

Faculté des sciences

Synthèse et immobilisation de chromophores organiques pour la photocatalyse par production d'oxygène singulet

Auteur : Anne-Sophie Léonard

Promoteurs : Prof. Sophie Hermans et Prof. Olivier Riant

Lecteurs : Prof. Charles-André Fustin, Prof. Cécile Moucheron, Prof. Michael Singleton

Année académique 2021-2022

Master [120] en sciences chimiques, à finalité approfondie

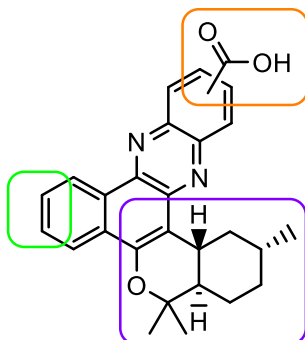
Faculté des sciences

Laboratoires de Chimie organique et médicinale – Chimie des matériaux inorganiques

Laboratoire des Professeurs Sophie Hermans et Olivier Riant

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Master en sciences chimiques

Synthèse et immobilisation de chromophores organiques pour la photocatalyse par production d'oxygène singulet



Promoteurs : Prof. Sophie Hermans

Prof. Olivier Riant

Encadrante : Nathalie Body

Lecteurs : Prof. Charles-André Fustin

Prof. Cécile Moucheron

Prof. Michael Singleton

Anne-Sophie Léonard

Table des matières

Remerciements	III
Liste des abréviations	IV
Résumé	VII
Chapitre I Introduction	1
1. Contexte général	1
1.1. Le développement de la chimie verte.....	1
1.2. La catalyse.....	2
1.3. Les photocatalyseurs hétérogènes	4
1.4. Les photocatalyseurs homogènes	5
1.5. Les photobiocatalyseurs	9
2. Photochimie et production d'oxygène singulet	10
2.1. Mécanisme	10
2.2. L'oxygène singulet et ses applications.....	11
3. Photocatalyseurs homogènes supportés	16
3.1. Stratégie.....	16
3.2. Méthodes d'ancrage	17
3.3. Support	19
4. Les nanoparticules de silice	21
4.1. Conception de nanomatériaux	21
4.2. Synthèse des nanoparticules de silice.....	21
4.3. Fonctionnalisation de la silice	24
5. Objectif du travail	26
Chapitre II Résultats et discussion	28
1. Synthèse de nouveaux dérivés	28
1.1. Contexte	28

1.2. Première étape de synthèse : synthèse des quinones.....	30
1.3. Deuxième étape : condensation des quinones	33
1.4. Caractérisation des chromophores	34
2. Evaluation de l'activité des dérivés.....	36
2.1. Test photocatalytique homogène.....	36
2.2. Photoproduction d'oxygène singulet.....	40
3. Hétérogénéisation	45
3.1. Synthèse des nanoparticules de silice.....	45
3.2. Fonctionnalisation de la silice	49
3.3. Immobilisation des chromophores sur silice	51
4. Test photocatalytique hétérogène	58
Chapitre III Conclusion.....	62
Chapitre IV Experimental.....	68
1. General	68
2. Instrumental analyses	68
3. Procedures.....	70
3.1. Chromophores synthesis	70
3.2. Heterogenization	76
3.3. Quantum yield of singlet oxygen	79
3.4. Photocatalytic test.....	79
Chapitre V Annexes	81
1. Table des figures.....	81
2. Table des schémas	82
3. Table des tableaux.....	84
4. Table des graphiques	84
5. Références	86
6. Spectres RMN et UV-Visible.....	91

Remerciements

Le mémoire de fin d'études est une véritable aventure qui demande un important investissement personnel. Sa réalisation n'a toutefois été possible que grâce au concours de plusieurs personnes auxquelles je tiens à témoigner toute ma reconnaissance.

Je remercie en premier lieu Nathalie Body, doctorante, de m'avoir encadrée, orientée et aidée au quotidien. Elle a été à mes côtés, en première ligne, tout au long de ce travail de recherche. Je lui suis très reconnaissante d'avoir pris le temps de m'apprendre énormément et lui souhaite le meilleur pour sa thèse ainsi que sa vie personnelle.

Je tiens à remercier chaleureusement Sophie Hermans et Olivier Riant, professeurs, qui ont été d'une bienveillance remarquable. Je les qualifierais de « Maman et Papa Mémoire » et les remercie pour leur écoute attentive, leur disponibilité, leurs encouragements et leurs judicieux conseils.

Un travail de recherche ne peut aboutir sans le matériel adéquat. Je remercie dès lors l'UCLouvain d'avoir mis à ma disposition les outils indispensables à la conduite de mes investigations. Dans ce sens, j'adresse un merci particulier à nos deux techniciens de laboratoires : François Billard et Jean-François Statsyns.

Un grand merci également aux doctorants dont j'ai croisé la route à l'UCLouvain pour leurs chouettes conversations : Michaela Maria Marchese, Sarah Eeckhout, Marine Lefevre, Corentin Lefebvre, Simone Grosso, François Pierrard, Yonghua Tan, Junjie Lan et Timothy Steenhaut.

Je remercie mes amis Louise, Iago et Antonin pour leur présence réconfortante à l'UCLouvain et leurs encouragements.

A l'heure de refermer le chapitre des mes études universitaires, je remercie du fond du cœur mes parents pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements tout au long de mon parcours.

Liste des abréviations

3D	3 dimension
%	Pourcentage
Δ	Différence
°C	Degré Celsius
μm	Micromètre
μs	Microseconde
π	Pi
Φ	Fonction d'extraction
Φ_{O2}	Rendement quantique de production d'oxygène singulet
Φ_T	Rendement quantique de formation de l'état triplet
τ_T	Temps de vie de l'état triplet excité
A	Absorbance
AES	Spectroscopie d'émission atomique
APTES	(3-aminopropyl)triéthoxysilane
At%	Pourcentage atomique
ATG	Analyse thermogravimétrique
AVS	Anthracène-9,10-divinylsulfonate
Bpy	Bipyridine
Cat.	Catalyseur
CI	Conversion interne
CIS	Conversion intersystème
cm	Centimètre
CVC	Chemical Vapor Condensation
C_x	Concentration de l'espèce X
DLS	Diffraction dynamique de la lumière
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMS	Diméthylsulfone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPBF	1,3-diphénylisobenzofurane
DIC	N,N'-diisopropylcarbodiimide
E_b	Energie de liaison

Ek	Energie cinétique
EOR	Espèces réactives de l'oxygène
Eq.	Equivalent
ET	Energie de l'état triplet
eV	Electron-Volt
FNR	Ferrédoxine NADP ⁺ reductase
GC	Chromatographie gazeuse
h	Heure
hν	Constante de Planck et fréquence
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
¹H RMN	Résonance magnétique nucléaire du proton
I_x	Intégrale du signal RMN
ICP	Spectrométrie à plasma à couplage inductif
kcal	Kilocalorie
kJ	Kilojoule
L	Facteur d'efficacité d'absorption de la lumière
LDA	Diisopropylamidure de lithium
LEDs	Diodes électroluminescentes
LIHMDS	Bis(triméthylsilyl)amidure de lithium
M	Concentration molaire
min	Minute
mm	Millimètre
mmol	Millimole
mol%	Pourcentage en moles
NADPH/NADP⁺	Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate
NATHYPOX	Natural anti-angiogenic molecules active in HYPOXic environments
n-Buli	n-butyllithium
nm	Nanomètre
ns	Nanosecondes
n_x	Nombre de moles de l'espèce x
N_x	Nombre de protons de l'espèce x
OATS	Organic Aqueous Tunable solvents
PEG	Polyéthylène glycol

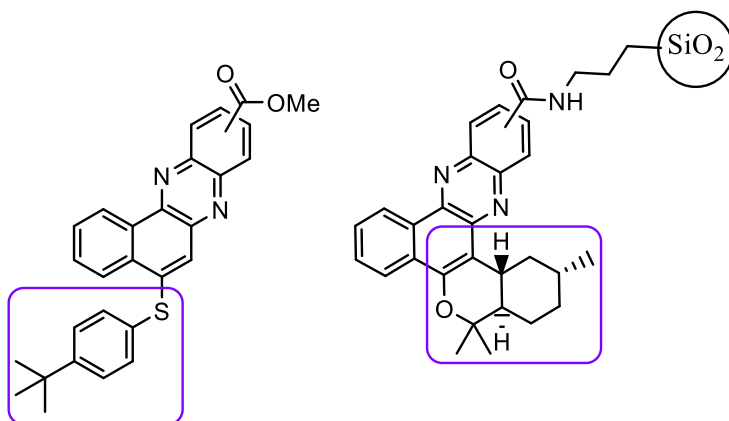
pH	Potentiel d'hydrogène
ppm	Partie par million
PS	Polystyrène
R	Relaxation vibrationnelle
SET	Transfert simple d'électrons
T	Température
t.a	Température ambiante
TEOS	Tétraéthoxysilane
TEM	Microscopie électronique à transmission
THF	Tétrahydrofurane
U.A	Unité arbitraire
UV-visible	Ultraviolet-visible
XPS	Spectroscopie photoélectronique des rayons X

Résumé

Le contexte environnemental actuel pousse et mène les scientifiques à développer une chimie plus respectueuse de l'environnement. Dans ce sens, l'utilisation de photocatalyseurs constitue une solution de choix étant donné qu'ils nécessitent uniquement de la lumière pour être activés et opèrent généralement en conditions douces. De plus, par introduction d'un support, un système recyclable peut être obtenu.

Au cours de ce projet, nous avons poursuivi le développement de nouveaux dérivés de la benzophénazine en partie **sud**, déjà entamé par nos groupes de recherches, afin de pouvoir établir une relation structure-activité. La synthèse de ces dérivés est réalisée par une simple méthode en deux étapes comprenant une addition de Michael et une condensation. Par la suite, l'ensemble des dérivés ont été testés sur une réaction de référence, à savoir la photooxydation du citronnellole, et le rendement quantique de production d'oxygène singulet a également été évalué.

Grâce à ces tests, deux dérivés (soufré et analogue OR-141) démontrant une haute activité ont été mis en évidence avec des rendements quantiques d'oxygène singulet entre 0,7 et 0,8 ainsi qu'une conversion du citronnellole aux alentours de 90 %. Nous sommes parvenus à immobiliser l'analogue OR-141 sur des nanoparticules de silice préalablement synthétisées par une méthode sol-gel simple et fonctionnalisées avec le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES). Le système hétérogène obtenu a ensuite été appliqué à la photooxydation du citronnellole et une conversion de 97 % a été obtenue. Le système a également été recyclé au cours de 4 cycles de réaction et une haute conversion de 85 % du citronnellole a été observée au terme de ce recyclage. Un nouveau système photocatalytique homogène supporté, simple, efficace et recyclable a donc été mis en place au terme de ce mémoire.



