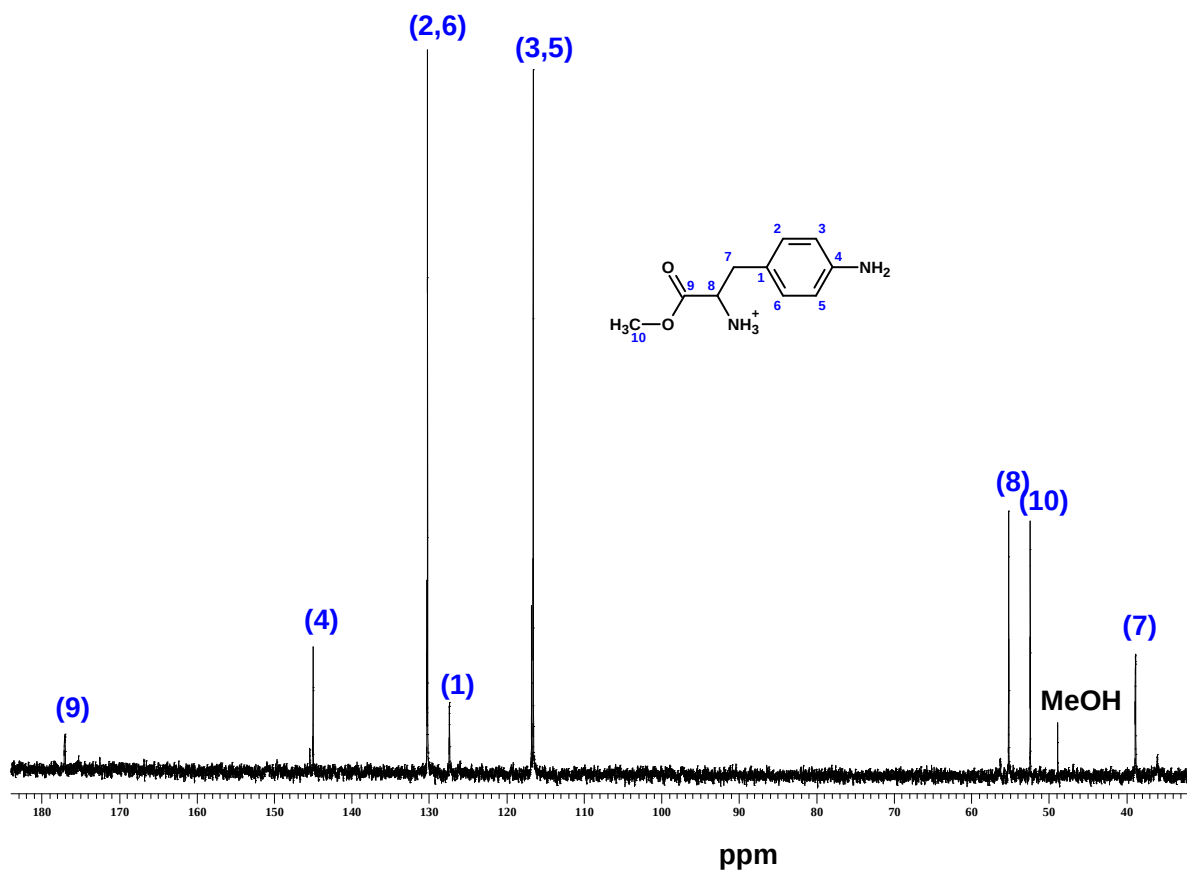
- 200 mg de 4-aminophénylalanine (1 équivalent)
- 3,26 g de résine Amberlyst
- 40mL de Méthanol.

A la fin de la synthèse, la solution est trouble (résine dispersée). La solution est neutralisée par ajout de 50 mL de NaHCO₃ (10% w/v). La résine est ensuite séparée de la solution aqueuse par centrifugation. Une extraction du produit est ensuite réalisée au CH₂Cl₂. La résine est ainsi lavée avec 3x50mL de CH₂Cl₂ et la solution aqueuse avec 2x50mL de CH₂Cl₂. Les phases chlorées sont rassemblées, et le solvant CH₂Cl₂ est ensuite évaporé au rotavap. La poudre marron clair obtenue est séchée durant la nuit au dessiccateur. Un rendement de $\eta=43\%$ a été obtenu pour cette synthèse. Le produit a ensuite été analysé par RMN et spectrométrie de masse.

Caractérisation par RMN

NH₂PhAlaMe (C₁₀H₁₅N₂O₂) : ¹H NMR (D₂O, 500 MHz): δ – 2.92 (dd, 2H J=6.27 Hz J=6.61 Hz J=13.9 Hz); 3.72 (s, 3H) ; 3.77 (t, 1H, J=6.27 Hz J=6.61 Hz); 6.82 (m, 2H); 7.06 (m, 2H).

¹³C NMR (D₂O, 500 MHz): δ – 38.8, 52.4, 55.2, 116.6, 116.8, 127.4, 130.2, 130.3, 145, 177.


 Figure V-15 : Spectre RMN ^1H (500 MHz) du composé $\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$.

 Figure V-16 : Spectre RMN ^{13}C (500 MHz) du composé $\text{NH}_2\text{PhAlaMe}$.

Caractérisation par masse

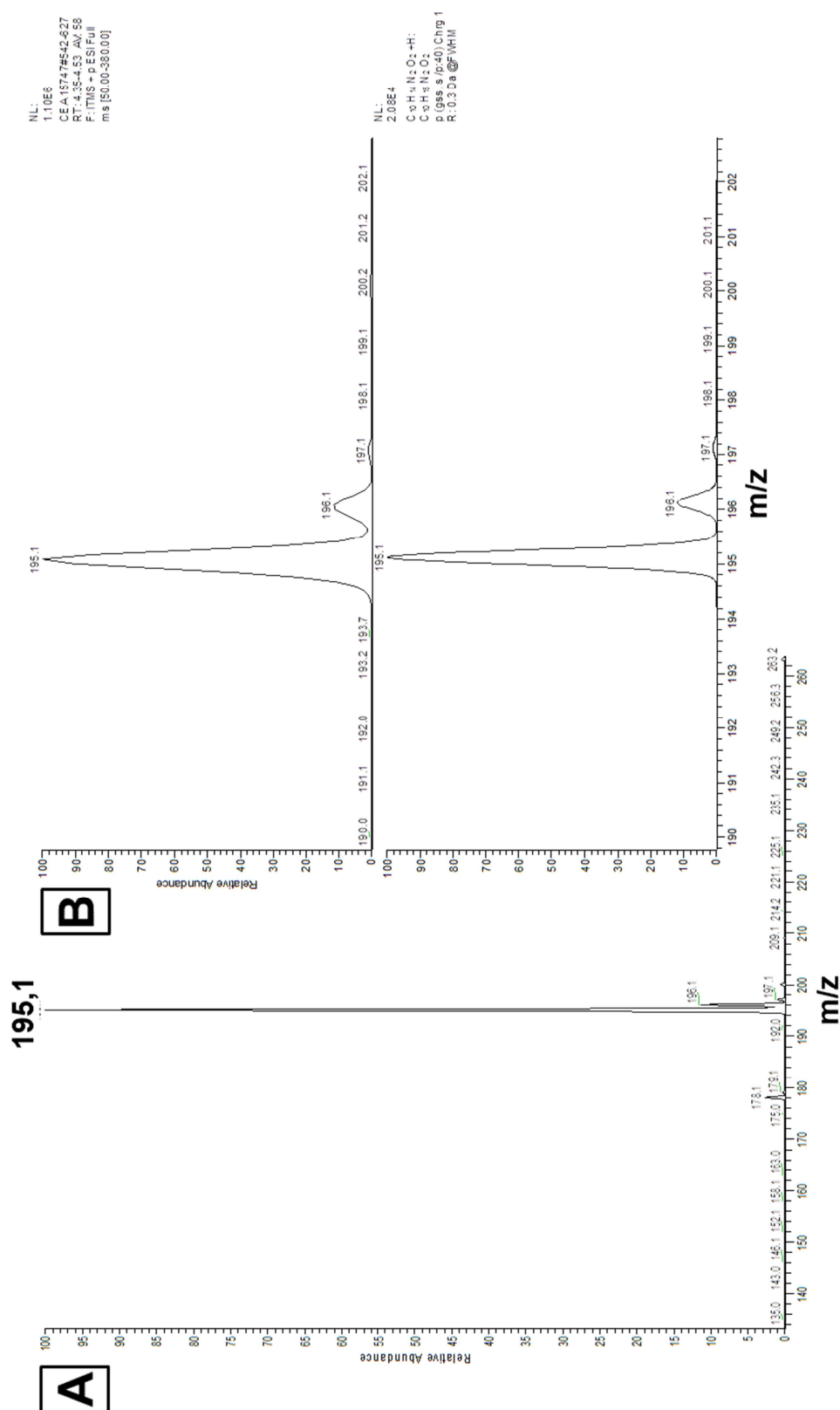


Figure V-17 : A) Spectre de masse ESI obtenu pour la 4-amino-phénylalanineméthylester (NH₂PhAlaMe) en mode positif. B) Comparaison des intensités des pics isotopiques des pics parents M, M+1, et M+2 du spectre expérimental (spectre du haut) avec une simulation sur une molécule de formule brute pour [C₁₀H₁₄N₂O₂+H] (spectre du bas).

3. Techniques d'analytiques et protocoles expérimentaux d'irradiation

3.1. Protocole expérimental d'irradiation lors des analyses HPLC ou RMN

Le montage expérimental est présenté dans le Schéma V-6. Il a été utilisé pour toutes les réactions photochimiques à base de QD's, dont les caractérisations ont été réalisées par RMN (chapitre III) ou par HPLC (chapitres III et IV).

Le système photochimique à base de QD's est placé dans un premier pilulier de 1,1 mL de contenance. Lorsque les manipulations sont réalisées sous argon en double-flaconnage (expériences réalisées par HPLC dans le chapitre IV), ce pilulier est lui-même placé dans un second récipient de 10mL. Ces deux piluliers sont alors fermés hermétiquement avec des septums pour éviter toute entrée d'air.

La solution à base de QD's possède un volume total de 300 μ L pour les analyses HPLC et de 600 μ L pour les analyses RMN. La solution de QD's est préparée sous une Boîte à Gant (**BAG**). La concentration en dioxygène au sein de la BAG a été estimée à 100 ppm à l'aide d'un oxymètre (cellule de Clark).

L'irradiation de l'échantillon est alors réalisée en dehors de la BAG. Une lampe schott KL1500 de 150W électrique a été utilisée. Cette lampe est munie d'un premier filtre calorimétrique coupant les irradianations infra-rouges. Un deuxième filtre passe-haut à $\lambda=420\text{nm}$ est utilisé pour éliminer tout rayonnement UV lors des irradianations. L'échantillon est agité de manière continue durant l'irradiation.

A chaque temps d'irradiation, l'échantillon est rentré en BAG. La solution est centrifugée en BAG pour séparer les QD's de la solution. Les prélèvements analysés par HPLC sont alors constitués de 12 μ L du surnageant et dilué par l'ajout de 12 μ L d'H₂O. 20 μ L de ce prélèvement est ensuite injecté et analysé par HPLC.

Dans le cas du système photochimique « QD's CdSeZnS₅₀₈ + vanilline », toutes ces manipulations sont réalisées sous air en dehors de la BAG.

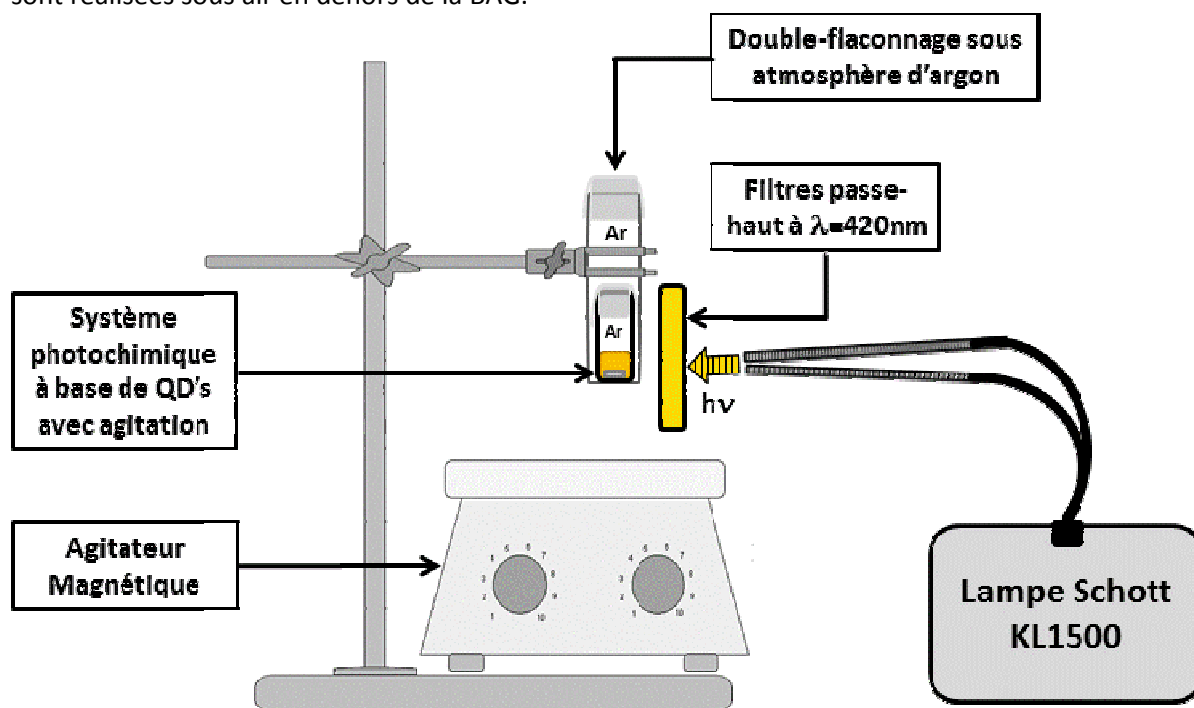


Schéma V-6 : Système d'irradiation utilisé pour les expériences en photocatalyse avec suivi par les techniques de caractérisation HPLC ou RMN.

3.2. Analyses par HPLC

HPLC couplée à une détection par absorbance UV-Visible

Un appareil HPLC de référence « Agilent Technologies 1200 series » a été utilisé pour les analyses. La colonne HPLC est de type phase inverse « XTerra-RP18-3.5 μ m-4.6x250m ». Elle est remplie de billes de silice dont un greffage de C₁₈ a été réalisé.

Plusieurs gradients d'élution ont été mis en place suivant les espèces analysées :

- 1) Pour les expériences détectant l'espèce Vanilline et ses produits de réaction (chapitre III), un gradient de 0 à 40% d'acétonitrile dans l'eau a été adopté. Une double-détection par absorbance UV-Visible à $\lambda=230\text{nm}$ et $\lambda=280\text{nm}$ a été utilisée.
- 2) Pour les espèces détectant la 8oxodG, la NO₂PhAlaMe et leurs produits de réaction (chapitre IV), un premier gradient de 0 à 10% d'acétonitrile dans l'eau en 30 minutes, puis un deuxième gradient de 10 à 40% en 15 minutes ont été adoptés. Les produits de réaction ont été suivis par absorbance UV-Visible à $\lambda=230\text{nm}$, $\lambda=260\text{nm}$ et $\lambda=290\text{nm}$.

Les detections par absorbance UV-Visible ont été réalisées en utilisant une barrette de diode : DAD (Diode Array Detector). Aux niveaux des pics HPLC, un enregistrement des spectres d'absorbance UV-Visible est réalisé. Le spectre d'absorbance mesuré in situ au sein du chromatographe peut donc être obtenu.

HPLC couplée par spectrométrie de masse en mode tandem (HPLC-MS/MS)

Les analyses par HPLC-MS/MS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse TSQ Quantum Ultra de chez Thermo Scientific. La source d'ionisation est de type électrospray, et l'analyseur est constitué d'un triquadripôle. Le spectromètre est couplé à une chaîne HPLC provenant du même fabricant, composée d'une pompe Thermo Accela, d'un injecteur Accela thermostaté comprenant un four à colonne également thermostaté, et d'un détecteur à barrettes de diodes Accela.

