

# **Systèmes à base de quantum dots pour la photocatalyse redox de réactions radicalaires en lumière visible**

V. Maurel (directeur de thèse, [vincent.maurel@cea.fr](mailto:vincent.maurel@cea.fr))

et J.-M. Mouesca (co-directeur de thèse). CEA Grenoble/INAC/SyMMES/CAMPE  
Thèse financée par le projet ANR/FNS PhotoRedoQs (2019-2022) en collaboration avec le groupe du Pr. Renaud (université de Berne) et l'équipe PLUM/OPTIMA, Institut Néel (Dr. Dubois). Début de la thèse prévu pour octobre 2019.

## **I/ Contexte scientifique du sujet**

Depuis le début des années 2010, la recherche de nouvelles réactions chimiques de synthèse utilisant la photocatalyse redox a connu un essor remarquable et les exemples de réactions complexes et sélectives commencent à abonder [1]. Cependant, la plupart des photocatalyseurs utilisés jusqu'ici sont basés sur des complexes de ruthénium ou d'iridium, éléments qui sont rares et très onéreux.

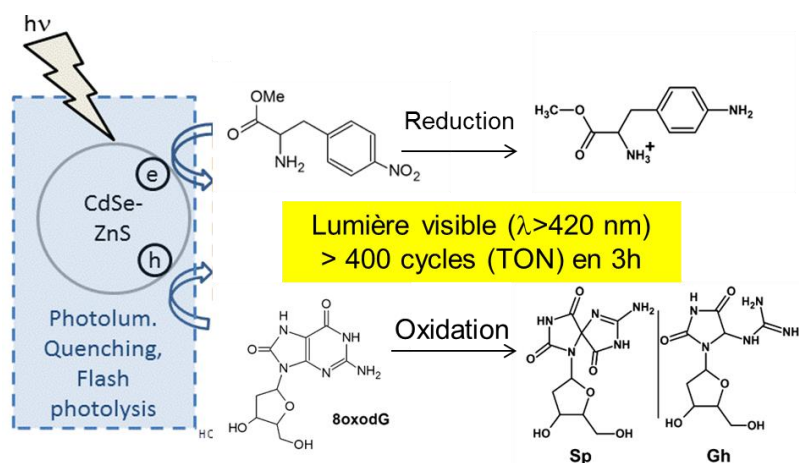
Dans ce projet, nous proposons de mettre au point et d'étudier une nouvelle classe de photocatalyseurs basés sur des quantum dots (notés QDs ci-après) colloïdaux qui devraient avoir l'avantage d'être : i/ efficaces avec la lumière visible et ii/ capables de photocatalyser des réactions redox dans des conditions douces ainsi que nous l'avons démontré au laboratoire dans une étude récente [2,3].

Le projet de thèse se composera de deux grandes parties. Premièrement, des QDs déjà bien décrits dans la littérature (CdS, CdSe, ZnSe, ...) seront testés et étudiés comme photocatalyseurs redox pour de nouvelles réactions radicalaires récemment développées ou en cours de développement pour la chimie organique de synthèse.

Deuxièmement, on développera de nouveaux composites QDs/nanoparticules d'argent où les deux types de particules seront reliés par un lien covalent de taille contrôlée par une approche de type chimie "click". Ces composites QDs/nanoparticules d'argent aideront à la séparation nécessaire des électrons et des trous photoinduits pour la photocatalyse redox.

## **II/ Expertise et état d'avancement du sujet au laboratoire (février 2019)**

L'activité de QDs CdSe@ZnS pour la photocatalyse redox a déjà été mise en évidence au laboratoire dans le cadre d'une thèse co-financée par l'ADEME [2,3] (voir Figure 1). De plus la préparation des premiers composites QDs/nanoparticules d'argent par chimie click a été mise au point en collaboration avec le Dr. F. Dubois et confirmée par spectroscopie de fluorescence et microscopie électronique à balayage.



**Figure 1. Résumé des caractéristiques du système photocatalytique à base de quantum dots CdSe@ZnS précédemment développé au laboratoire** (voir ref [2]). Par photoexcitation dans le visible, ces QD sont capables d'effectuer simultanément des réactions d'oxydation et de réduction sur des donneurs et des accepteurs d'électrons dilués (mM) sans réactif sacrificiel. Dans le cas présenté, une réduction à 6 électrons et une oxydation à 2 électrons ont pu être réalisées en utilisant de la lumière visible avec un nombre de cycles supérieur à 400.

### III/ Travail de thèse

Le travail de thèse comportera des études expérimentales variées (encadrement Dr. V. Maurel et en collaboration avec le Dr. F. Dubois et le Pr. P. Renaud). 1/ L'étude de l'efficacité des QDs pour la photocatalyse des réactions radicalaires utiles en synthèse se fera au laboratoire (SyMMES/CAMPE) en suivant les produits de réaction par HPLC, spectrométrie de masse et RMN. Ce travail se fera en collaboration étroite avec le groupe du Pr Philippe Renaud qui met au point les précurseurs de radicaux libres indispensables à ces réactions. 2/ La synthèse of QDs et leur fonctionnalisation par des ligands clickables seront aussi réalisées au SyMMES/CAMPE. La mise au point de la liaison QDs/nanoparticules d'argent se fera en collaboration étroite avec le Dr Fabien Dubois. 3/ Les mécanismes réactionnels seront étudiés par des spectroscopies résolues en temps (RPE  $\mu$ s, photolyse éclair, ns, fluorescence ps).

Ce travail comportera aussi des calculs de chimie quantique (co-encadrement J.-M. Mouesca), en particulier le calcul de potentiels redox des précurseurs de radicaux libres ainsi que le calcul des observables spectroscopiques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) grâce aux programmes ADF et ORCA sur les moyens informatiques du CAMPE.

[1] *Visible-Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis* Prier, KC; Rankic, DA; MacMillan, DWC, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p5322,

[2] *Redox Photocatalysis with Water-Soluble Core-Shell CdSe-ZnS Quantum Dots* T.Chauviré, J.-M. Mouesca, D. Gasparutto, J.-L. Ravanat, C. Lebrun, M.Gromova, P.-H. Jouneau, J.Chauvin, S.Gambarelli, V.Maurel, *J.Phys.Chem.C*, **2015**,119, p17857,

[3] *Développement de systèmes photochimiques à base de Quantum Dots hydrosolubles de type cœur CdSe et cœur-coquille CdSe/ZnS*, T. Chauviré, Ph-D Thesis, Université Grenoble-Alpes, **2014**