Dérivé soufré

Analogue OR-141 ancré sur silice

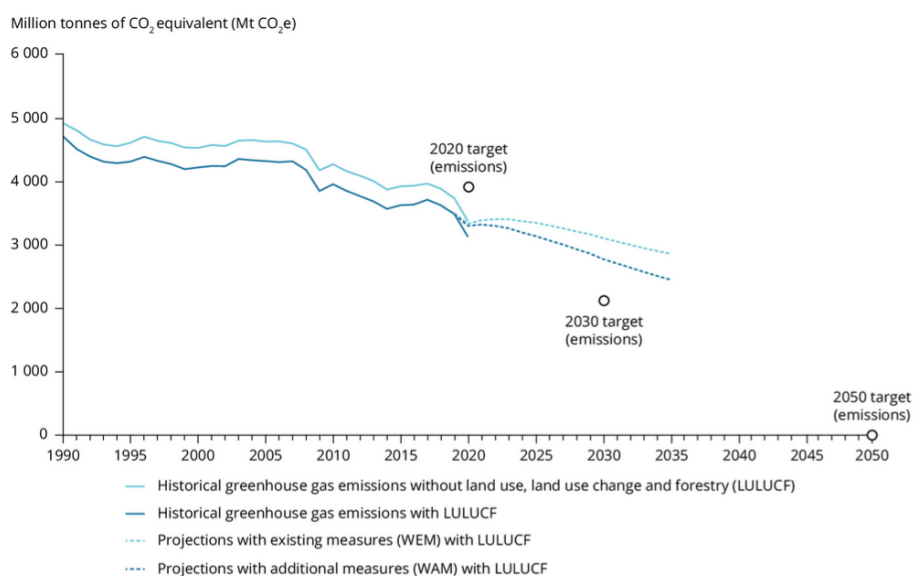
Chapitre I

Introduction

1. Contexte général

1.1. Le développement de la chimie verte

Au cours de ces dernières années, une législation de plus en plus exigeante ainsi que des pressions publiques et économiques ont conduit au développement de nouvelles méthodes de production chimique plus respectueuses de l'environnement. En 2019, la Commission européenne a lancé le Pacte vert pour l'Europe regroupant des initiatives politiques visant à réduire de 55 % les émissions de gaz à effet de serre en 2030 (plan « Fit for 55 ») et à atteindre un impact neutre d'ici 2050 (Graphique 1) ^[1]. Au cours de l'année dernière, de nombreuses lois dans ce sens ont vu le jour, telles que la loi européenne sur le climat, la déforestation, la réduction des émissions de carbone et la diminution des déchets plastiques. Cependant, malgré ces nombreux efforts et une diminution des gaz à effet de serre, les objectifs ne sont pas atteints et, selon les prévisions, ils ne seront pas respectés d'ici 2030 ^[2].



Graphique 1. Production de CO₂ (millions de tonnes) au cours du temps et prédiction ^[2].

Le domaine de la chimie verte est relativement nouveau et bénéficie d'une attention toute particulière, car il permet de concilier les enjeux économiques et environnementaux dans les innovations chimiques. Il est apparu en 1990 aux Etats-Unis avec le vote d'une loi fédérale

(« Pollution Prevention Act »)^[3]. D'autres événements, tels que la création des US Presidential Green Chemistry Challenge Awards en 1995 visant à récompenser les innovations « vertes », ont considérablement contribué au développement de la chimie verte dans les années 1990. La fondation de l'institut de la chimie verte (Green Chemistry Institute) en 1997 et la parution d'un journal dédié à la chimie verte (Green Chemistry journal of the Royal Society of Chemistry) en 1999 sont également à citer^[3]. La chimie verte se définit alors comme une philosophie chimique visant à promouvoir l'élaboration de produits et procédés chimiques avec un minimum de produits dangereux pour l'homme et l'environnement. Cependant, il faudra attendre 1998 pour poser les bases concrètes de la chimie verte permettant aux chimistes de s'orienter vers une conception plus propre de leurs produits de synthèse (Figure 1)^[4]. Ils énoncent les douze concepts fondateurs, parmi lesquels la catalyse permettant d'augmenter significativement l'efficacité de nombreux procédés chimiques.

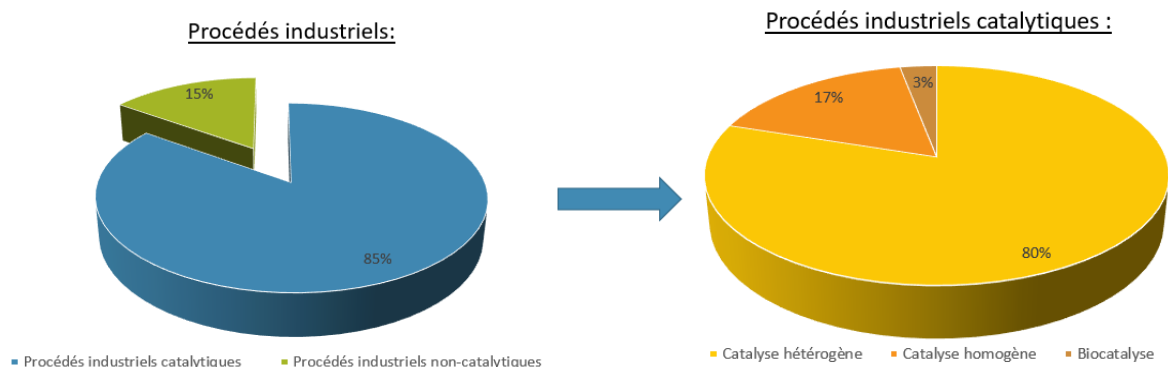


Figure 1. Les douze concepts de la chimie verte^[4].

1.2. La catalyse

Parmi les douze concepts de la chimie verte, la catalyse est un domaine très attractif car elle accélère la cinétique d'une réaction en utilisant une substance qui reste inchangée en fin de réaction. De plus, cette substance est utilisée en faible quantité contrairement aux réactifs qui impliquent des quantités stœchiométriques et permet également, dans certains cas, d'augmenter la sélectivité. La catalyse représente environ 85 % des procédés industriels. Ces procédés

industriels catalytiques se divisent en trois catégories : la biocatalyse, la catalyse homogène et la catalyse hétérogène avec respectivement 3 %, 20 % et 80 % des cas (Graphique 2) [5].



Graphique 2. Implication de la catalyse et ses trois catégories au niveau industriel [5].

En 2021, le domaine de la catalyse se voit attribuer un prix Nobel grâce aux travaux de Benjamin List et David MacMillan dans le domaine de la catalyse asymétrique. S'inspirant de la nature, Benjamin List propose des organocatalyseurs dérivés d'un acide aminé (la proline), permettant de s'affranchir de l'utilisation d'enzymes complexes. David Mac Millan, quant à lui, propose des dérivés d'imidazolidinones s'affranchissant de la partie métallique, capables de produire des ions iminium et favorisant la production sélective d'énantiomères (Schéma 1) [6].

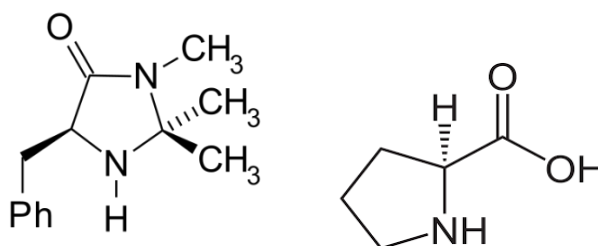
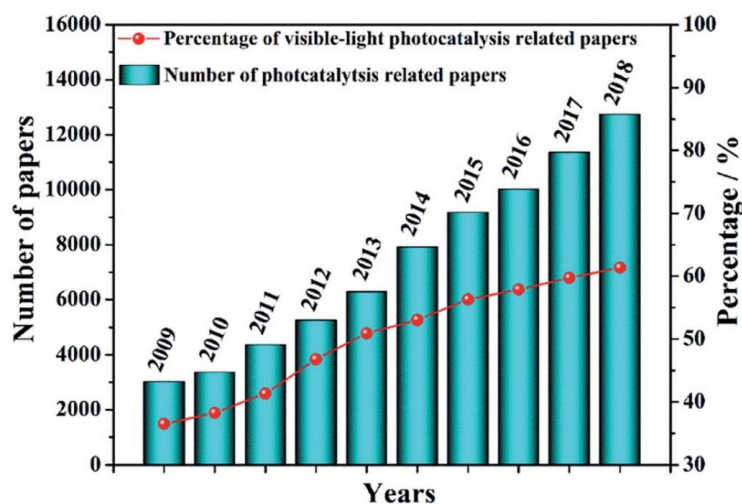


Schéma 1. Les organocatalyseurs de David MacMillan (dérivé imidazolidinone) et Benjamin List (S-proline) [6].

Dans le contexte de ce mémoire, l'attention sera focalisée sur un type particulier de catalyseurs : les photocatalyseurs. Un photocatalyseur fonctionne donc comme un catalyseur classique sauf qu'il nécessite une source de lumière pour être activé. Dans le contexte actuel, le développement d'une chimie plus respectueuse de l'environnement, moins coûteuse et exploitant l'énergie solaire suscite un vif intérêt, ce qui explique le nombre croissant de recherches entreprises sur le développement de nouveaux photocatalyseurs (Graphique 3) [7].



Graphique 3. Evolution du nombre d'articles sur la photocatalyse au cours de ces dernières années ^[7].

Depuis des milliers d'années, le potentiel que possède la lumière d'engendrer des réactions chimiques est connu. Par exemple, les Egyptiens utilisaient des psoralènes extraits de plantes (notamment de la bergamote) en conjonction avec la lumière pour traiter des maladies de la peau telles que le leucoderme qui provoque une dépigmentation partielle de la peau ^[8].

De manière intéressante, de nombreux chromophores organiques, des semiconducteurs et complexes métalliques peuvent être utilisés comme photosensibilisateurs et seront présentés dans les sections suivantes ^[9]. Les semiconducteurs sont principalement utilisés dans le contexte de la photocatalyse hétérogène tandis que les autres composés sont plutôt exploités en photocatalyse homogène. Quelques exemples en photobiocatalyse ont également été rapportés.

1.3. Les photocatalyseurs hétérogènes

En catalyse hétérogène, le catalyseur (phase solide) et le substrat (phase liquide ou gazeuse) se trouvent dans deux phases distinctes. De ce fait, les catalyseurs hétérogènes bénéficient d'une séparation facilitée entre produits et catalyseur, d'une recyclabilité facile, d'une résistance mécanique plus importante, d'une limitation des résidus dans le produit final ainsi que d'un contrôle facilité de l'expérience, ce qui explique leur large application au niveau industriel (voir section 1.2) ^[10]. Cependant, la caractérisation des sites actifs est moins aisée en raison de la diversité des sites et de la phase solide. En effet, une même particule présente des différences de surface et de sites atomiques conduisant à des sélectivités et activités variables des sites actifs. Aussi, des paramètres tels que la porosité permettant d'assurer une grande surface spécifique ainsi que les limitations liées à l'adsorption et à la diffusion doivent également être pris en compte et peuvent être modélisés par des algorithmes. Certains phénomènes de désactivation peuvent également avoir lieu tels que le coking ou encore l'usure mécanique.