L'avantage de cette spectrométrie de masse et sa détection très spécifique des composés nucléosides. En effet, lors des analyses par masse, le nucléoside perd un sucre désoxyribose de masse caractéristique $m/z=116$. La détection par MS/MS détecte donc le pic parent et la première fragmentation avec la perte de ce sucre désoxyribose.

3.3. Analyses par RMN

Les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C ont été enregistrés avec des spectromètres Bruker 400 MHz ou 500MHz suivant les expériences.

600 μ L d'échantillon est préparé et inséré dans des tubes RMN de 5 mm de diamètre pour les différentes analyses. Le solvant deutéré utilisé pour les analyses est le D₂O (99,95%). Un pic proton RMN ¹H de l'espèce HDO est observé sur les spectres RMN¹H avec un déplacement de 4,79 ppm (16).

Lors du suivi du système photochimique « CdSe/ZnS₅₀₈ + Vanilline » par RMN ¹H (voir la partie III-2.2), les conditions d'acquisitions sont : fréquence 400 MHz, ns = 64 scans, TD = 65K, rg = 128. Le temps d₁ (>5xT₁) a été fixé à 30 secondes pour s'assurer que les spins nucléaires soient bien relaxés avant chaque début d'acquisition de la FID.

3.4. Analyses par Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre FINIGAN LXQ-linear ion trap (THERMO Scientific, San Jose, USA) muni d'une source d'ionisation electrospray (ESI).

Deux modes sont utilisés pour détecter les pics de masse dans l'échantillon : un mode positif (+) (qui repère les ions chargés positivement) et un mode négatif (-) (qui repère les ions chargés négativement).

3.5. Analyses par fluorescence à l'état stationnaire

Les spectres d'émission ont été obtenus grâce à un fluorimètre de type Perkin Elmer LS 55. La température de mesure a été fixée à 25°C avec un régulateur de type Julabo F 25.

Pour les expériences de quenching de fluorescence réalisées avec les QD's CdSe/ZnS₅₀₈, la procédure suivante de préparation des échantillons a été adoptée. L'absorbance des échantillons de QD's est fixée à 0,3 environ à la longueur d'onde d'excitation à $\lambda=440\text{nm}$. Pour cela une dilution de la solution mère de QD's est réalisée. Pour améliorer la solubilité des QD's, la dilution des QD's est réalisée en ajoutant 1mM d'histidine comme ligand supplémentaire. La solution de QD's est alors agitée durant 2h00 à température ambiante avant analyse et l'ajout de substrats quencher.

3.6. Analyses par absorbance UV-Visible à l'état stationnaire

Les spectres d'absorbance UV-Visible ont été obtenus au sein de cuves d'absorbance en quartz de trajet optique d'1cm à l'aide d'un spectromètre de type Hewlett Packard 8452A (Diode Array). La mesure est réalisée par une barrette de diode. Les spectres d'absorbance ont tous été enregistrés sur une plage de longueur d'onde de $\lambda=190\text{ nm}$ à $\lambda=820\text{ nm}$ par pas de 2 nm.

3.7. Analyses par actinométrie

Principe de la mesure

L'actinométrie chimique permet de calibrer l'intensité d'une source lumineuse, reçue par un milieu réactionnel, en prenant en compte la géométrie du réacteur photochimique. La mesure repose sur une réaction photochimique dont le rendement quantique est connu. Nous utiliserons ici le rendement quantique de l'actinomètre pour évaluer le rendement photochimique de réaction du système « QD's CdSe/ZnS + 8oxodG + NO₂PhAlaMe » (voir la partie IV-3.6 du chapitre IV).

Choix de l'actinomètre

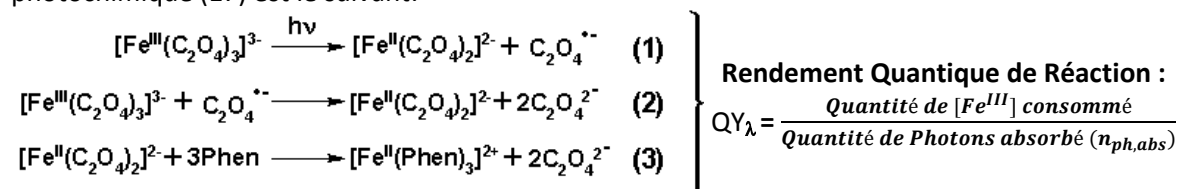
De nombreux actinomètres chimiques sont employés dans la littérature (5). Celui utilisé le plus couramment est le complexe de ferrioxalate de potassium (K₃[Fe^{III}(C₂O₄)₃]). Le premier avantage de cet actinomètre est sa rapidité de dégradation à la lumière facilitant son utilisation expérimentale. Deuxièmement, il permet une mesure sur une large bande de longueur d'onde [250-500nm]. Les spectres d'absorbance UV-Vis comparés du système photochimique à base de QD's et de l'actinomètre Ferrioxalate sont présentés dans la Figure V-19A. Les deux échantillons possèdent une absorbance significative dans la gamme visible de $\lambda=400$ nm à $\lambda=500$ nm.

Le complexe de ferrioxalate a donc été utilisé pour mesurer le rendement photochimique de la réaction du système à base de quantum dots CdSe/ZnS₅₀₈ sur la plage de longueur d'onde [440 nm - 460 nm].

3.7.1. Expérience d'actinométrie au Ferrioxalate

Mécanisme de réaction photochimique du ferrioxalate

Lorsque le complexe de ferrioxalate [Fe^{III}(C₂O₄)₃]³⁻ ([Fe^{III}]) est irradié, le mécanisme de la réaction photochimique (17) est le suivant:



Un premier photon réagit dans un premier temps avec le complexe de ferrioxalate [Fe^{III}] (réaction (1)). Le complexe de ferrioxalate se transforme alors en complexe [Fe^{II}] et crée des radicaux dérivés de l'oxalate en solution. Ces radicaux permettent de réduire un second complexe de ferrioxalate [Fe^{III}] en complexe [Fe^{II}] (réaction (2)).

Le rendement photochimique Φ_λ de la réaction photochimique est défini par le nombre de complexes [Fe^{III}] convertis en [Fe^{II}] sur le nombre de photons $h\nu$ à la longueur d'onde λ absorbés par la solution. Ce rendement photochimique est quantifié dans la littérature, et peut atteindre des valeurs comprises entre 0 et 2 suivant la longueur d'onde λ d'irradiation (5).

Le nombre de complexes [Fe^{II}] créés est mesuré par absorbance UV-Vis lors du dosage par ajout de phénanthroline sur la solution irradiée (voir la partie V-3.7.2). Un complexe [Fe^{II}(Phen)₃]²⁺ de couleur rose (pic d'absorbance à $\lambda=510$ nm) est alors formé (réaction (3)). Le nombre de photons n_{ph} absorbés par la solution de ferrioxalate est alors directement relié à la consommation de ferrioxalate par l'équation V-4 :

$$n_{ph,abs} \text{ (Einstein)} = n_{\text{Ferrioxalate}}(\text{consommée}) * QY_\lambda(\text{Ferrioxalate}) \quad (\text{Équation V-4})$$

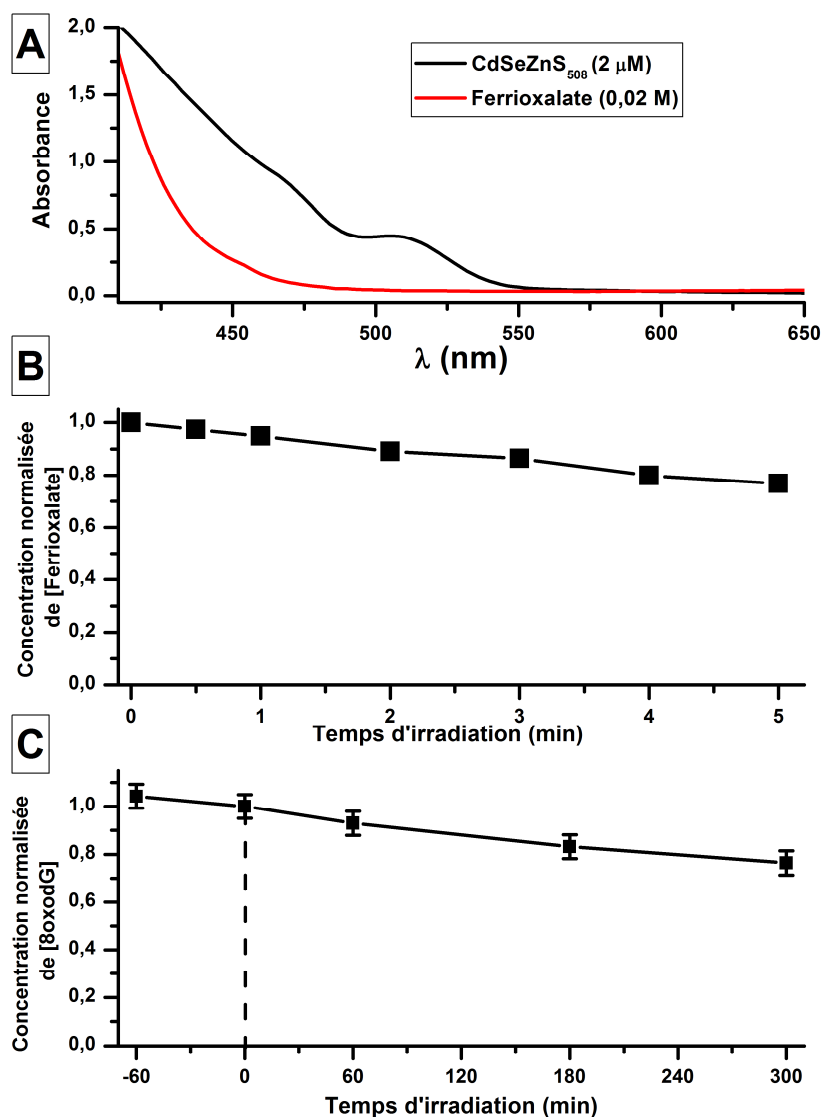


Figure V-19 : A) Spectres d'absorbance du système « 2 μ M de QD's + 1mM 8oxodG + 3mM NO₂PhAlaMe » (en noir) et du ferrioxalate (C₀=0,02M) (en rouge) des milieux réactionnels avant irradiation. B) Suivi par absorbance UV-Visible de la concentration en ferrioxalate durant l'irradiation de l'actinomètre (voir le protocole expérimental d'irradiation) (pour un volume total de 300 μ L). C) Suivi par HPLC de la concentration en 8oxodG durant l'irradiation du système photochimique à base de QD's : « 2 μ M de QD's + 1mM 8oxodG + 3mM NO₂PhAlaMe » (pour un volume total de 300 μ L). Le système d'irradiation est présenté dans le Schéma V-7.

Protocole expérimental d'irradiation

Le système d'irradiation est présenté dans le Schéma V-7. Les deux échantillons, le complexe de ferrioxalate et le système photochimique « QD's CdSe/ZnS + 8oxodG + NO₂PhAlaMe », ont été irradiés (volume de la solution irradiée de 300 μ L) par une lampe halogène Schott 1500 de 150W électrique de puissance.

La puissance lumineuse de la lampe halogène a été réduite en fixant un filtre interférentiel centré à $\lambda=450$ nm de 20nm de largeur. Nous avons supposé pour les calculs que la lumière irradiant les échantillons était approximativement monochromatique. Les rendements quantiques sont donc obtenus à $\lambda=450$ nm. Pour les calculs de rendements quantiques, les absorbances des deux échantillons en solution mesurées dans une cuve UV-Vis de trajet optique de 1 cm est prise en compte. Ainsi $A_{450}(\text{QD's}) = 1,1$ et $A_{450}(\text{Ferrioxalate}) = 0,24$ (voir la Figure V-19A).

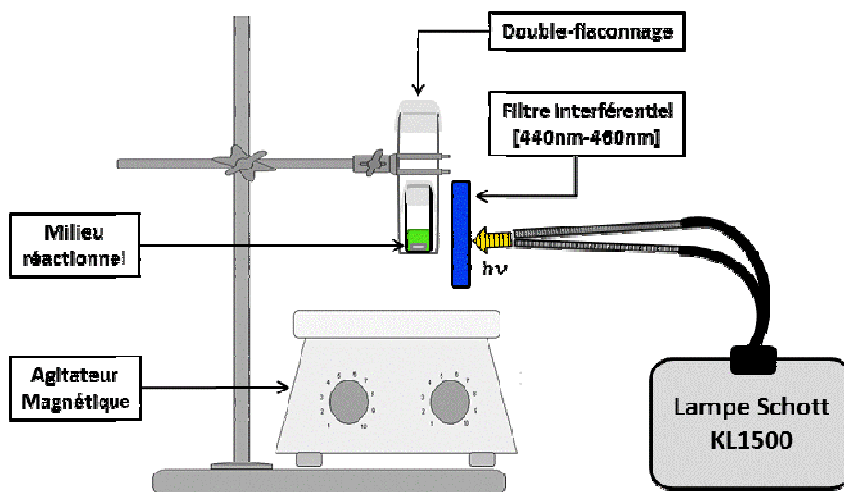


Schéma V-7 : Montage expérimental réalisé pour évaluer le rendement quantique de la réaction photochimique à base de QD's (système photochimique « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG + NO₂PhAlaMe »). Les échantillons (échantillon à base de QD's et échantillon de ferrioxalate) en double-flaconnage sont irradiés durant 2 expériences successives par une lampe halogène 150W. Un filtre interférentiel centré à $\lambda=450\text{nm}$ a été placé entre la lampe et le milieu réactionnel. Enfin une agitation est mise en place pour homogénéiser les échantillons durant l'irradiation.

Calcul du rendement quantique des réactions à base de QD's :

Le rendement quantique (QY) du système photochimique à base de QD's est défini (voir l'annexe VI-2) par l'équation V-5 suivante :

$$\text{QY (QD's)} = \frac{n_{8\text{oxodG consommée}}}{n_{\text{ph,abs (QD's)}}} \quad (\text{Équation V-5})$$

Le nombre de photons absorbés par les QD's ($n_{\text{ph,abs (QD's)}}$) est calculé par actinométrie à partir de l'expérience d'irradiation réalisée avec le ferrioxalate. En prenant en compte les différentes absorptions à $\lambda=450\text{nm}$ de chacun des échantillons (termes en $1 - 10^{-A_\lambda}$), le nombre de photon n_{ph} absorbé par les QD's est calculé par l'équation V-6 :

$$n_{\text{ph,abs (QD's)}}(\text{Einstein}) = n_{\text{ph,abs (Ferrioxalate)}}(\text{Einstein}) * \frac{1 - 10^{-A_{450}(\text{QD's})}}{1 - 10^{-A_{450}(\text{Ferrioxalate})}} \quad (\text{Équation V-6})$$

Ici les absorbances des échantillons dans la géométrie (cylindrique) du réacteur photochimique ne sont pas connues. Le trajet optique est différent des mesures d'absorbance réalisées en cuve UV-Visible dans la Figure V-19A. Une hypothèse a été réalisée pour prendre en compte la différence d'absorbance des échantillons. Ces absorbances sont supposées assez faibles pour réaliser en première approximation un développement limité au premier ordre de la fonction puissance. Ainsi le terme $1 - 10^{-A_\lambda}$ est environ égal à $A_\lambda * \ln(10)$.

En combinant ces approximations avec les équations V-4, V-5 et V-6, le calcul du rendement quantique photochimique est réalisé par l'équation V-7 :

$$\text{QY}_{450}(\text{QD's}) = \frac{t_{\text{Ferrioxalate}}}{t_{\text{QD's}}} \frac{n_{8\text{oxodG consommée}}}{n_{\text{Ferrioxalate consommée}}} \frac{A_{450}(\text{Ferrioxalate})}{A_{450}(\text{QD's})} * \phi_{450}(\text{Ferrioxalate}) \quad (\text{Équation V-7})$$

Les temps de réaction ($t_{\text{Ferrioxalate}}$ et $t_{\text{QD's}}$) sont pris en compte car la quantité de photon absorbé est exprimée en Einstein ($=\text{mol.s}^{-1}$).

Les cinétiques de décroissance du ferrioxalate durant l'irradiation sont présentées dans la Figure V-19B et celle du système « QD's CdSe/ZnS + 8oxodG + NO₂PhAlaMe » dans la Figure V-19C. La réaction d'oxydation de la 8oxodG nécessite 2 électrons pour être réalisée (voir le bilan de la réaction présenté dans le Schéma IV-7 en page 176). Le rendement quantique calculé par l'équation V-7 doit donc être multiplié par deux car deux photons sont nécessaires pour réaliser la réaction photochimique.