Ceux-ci consistent en la déposition physique d'espèces dans les pores ou en surface et la dégradation des particules de solide par frottement [10].

Dans le domaine de la photocatalyse, les semiconducteurs sont majoritairement exploités en photocatalyse hétérogène, tels que ZnO, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃, CdS et TiO₂. Ce dernier est le plus exploité d'entre eux car il présente un pouvoir oxydant important, une super-hydrophilicité, une grande stabilité, une faible toxicité, un faible coût, et absorbe principalement dans l'UV (400 nm). Par absorption d'un photon, une paire électron-trou est générée, ce qui permet d'engendrer des réactions d'oxydation et de réduction conduisant à la formation d'espèces réactives de l'oxygène (EOR) (Figure 6) [11]. Dès lors, le TiO₂ trouve des applications très intéressantes dans les processus de dépollution comme la dégradation des pesticides dans l'eau, l'oxydation du dioxyde d'azote (NO₂) émanant des pots d'échappement ou encore la réduction du CO₂ dissout dans l'eau en méthane et monoxyde de carbone. Le TiO₂ permet également la production d'hydrogène plus vert par décomposition de l'eau ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$) et trouve d'autres applications en tant qu'opacifiant dans des matériaux ou filtre UV dans des produits cosmétiques (Figure 2) [12]. Par ailleurs, de nombreuses recherches ont été menées sur le dopage de ces semi-conducteurs, et de nombreuses formes comme les nanosphères, les nanotubes et nanofeuillets ont été investiguées en vue d'améliorer leurs propriétés [13].

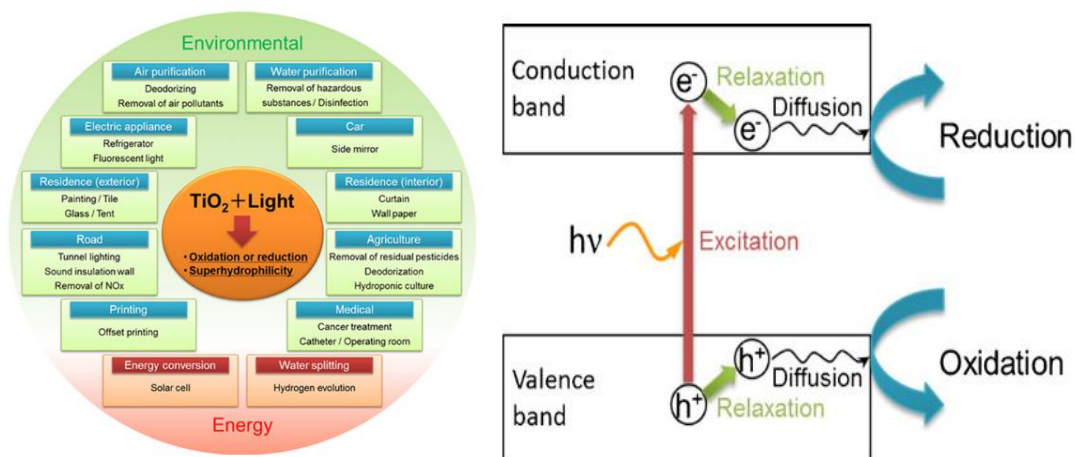


Figure 2. Le potentiel d'application de TiO₂ et son mécanisme impliquant la formation d'une paire électron-trou [11].

1.4. Les photocatalyseurs homogènes

A l'inverse des catalyseurs hétérogènes, les catalyseurs homogènes forment une phase unique avec le substrat. D'une part, les catalyseurs homogènes possèdent, de par leur solubilité et leur structure moléculaire, des centres actifs isolés qui assurent une haute activité. Il s'agit en général de complexes organométalliques. Cette caractéristique permet une caractérisation de

ces centres ainsi qu'une étude mécanistique facilitée. De plus, les catalyseurs homogènes peuvent assurer une haute énantiosélective quand des centres chiraux peuvent être formés ^[10].

D'autre part, la catalyse homogène présente un désavantage non négligeable : la recyclabilité. En effet, les catalyseurs homogènes sont assez difficiles à récupérer en fin de réaction et des traces de ceux-ci peuvent subsister dans le produit, constituant une source de problèmes supplémentaires, surtout pour la production de produits pharmaceutiques ^[10].

En photocatalyse homogène, les chromophores organiques ainsi que les complexes à base de métaux conjugués à des ligands aromatiques sont utilisés pour leur propriétés photophysiques. Les complexes à base de ruthénium et d'iridium sont largement exploités en raison de leurs propriétés telles que leur photostabilité, leur état excité de longue durée de vie ainsi que leur propriété rédox. En modifiant le ligand, le temps de vie de l'état excité ainsi que les longueurs d'onde d'émission et d'absorption peuvent être modifiés. Les propriétés rédox des complexes peuvent être également modulées en changeant de ligands, ce qui permet de les appliquer dans diverses réactions ^[14]. Par exemple, le tris(bipyridine)ruthénium(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) absorbe dans la lumière visible (492nm) et possède un temps de vie de l'état excité élevé (1100 ns). Une fois à l'état excité, le complexe présente un pouvoir réducteur et un pouvoir oxydant nettement supérieur à son état fondamental. De ce fait, un mécanisme associé à un transfert simple d'électron (SET) a lieu. Ce mécanisme permet de réaliser un cycle oxydatif ou réducteur en présence d'un donneur et d'un accepteur d'électron créant un bilan neutre (Schéma 2) ^[15].

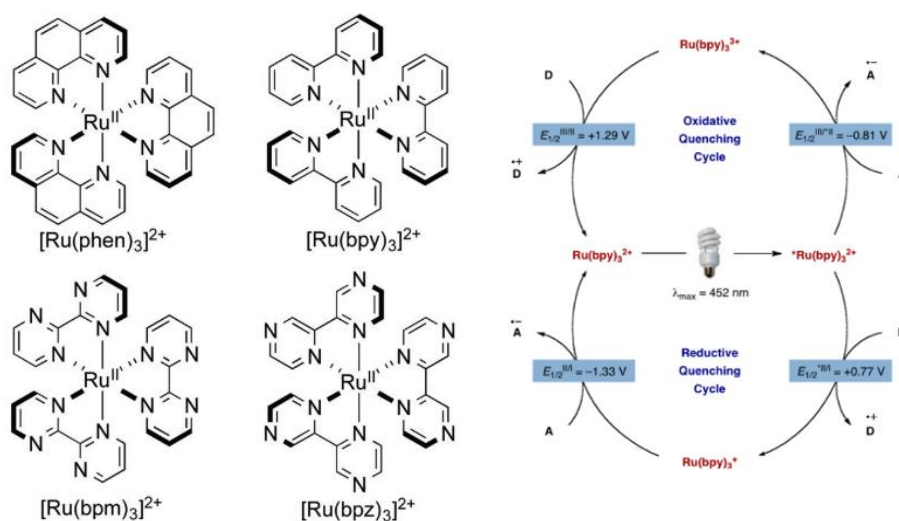


Schéma 2. Catalyseur métallique à base de ruthénium et mécanisme impliquant un cycle oxydatif ou réducteur par transfert monoélectronique ^[14].

De nombreux exemples impliquant ce type de photocatalyseur ont été rapportés en synthèse organique, comme les cycloadditions à partir d'alcènes riches en électrons permettant d'accéder à des motifs polycycliques intéressants pour la chimie fine. Le complexe métallique passe de l'état fondamental à l'état excité par absorption d'un photon. Ensuite, un transfert d'électron à lieu entre le complexe à l'état excité et l'agent sacrificiel (le méthylvilogène). Un second transfert d'électron entre l'alcène riche en électrons et le complexe a lieu, suivi de la cyclisation de l'alcène (Schéma 3) ^[15].

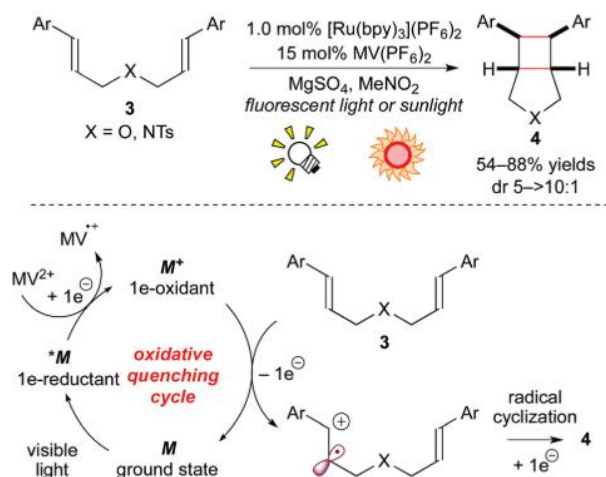


Schéma 3. Photocatalyseur métallique à base de ruthénium impliqué dans une cycloaddition [2+2] passant par un cycle oxydatif ^[15].

En raison de leur toxicité et de leur coût élevé, des recherches considérables ont été menées en vue de trouver des alternatives à ces catalyseurs à base de métaux lourds ou nobles. Dans ce sens, les complexes métalliques à base de métaux abondants, tels que le fer, le cuivre ou le nickel, ont émergé ces dernières années. Dans ce travail, nous nous focaliserons sur une seconde alternative que sont les chromophores organiques. Ceux-ci peuvent être de natures très diverses et offrent une large possibilité de fonctionnalisation, permettant ainsi d'atteindre une grande variété de propriétés. Parmi les chromophores les plus utilisés, on retrouve les dérivés du xanthène (Erythrosine, Eosine Y, Rose Bengale et Fluorescéine) ainsi que le Bleu de méthylène et l'Acridine orange (Schéma 4) ^[16]. De manière intéressante, ces composés sont capables de produire de l'oxygène singulet qui est une espèce réactive possédant de nombreuses applications (voir section 2). Le Rose Bengale, qui possède un squelette xanthène fortement substitué par des atomes lourds, constitue dès lors un pigment de référence avec un rendement quantique de production d'oxygène singulet très élevé (0,75) (voir section 2) ^[17].