Les rendements quantiques associés à chacune des réactions sont présentés dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Calculs de rendements quantique à $\lambda=450\text{nm}$ (QY_{450}) des réactions photochimique réalisées avec les systèmes « QD's + 8oxodG + $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ ».

Système Photochimique	A_{450}	Temps de Réaction (min)	Quantité (substrats) consommée (nmol)	Rendement quantique (QY_{450})
Ferrioxalate	0,24	5	$1,4 \cdot 10^3$ (Ferrioxalate)	$QY_{458}=1,12$
« QD's CdSe/ZnS + 8oxodG + $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ »	1,1	60	21 (8oxodG)	$QY_{450}=0,0006$

3.7.2. Synthèse et dosage du ferrioxalate

Synthèse du Ferrioxalate

Le ferrioxalate est synthétisé (4) (sous lumière rouge pour éviter toute photodégradation) par réaction du chlorure de fer(III) (FeCl_3) avec de l'oxalate de potassium $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. La synthèse a été effectuée sur un volume total de 25mL en mélangeant dans un ballon :

- 6,25mL de FeCl_3 à 1M (1 volume)
- 18,75mL de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 1,5M (3 volumes).

Le mélange est chauffé à 45°C et agité pendant 6h dans un ballon entouré de papier d'aluminium pour éviter l'entrée de la lumière. Les cristaux verts de ferrioxalate sont alors purifiés en effectuant 3 recristallisations successives à l'eau chaude puis séchés au dessiccateur.

Dosage à la phénanthroline de complexes ferreux $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ créés

Une solution de 0,02M de ferrioxalate est préparé dans 0,05M de H_2SO_4 et irradiée ($A_{450}(\text{Ferrioxalate}) = 0,24$). La concentration en ferrioxalate peut être vérifiée grâce au coefficient d'extinction molaire à $\lambda=390\text{nm}$: $\epsilon_{390}=312 \pm 2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (18) . A chaque temps d'irradiation, un volume de 12 μL de solution est prélevé et mélangé à :

- 48 μL de solution de phénanthroline (0.1% massique),
- 6 μL de tampon $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{CO}_2$ (0.6M de $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{CO}_2+0,187\text{M}$ H_2SO_4 (1% de H_2SO_4 concentré)
- 54 μL d' H_2O pour un volume total de 120 μL .

Les solutions sont alors stockées une heure dans le noir avant d'effectuer les mesures d'absorbance UV-Vis. Une dilution par 10 (pour obtenir une absorbance comprise entre 0 et 1 du complexe de phénanthroline) a été effectuée avant chaque mesure d'absorbance. Les différents spectres d'absorbance mesurés sont présentés dans la Figure V-20.

Le pic d'absorbance à $\lambda=510 \text{ nm}$ permet d'obtenir la quantité de complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ consommée par le coefficient d'extinction molaire du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Phen})_3]^{2+}$: $\epsilon_{510}=11100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. La quantité de complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ consommée est donc déduite par l'équation V-8 :

$$n_{\text{Ferrioxalate}}(\text{consommée}) = \frac{A_{510} \cdot V}{\epsilon_{510} \cdot l \cdot \Phi_{\lambda}} \quad (\text{Équation V-8})$$

Où A_{510} est l'absorbance de la solution de phénanthroline et ϵ_{510} le coefficient d'extinction molaire du complexe de phénanthroline formé. Φ_{λ} est le rendement quantique de l'actinomètre à la longueur d'onde de la lampe étudiée, l est la longueur du trajet optique. V est le volume initial de la solution de ferrioxalate irradiée.

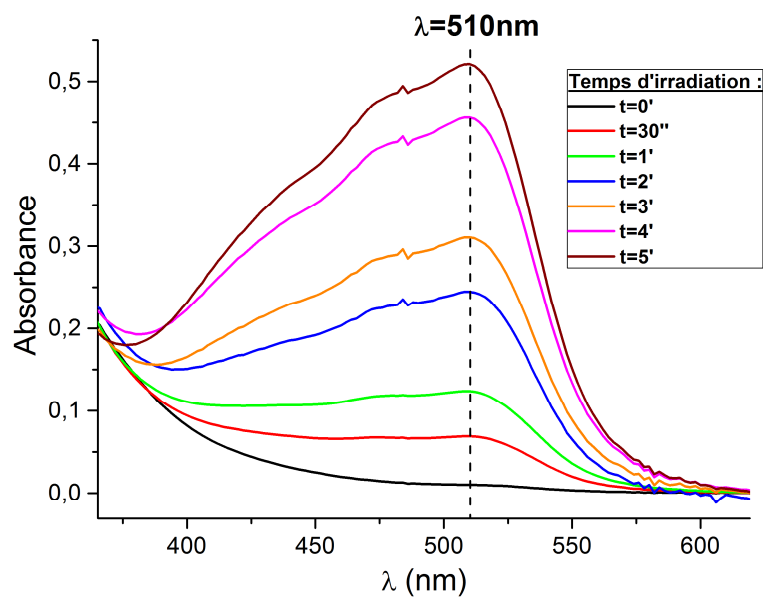


Figure V-20 : Spectres d'absorbance UV-Vis du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Phen})_3]^{2+}$ formé par dosage à la phénanthroline lors de la réaction photochimique de l'actinomètre ferrioxalate.

4. Techniques d'analyses spectroscopiques

4.1. Analyses par RPE en onde continu

Montage avec irradiation in situ en solution gelée

Ce type d'analyse a été réalisé pour l'ensemble des systèmes photochimiques « QD's + Acides aminés » du chapitre II et le système « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG » du chapitre IV.

Les spectres RPE ont été enregistrés en bande X grâce à un spectromètre Bruker EMX muni d'une cavité RPE de type « ER-4116 dual mode ». Les signaux RPE de radicaux organiques ($g \approx 2,003$) sont observés à un champ magnétique de 3440 G environ pour une fréquence de 9,655 GHz. Les conditions d'acquisition des spectres expérimentaux sont indiquées dans la légende de chaque figure dans les trois chapitres expérimentaux. Les ondes micro-ondes sont envoyées à une certaine puissance exprimée soit en Watt (W), soit en décibel (dB). Les relations de conversions sont les suivantes : $P(Watt) = P_{max} * 10^{\frac{-P(dB)}{10}}$ ou $P(dB) = 10 * \log_{10} \frac{P_{max}}{P(Watt)}$. Avec $P_{max} = 200mW$ pour les expériences réalisées par spectroscopie RPE à onde continue en bande X.

Chaque échantillon est placé au sein d'un tube de 3 mm de diamètre interne au sein de la cavité RPE. Les radicaux sont générés par irradiation in situ des systèmes photochimiques à l'aide d'une lampe halogène de 150W électrique de type schott KL1500 (aucun filtre passe-haut n'est alors disposé entre l'échantillon et la lampe).

Montage avec irradiation in situ au sein d'une cellule plate à température ambiante

Ce type d'analyse a été réalisé pour l'ensemble des systèmes photochimiques « QD's + Vanilline » et « QD's + méthoxybenzoquinone » du chapitre III et des systèmes « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + NO₂PhAlaMe » et « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + NO₂PhAla » du chapitre IV.

Les spectres RPE ont été enregistrés en bande X grâce à un spectromètre Varian E102. Les signaux RPE de radicaux organiques ($g \approx 2,003$) sont observés à un champ magnétique de 3357 G environ pour une fréquence de 9,421 GHz.

Les spectres RPE ont été obtenus à température ambiante en solution aqueuse en utilisant une cellule plate quartz suprasil d'une longueur optique de 0,3 mm et pouvant contenir 150 μ L d'échantillon. Le montage expérimental d'irradiation est présenté dans le Schéma V-8. Les échantillons analysés ont été préparés en Boite à Gant sous atmosphère d'argon. Les échantillons sont introduits au sein de la cellule plate, bouchée hermétiquement, puis placée au sein de la cavité RPE.

L'irradiation des systèmes chimiques est réalisée in situ grâce à une lampe xenon (Cermax 300 ozone free) Luzchem XE300BF de 300W électrique munie d'un filtre optique passe-haut à $\lambda = 455nm$. Le rayonnement est concentré par une lentille sphérique convexe au niveau de la cellule plate. L'enregistrement du signal RPE est réalisé de manière simultanée avec l'irradiation.

Calibration au DPPH

La mesure de tenseur g a été optimisée pour l'échantillon « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG » par calibration avec un échantillon de DPPH. Les spectres ont été enregistrés successivement dans les mêmes conditions expérimentales. Le facteur de Landé g du DPPH est égal à 2,0036. Par comparaison, sa valeur permet d'estimer la valeur du facteur g du radical dérivé de la 8oxodG créé lors de l'irradiation de l'échantillon.

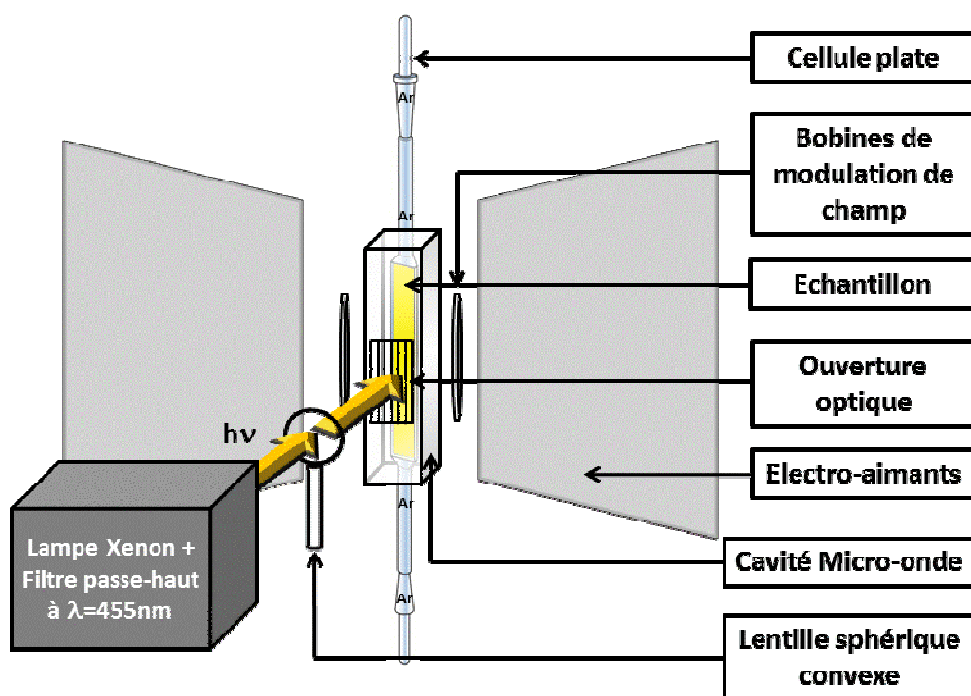


Schéma V-8 : Montage expérimental utilisé lors des expériences de détection par RPE de radicaux libres en solution aqueuse. Une cellule plate de 0,3 mm de chemin optique contenant le système photochimique est insérée au centre de la cavité RPE pour être irradiée. L'irradiation est réalisée par une lampe xénon munie d'un filtre optique passe-haut à $\lambda=455\text{nm}$. Le rayon lumineux est concentré à l'aide d'une lentille sphérique convexe (distance focale $f=10\text{cm}$) au niveau de la cellule plate.

4.2. Analyses par RPE pulsé résolue en temps

Montage expérimental

Cette expérience a été réalisée dans le chapitre III avec les échantillons « QD's CdSe_{512} + Vanilline » dans le toluène et « CdSe/ZnS_{508} + Vanilline » dans l'eau.

Les spectres RPE ont été enregistrés en bande X à l'aide d'un spectromètre pulsé Bruker EleXsys 580 munie d'une cavité RPE de type « ER4118X MD5 ». Une séquence de deux pulses radiofréquences a été utilisée (de type Echo de Hahn) pour enregistrer le signal RPE. Des longueurs de pulses de 8 ns pour un pulse $\frac{\pi}{2}$ et de 16 ns pour un pulse π . Le pulse $\pi/2$ (atténuation de 3 dB) correspond typiquement à un champ magnétique B_1 de 10 G environ.

L'irradiation des systèmes chimiques est alors réalisée à $\lambda=500\text{nm}$ avec un laser Nd-YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) muni d'un Oscillateur paramétrique optique (OPO) (Surelite™ OPO Plus Continuum). L'irradiation laser de l'échantillon est réalisée de manière in situ au sein de la cavité RPE grâce à une fibre optique. Le pulse laser et les pulses radiofréquences sont synchronisés à l'aide d'un générateur de pulse Stanford DG535.

Traitement de données de l'écho

Chaque écho possède deux séries de données de 512 points lié à la partie réelle ($I_R(t)$) et la partie imaginaire ($I_{Im}(t)$) du signal. Le traitement de donnée suivant a été réalisé grâce au logiciel x-expr développé par Bruker.

- 1) La phase du signal est réglée de façon à obtenir une intensité maximale $I_R(t)$ de l'écho.
- 2) Un décalage temporel est réalisé (left-right-shift) de façon à ramener l'intensité de l'écho à un temps égal à zéro. Ainsi, les 109 premiers points (400 premières nanosecondes de l'écho) sont supprimés. Cette partie de l'écho correspond à une FID.
- 3) Un traitement par une fonction de pondération de type Hamming est réalisé sur le signal. Cette fonction est définie par l'équation suivante : $w(t) = 0,54 - 0,46 * \cos(\frac{2\pi}{N} * t)$, avec une valeur N fixée à 1200 (ns).
- 4) La transformée de Fourier est ensuite réalisée et deux séries données, réelle ($FFT_R(f)$) et imaginaire ($FFT_{Im}(f)$) sont obtenues en fonction de la fréquence.

Les spectres RPE en absorption (figures III-13 et III-15) ont été obtenus à partir de la moyenne des signaux $FFT(f)$.

Les cinétiques RPE des figures III-14 et III-16 ont été obtenues en intégrant le signal $FFT_M(f)$ obtenu après transformée de Fourier du module : $FFT_M(f) = \sqrt{(FFT_R(f))^2 + (FFT_{Im}(f))^2}$.

4.3. Simulation RPE

Toutes les simulations de spectre RPE ont été réalisées avec le toolbox matlab Easyspin (19).

4.4. Calculs par DFT

Les calculs de DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) ont été effectués avec deux logiciels suivants :

- 1) le code ADF 2012 (Amsterdam Density Functional) développé par E. J. Baerends (20). Une base de qualité triple-zeta a été utilisée pour tous les calculs. Pour les optimisations de géométries, le potentiel d'échange-corrélation VBP (pour VWN + BP : Vosko, Wilk & Nusair (17) + termes correctifs Becke (4) pour l'échange et de Perdew (21) pour la corrélation) a été utilisé. Les énergies de solvation nécessaires aux calculs des potentiels redox (voir la partie II-3.3) font appel au module COSMO (CONductor-like Screening MOdel)(18,22,23) qui représente le solvant comme un continuum pourvu d'une constante diélectrique ϵ (37 pour l'acétonitrile, 78 pour l'eau). Pour ce qui est du calcul des couplages hyperfins, l'option sans cœur gelé pour les bases atomiques a été retenue. Le potentiel d'échange-corrélation utilisé est appelé B3LYP (24,25), potentiel qui introduit une partie (20%) d'échange de type Hartree-Fock dans le potentiel d'échange-corrélation DFT.
- 2) le code ORCA (version 2.6) développé par F. Neese (26). Concernant les potentiels d'échange-corrélation utilisés, les prescriptions et références sont les mêmes que celles rapportées ci-dessus pour ADF. Les bases atomiques utilisées sont celles développées par Ahlrichs (11,27) (option sans cœur gelé). Les orbitales moléculaires ont été représentées à partir des résultats de calculs issus d'ORCA avec l'aide du logiciel gOpenMol (28,29).

Le code ADF 2012 a été utilisé pour calculer d'un côté les couplages hyperfins des radicaux dérivés de YI_2 (Tableau II-4), de l'espèce espèce 2-methoxy-5-hydroxy-semibenzoquinone (Tableau III-4), de l'espèce vanilline (Tableau III-5), et des espèces $NO_2PhAlaMe$ et NO_2PhAla (Tableau IV-2) et d'un autre côté les potentiels redox des molécules dithiocarbamates dérivés d'acides aminés (partie II-3.3) et de la $NO_2PhAlaMe$ (Tableau IV-2).

Toutes les représentations des localisations des densités électroniques de Spin sur les molécules dithiocarbamates (Tableau II-9) ont quant à elles été réalisées avec le code ORCA.

4.5. Analyses par spectroscopie d'absorption UV-Visible résolue en temps

Montage expérimental de photolyse éclair

Les manipulations de photolyse éclair ont été réalisées dans la partie IV-2.3 du chapitre IV. Le montage expérimental utilisé est présenté dans le Schéma V-9.

Un échantillon de 3 mL de volume est placé dans une cuve de fluorescence. La cuve est positionnée sur le porte-échantillon au croisement des deux faisceaux lumineux (de directions orthogonales) issus du laser et de la lampe.

Le laser pulsé est de type Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) (Quantel Company) et a été utilisé pour exciter l'échantillon (Pump). Le flash laser possède une longueur d'onde d'excitation $\lambda=355\text{nm}$, une longueur de pulse de 5ns, un taux de répétition de 1 Hz. Perpendiculairement, une lampe xénon pulsée (Probe) a été utilisée pour mesurer l'absorbance transitoire de l'échantillon.

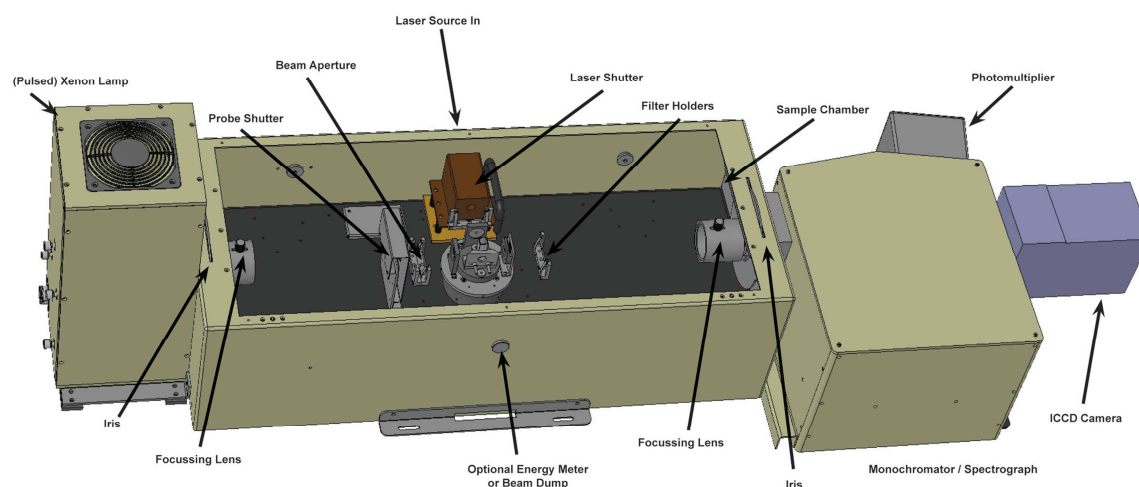


Schéma V-9 : Schéma d'irradiation du montage de photolyse éclair utilisé durant cette thèse (dans la partie IV-2.3 du chapitre IV) tiré de la documentation du fabricant (Edinburgh Instrument).

Mesure du signal

Une mesure par photolyse éclair consiste, à l'aide des différents obturateurs (shutters), à effectuer 3 mesures d'intensité lumineuse par le détecteur (photomultiplicateur) à une longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur.

- 1) L'intensité lumineuse I_1 (reçue par le photomultiplicateur) de la solution non irradiée par le laser (shutter du laser fermé et le shutter de la lampe xénon ouvert) est mesurée.
- 2) L'intensité I_2 de la solution avec irradiation laser seule sans lampe (shutter du laser ouvert et le shutter de la lampe xénon fermé) est mesurée.
- 3) L'intensité I_3 de la solution avec irradiation du laser et de la lampe (shutters du laser et de la lampe ouverts) est mesurée.

La valeur $\Delta A = \log_{10} \left(\frac{I_3 - I_1}{I_3} \right)$ permet d'obtenir la différence d'absorbance due aux espèces transitoires créées par l'irradiation laser. La quantité I_2 permet de corriger les différents artéfacts qui peuvent avoir lieu lors de l'irradiation laser (fluorescence de la solution principalement). La différence d'absorbance obtenue et enregistrée à une longueur d'onde choisie par le monochromateur est au final la suivante $\Delta A = \log_{10} \left(\frac{I_3 - I_1 - I_2}{I_3 - I_2} \right)$. L'enregistrement de chacune des intensités I_1 , I_2 et I_3 est de 3 secondes environ ainsi l'accumulation à une longueur de 20 scans dure environ 3 minutes.

Evaluation de la quantité de photons envoyée sur les systèmes photochimique à base de QD's CdSe/ZnS₅₀₈

Il est nécessaire de connaître le nombre de photon absorbé par l'échantillon pour manipuler dans des conditions d'irradiation mono-photonique (partie IV-2.3).

L'intensité du faisceau laser a été réduite à l'aide :

- 1) d'un atténuateur intégré au laser
- 2) et du positionnement sur le trajet du faisceau laser d'une cuve en quartz de 1cm de trajet optique remplie d'une solution de xanthone d'absorbance à $\lambda=355\text{nm}$ égale à $A_{355}=1$ (intensité lumineuse filtrée par 10).

L'intensité du laser est mesurée expérimentalement à l'aide d'un radiomètre. Les puissances lasers recues par l'échantillon peuvent varier de 0,04mJ à 8mJ par pulses (Tableau V-6).

Le diamètre du faisceau laser est de 6 mm et celui de la lampe pulsée de 3mm de diamètre. L'intersection des deux faisceaux au niveau de l'échantillon (voir le Schéma V-10) a été assimilée à un cylindre de surface correspondant à la surface du faisceau laser, et de hauteur le diamètre du faisceau de la lampe. Dans cette approximation, le volume de la solution de QD's irradiée est $V \approx \pi * (\frac{D_{\text{laser}}}{2})^2 * D_{\text{lampe}}$, soit d'après les valeurs numérique $V \approx 283 \mu\text{L}$.

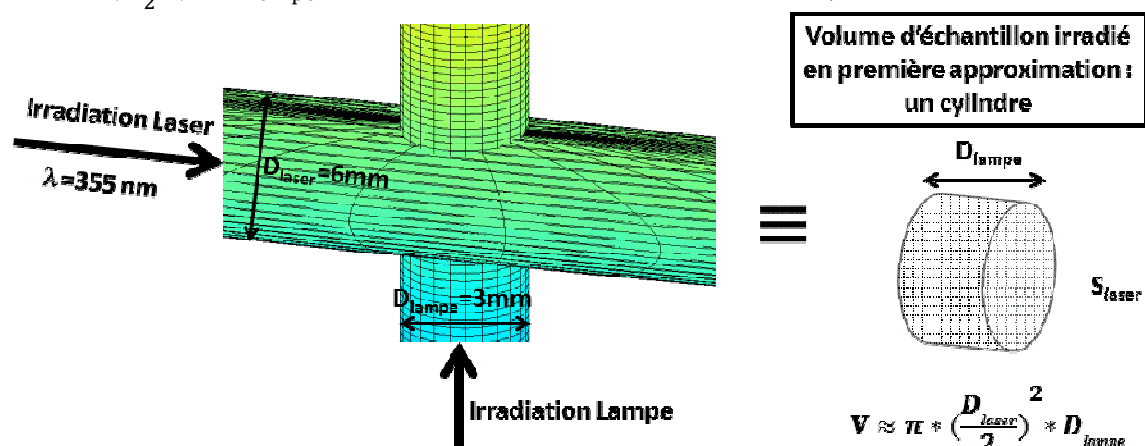


Schéma V-10 : Intersection de deux cylindres et calcul du volume d'intersection (de l'échantillon) analysé par photolyse éclair.

Comme la concentration de QD's a été fixée à 0,36 μM , le nombre de photons envoyés par QD's a été évalué dans la deuxième ligne du Tableau V-6.

Tableau V-6 : Calcul du nombre de photons absorbés par les QD's en fonction de la puissance laser envoyée.

Puissance Laser envoyée (mJ/pulse)	0,04	0,08	0,35	0,8	1,5	3,5	8,0
Nombre de Photons absorbés par QD's	1	2	10	23	44	102	233

Conditions expérimentales d'acquisition par photolyse éclair des systèmes photochimiques à base de QD's CdSe/ZnS₅₀₈

Une solution de 3mL de QD's est préparée en fixant l'absorbance à $\lambda=355\text{nm}$ à $A_{355}=0,5$. La solution est insérée dans une cuve de fluorescence hermétiquement fermée. Les échantillons analysés sont dégazés durant 20 minutes par bullage d'argon. L'irradiation est réalisée avec un laser pulsé Nd:YAG (de type « Quantel Company ») à $\lambda=355 \text{ nm}$ avec une énergie fixée à 0,04mJ/pulse, donc d'après le Tableau V-6 en conditions mono-photoniques d'irradiation.

5. Références

1. Jasieniak, J., Smith, L., Embden, J. v., Mulvaney, P., and Califano, M. (2009) Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19468-19474
2. Peng, Z. A., and Peng, X. G. (2001) Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 183-184
3. Jasieniak, J., Califano, M., and Watkins, S. E. (2011) Size-Dependent Valence and Conduction Band-Edge Energies of Semiconductor Nanocrystals. *ACS Nano* **5**, 5888-5902
4. Becke, A. D. (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **38**, 3098-3100
5. Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., and Schmidt, R. (2004) Chemical actinometry. *Pure Appl. Chem.* **76**, 2105-2146
6. Dubois, F., Mahler, B., Dubertret, B., Doris, E., and Mioskowski, C. (2007) A versatile strategy for quantum dot ligand exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 482-483
7. Valentine, W. M., Amarnath, V., Graham, D. G., and Anthony, D. C. (1992) Covalent cross-linking of proteins by carbon disulfide. *Chemical Research in Toxicology* **5**, 254-262
8. Lee, A. W. M., Chan, W. H., and Ho, M. F. (1991) Ultraviolet spectrophotometric determination of amino-acids by formation of dithiocarbamates. *Anal. Chim. Acta* **246**, 443-445
9. Zylstra, J., Amey, J., Miska, N. J., Pang, L., Hine, C. R., Langer, J., Doyle, R. P., and Maye, M. M. (2011) A Modular Phase Transfer and Ligand Exchange Protocol for Quantum Dots. *Langmuir* **27**, 4371-4379
10. Mircea, B., Calin, G. F., and Adrian, P. (2009) ¹H NMR investigation of self-association of vanillin in aqueous solution. *Journal of Physics: Conference Series* **182**, 012002
11. Schäfer, A., Huber, C., and Ahlrichs, R. (1994) Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* **100**, 5829-5835
12. Hartley, R. D., and Keene, A. S. (1984) Aromatic aldehyde constituents of graminaceous cell walls. *Phytochemistry* **23**, 1305-1307
13. van den Heuvel, R. H. H., van den Berg, W. A. M., Rovida, S., and van Berkel, W. J. H. (2004) Laboratory-evolved Vanillyl-alcohol Oxidase Produces Natural Vanillin. *Journal of Biological Chemistry* **279**, 33492-33500
14. Amarasekara, A. S., Wiredu, B., and Razzaq, A. (2012) Vanillin based polymers: I. An electrochemical route to polyvanillin. *Green Chemistry* **14**, 2395-2397
15. Anand, R. C., and Vimal. (1998) A Mild and Convenient Procedure for the Esterification of Amino Acids. *Synthetic Communications* **28**, 1963-1965
16. Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., Bercaw, J. E., and Goldberg, K. I. (2010) NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **29**, 2176-2179
17. Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusair, M. (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* **58**, 1200-1211
18. Klamt, A., and Schuurmann, G. (1993) COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 799-805
19. Stoll, S., and Schweiger, A. (2006) EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* **178**, 42-55
20. te Velde, G., and Baerends, E. J. (1992) Numerical integration for polyatomic systems. *Journal of Computational Physics* **99**, 84-98
21. Perdew, J. P. (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* **33**, 8822-8824
22. Klamt, A. (1995) Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 2224-2235
23. Klamt, A., and Jonas, V. (1996) Treatment of the outlying charge in continuum solvation models. *The Journal of Chemical Physics* **105**, 9972-9981
24. Becke, A. D. (1993) A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 1372-1377
25. Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **37**, 785-789
26. Neese, F. (2012) The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2**, 73-78
27. Schäfer, A., Horn, H., and Ahlrichs, R. (1992) Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* **97**, 2571-2577
28. Laaksonen, L. (1992) A graphics program for the analysis and display of molecular dynamics trajectories. *Journal of Molecular Graphics* **10**, 33-34
29. Bergman, D. L., Laaksonen, L., and Laaksonen, A. (1997) Visualization of solvation structures in liquid mixtures. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **15**, 301-306

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion

Nous avons montré que les quantum dots cœur-coquille CdSe/ZnS hydrosolubles, étudiés durant cette thèse à la fois par des techniques spectroscopiques (RPE, Photolyse éclair, quenching de fluorescence) et par des techniques analytiques (RMN, HPLC, SM), possèdent une activité photocatalytique

Ces quantum dots sont capables de réaliser de nombreuses réactions photochimiques grâce à des mécanismes différents.

- Premièrement, des réactions de réduction par transfert d'électron photoinduit sont possibles entre les quantum dots et des composés accepteurs d'électron possédant un potentiel redox supérieur à -1,1 V/ENH.
- Deuxièmement, des réactions d'oxydation par transfert de trou photoinduit ont été réalisées entre les quantum dots et des composés donneurs d'électron possédant un potentiel redox inférieur à +0,77V/ENH.
- Troisièmement, les quantum dots sont capables de réaliser des réactions comme photosensibilisateurs (type I ou II) par la création d'espèces réactives de l'oxygène.

Les quantum dots possèdent donc une grande réactivité les rendant particulièrement intéressants pour réaliser des réactions photocatalytiques.

Expérimentalement, nous avons montré que les nanoparticules CdSe/ZnS sont capables d'oxyder photochimiquement les donneurs d'électron suivants : la 3,5-diiodotyrosine, la 3-aminotyrosine, le 5-hydroxyindole, la vanilline, et la 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine. Ils sont aussi capables de réduire les accepteurs d'électron suivants : la 2-méthoxybenzoquinone, le méthylviologène et la 4-nitrophénylalanine et son ester méthylique.

L'activité photocatalytique des quantum dots a pu être évaluée quantitativement pour deux systèmes photochimiques. Pour le système « CdSe/ZnS₅₀₈+ 8oxodG + MV²⁺ », le rendement quantique photochimique de réduction à 1 électron de MV²⁺ est de 1,7 % à $\lambda=355$ nm. Pour le système « CdSe/ZnS₅₀₈+ 8oxodG + NO₂PhAlaMe », le rendement d'oxydation à 2 électrons de la 8oxodG est de 0,06% à $\lambda=450$ nm avec un nombre de turnover supérieur à 450.

Ce dernier système est particulièrement original car la 8oxodG, et la NO₂PhAlaMe sont des substrats qui sont utilisés pour la première fois en photocatalyse avec des quantum dots CdSe/ZnS. L'oxydation de la 8oxodG par des quantum dots n'avait en effet jamais été rapportée jusqu'ici dans la littérature.

C'est aussi la première fois qu'une réduction à 6 électrons de substrats nitroaromatiques en aminoaromatiques est réalisée par des quantum dots cœur-coquille CdSe/ZnS.

Deux modifications de la structure chimique des quantum dots ont été envisagées pour tenter d'obtenir une bonne efficacité photocatalytique. La première modification (voir le chapitre II) favorise la séparation de charge par la mise en place d'un relai redox. Un premier édifice a été mis en place avec la fixation à la surface des quantum dots de ligands redox actifs de type dithiocarbamates d'acides aminés. Le transfert de charge photoinduit semble bien avoir lieu. Malheureusement le groupement dithiocarbamate favorise la délocalisation de l'électron célibataire du radical. Au final, une recombinaison de charge a sans doute lieu et la réaction photochimique entre quantum dots et dithiocarbamates d'acides aminés n'a pas pu être réalisée.