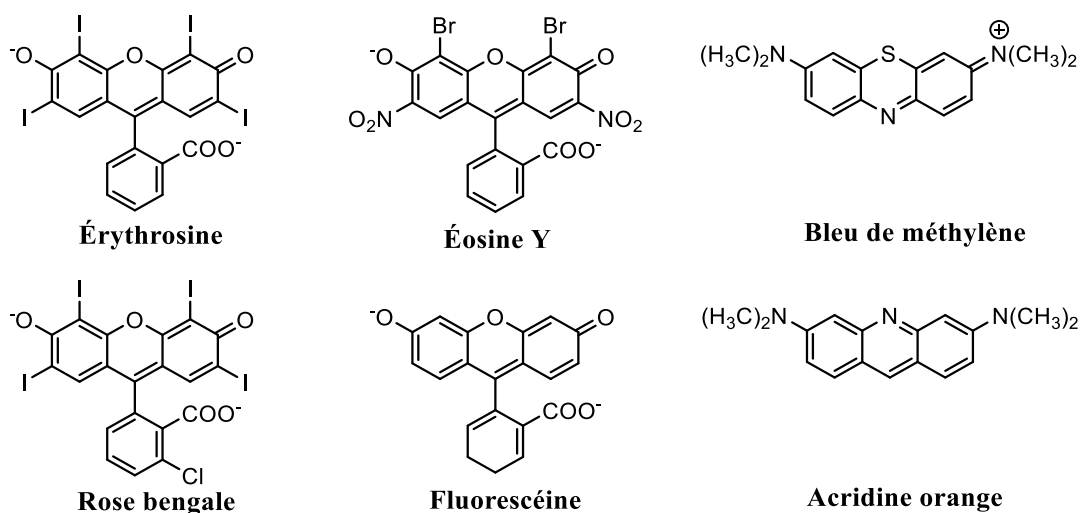


Schéma 4. Chromophores couramment utilisés en photocatalyse.

Les porphyrines, les phtalocyanines et autres dérivés tétrapyrroles ont également suscité un intérêt en raison de leur activité dans de nombreux systèmes biologiques et leur production élevée d'oxygène singulet. Ces derniers présentent généralement une faible cytotoxicité en l'absence de lumière, ce qui les rend attractifs pour des applications en photothérapie dynamique (concept élaboré dans la section 2). Les composés de première génération en thérapie photodynamique étaient des dérivés de l'hémato-porphyrine, tels que le PHOTOFRIN® (Schéma 5). Ceux-ci présentaient de nombreux désavantages, comme le temps de résidence élevé dans le corps du patient et ce, 10 semaines après l'administration ainsi qu'une faible bande d'absorption à 630 nm conduisant à une pénétration limitée dans le tissu de l'ordre de 5 mm. Dès lors, de nombreux autres composés ont été explorés en vue de remédier à ces désavantages ^[18].

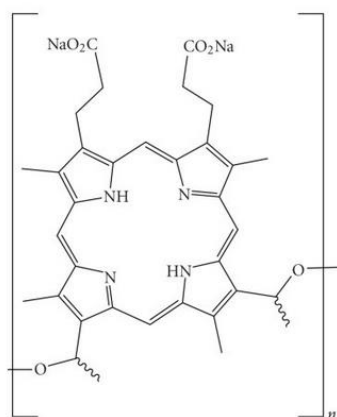


Schéma 5. Structure du PHOTOFRIN® utilisé en photothérapie dynamique ^[19].

1.5. Les photobiocatalyseurs

La biocatalyse utilise des catalyseurs d'origine naturelle, tels que les enzymes composés d'acides aminés chiraux. Ces enzymes rendent possibles de nombreux processus biologiques grâce à leur haute sélectivité évitant au maximum la formation de produits secondaires. Grâce au développement de la biologie moléculaire et ses systèmes d'enzymes recombinantes ainsi qu'au développement de la biologie structurale et ses outils de modélisation 3D, l'amélioration des performances, de la stabilité ainsi que la production des enzymes est facilitée [20]. Cependant, l'application industrielle est limitée en raison de la synthèse et de la purification compliquées et souvent coûteuses, et ce, malgré les améliorations de ces dernières années. De plus, les enzymes sont généralement peu stables et leur activité chute en dehors des conditions physiologiques. Parmi les exemples industriels, la production d'acrylamide et de fructose constituent les deux exemples les plus importants en termes de volume de production : 30.000 et 1 million de tonnes par an, respectivement [21].

De nouvelles approches combinant la biocatalyse et la photochimie constitue une stratégie intéressante et trouvent des applications en synthèse organique. Par exemple, la réduction énantiosélective d'aldéhyde catalysée par une alcool déshydrogénase issue d'une bactérie. Celle-ci est médiée par NADPH qui est alors régénéré par un complexe hybride de la ferrédoxine NADP⁺ réductase (FNR) en combinaison avec un semiconducteur impliquant un donneur sacrificiel (Figure 3) [22].

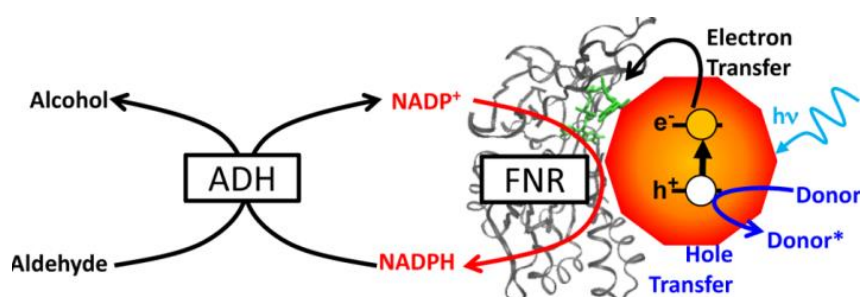


Figure 3. Réduction d'aldéhydes par un système d'enzymes biologiques [22].

2. Photochimie et production d'oxygène singulet

2.1. Mécanisme

Comme énoncé précédemment, un photocatalyseur se comporte comme un catalyseur classique, sauf qu'il nécessite une source de lumière pour être activé. Les différentes voies de désactivation ainsi que les différents états électroniques, vibrationnels à l'état fondamental et à l'état excité sont décrits par le diagramme de Jablonski (Figure 4) [23]. Par absorption d'un photon suffisamment énergétique, l'espèce photosensible passe du niveau singulet fondamental au niveau singulet excité par transfert électronique.

Par la suite, le photosensibilisateur peut subir différents processus radiatifs ou non-radiatifs ainsi qu'engendrer des réactions en vue de retourner vers les niveaux vibrationnels et électroniques inférieurs. Premièrement, le photosensibilisateur peut retourner au niveau fondamental singulet par émission de photon. Ce phénomène radiatif est appelé fluorescence. Le photosensibilisateur peut également passer par une relaxation vibrationnelle (R) non radiative à savoir le passage d'un état vibrationnel excité vers un état vibrationnel de plus faible énergie. Ce processus implique la dissipation de l'énergie par transfert aux molécules voisines. Une autre voie non radiative est la conversion interne (CI) qui implique une transition d'un état vibrationnel vers un autre état vibrationnel de même spin mais d'énergie électronique inférieur. Enfin, le photosensibilisateur peut passer par une conversion intersystème (CIS) pour atteindre le niveau triplet excité. Il s'agit également d'une transition isoénergétique sans émission de rayonnement mais faiblement autorisée car s'opposant à la règle de conservation du spin. A partir de cet état triplet excité, une émission de photon peut avoir lieu et est appelée phosphorescence. Les trois processus non radiatifs peuvent également avoir lieu à partir de l'état triplet excité [24].

De manière intéressante, la désexcitation du photosensibilisateur (à l'état triplet excité) peut donner lieu à un mécanisme de type I ou de type II par réaction avec l'oxygène. Le mécanisme de type I conduit à la formation d'espèces réactives de l'oxygène (EOR : H_2O_2 , $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO^{\cdot}) par transfert d'électrons. En fait, le photosensibilisateur se désexcite par transfert d'électrons aux molécules environnantes (substrats, solvants, etc.) ou par abstraction de leur atome d'hydrogène, créant ainsi des radicaux capables de réagir avec l'oxygène et conduisant à la formation de EOR. A l'inverse, le mécanisme de type II implique un transfert d'énergie direct entre le photosensibilisateur et l'oxygène fondamental (état triplet) conduisant à la formation d'oxygène singulet excité [23,25].

De bons photosensibilisateurs doivent remplir plusieurs conditions pour engendrer efficacement des réactions subséquentes. Premièrement, le composé doit présenter une bonne photostabilité et un coefficient d'absorption élevé dans la zone d'émission de la source lumineuse d'excitation. De plus, l'état triplet excité doit posséder un temps de vie ($\tau_T \geq 1 \mu\text{s}$) suffisant et une énergie adaptée ($E_T > 95 \text{ kJ mol}^{-1}$) pour permettre un transfert d'énergie ou d'électron. Le rendement quantique de l'état triplet de l'espèce doit également être suffisant ($\Phi_T \geq 0.4$)^[25].

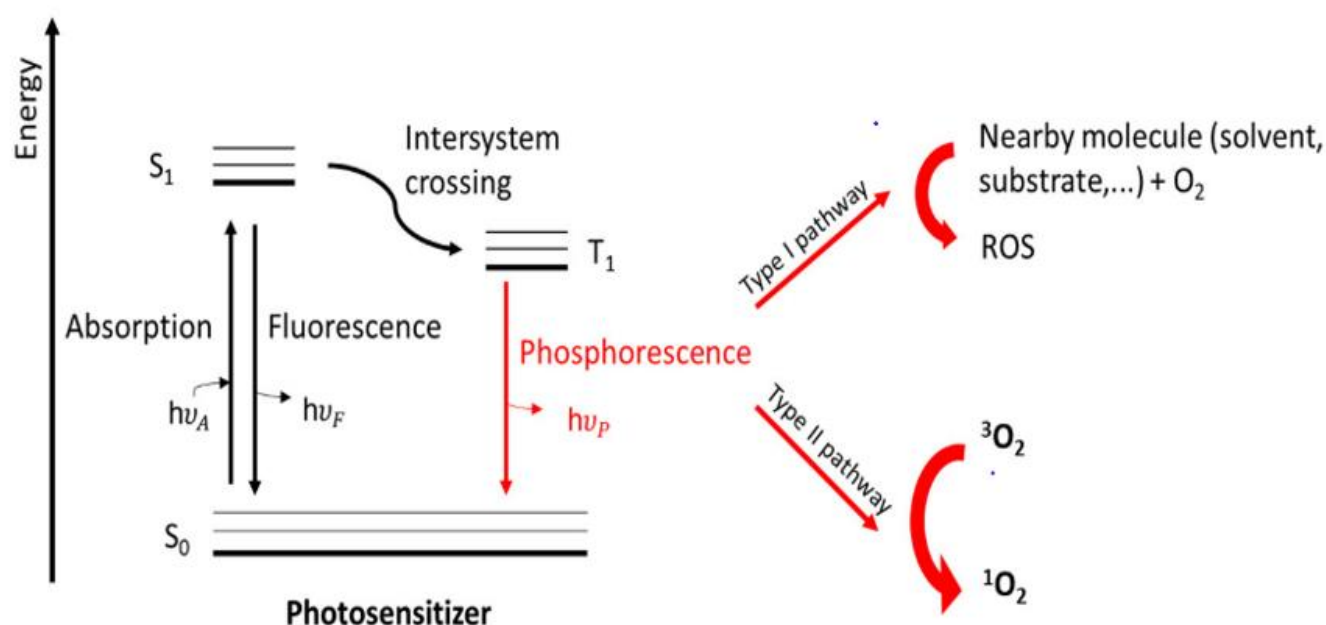


Figure 4. Diagramme de Jablonski (simplifié) pour la formation d'oxygène singulet et d'espèces réactives de l'oxygène^[23].