La deuxième modification (chapitres II, III et IV) consiste à utiliser des nanoparticules de type cœur-coquille CdSe/ZnS. La couche coquille permet de diminuer la recombinaison de charge lors du transfert de charge vers les substrats redox-actifs. L'électron est ainsi capable d'être transféré

au travers de la couche de ZnS de manière efficace. Le transfert de trou photoinduit semble être plus difficile à réaliser. Cependant, nous avons pu montrer qu'en présence d'accepteur et de donneur d'électron, le transfert de trou photoinduit devient lui aussi efficace. Un mécanisme dans lequel l'accepteur réagit en premier avec les quantum dots photoexcités nous a permis de rationaliser cette observation.

Perspectives

Nous proposons ici différentes pistes d'études expérimentales pour poursuivre les travaux de recherche menés en photocatalyse redox avec des quantum dots.

Le rendement photochimique du système « CdSe/ZnS₅₀₈+ 8oxodG + NO₂PhAlaMe » est faible : QY₄₅₀ = 0,06%. L'efficacité photochimique des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS peut manifestement être améliorée. Nous pensons que la couche coquille (consistée de 6 mono-couches atomiques) est trop épaisse. Elle limite sans doute l'efficacité photochimique des QD's, empêchant de réaliser un transfert de charge (notamment de trou) photoinduit. Réduire son épaisseur pourrait améliorer l'activité photocatalytique des quantum dots. Ainsi il serait important d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche coquille de ZnS sur le rendement quantique photochimique lors des réactions d'oxydation et/ou de réduction de substrats.

Le développement de systèmes permettant un transfert de charge photoinduit par relai redox avec des quantum dots CdSe mériterait d'être poursuivi. Dans le chapitre II, les substrats 3,5-diodotyrosine et 3-aminotyrosine se sont avérés être de bons candidats pour réaliser un relai redox. Malheureusement, leur utilisation comme ligands grâce à une fonction dithiocarbamate avec les QD's CdSe n'a pas permis de réaliser un transfert de charge photoinduit efficace. Deux options peuvent être proposées pour poursuivre cette étude et éviter le phénomène de recombinaison des charges limitant le transfert de charge photoinduit :

- Des fonctions d'accroches différentes (fonction phosphonate ou fonction amine) pourraient être employées pour fixer les dérivés de tyrosine à la surface des quantum dots.
- Les substrats dérivés de tyrosine pourraient être incorporés au sein de chaînes peptidiques dont la séquence est optimisée de façon à contrôler la distance entre l'acide aminé redox-actif et la surface des quantum dots.

L'efficacité de la séparation de charge et donc l'activité photocatalytique des nanoparticules pourraient alors être améliorées.

Chapitre VI : Annexes



Sommaire

1.	Notions sur la physique des semi-conducteurs	233
1.1.	Approximation des masses effectives	233
1.2.	Structure de bande des semiconducteurs de type II-VI.....	234
1.3.	Nomenclature de la structure de bande de l'exciton dans un QD's semi-conducteur de type II-VI.....	235
1.4.	Structure fine de l'exciton.....	236
2.	Outils d'analyse de réactions photochimiques	237
3.	Modèles utilisés pour l'interprétation du quenching de fluorescence des QD's	238
4.	Calcul du diamètre total des nanoparticules de type CdSe/ZnS	241
5.	Calculs DFT des couplages hyperfins des radicaux anions de la NO ₂ PhAlaMe et de la NO ₂ PhAla	242
6.	Le blanchissement des QD's CdSe/ZnS ₅₀₈ en condition multiphotonique	247
7.	Références	249

1. Notions sur la physique des semi-conducteurs

Nous présentons dans cette annexe différents outils de compréhension décrivant la structure électronique de l'exciton au sein des QD's de type II-VI. Ils sont rédigés comme complément du chapitre I.

1.1. Approximation des masses effectives

Dans le solide semi-conducteur, le comportement électronique est décrit via la théorie des bandes. Le semi-conducteur présente une bande de valence (contenant les électrons à leur état d'énergie fondamental, bas en énergie) et une bande de conduction (vide, haute en énergie), séparées par une bande interdite, le gap, de largeur E_g . Cette structure de bande est en général très compliquée (1). L'approximation des masses effectives permet de décrire les bandes de valence et de conduction d'un solide semi-conducteur par des relations de dispersion de type parabolique autour des extrema. Cette approximation permet d'ignorer les atomes du matériau semi-conducteur.

L'électron dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence sont alors traités comme des particules libres ayant des masses effectives respectives m_e^* et m_h^* . Ainsi pour un semi-conducteur à gap direct, chaque bande possède, au voisinage de vecteur d'onde $k = 0$, une énergie (voir la Figure VI-1) :

$$\text{Bande de conduction : } E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

$$\text{Bande de valence : } E(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$$

où E_i est l'énergie de la bande i au vecteur d'onde $k=0$, $\hbar$ est la constante de Planck réduite et m^* est la masse effective des porteurs de charge. Cette masse effective est reliée à l'énergie par la relation suivante :

$$m_i^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}(k=0)}$$

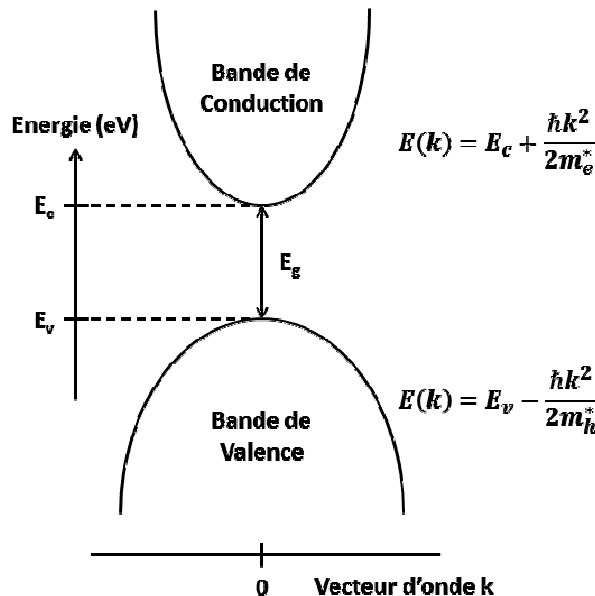


Figure VI-1 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct en fonction du vecteur d'onde k .

1.2. Structure de bande des semiconducteurs de type II-VI

La structure de bande dans un solide semi-conducteur est reliée à sa composition. Cette structure de bande est souvent plus compliquée que la description à deux bandes généralement réalisée.

Pour les semi-conducteurs de type II-VI, la structure de bande est constituée d'une bande de conduction et de trois bandes de valence (voir le Schéma VI-1). La bande de conduction est constituée d'orbitales atomiques de type s reliées aux anions constituant le cristal (S^{2-} , Se^{2-}). La bande de conduction (Γ_1) est donc unique car de symétrie s. La bande de valence est constituée, quant à elle, d'orbitales de type p reliées aux cations (Zn^{2+} , Cd^{2+}) constituant le cristal (2). La bande de valence est alors de symétrie p et donc composée de trois bandes :

- 2 bandes sont nommées Γ_8 , une bande appelée trou lourd (heavy hole), et une bande trou léger (light hole) (ces deux bandes sont dégénérées au vecteur d'onde $k=0$)
- 1 bande est nommée Γ_7 (split-off subband hole) (3).

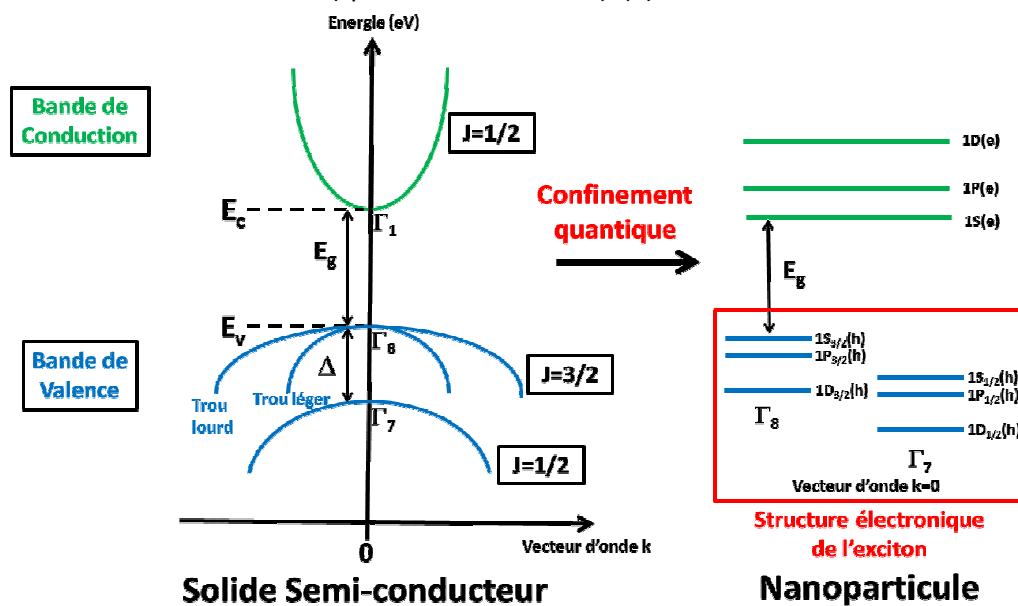


Schéma VI-1 : Structure de bandes d'un semiconducteur de type II-VI à gap direct sous forme solide et sous forme de nanoparticule. Le couplage spin-orbite Δ induit une levée de dégénérescence des bandes de valence du semi-conducteur. Le moment angulaire total J est le nombre quantique associé à la somme du moment angulaire des orbitales des bandes et au spin du porteur de charge. Ce schéma est adapté de la référence (2).

La structure électronique du solide semi-conducteur de type II-VI est donc en réalité une structure plus complexe à 4 bandes. Lorsque le confinement quantique a lieu dans les nanoparticules, une structure électronique de l'exciton est attendue.

1.3. Nomenclature de la structure de bande de l'exciton dans un QD's semi-conducteur de type II-VI

A la taille nanométrique, l'exciton créé au sein des QD's subit l'effet de confinement quantique (voir la partie I.3.1). La structure électronique de l'exciton est plus complexe que dans un semi-conducteur à deux bandes.

La structure électronique de l'exciton dans la bande de conduction n'est pas modifiée. Une description de type orbitales atomiques 1S(e), 1P(e) et 1D(e) est conservée.

Par contre, la structure électronique de l'exciton dans la bande de valence est beaucoup plus complexe. Une superposition des états électroniques des 3 bandes de valence doit être prise en compte (voir Schéma VI-1). La structure électronique du trou de l'exciton était considérée comme dégénérée dans le cas d'une nanoparticule semi-conductrice dont le solide est décrit par deux bandes de valence et de conduction. Ici, cette structure électronique subit une levée de dégénérescence liée à la symétrie de type p de la bande de valence dans le cas de semi-conducteurs de type II-VI.

Une nouvelle nomenclature est alors nécessaire pour prendre en compte les différents niveaux d'énergie liés au trou de l'exciton. Le moment orbitalaire total $\vec{J}$ est donc introduit (4,5). Il est défini par l'équation VI-1 suivante :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ (Équation VI-1).}$$

Le moment $\vec{L}$ correspond au moment angulaire orbitalaire (des orbitales constituant la bande dans le solide semi-conducteur). Sa projection a pour valeur 1 pour une symétrie de type p et pour valeur 0 pour une symétrie de type s. Le moment $\vec{S}$ correspond au spin de l'électron et du trou de l'exciton. Sa projection a pour valeur $\frac{1}{2}$. Les nombres quantiques relatifs associés à ces trois moments quantiques sont nommés m_j , m_L et m_s .

D'après le Schéma VI-1, lorsque l'électron de l'exciton vient peupler la bande de conduction (Γ_1), du fait de la symétrie de type s de la bande, le moment $J_e = \left|0 + \frac{1}{2}\right| = \frac{1}{2}$ peut-être calculé. Ces projections ont alors pour valeurs $m_j = \pm \frac{1}{2}$. Les niveaux électroniques restent nommés 1S(e), 1P(e), 1D(e).

Le trou de l'exciton peut peupler deux bandes de valence (Γ_7) et (Γ_8). (Γ_8) est quatre fois dégénérée avec un $J_h = \left|1 + \frac{1}{2}\right| = \frac{3}{2}$. Ces projections ont alors pour valeur $m_j = \pm \frac{1}{2}$ (trou léger) et $m_j = \pm \frac{3}{2}$ (trou lourd). (Γ_7) est par contre deux fois dégénérée avec un $J_h = \left|1 - \frac{1}{2}\right| = \frac{1}{2}$. Ces projections ont alors pour valeurs $m_j = \pm \frac{1}{2}$ (3).

Une nouvelle nomenclature de la structure électronique du trou de l'exciton est nécessaire pour prendre en compte la superposition des niveaux électronique liés aux différentes bandes de valence (de moment orbitalaire total $J=1/2$ et de $J=3/2$). Elle est du type nQ_i en utilisant le moment orbitalaire total J. Ainsi les premiers états électroniques de structure du trou de l'exciton seront nommés 1S_{3/2}(h), 1P_{3/2}(h), 2S_{3/2}(h), 1P_{1/2}(h) ... d'après les références (4) et (5).

1.4. Structure fine de l'exciton

Lorsque l'exciton est créé au sein des QD's, du fait du milieu confiné, l'électron et le trou peuvent subir une « interaction d'échange ». Dans le cas particulier de la transition $1S(e)-1S_{3/2}(h)$, une levée de dégénérescence supplémentaire est réalisée par cette interaction d'échange.

Un nouveau nombre quantique est considéré pour décrire cette levée de dégénérescence. Le moment angulaire total $\vec{F}$ de la transition $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ (4,5) est défini par : $\vec{F} = \vec{J}_e + \vec{J}_h$ (voir la partie VI-1.3 pour la définition de $\vec{J}$).

La levée de dégénérescence s'effectue suivant F tout d'abord par l'interaction d'échange entre l'électron et le trou (J_e valant 1/2, et J_h valant 3/2 pour le trou lourd et 1/2 pour le trou léger (4)). La première levée dégénérescence conduit à deux valeurs de nombre quantique $m_F=2$ et $m_F=1$ correspondant respectivement au « dark exciton » et au « bright exciton ».

Premièrement, ces états peuvent tout d'abord être considéré comme des états « triplets » du QD's car leur moment angulaire F est non nul. Ce résultat permet d'envisager la création d'oxygène singulet par annihilation triplet-triplet lors de l'irradiation des QD's sous air (voir le chapitre III).

Deuxièmement, ces états expliquent les résultats expérimentaux obtenus sur les décalages énergétiques appelés Stokes-Shift Δ_s^g rencontrés durant la comparaison du pic excitonique d'un spectre d'absorbance et le maximum du spectre d'émission d'un échantillon de QD's. Troisièmement, le phénomène de clignotement de la fluorescence (nommé « Blinking ») serait expliqué en partie par la présence des deux états « bright excitons » et « dark excitons » (6).

2. Outils d'analyse de réactions photochimiques

Différents types de rendements peuvent être introduits pour mesurer l'activité d'un photocatalyseur. Le rendement quantique QY (Quantum Yield) de réaction photochimique permet d'évaluer l'efficacité de la réaction. Il peut être défini de plusieurs façons par les équations VI-2 et VI-3 :

$$QY = \frac{\text{Quantité de réactifs consommés}}{\text{Quantité de photons absorbés}} \quad (\text{Équation VI-2}).$$

Si la réaction photochimique conduit à un seul produit de réaction, le rendement quantique peut être défini par l'équation VI-3 suivante :

$$QY = \frac{\text{Quantité de produits créés}}{\text{Quantité de photons absorbés}} \quad (\text{Équation VI-3}).$$

Parfois, le nombre de photons absorbés par les QD's lors d'une réaction photochimique est délicat à évaluer. La puissance de la lampe peut être déterminée par radiométrie ou par actinométrie (7). Le spectre d'émission de la lampe, sa puissance et le spectre d'absorbance des QD's sont alors nécessaires pour évaluer un rendement quantique de réaction.

Le rendement de conversion (RC) correspond à la quantité de produit de réaction obtenu à partir de la quantité de réactif initial. Il se calcule par l'équation VI-4 :

$$RC = \frac{\text{Quantité de produits créés}}{\text{Quantité de réactifs consommés}} \quad (\text{Équation VI-4}).$$

Enfin, il peut être intéressant d'introduire deux autres quantités : le nombre de turnover (TON) et la fréquence de turnover (TOF). Le nombre de turnover évalue le nombre de fois qu'un photocatalyseur peut fonctionner pour dégrader une quantité de substrats « illimitée » avant de devenir inefficace (empoisonnement des propriétés catalytiques du photocatalyseur). Le TOF est quant à lui égal au TON par unité de temps. Ils sont définis par les équations VI-5 et VI-6 :

$$TON = \frac{\text{Quantité de réactifs consommés}}{\text{Quantité de photocatalyseur}} \quad (\text{Équation VI-5})$$

$$TOF = \frac{\text{Quantité de réactifs consommés}}{\text{Quantité de photocatalyseur} \times \text{Temps d'irradiation}} \quad (\text{Équation VI-6})$$

3. Modèles utilisés pour l'interprétation du quenching de fluorescence des QD's

Nous détaillons les deux modèles de Stern-Vollmer, statique et dynamique, utilisés durant les expériences de quenching de photoluminescence des QD's dans les chapitres II et IV.

Equation de Stern-Vollmer

Dans une expérience de Quenching de fluorescence d'un fluorophore (**F**) par un quencher (**Q**), une variation linéaire de l'intensité normalisée de la fluorescence (I_0/I) est souvent rencontrée lors de l'ajout du quencher. Pour décrire cette variation, une équation de Stern-Vollmer est définie par :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} * [Q] \text{ (Équation VI-7)}$$

Où K_{SV} est la constant de Stern-Vollmer et $[Q]$ la concentration du quencher.

Différents modèles peuvent être proposés pour expliquer cette extinction de fluorescence. Ils sont développés en détail dans le livre « Principles of Fluorescence Spectroscopy » rédigé par le professeur Lakowicz (8).

Modèle statique

Le modèle statique suppose que le quenching de fluorescence du fluorophore lors de l'ajout du quencher est réalisé par la formation d'un complexe d'association non-radiatif (F-Q) du fluorophore et du quencher.

La constante d'association du complexe est définie par :

$$K_S = \frac{[F-Q]}{[F]*[Q]} \text{ (Équation VI-8).}$$

$[F-Q]$ est la concentration du complexe, $[F]$ la concentration du fluorophore, et $[Q]$ la concentration du quencher. La concentration initiale totale du fluorophore est donnée par :

$$[F]_0 = [F] + [F - Q] \text{ (Équation VI-9).}$$

L'équation VI-9 devient alors :

$$K_S = \frac{[F]_0 - [F]}{[F]*[Q]} \text{ (Équation VI-10).}$$

A ce stade, l'intensité de fluorescence est supposée directement proportionnelle à la concentration de fluorophore en solution. L'intensité de fluorescence liée à la concentration $[F]_0$ du fluorophore avant quenching est alors I_0 , et l'intensité du fluorophore $[F]$ pendant le quenching est I . L'équation de Stern-Vollmer dans le cas d'un quenching statique est alors retrouvée en remaniant l'équation VI-10 :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_S * [Q] \text{ (Équation VI-11)}$$

Modèle dynamique

Le modèle dynamique explique l'extinction de la fluorescence par la collision du fluorophore et du quencher. Ce quenching est donc contrôlé par la diffusion des deux espèces (diffusion bimoléculaire).

L'équation VI-7 dans le cas d'un quenching dynamique est alors modifiée (8) :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_D[C] = 1 + k_q\tau_0[C] \text{ (Équation VI-12)}$$

K_D est la constante de Stern-Vollmer dynamique, k_q est la constante de quenching bimoléculaire et τ_0 est le temps de vie du fluorophore en l'absence de Quencher.

Pour que l'extinction de fluorescence par un quenching de type dynamique soit possible, il est nécessaire que la constante k_q soit inférieure à la constante de vitesse bimoléculaire limite contrôlée par la diffusion k_0 .

Cette constante k_0 peut être calculée par l'équation de Smoluchowsky :

$$k_0 = 4\pi R D N_a * 1000 = 4\pi N_a * 1000 * (R_f + R_q)(D_f + D_q) \text{ (Équation VI-13)}$$

Avec k_0 exprimée en $L.mol^{-1}.s^{-1}$. R_f et R_q sont les rayons hydrodynamiques respectivement du fluorophore et du quencher. Ils sont exprimés en mètre. Et D_f et D_q sont les constantes de diffusion respectivement du fluorophore et du quencher.

Les coefficients de diffusion peuvent être calculés par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \text{ (Équation VI-14)}$$

Si $k_q < k_0$, un quenching dynamique peut être envisagé pour expliquer le phénomène de quenching de fluorescence du fluorophore. Par contre si $k_q > k_0$, le modèle de quenching dynamique ne peut expliquer le phénomène de quenching de fluorescence rencontré. Un modèle de quenching de type statique peut alors être proposé.

Application du modèle dynamique aux QD's dont un quenching de fluorescence est observé avec les substrats utilisés durant la thèse

Les constantes de Stern-Vollmer K_{SV} obtenues pour chacun des systèmes « QD's CdSe + Substrat » dans le chapitre II et « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ + Substrat » dans le chapitre IV sont présentées dans le Tableau VI-1.

La cinétique de décroissance de la fluorescence des QD's est souvent analysée par une multi-exponentielle définie par l'équation :

$$I(t) = \sum_i A_i * \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \text{ (Équation VI-15)}$$

Où l'indice i correspond à chacune des composantes temporelles τ_i (de la décroissance multi-exponentielle décroissante) de poids respectifs A_i .

Le temps de vie moyen de la fluorescence peut alors être défini par l'équation VI-16 (9) :

$$\langle \tau_0 \rangle = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i} \text{ (Équation VI-16)}$$

Les temps de vie moyen $\langle \tau_0 \rangle$ des QD's CdSe₅₈₈ et CdSe/ZnS₅₀₈ ont été estimés à 25 ns d'après la publication de Sharma et al. (10).

Dans un premier temps, la constante bimoléculaire k_q peut être évaluée à partir des valeurs de K_{SV} et $\langle \tau_0 \rangle$ d'après l'équation VI-12. Dans un second temps, la constante k_0 peut être évaluée à partir de l'équation VI-13 de Schmoluchowsky.

Les différentes valeurs k_q et k_0 trouvées pour chacun des systèmes photochimiques à base de QD's sont reportées dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Résumé des analyses de quenching de fluorescence des QD's (CdSe₅₈₈ et CdSe/ZnS₅₀₈) par un modèle dynamique.

Echantillon	CdSe ₅₈₈	« CdSe ₅₈₈ + YNH ₂ »	« CdSe ₅₈₈ + YCS ₂ »	CdSe/ZnS ₅₀₈	« CdSe/ZnS ₅₀₈ + MV ²⁺ »	« CdSe/ZnS ₅₀₈ + NO ₂ PhAlaMe »	« CdSe/ZnS ₅₀₈ + 8oxodG »
K_{SV} (L.mol ⁻¹)	-	7,2.10 ⁵	1,6.10 ⁵	-	3,0.10 ⁴	1,6.10 ²	5,4.10 ²
$\langle \tau_0 \rangle$ (ns)	25	-	-	25	-	-	-
k_q (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	-	2,9.10 ¹³	6,4.10 ¹²	-	1,2.10 ¹²	6,4.10 ⁹	2,2.10 ¹⁰
R (nm)	2,1 ^[a]	0,73 ^[b]	0,73 ^[b]	2,7 ^[a]	0,87 ^[b]	0,81 ^[b]	1,5 ^[c]
D (m ² .s ⁻¹)	-	3,4.10 ⁻¹⁰	3,4.10 ⁻¹⁰	-	2,8.10 ⁻¹⁰	3,0.10 ⁻¹⁰	1,6.10 ⁻¹⁰
k_0 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	-	9,7.10 ⁹	9,7.10 ⁹	-	9,9.10 ⁹	1,0.10 ¹⁰	8,0.10 ⁹

[a] : Rayon évalué à partir de la taille des nanoparticules sans ligands. [b] : Rayon hydrodynamique évalué à partir des longueurs des liaisons atomiques (11) et de la longueur estimée du cycle benzénique (524 pm). [c] Le rayon hydrodynamique de la 8oxodG n'a pas été calculé. Il a été fixé à 1,5 nm.

Pour les échantillons « CdSe₅₈₈ + YNH₂ », « CdSe₅₈₈ + YCS₂ » et « CdSe/ZnS₅₀₈ + MV²⁺ », le quenching de fluorescence observé ne peut être compatible avec un quenching de type dynamique. Un quenching de type statique a donc été proposée pour expliquer le phénomène de quenching de fluorescence des QD's observé. Pour l'échantillon « CdSe/ZnS₅₀₈ + NO₂PhAlaMe », la constante de Stern-vollmer est assez faible pour pouvoir interpréter le phénomène de quenching par un modèle dynamique.

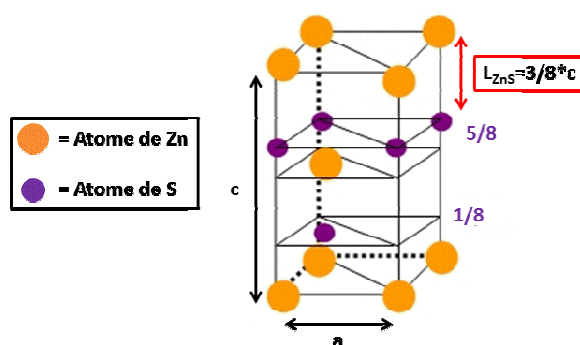
Pour l'échantillon « CdSe/ZnS₅₀₈ + 8oxodG », il est difficile de dire si le quenching est de type dynamique ou statique car les constantes k_q et k_0 sont assez proches.

4. Calcul du diamètre total des nanoparticules de type CdSe/ZnS

Les QD's CdSe/ZnS possèdent un cœur CdSe dont la taille est bien connue par absorbance UV-Visible grâce à la relation empirique établie par Jasieniak et al. (7). Par contre, la taille de la couche coquille des QD's CdSe/ZnS₅₀₈ n'était pas précisée par le fabricant et nous avons dû l'évaluer par microscopie TEM. Nous présentons ici une méthode de calcul simple reliant la taille totale de QD's CdSe/ZnS en fonction du nombre de couches atomiques de ZnS déposées autour du cœur CdSe.

Calcul de la distance minimale L_{ZnS} entre deux atomes Zn et S

Le calcul est basé sur la connaissance des paramètres de maille de la structure cristalline de la couche coquille ZnS würtzite. Dans le Schéma VI-2, la maille élémentaire de la structure cristalline de type ZnS würtzite est représentée.



Structure cristalline de type ZnS Würtzite

Schéma VI-2 : Représentation de la maille élémentaire d'une structure cristalline de type ZnS Würtzite.

Les deux paramètres de maille d'un cristal ZnS de type würtzite a et c sont connus dans la littérature (12) et ont pour valeur $a=3,823 \text{ \AA}$ et $c=6,2565 \text{ \AA}$. La distance la plus courte entre les atomes Zn et S composant la structure cristalline est alors $L_{ZnS} = 3/8 * c = 0,235 \text{ nm}$.

Calcul du diamètre total des QD's cœur-coquille CdSe/ZnS

Lorsque les couches de ZnS (voir Schéma VI-3) sont déposées autour de la nanoparticule, le diamètre total peut être estimé par l'équation suivante : $D(\text{QD's CdSe/ZnS}) = D(\text{CdSe}) + 2 * L_{ZnS}$.

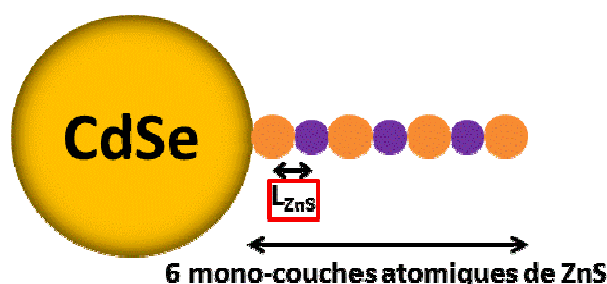


Schéma VI-3 : Représentation en coupe de l'agencement de 6 mono-couches atomique de ZnS autour d'un cœur de CdSe.

Les valeurs obtenues de diamètre total des QD's CdSe/ZnS₅₀₈ de taille de cœur de 2,5 nm de diamètre suivant le nombre de mono-couches de ZnS déposées sont présentées dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Valeurs des diamètres totaux de QD's cœur-coquille CdSe/ZnS en fonction du nombre de mono-couches présentes autour du cœur CdSe.

Nombre de mono-couches de ZnS	0	1	2	3	4	5	6
Diamètre total des QD's CdSe/ZnS ₅₀₈ (nm)	2,5 ^[a]	3,0	3,5	3,9	4,4	4,9	5,4

[a] : Diamètre du cœur CdSe connu grâce à la publication de Jasieniak et al. (7).

5. Calculs DFT des couplages hyperfins des radicaux anions de la NO₂PhAlaMe et de la NO₂PhAla

Le but de cette étude a été de confirmer, par des calculs DFT, les valeurs de constantes de couplages hyperfins obtenues lors de la simulation des spectres RPE expérimentaux présentés dans la Figure IV-2. Ces spectres RPE ont permis d'identifier les radicaux anions dérivés des espèces méthyl-ester de nitrophénylalanine (**NO₂PhAlaMe**) et nitrophénylalanine (**NO₂PhAla**) (voir Tableau VI-3).

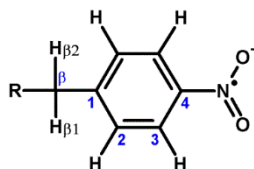


Schéma VI-4 : Nomenclature utilisée pour les radicaux nitroaromatiques utilisés dans cette partie VI-5.

Lors des simulations réalisées sur les spectres RPE, un écart entre les protons ¹H_{β1} et ¹H_{β2} du –C_(β)H₂ de la chaîne aliphatique a été rencontré (voir le Schéma VI-4 ci-dessus). Nous avons attribué cet écart à la présence d'un centre diastéréotopique qui rend les deux protons non équivalents (13,14). La chaîne aliphatique provoquerait une gêne stérique plus ou moins grande suivant le radical rendant la rotation des protons ¹H_{β1} et ¹H_{β2} plus ou moins contrainte.

Nous avons donc supposé que les constantes de couplage hyperfin de ces deux protons étaient fortement influencées par la géométrie de la molécule. Nous avons donc réalisé des calculs DFT pour confirmer cette hypothèse.

Nous présenterons dans un premier temps les valeurs de couplages hyperfins isotropes obtenues par les calculs DFT. Nous verrons dans un second temps comment la conformation du radical anion nitroaromatique R-NO₂[•] influe sur son énergie de stabilisation et ses valeurs de couplages hyperfins isotropes.

Calcul par DFT des couplages hyperfins de la NO₂PhAlaMe et NO₂PhAla en utilisant le potentiel B3LYP

Nous avons tout d'abord calculé par DFT les constantes de couplages hyperfins des radicaux anions NO₂PhAlaMe[•] et NO₂PhAla[•] en utilisant une fonction de densité de type B3LYP (voir la partie V-4.4). Les valeurs de couplages hyperfins isotropes calculées par DFT (après optimisation de géométrie) sont présentées dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3 : Constantes de couplages hyperfins isotropes (en Gauss) de l'éthylnitrobenzène tirées de la littérature (13), en comparaison avec celles du méthyl-ester de nitrophénylalanine NO₂PhAlaMe et de la nitrophénylalanine NO₂PhAla obtenues par des calculs DFT et par simulation des spectres expérimentaux.

Molécules	EthylNitrobenzene	NO ₂ PhAlaMe		NO ₂ PhAla	
Représentation chimique du radical anion					
Atomes	lit. (13)	Calculs DFT	Simulation	Calculs DFT	Simulation
¹⁴ N (G)	14,15	3,9	12,9	3,9	14,4
[C ₂] 2* ¹ H (G)	3,45	3,2	3,3	3,2	3,3
[C ₃] 2* ¹ H (G)	1,15	0,9	1,1	0,9	1,2
C _{β1} - ¹ H (G)	3,05	5,5	10,3	3,8	2,6
C _{β2} - ¹ H (G)	3,05	1,2	2,1	1,0	2,0
C _α H ₃ (G)	0,8	-	-	-	-

Les constantes de couplages hyperfins des deux protons en ortho de la fonction nitroaromatique ($[C_3] 2 \times {}^1H$) et des deux protons en méta de la fonction nitro ($[C_2] 2 \times {}^1H$) calculés par DFT sont similaires à ceux obtenus par la simulation des spectres RPE des deux radicaux $NO_2PhAlaMe^{\bullet-}$ et $NO_2PhAla^{\bullet-}$.