2.2. L'oxygène singulet et ses applications

L'oxygène singulet est une espèce radicalaire plus réactive que l'oxygène fondamental triplet. Il est donc plus électrophile et est capable de réagir rapidement avec des liaisons insaturées, des anions mais aussi des nucléophiles neutres tels que les amines^[26]. Il s'agit également d'un réactif durable étant donné qu'il nécessite uniquement de l'air, un photosensibilisateur et de la lumière pour être produit.

De manière plus précise, l'oxygène possède trois états différents : le niveau triplet fondamental $^3\Sigma_g^-$ et deux autres états singulets excités $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ possédant respectivement une énergie de 95 kJ.mol^{-1} ($22.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) et 158 ($31.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Figure 5)^[25]. Le niveau $^3\Sigma_g^-$ présente une configuration électronique où les deux électrons de même spin se trouvent dans deux orbitales distinctes π_x^* et π_y^* . Le niveau excité $^1\Delta_g$ se caractérise par une configuration

électronique où les deux électrons de spins opposés se situent dans la même orbitale π . En revanche, dans la configuration du niveau excité $^1\Sigma_g^+$, les électrons sont également de spin opposé mais situés dans deux orbitales distinctes π_x^* et π_y^* [27]. Ce dernier état, $^1\Sigma_g^+$ est moins intéressant étant donné qu'il possède un temps de vie plus court que $^1\Delta_g$, respectivement 10^{-11} - 10^{-9} et 10^{-6} - 10^{-3} secondes en solution contre 7-12 secondes et 45 minutes en phase gazeuse. Cela peut s'expliquer par le fait que la transition $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g^-$ est interdite tandis que la transition $^1\Sigma_g^+ - ^1\Delta_g$ est permise [25]. A noter que la durée de vie de l'oxygène singulet varie en fonction du solvant utilisé. Par exemple, la durée de vie de l'oxygène singulet est moindre dans un solvant protique car la liaison O-H conduit à la désactivation de l'oxygène singulet [24].

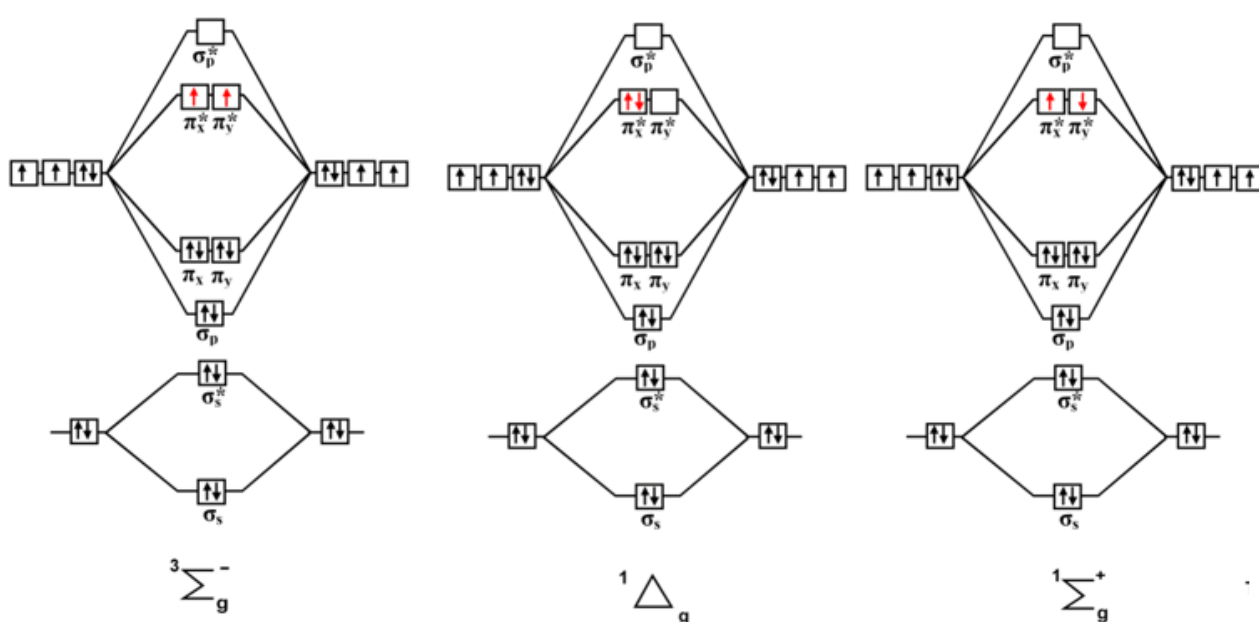


Figure 5. Les différents états électroniques de l'oxygène [28].

Historiquement, c'est en 1924 que Lewis met en évidence l'existence de l'oxygène singulet par observation des propriétés à la fois diamagnétiques et paramagnétiques de l'oxygène en phase gazeuse [29]. En 1931, Kanksy réalise une expérience mettant pour la première fois en évidence le mécanisme photosensible impliqué dans la formation d'oxygène singulet (Figure 6). Pour ce faire, deux types de silice ont été mélangés, l'un contenant de l'acridinium et l'autre une forme non-colorée de la leukomalachite. Après irradiation, l'oxygène singulet produit par l'acridinium engendre la coloration verte de la leukomalachite [30].

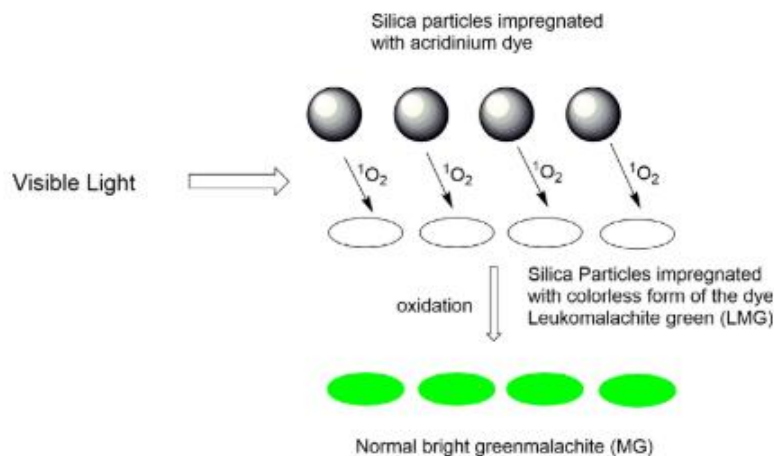


Figure 6. Expérience de Kinsky permettant de mettre en évidence les processus photoinduits impliquant l'oxygène singlet [30].

Ce n'est qu'à partir de 1963, avec le travail de Khan et Khasa, que l'oxygène singlet fait l'objet de nombreuses investigations. Ils ont découvert que la chemiluminescence rouge de la réaction entre l'eau oxygénée et l'eau de Javel était causée par la production d'oxygène singlet (Figure 7) [31].

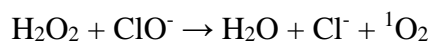


Figure 7. Mise en évidence de la production d'oxygène singlet par réaction entre l'eau oxygénée et l'eau de Javel [28].

Depuis lors, de nombreuses et diverses applications de l'oxygène singlet ont été découvertes. De manière intéressante, l'oxygène singlet est capable de se comporter comme un diénophile, et trouve dès lors de nombreuses applications dans la synthèse organique en permettant la formation de nouveaux liens carbone-oxygène et hétéroatome-oxygène (Schéma 6). De nombreux exemples ont été rapportés dans la littérature, tels que la synthèse d'endoperoxyde par une réaction de Diels Alder et la synthèse de dioxéthane par cycloaddition [2+ 2], mais aussi d'autres réactions d'oxydation permettant la formation d'hydroperoxyde à partir de phénol et d'alcènes, de sulfoxyde à partir de sulfures et d'oxyde de phosphine à partir de phosphine [32].

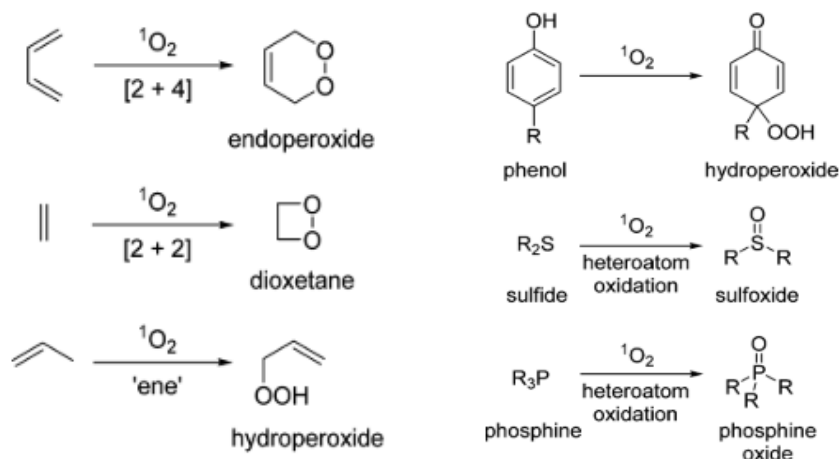


Schéma 6. Synthèses organiques possibles en utilisant l'oxygène singulet ^[32].

Pour illustrer le potentiel en synthèse organique de l'oxygène singulet, nous prendrons comme exemple la production industrielle d'artémisinine (Figure 8). L'artémisinine est produite naturellement par une variété de l'armoise naturelle et constitue un remède très efficace contre la malaria. Etant donné que cette maladie touche environ 241 millions de personnes chaque année, le développement d'une source alternative d'artémisinine représente un enjeu important. Dans ce sens, l'entreprise française Sanofi a mis au point un procédé industriel reposant sur la conversion d'acide artémisinique biosynthétique en artémisinine. Ce procédé comporte trois étapes principales : l'hydrogénation diastéréosélective de l'oléfine électrodéficiente, la formation d'un ester activé et la photooxydation. Cette dernière implique plusieurs étapes : réaction régiosélective de Schenk entre l'oxygène singulet et la double liaison, clivage de Hock, oxygénation et cyclisation ^[33].