Les constantes de couplages hyperfins de l'azote ^{14}N obtenues par le calcul DFT (3,9 G) sont par contre trois à quatre fois plus faibles que les constantes obtenues expérimentalement par la simulation des spectres expérimentaux (12,9 G et 14,4 G). Cet écart est lié à l'effet de polarisation de spin entre l'azote ^{14}N et l'électron célibataire du radical (délocalisé principalement sur le cycle aromatique). L'effet de polarisation nécessite une description précise de toutes les orbitales de l'azote ^{14}N qui interagissent avec l'électron célibataire du radical. L'estimation de l'échange entre l'électron célibataire et l'ensemble de ces orbitales de l'azote ^{14}N est généralement mal évaluée par un calcul DFT. Cela explique cette forte différence entre la valeur calculée et la valeur mesurée pour le couplage hyperfin isotropes de l'azote ^{14}N .

Une dissymétrie significative entre les couplages hyperfins des ${}^1H_{\beta 1}$ et ${}^1H_{\beta 2}$ du $C_{(\beta)}H_2$ de la chaîne aliphatique est retrouvée par le calcul DFT pour les deux radicaux anions $NO_2PhAlaMe^{\bullet-}$ et $NO_2PhAla^{\bullet-}$.

Par contre l'écart observé expérimentalement entre les constantes de couplages hyperfins des protons ${}^1H_{\beta 1}$ et ${}^1H_{\beta 2}$ n'est pas bien reproduit par le calcul DFT pour ces deux radicaux. Par exemple, les constantes de couplages hyperfins des protons ${}^1H_{\beta 1}$ et ${}^1H_{\beta 2}$ du radical $NO_2PhAlaMe^{\bullet-}$ ont des valeurs respectives de 5,5 G et 1,2 G calculées par DFT alors qu'elles ont été trouvées à 10,3 G et 2,1 G par la simulation des spectres expérimentaux.

Dans la suite de ce paragraphe nous traiterons essentiellement des calculs DFT réalisés sur le radical anion $NO_2PhAlaMe^{\bullet-}$.

Définition de l'angle dièdre

Nous avons donc supposé qu'une variation de la géométrie des radicaux induisait directement cet écart de constantes de couplages hyperfins des protons ${}^1H_{\beta 1}$ et ${}^1H_{\beta 2}$. Nous avons donc étudié la variation de l'angle dièdre θ , défini dans la Figure VI-2, déterminant l'orientation des 1H du $C_{(\beta)}H_2$ du radical $NO_2PhAlaMe^{\bullet-}$ par rapport au plan du cycle aromatique.

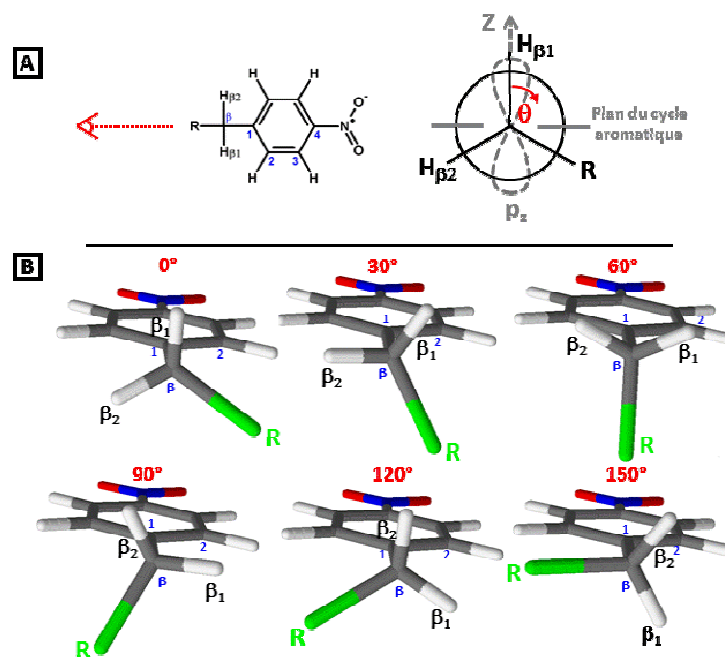


Figure VI-2 : Définition de l'angle dièdre pour le radical $NO_2PhAlaMe^{\bullet-}$. A) Présentation de l'angle dièdre θ entre la liaison $C_{(\beta)}-{}^1H_{\beta 1}$ et C_1-Z , avec Z l'axe de l'orbitale p_z du C_1 . R représente la chaîne aliphatique du radical $NO_2PhAlaMe^{\bullet-}$. B) Représentation 3D des dérivés de nitroaromatiques pour différents angle dièdre θ : 0° , 30° , 60° , 90° , 120° , et 150° .

L'angle dièdre θ est formé par le croisement des droites $C_{(\beta)}-^1H_{\beta1}$ et C_1-Z (voir Figure VI-2A), où Z est la direction fixée par l'orbitale p_z du C_1 du cycle aromatique (soit une droite normale au plan du cycle aromatique). Un suivi de la géométrie 3D des molécules en fonction de l'angle θ a été présenté en Figure VI-2B.

Profil énergétique de $NO_2PhAlaMe$ en fonction de l'angle dièdre θ

Nous avons ensuite établi le profil énergétique du radical pour différentes valeurs d'angle dièdre θ . A chaque valeur d'angle dièdre θ , une énergie de stabilisation $E(\theta)$ est obtenue (voir la Figure VI-3). L'énergie de stabilisation la plus basse du profil énergétique est atteinte pour un angle dièdre θ de 70° . C'est dans cette configuration que les constantes de couplages hyperfins du radical $NO_2PhAlaMe^{\bullet}$ (et du radical $NO_2PhAla^{\bullet}$) calculées par DFT ont été reportées dans le Tableau VI-3.

La différence d'énergie $\Delta E(\theta)$ entre l'énergie de stabilisation $E(\theta)$ et l'énergie de stabilisation $E(70^\circ)$ a été tracée dans la Figure VI-3 pour différentes orientations d'angle dièdre θ du radical $NO_2PhAlaMe^{\bullet}$.

A $25^\circ C$, l'énergie thermique est d'environ $0,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La barrière énergétique de rotation du $-C_{(\beta)}H_2$ n'est donc pas franchie à température ambiante. La rotation du carbone $C_{(\beta)}$ est donc bien contrainte comme nous l'avions anticipée.

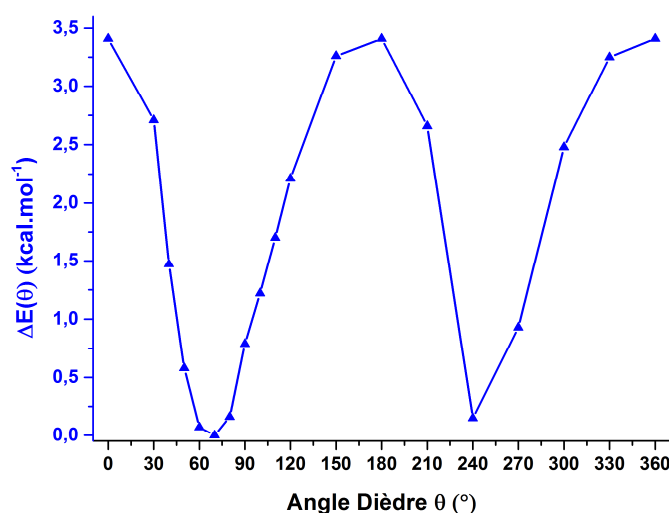


Figure VI-3 : Variation de l'énergie de stabilisation du radical $NO_2PhAlaMe^{\bullet}$ calculées par DFT en fonction de différentes orientations de l'angle dièdre. L'angle dièdre θ a été étudié de 0° à 360° par pas de 30° et de 30° à 120° par pas de 10° .

Valeurs des couplages hyperfins $^1H_{\beta1}$ et $^1H_{\beta2}$ de $NO_2PhAlaMe$ en fonction de l'angle dièdre θ

Les valeurs de couplages hyperfins ont été tracées en fonction de l'angle dièdre θ en Figure VI-4. Les couplages hyperfins des protons $^1H_{\beta1}$ et $^1H_{\beta2}$ sont représentés respectivement en courbe noire et en courbe rouge. Les couplages hyperfins du $^1H_{\beta1}$ les plus intenses sont obtenus lorsque la liaison $^1H_{\beta1}-C_{\beta}$ est orientée dans l'axe Z ($\theta=0^\circ$). L'orbitale s du proton est alors bien alignée avec l'orbitale p_z du C_1 du cycle aromatique rendant le couplage électronique plus fort par recouvrement des orbitales, et donc un couplage hyperfin plus grand.

Inversement les couplages les plus faibles sont obtenus lorsque la liaison est dans le plan du cycle aromatique ($\theta=90^\circ$). La même variation est également observée pour les couplages hyperfins de $^1H_{\beta2}$ avec un décalage d'angle de 120° . Une valeur d'angle dièdre remarquable est obtenue pour $\theta=60^\circ$ où les deux protons sont orientés de la même manière par rapport au plan

du cycle aromatique. A cette valeur d'angle dièdre, les deux protons possèdent donc la même valeur (calculée par DFT) de couplages hyperfins.

Il est ensuite possible de simuler la variation des couplages hyperfins par le modèle décrit par McConnell (15) ou Stone et Maki (16), par une expression du type :

$$a(1H_{\beta 1}) = Q(\theta) * \rho_C^\pi \text{ (Équation VI-17)}$$

où ρ_C^π est la densité de spin dans l'orbitale p_z du C_4 et $Q(\theta)$ est une fonction du type $Q(\theta) = B * \cos^2(\theta)$.

Dans notre cas, les fonctions utilisées pour réaliser les simulations sont $B_1 * \cos^2(\theta)$ pour $^1H_{\beta 1}$ (courbe pointillée noire) et du type $B_2 * \cos^2(\theta - 120^\circ)$ pour $^1H_{\beta 2}$ (courbe pointillée rouge) avec $B_1 = 10,7 \text{ G}$ et $B_2 = 11,1 \text{ G}$.

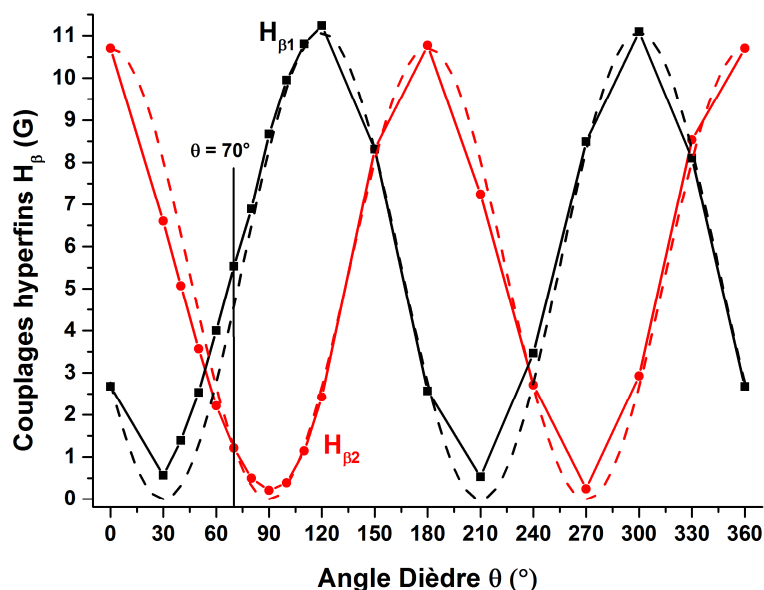


Figure VI-4 : Variation des couplages hyperfins calculés par DFT des deux protons $^1H_\alpha$ et $^1H_\beta$ de la molécule 1 en fonction de l'angle dièdre θ . Les couplages hyperfins sont représentés en noir pour $^1H_{\beta 1}$ et en rouge pour $^1H_{\beta 2}$. Les valeurs calculées ont été comparées à des simulations en pointillé. En pointillé noir, la simulation a été effectuée par une fonction de type $B_1 * \cos^2(\theta)$ avec $B_1 = 10,7 \text{ G}$ pour $^1H_{\beta 1}$ et en pointillé rouge par une fonction du type $B_2 * \cos^2(\theta - 120^\circ)$ avec $B_2 = 11,1 \text{ G}$ pour $^1H_{\beta 2}$.

Evaluation des couplages hyperfins moyens de $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$

Dans un second temps, les valeurs de couplages hyperfins pour $^1H_{\beta 1}$ et $^1H_{\beta 2}$ peuvent être évaluées en tenant compte de la température. Les radicaux adoptent une moyenne statistique des différentes conformations à cause de l'agitation moléculaire autour des géométries dont l'énergie de stabilisation est la plus basse. Les couplages hyperfins observés pour $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ peuvent être évalués par l'équation VI-18 par multiplication du facteur de Boltzmann :

$$\langle a(1H_{\beta 1}) \rangle = \sum_{\theta} a_{\theta}(1H_{\beta 1}) * \exp \frac{-\Delta E(\theta)}{kT} \text{ (Équation VI-18)}$$

Où $a_{\theta}(1H_{\beta 1})$ sont les constantes de couplages hyperfins calculés par DFT dans la Figure VI-4, $\Delta E(\theta)$ est la différence d'énergie de stabilisation calculée dans la Figure VI-3, T est la température, et k est la constante de Boltzmann ($k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

Pour $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$, les valeurs de couplages hyperfins sont ainsi de $\langle a(1H_{\beta 1}) \rangle = 5,5 \text{ G}$ et $\langle a(1H_{\beta 2}) \rangle = 1,5 \text{ G}$ sur la plage d'angle dièdre $[30^\circ - 120^\circ]$. Les valeurs obtenues sont donc peu modifiées par rapport à celle du minimum énergétique.

Décalage de l'énergie de stabilisation du radical

Les valeurs de couplages hyperfins expérimentaux de 2,1 G et 10,3 G ne sont pas exactement retrouvées par le calcul DFT malgré la prise en compte de la géométrie et du facteur de Boltzmann. Nous avons donc supposé que le profil énergétique calculé par DFT dans la Figure VI-3 était décalé d'un angle dièdre donné.

Les valeurs de couplages hyperfins du radical $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}^\bullet$ (2,1 G et 10,3 G) obtenues par simulation du spectre RPE, correspondraient à une orientation moyenne de la molécule en solution centrée autour d'un angle dièdre de 100° à 110° . A cette valeur d'angle dièdre, l'énergie de stabilisation de la molécule $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ serait la plus basse.

Le profil énergétique de la Figure VI-3 a ensuite été décalé de 30° artificiellement en angle dièdre (voir la Figure VI-5). En appliquant l'équation VI-18, les valeurs de couplages hyperfins moyens sont cette fois-ci $\langle a(^1\text{H}_{\beta 1}) \rangle = 9,5$ G et $\langle a(^1\text{H}_{\beta 2}) \rangle = 0,7$ G sur la plage d'angle dièdre $[60^\circ - 150^\circ]$. Ils se rapprochent des valeurs de couplages hyperfins expérimentales obtenues par la simulation des spectres RPE.

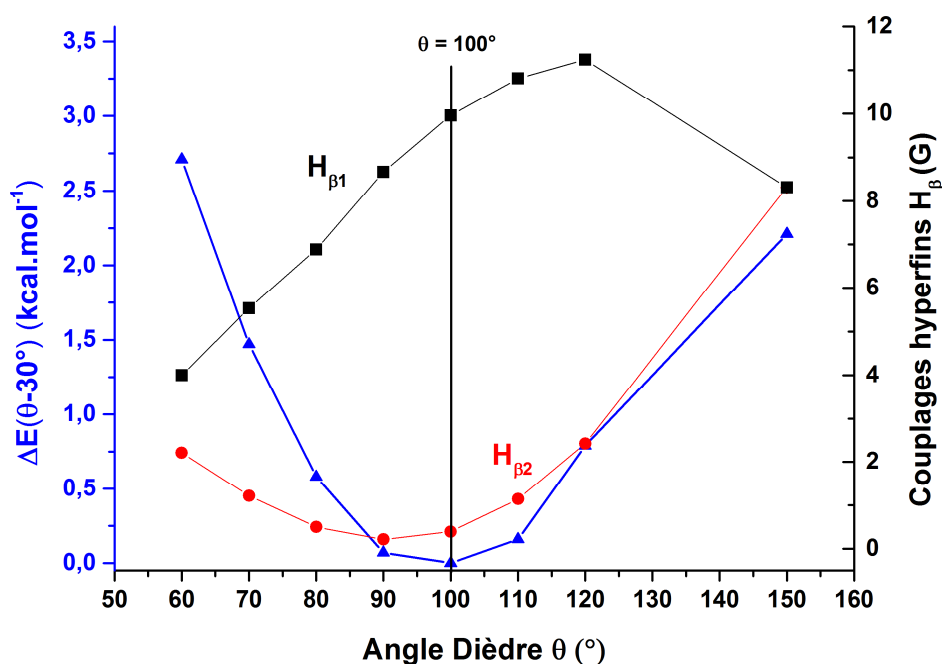


Figure VI-5 : Comparaison du profil énergétique calculé par DFT décalé de 30° en angle dièdre (courbe bleue) et des constantes de couplages hyperfins des protons $^1\text{H}_{\beta 1}$ et $^1\text{H}_{\beta 2}$ calculées par DFT.

Conclusion

Les calculs DFT ont montré que la conformation de la molécule avait une influence forte sur

- 1) les énergies de stabilisation du radical
- 2) les valeurs de couplages hyperfins des protons $^1\text{H}_{\beta 1}$ et $^1\text{H}_{\beta 2}$

Pour les molécules $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ et NO_2PhAla , la chaîne aliphatique induit une gêne stérique qui empêche la rotation libre du $\text{C}_{(\beta)}\text{H}_2$. La géométrie de la molécule induit alors une dissymétrie des constantes de couplages hyperfins $^1\text{H}_{\beta 1}$ et $^1\text{H}_{\beta 2}$. Les calculs DFT ont pu reproduire ce phénomène grâce à l'étude de l'angle dièdre θ .

Pour améliorer l'estimation des couplages hyperfins par le calcul DFT, deux niveaux de modélisation peuvent ensuite être réalisés. Le calcul peut être effectué en imposant une constante diélectrique $\epsilon=78$ correspondant au milieu dans lequel est la molécule $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}$ étudiée expérimentalement. Dans un deuxième temps, un solvant explicite autour de la molécule peut être créé, par une matrice moléculaire contenant le radical $\text{NO}_2\text{PhAlaMe}^\bullet$, des molécules d' H_2O et des contre-ions. L'optimisation géométrique sur cette matrice peut orienter la géométrie de la molécule et influencer son profil énergétique calculé.

6. Le blanchissement des QD's CdSe/ZnS₅₀₈ en condition multiphotonique

Les études effectuées par photolyse éclair sur les systèmes « QD's seuls » et « QD's + 8oxodG », ont permis d'observer une différence d'absorption négative (voir partie IV-2.3) liée au blanchissement (bleaching) des QD's. Dans cette étude, des conditions mono-photoniques avaient été adoptées. Dans ce paragraphe, nous montrons comment la puissance laser induit un blanchissement des QD's de durée de vie plus longue en condition multiphotonique.

Effet de l'augmentation de la puissance laser sur le Bleaching

Un échantillon de « QD's CdSe/ZnS₅₀₈ seuls (sans substrat) » a donc été irradié et étudié par photolyse éclair. Les différentes puissances laser testées sont présentées dans le Tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Calcul du nombre de photons absorbés par les QD's en fonction de la puissance laser envoyée.

Puissance Laser envoyée (mJ/pulse)	0,04	0,35	3,5
Nombre de Photons absorbés par QD's	1	10	102

L'influence de l'augmentation de la puissance laser a été suivie en enregistrant des cinétiques d'absorption transitoire à $\lambda=480\text{nm}$, proche de la longueur d'onde maximale du bleaching des QD's, dues au second pic excitonique (légèrement plus intense). Les différentes cinétiques sont présentées dans la Figure VI-6. La première cinétique enregistrée à environ 0,04 mJ/pulses ne possède qu'un signal (-1 mOD) de très courte durée (<100 ns) dû au bleaching des QD's. Ce signal a déjà été commenté dans la partie IV-2.3 et serait dû à l'espèce QD's[e-h]. La ligne de base reste légèrement négative -0,1 mOD en fin de cinétique.

Lorsque la puissance laser est fixée à 0,35mJ/pulse, un signal négatif commence à apparaître avec une intensité de -2,3 mOD durant la première μs (voir l'encart de la Figure VI-6). Un signal résiduel de -0,2 mOD est observé en fin de cinétique.

Lorsque la puissance laser est fixée à 3,5 mJ/pulse, l'intensité du bleaching croît de nouveau. L'intensité maximale du signal possède une absorbance transitoire à -4,3 mOD. Une composante de décroissance du signal plus longue que la cinétique enregistrée avec une puissance laser de 0,04 mJ/pulse apparaît.

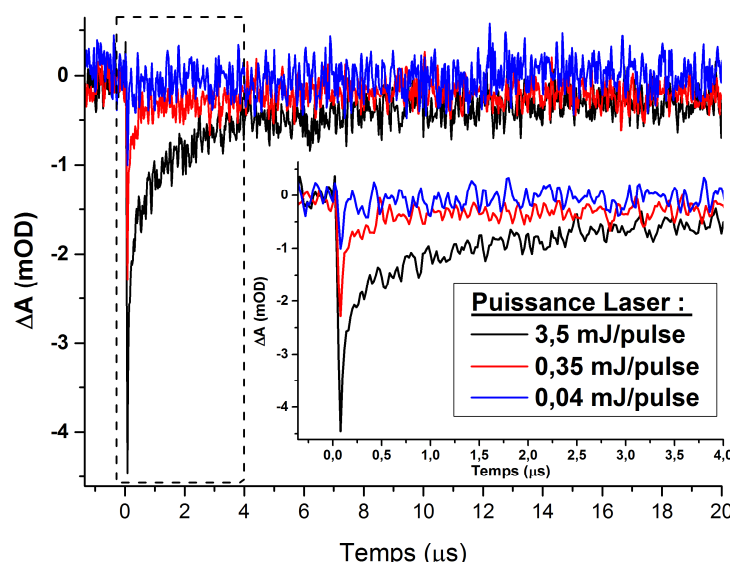


Figure VI-6 : Cinétiques d'absorbance résolue en temps mesurées à $\lambda=480\text{nm}$ du système photochimique QD's CdSe/ZnS₅₀₈ seul mesurées en fonction de la puissance laser envoyée. La concentration de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ est de 0,36 μM . Les cinétiques ont été enregistrées après une moyenne de 20 coups-lasers à une longueur d'onde d'excitation $\lambda=355\text{ nm}$. Les puissances laser testées sont indiquées dans la légende encadrée à droite de la figure. Dans l'encart, un agrandissement a été réalisé durant les 4 premières micro-secondes.

Cette cinétique a été analysée en réalisant un fit (courbe rouge) de décroissance exponentielle dans la Figure VI-7. Un temps caractéristique $\tau = 1130 \text{ ns} \pm 50 \text{ ns}$ a été obtenu. En fin de cinétique, le signal résiduel possède une intensité de -0,4mOD.

La cinétique de recombinaison longue semble provenir des conditions multiphotoniques d'irradiation employées durant l'expérience. Une absorption biphotonique pourrait promouvoir, si les niveaux électroniques le permettent, l'électron de l'exciton vers des niveaux électroniques de plus hautes énergies.

L'absorbance résiduelle observée à la fin des cinétiques de recombinaison semble provenir d'un autre mécanisme. Une hypothèse peut être proposée pour expliquer ce signal résiduel. Lors de l'irradiation de la solution, une partie des QD's subissent de manière irréversible une photo-dégradation. Cet état dégradé des QD's absorberait moins la lumière et créerait ce signal résiduel de bleaching. Ce phénomène de photo-dégradation serait d'autant plus fréquent que la puissance lumineuse envoyée serait grande.

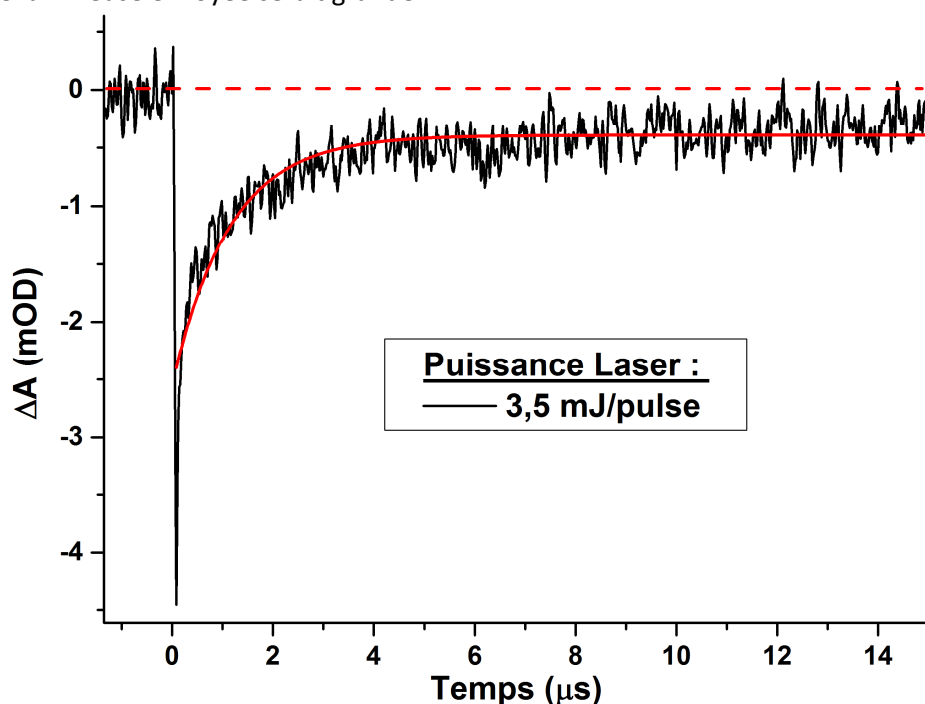


Figure VI-7 : Cinétique d'absorbance résolue en temps mesurée à $\lambda=480\text{nm}$ du système photochimique QD's CdSe/ZnS₅₀₈ seul enregistrée après un pulse laser de 3,5 mJ de puissance. La concentration de QD's CdSe/ZnS₅₀₈ est de 0,36 μM . Une simulation de type exponentielle décroissante (courbe rouge) de la cinétique a été réalisée et un temps caractéristique de $\tau = 1130 \text{ ns} \pm 50 \text{ ns}$ a été obtenu. A la fin de la cinétique, un signal résiduel est observé avec un écart d'absorbance $\Delta A = -0.4 \text{ mOD}$.

7. Références

1. W. von der Osten, U. R. (1986) Landolt-Börnstein: Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VII Compounds. *Springer Materials*
2. Chestnoy, N., Hull, R., and Brus, L. (1986) Higher excited electronic states in clusters of ZnSe, CdSe, and ZnS: Spin-orbit, vibronic, and relaxation phenomena. *The Journal of chemical physics* **85**, 2237-2242
3. Norris, D. J., and Bawendi, M. G. (1996) Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review B* **53**, 16338-16346
4. Efros, A. L., and Rosen, M. (2000) The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Materials Science* **30**, 475-521
5. Klimov, V. I. (2007) Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 635-673
6. Krauss, T. D., and Peterson, J. J. (2012) Quantum dots: A charge for blinking. *Nat Mater* **11**, 14-16
7. Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., and Schmidt, R. (2004) Chemical actinometry. *Pure Appl. Chem.* **76**, 2105-2146
8. Lakowicz, J. R. (2006) Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd Edition. *Springer, Analytical Chemistry*
9. James, D. R., Liu, Y.-S., De Mayo, P., and Ware, W. R. (1985) Distributions of fluorescence lifetimes: consequences for the photophysics of molecules adsorbed on surfaces. *Chemical Physics Letters* **120**, 460-465
10. Sharma, S. N., Pillai, Z. S., and Kamat, P. V. (2003) Photoinduced charge transfer between CdSe quantum dots and p-phenylenediamine. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 10088-10093
11. David R. Lide ed. (2006) Physical Constants of Organic Compounds. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 86th Edition, Taylor and Francis, Boca Raton, FL*, 9-1
12. David R. Lide ed. (2006) Physical Constants of Organic Compounds. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 86th Edition, Taylor and Francis, Boca Raton, FL*, 4-155
13. McKinney, T. M., and Geske, D. H. (1967) Details of the steric interaction in mono-ortho-substituted nitrobenzene anion radical. *Journal of the American Chemical Society* **89**, 2806-2813
14. Sealy, R. C., Harman, L., West, P. R., and Mason, R. P. (1985) The electron-spin resonance-spectrum of the tyrosyl radical. *Journal of the American Chemical Society* **107**, 3401-3406
15. Heller, C., and McConnell, H. M. (1960) Radiation Damage in Organic Crystals. II. Electron Spin Resonance of (CO₂H)CH₂CH(CO₂H) in β -Succinic Acid. *The Journal of Chemical Physics* **32**, 1535-1539
16. Stone, E. W., and Maki, A. H. (1962) Hindered internal rotation and esr spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **37**, 1326-&

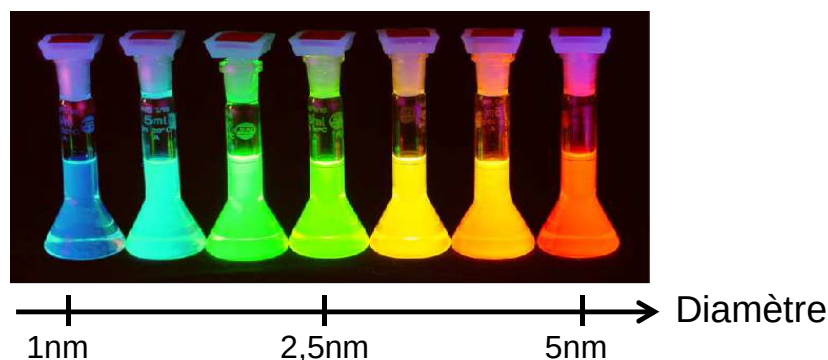
Résumé

L'utilisation de nanoparticules semi-conductrices colloïdales, appelées quantum dots, est nouvelle pour des applications en photocatalyse redox. Ces nano-objets possèdent une forte absorption dans le visible modulable avec leur taille. De plus, la présence d'une couche de ligands peut rendre ces nanostructures éco-compatibles.

Dans ce manuscrit de thèse, une étude de la photocatalyse redox avec des nanoparticules cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS a été réalisée dans le visible en solvant aqueux. Les quantum-dots hydrosolubles sont tout d'abord fonctionnalisés par des ligands de type acide aminé. Trois systèmes photochimiques ont ensuite été testés avec les substrats suivants : dérivés d'acides aminés, vanilline et 8oxodG.

L'activité photochimique des nanoparticules semi-conductrices a pu être démontrée et évaluée par la détection de produits de réaction. Le mécanisme de transfert de charge photoinduit a par ailleurs été élucidé par des techniques spectroscopiques durant l'irradiation.

Mots-clés : Photocatalyse redox, Quantum Dots, Hydrosolubles, RPE, Acides Aminés, 8oxodG



Photographie sous irradiation ultraviolette de différentes tailles de nanoparticules de type CdSe. (Source : <https://talapinlab.uchicago.edu/>)

Abstract

The use of colloidal semiconductor nanoparticles, called quantum dots, is recent in redox photocatalysis. Those nanostructures exhibit strong and size-depending visible absorption properties. The ligand shell on the nanoparticle surface can be furthermore managed to realize green applications.

Thus the study of redox photocatalysis with core CdSe nanoparticles and core-shell CdSe/ZnS was carried out with visible light in aqueous solvent. Firstly, we synthetized hydrophilic quantum-dots stabilized by amino acids ligands. Secondly, we perform three different studies of photocatalytic systems with the following substrates: modified amino acids, vanillin and 8oxodG.

The nanoparticle's photochemical activity was first demonstrated and evaluated by the detection of photochemical products. The photoinduced charge transfer mechanism was elucidated during irradiation by spectroscopic techniques.

Keywords : Redox photocatalysis, Quantum Dots, water-soluble, EPR, Amino acids, 8oxodG