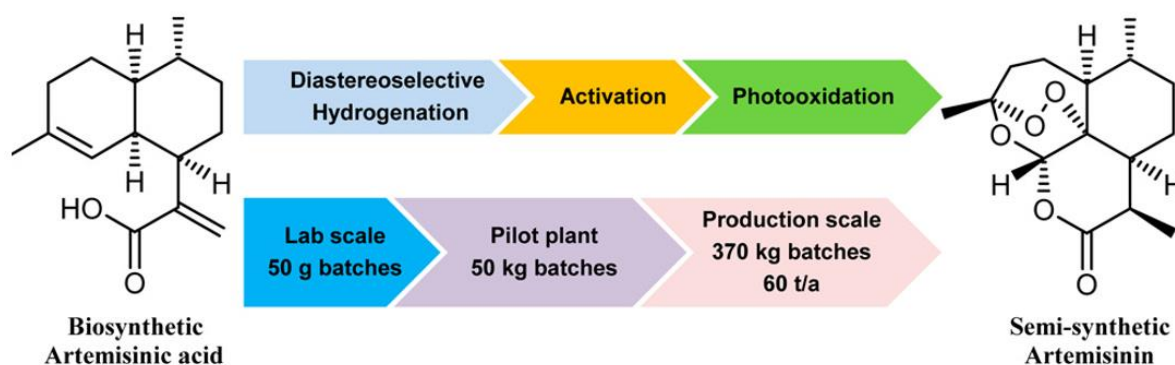


Figure 8. La production industrielle d'artémisinine impliquant une étape photocatalytique ^[33].

Il faut souligner que peu d'autres exemples industriels de réactions photochimiques ont été rapportés. En effet, les aspects techniques, tels que l'homogénéisation et la transmission de lumière, sont difficiles à mettre en place à grande échelle. Par ailleurs, l'oxygène singulet est

impliqué dans le développement de la photothérapie dynamique pour le traitement de cellules cancéreuses (Figure 9) ^[34]. Cette technique permet de diminuer les effets secondaires liés aux thérapies classiques (chirurgie ou traitements médicamenteux). Cette caractéristique est principalement liée à sa sélectivité aux cellules cancéreuses tout en laissant les tissus sains environnants intacts. En effet, les cellules sont capables d'accumuler sélectivement des espèces phototoxiques. Ensuite, sous l'effet d'un rayonnement infrarouge ciblé généralement situé entre 640-850 nm, ces espèces photosensibles produisent de l'oxygène singulet ainsi que des EOR et conduisent à la destruction des cellules cancéreuses. A noter que de nombreuses recherches ont été menées en vue d'accroître cette sélectivité, comme l'ancrage covalent des espèces photosensibles sur la tumeur en utilisant des systèmes anticorps-antigène ^[35].

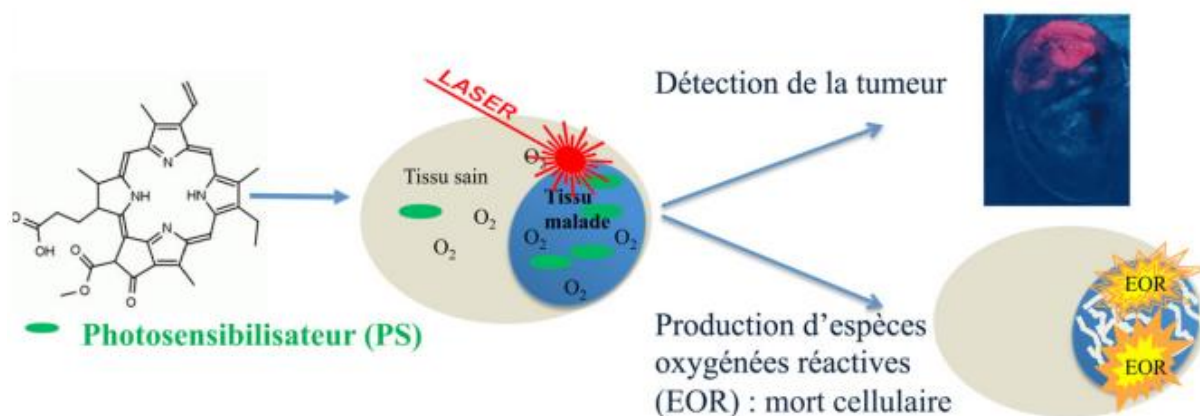


Figure 9. La photothérapie dynamique et son mécanisme d'action ^[36].

En plus de son application en synthèse organique et photothérapie dynamique, d'autres exemples intéressants, tels que la stérilisation du plasma sanguin ou encore l'utilisation d'herbicides et insecticides basés sur la production d'oxygène singulet, ont également été rapportés ^[37,38]. Cependant, la production d'oxygène singulet peut s'avérer problématique dans certaines applications industrielles. De l'oxygène singulet peut être généré par des pigments ou des impuretés présentes au sein des polymères et peut ainsi altérer leurs propriétés ^[39]. Au travers de ces exemples, le vaste potentiel de l'oxygène singulet dans divers domaines a été mis en évidence.

3. Photocatalyseurs homogènes supportés

3.1. Stratégie

Comme énoncé dans la section 1.4, la catalyse homogène bénéficie d'une haute activité et sélectivité. Malheureusement, il est difficile de récupérer les catalyseurs en fin de réaction étant donné qu'ils se trouvent dans la même phase que les produits. Il est donc nécessaire d'établir des méthodes pour récupérer ces catalyseurs homogènes car ceux-ci sont souvent des composés organiques pouvant impliquer des synthèses longues et coûteuses ou des complexes organométalliques à base de métaux onéreux.

De multiples stratégies de récupération ont été proposées comme, par exemple, l'utilisation d'un système de solvants (Organic Aqueous Tunable Solvents, OATS) ^[40]. La réaction est alors conduite de manière homogène dans un système de solvants miscibles aqueux-organiques. Une différence de pression de CO₂ conduit à la séparation entre la phase organique contenant le produit d'intérêt et la phase aqueuse contenant le catalyseur (Figure 10).

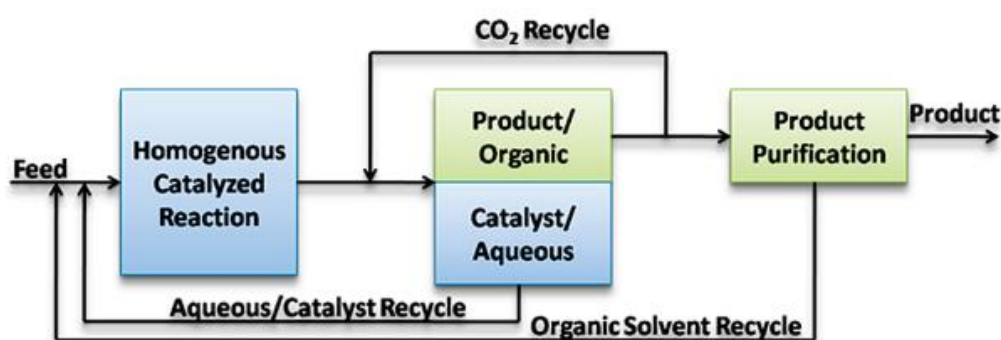


Figure 10. Procédé de séparation des catalyseurs homogènes utilisant le système OATS ^[40].

D'autres systèmes peuvent également être employés en vue de séparer le catalyseur homogène du produit, tels que les fluides supercritiques, les liquides ioniques ou encore les solvants perfluorés ^[41]. Par ailleurs, une stratégie intéressante s'inspirant de la catalyse hétérogène consiste à immobiliser un catalyseur soluble sur un support insoluble. De cette manière, une simple filtration ou centrifugation est suffisante, facilitant ainsi considérablement la récupération du catalyseur. De nombreux supports ainsi que diverses techniques d'immobilisation peuvent être utilisés et seront détaillés dans les sections suivantes. Cette diversité de possibilités permet l'ancrage d'une multitude de catalyseurs parmi lesquels on retrouve les photocatalyseurs.

Les photocatalyseurs, et plus particulièrement les chromophores organiques en tant qu'alternative aux complexes métalliques (voir section 1.4), semblent être de bons candidats pour l'immobilisation (Figure 11). En effet, ils sont facilement modulables et permettent de catalyser des réactions dans des conditions relativement douces, tout en ne nécessitant qu'une source lumineuse pour être actifs. De plus, l'introduction d'un support permet de limiter les phénomènes de photodégradation auxquels les chromophores organiques sont particulièrement sensibles ^[42].

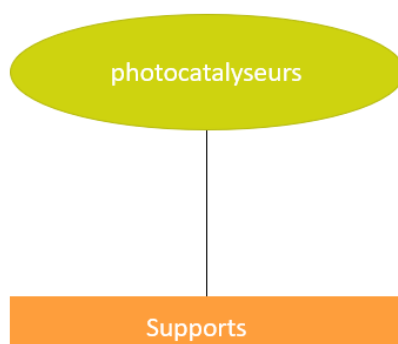


Figure 11. Immobilisation de photocatalyseurs : la ligne noire représentant le mode d'ancrage.

Malgré son potentiel, la catalyse homogène supportée présente des désavantages. En effet, la quantité de catalyseurs que l'on peut immobiliser est limitée et l'accessibilité du substrat au site actif du catalyseur peut être diminuée. Aussi, le degré de liberté des catalyseurs peut être amoindri et conduire à une baisse de réactivité et/ou de sélectivité. De plus, il est souvent nécessaire de fonctionnaliser le support et/ou de modifier le catalyseur en vue de l'immobiliser, ce qui rajoute des étapes de synthèse parfois coûteuses. L'hétérogénéisation par introduction d'un support appliquée aux photocatalyseurs représente néanmoins une solution de premier choix dans le contexte de la chimie verte ^[43].

3.2. Méthodes d'ancrage

Plusieurs méthodes permettant d'ancrer les catalyseurs et les photocatalyseurs ont été décrites dans la littérature et se divisent en deux catégories principales : les méthodes d'ancrage covalentes et non covalentes. Parmi les méthodes d'ancrage non-covalentes, on retrouve l'encapsulation, l'adsorption et les interactions électrostatiques (Figure 12).

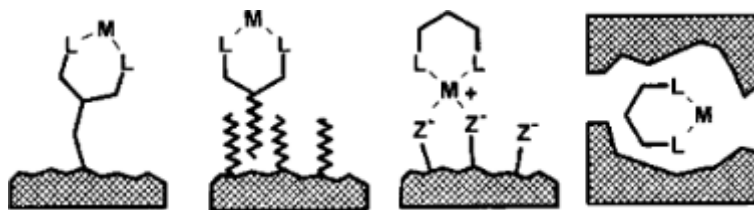


Figure 12. Les différentes méthodes d'immobilisation d'un complexe sur support ^[41].

La physisorption est définie comme un phénomène réversible sans modification chimique mettant en œuvre des interactions de Van der Waals. Cette méthode est attractive car elle ne nécessite aucune fonctionnalisation préalable. Elle n'est toutefois que peu exploitée en raison de la faible immobilisation du catalyseur sur le support, conduisant à une forte désactivation par lixiviation. Etant donné la faible force de liaison, de nombreux paramètres doivent être pris en compte, comme le choix d'un solvant approprié qui ne rentre pas en compétition avec la liaison du catalyseur au support. Un risque de compétition avec le substrat peut également constituer une source de problèmes ^[44].

Les interactions électrostatiques, quant à elles, offrent une force suffisante pour minimiser la lixiviation. Ces méthodes d'ancrages sont intéressantes car elles font intervenir des réactions d'échanges d'ions permettant l'ancrage direct des complexes métalliques et un recyclage aisé. Cependant, une compétition entre l'interaction du catalyseur au support et des sels ou substrats ioniques peut également entraîner des problèmes ^[45].

En parallèle, des méthodes d'encapsulation ont également été développées, comme l'introduction de complexes entre des couches d'argile conduisant à un catalyseur intercalé et le piégeage physique des catalyseurs où l'espèce active est introduite durant la synthèse du support. Une autre méthode appelée « *ship in the bottle* » est également utilisée où l'espèce active est assemblée au sein des pores du support. Ces méthodes permettent un fort ancrage ne requérant aucune interaction spécifique. Cependant, elles peuvent conduire à des limitations d'accessibilité du substrat aux catalyseurs piégés dans les pores. Il y a également une restriction de la taille des catalyseurs utilisables liée à la taille des pores ^[46].

Enfin, les méthodes covalentes permettent de plus larges applications ainsi qu'un haut taux d'ancrage du catalyseur sur le support ^[47]. De plus, un lien covalent est plus résistant à la lumière et donc plus adapté pour l'immobilisation de photocatalyseurs. Cependant, ces méthodes requièrent généralement une fonctionnalisation supplémentaire du support et/ou du photocatalyseur lui-même, impliquant des étapes de synthèses supplémentaires et un impact

éventuel sur les propriétés photophysiques ^[48]. La nature du support employé est aussi d'une grande importance en fonction de l'application recherchée et fera l'objet de la section suivante.

3.3. Support

De nombreux supports sont candidats pour la catalyse homogène supportée, tels que les zéolites, les dendrimères, les polymères organiques, les nanotubes de carbone ou encore les nanoparticules de silice (Figure 13).

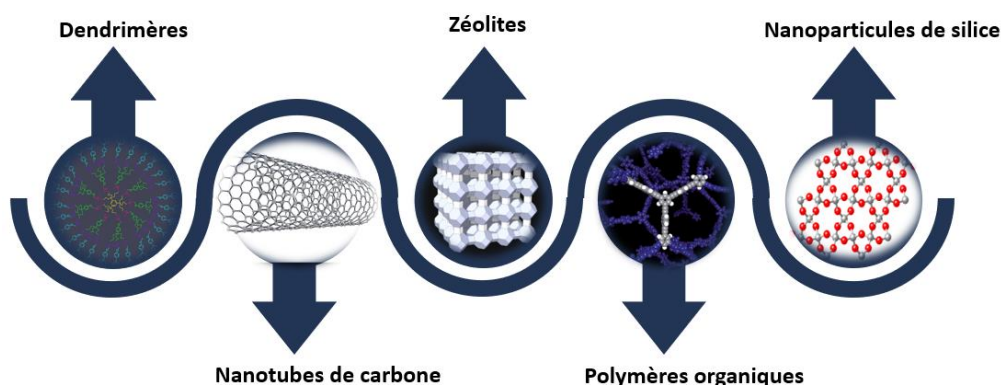


Figure 13. Les différents supports employés pour l'immobilisation de catalyseurs homogènes.

Premièrement, les zéolites acides ont fortement été exploités en pétrochimie pour des réactions d'hydro-crackage, d'alkylation et de reformage. Les zéolites permettent l'encapsulation de l'espèce active dans des cavités distinctes. Au sein de la cavité, les catalyseurs sont libres de leur mouvement et sont donc attendus aussi actifs qu'en catalyse homogène tout en limitant le phénomène de lixiviation. Cependant, la taille limitée des cavités (<1nm) crée des problèmes d'accessibilité du substrat au catalyseur ^[46].

Les nanotubes de carbone sont particulièrement intéressants en tant que support en raison de leur propriétés mécaniques, leur grande surface spécifique, leur inertie chimique, leur stabilité à l'oxydation, et leur conductivité thermique et électronique ^[49]. Ils possèdent également de nombreuses possibilités de fonctionnalisation par addition radicalaire, cycloaddition, estérification ou encore des modifications non-covalentes impliquant des interactions de Van der Waals ou π - π ^[50]. Cependant, ces derniers sont moins adaptés en tant que support pour les photocatalyseurs car ils absorbent la majorité de la lumière incidente.

Des polymères organiques sont également utilisés, comme les polymères à base de polystyrène (PS) ou les polyéthylène glycols (PEG) ^[51]. Ces derniers ont été largement exploités car, en plus d'être un support, ils peuvent servir comme solvants, dépendant de leur poids, à des températures supérieures à 40 degrés. Cependant, les polymères présentent deux

désavantages non négligeables, tels que les limites de diffusion associées et le phénomène de gonflement limitant leur compatibilité avec de nombreux solvants. Les polymères organiques peuvent changer considérablement de volume par absorption de solvants, ce qui modifie leurs propriétés ^[52].

Les dendrimères (polymères organiques) ont également été largement exploités. En effet, ils permettent un chargement en catalyseurs très important en raison de leur structure organique branchée comparativement à de simples supports sphériques ou des chaînes polymériques linéaires. Cependant, leur synthèse de type convergente ou divergente est assez ardue et comporte de nombreuses étapes de purification ^[53].

Dans le contexte de ce mémoire, les nanoparticules de silice seront utilisées car elles présentent des avantages considérables comparativement aux autres supports, tels que leur facilité de synthèse, leur fonctionnalisation aisée, leur faible toxicité, leur stabilité thermique et mécanique, leur compatibilité avec de nombreux solvants ainsi que leur grande surface spécifique. La silice n'absorbant pas la lumière, elle constitue un support idéal pour l'immobilisation de photocatalyseurs ^[54].

4. Les nanoparticules de silice

4.1. Conception de nanomatériaux

Depuis de nombreuses années, une attention particulière est portée au design de matériaux nanostructurés (1-100 nm) avec des propriétés optiques, électroniques ou mécaniques améliorées par modification de leur taille, de leur dispersion et de leur forme. En raison de l'augmentation de la surface spécifique, les nanomatériaux présentent des propriétés significativement différentes de leurs homologues à plus grande échelle. De nombreuses nanostructures synthétisées à partir d'oxydes de métal ont été rapportées et une attention particulière a été accordée aux nanoparticules de silice de par leur caractère biocompatible [54]. Dès lors, les nanoparticules de silice sont retrouvées en tant qu'additifs alimentaires comme anti-agglomérants ou anti-mousse ou encore dans des systèmes d'administration de médicaments [55].

On dénote deux approches distinctes pour la formation de nanoparticules : *top-down* et *bottom-up* (Figure 14). L'approche *top-down* ou approche physique consiste en la réduction du matériel d'intérêt en utilisant des ultrasons, des broyeurs à billes ou encore des traitements acides. L'approche *bottom-up* ou approche chimique consiste en une synthèse établie permettant la préparation de nanoparticules à partir du niveau atomique ou moléculaire. Généralement, cette dernière est préférée car elle est plus douce que l'approche *top-down* qui donne lieu à des imperfections de surface pouvant conduire à des altérations de propriétés [56].

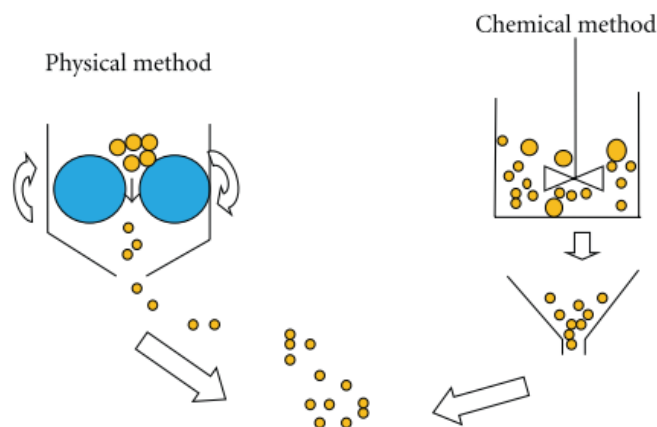


Figure 14. Les deux approches (*top-down* et *bottom-up*) pour la synthèse de nanoparticules [56].

4.2. Synthèse des nanoparticules de silice

Bien que la silice puisse être extraite de ressources naturelles généralement présentes sous forme cristalline (quartz, tridymite et cristobalite), de nombreux efforts ont été dédiés à sa

synthèse chimique conduisant majoritairement à une poudre amorphe. En effet, la silice extraite naturellement présente des impuretés métalliques les rendant incompatibles pour des applications avancées. De nombreuses méthodes ont été rapportées pour la synthèse de silice, telles que l'échange d'ions et la CVC (Chemical Vapor Condensation) [56].

Une première méthode basée sur l'échange d'ions est très répandue pour la synthèse de silice dans l'industrie mais ne permet pas d'obtenir une bonne dispersion. Dans cette technique, le silicate de sodium (Na_2SiO_3) est débarrassé de ses ions sodiums au moyen d'une résine échangeuse d'ions pour former l'acide silicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$) qui sera polymérisé en milieu basique [57].

Une deuxième méthode utilisée industriellement est la CVC découverte en 1930 par Harry Kloepfer (Figure 15). Elle consiste généralement en la réaction du tétrachlorure de silicium (SiCl_4) avec de l'hydrogène et de l'oxygène à très haute température (1200-1400°C). De cette façon, le SiCl_4 est vaporisé et hydrolysé par l'eau formée in situ en $\text{Si}(\text{OH})_4$ qui va par la suite polymériser pour former l'oxyde inorganique SiO_2 [57]. Cependant, cette méthode ne permet pas de contrôler précisément la taille des nanoparticules ainsi que leur forme. Elle est néanmoins appliquée à l'échelle industrielle pour la synthèse de silice commerciale [58].

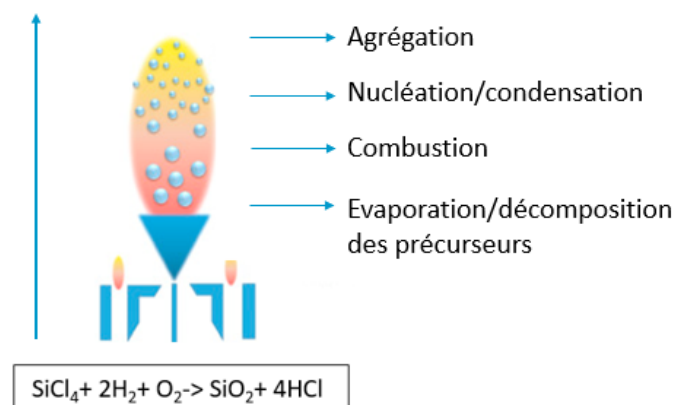


Figure 15. La synthèse de nanoparticules de silice par la méthode CVC (Chemical Vapor Condensation) [58].

Contrairement aux méthodes citées précédemment, la méthode sol-gel permet de synthétiser des nanoparticules de silice avec un contrôle précis de leur forme, leur taille et leur distribution de taille (Schéma 7). La méthode sol-gel est largement appliquée pour produire des matériaux en silice, homogène et sous des conditions douces. Développée par Stöber en 1968, elle repose

sur l'hydrolyse en milieu basique d'un alcoxysilane, le plus communément utilisé étant le tétraéthoxysilane (TEOS) [59].

La seconde étape consiste en la condensation des espèces hydrolysées, en vue de former des ponts siloxanes (Si-O-Si). A noter que la formation de ces ponts est incomplète, laissant des groupements silanols en surface. Ces groupements silanols sont à la base de la chimie de surface des particules de silice et permettront une fonctionnalisation ultérieure qui sera discutée dans la section suivante. A noter que l'utilisation d'une catalyse basique assure une bonne dispersion comparativement à une catalyse acide [56,59].

Grâce à cette méthode, des particules sphériques de 30 nm à 1µm peuvent être synthétisées. Cette large gamme de tailles de particules s'explique par l'influence marquée de nombreux paramètres tels que la concentration en eau, en éthanol, en ammoniacque et en TEOS ainsi que la température de réaction ou encore l'agitation. Il est également possible d'utiliser des électrolytes comme additif pour diminuer la taille des nanoparticules. Aussi, l'éthanol sera préférentiellement utilisé en absence d'eau pour éviter les phénomènes d'agglomération lors du processus de séchage [57,59].

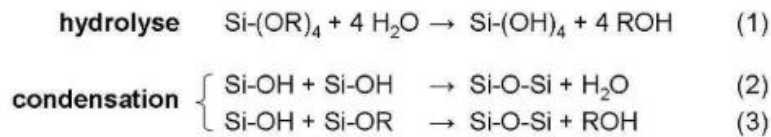


Schéma 7. Synthèse des nanoparticules de silice par la méthode sol-gel [57].

Finalement, nous pouvons également citer les récentes avancées en synthèse biogénique de nanoparticules de silice. De manière intéressante, certains organismes dont des virus, des levures et des champignons sont capables d'absorber les métaux inorganiques environnants et de les transformer en nanoparticules [61]. Il est également possible de synthétiser des nanoparticules de silice de façon plus exotique à partir des déchets tels que la balle de riz (Figure 16). Un traitement préalable à l'acide est nécessaire pour enlever les résidus métalliques. La poudre résultante est ensuite calcinée. Selon la température et le temps de calcination, un contrôle de la taille et de la morphologie est possible [62].

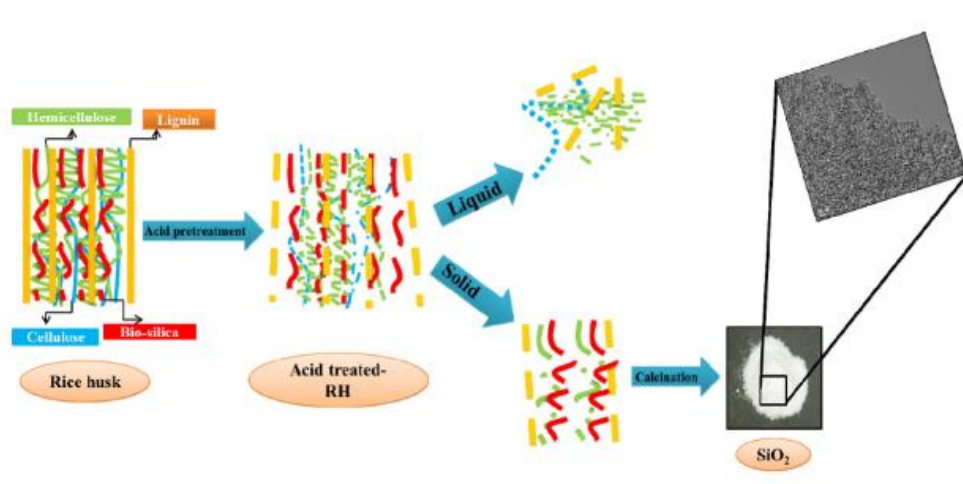


Figure 16. Synthèse de nanoparticules de silice à partir de la balle de riz ^[62].

4.3. Fonctionnalisation de la silice

A sa surface, la silice présente une grande densité de groupements silanols (Schéma 8), responsables de la possibilité d'immobilisation covalente ou non-covalente de catalyseurs ou photocatalyseurs à la surface de la silice. Une forte densité de groupements silanols permet l'ancrage d'un plus grand nombre de molécules de catalyseurs. Cette densité dépend de nombreux paramètres tels que la surface spécifique, la condensation incomplète des silanols voisins, le traitement thermique de la silice et la méthode de synthèse. La synthèse de la silice par la méthode sol-gel permet une plus haute concentration en silanol étant donné la condensation incomplète des groupements silanols, et ce, contrairement à la méthode de synthèse pyrogénique à haute température qui conduit à la condensation d'une plus grande proportion de groupements silanols ^[47,56].

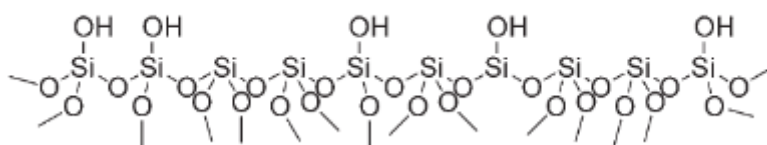


Schéma 8. Les nanoparticules de silice contenant des ponts siloxanes et des groupements silanols en surface ^[47].

Les agents siloxanes sont principalement utilisés pour fonctionnaliser les silanols. Les chlorosilanes étaient initialement utilisés, mais ils conduisaient à la formation d'acide chlorhydrique pouvant amener à la détérioration du support et de la molécule organique ancrée. Désormais, les trialkoxysilanes et les disilazane sont principalement utilisés (Schéma 9). A noter que les groupements silanols qui n'ont pas réagi peuvent interagir de manière négative avec la molécule ancrée et générer des réactions secondaires ^[47,63].

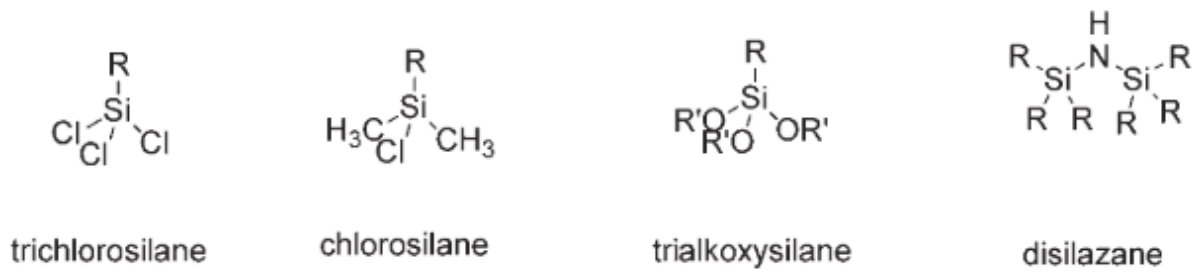


Schéma 9. Les différents agents de fonctionnalisation des nanoparticules de silice ^[47].

5. Objectif du travail

Dans le contexte environnemental actuel, l'attention scientifique se concentre sur la conception de réactions plus éco-responsables et durables. Parmi les méthodologies employées, la catalyse homogène supportée est une bonne stratégie pour satisfaire cet objectif. Elle permet d'allier l'activité et la spécificité des catalyseurs homogènes avec le caractère recyclable des catalyseurs hétérogènes. Pour ce faire, le catalyseur homogène est ancré sur un support qui peut être de différente nature tels que les nanotubes de carbone, la silice, les polymères organiques, les dendrimères ou encore les zéolites. Différentes méthodes d'ancrages sont également rapportées, telles que l'encapsulation, l'adsorption, les interactions électrostatiques ou encore l'ancrage par lien covalent. L'ancrage covalent permettant une immobilisation robuste de catalyseurs homogènes apparaît comme une technique de choix et, appliqué sur des nanoparticules de silice, donne un système idéal pour l'immobilisation de photocatalyseurs homogènes. Ces derniers sont très attractifs car ils nécessitent uniquement une source lumineuse pour être activés. Parmi les photocatalyseurs organiques disponibles, deux classes de composés se distinguent : les chromophores et les complexes métalliques. Majoritairement composés d'iridium et de ruthénium pour lesquels le prix élevé et la rareté posent problème, les complexes métalliques tendent à être remplacés dès que possible par des alternatives plus durables telles que l'utilisation de chromophores organiques. Pour ces derniers, des propriétés photophysiques remarquables ont déjà été rapportées dans la littérature et une multitude de structures sont disponibles.

Dans ce contexte et sur base des travaux réalisés précédemment par les groupes des professeurs Sophie Hermans et Olivier Riant, ce mémoire a pour but d'explorer de nouveaux dérivés benzophénazines actifs dans la photoproduction d'oxygène singulet en vue d'évaluer une relation structure-activité (Figure 17) ^[64]. Pour ce faire, différents substituants seront introduits dans les parties **sud**, **ouest** et **nord** des benzophénazines. Un système recyclable sera ensuite formé en immobilisant le dérivé le plus actif sur des nanoparticules de silice. Ce système peut alors potentiellement trouver des applications photocatalytiques en synthèse organique.

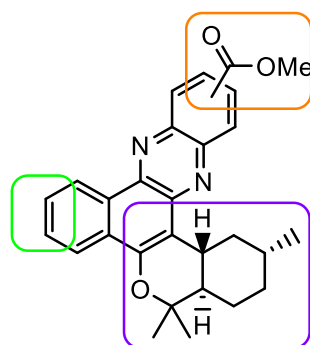


Figure 17. Illustration d'un dérivé benzophénazine avec ses parties modifiables : nord, sud et ouest.

La méthodologie envisagée consiste en la synthèse facile en deux étapes des dérivés benzophénazines : synthèse de la quinone substituée suivi de la condensation formant la structure désirée. L'activité des différents chromophores obtenus est évaluée *via* une réaction-test : la photooxydation du citronellol. Suite aux différents résultats obtenus, la meilleure structure pour la production d'oxygène singulet sera identifiée et celle-ci sera immobilisée de manière covalente sur des nanoparticules de silice préalablement synthétisées. Pour ce faire, la surface du support et le chromophore doivent être adéquatement fonctionnalisés. D'une part, des fonctions amines seront ancrées en surface du support, et d'autre part le dérivé acide du chromophore sera converti en ester activé afin de faciliter le couplage entre les deux partenaires. Les photocatalyseurs hétérogénéisés ainsi obtenus seront aussi évalués dans la réaction de photooxydation du citronellol et leur recyclabilité sera également étudiée (Schéma 10).

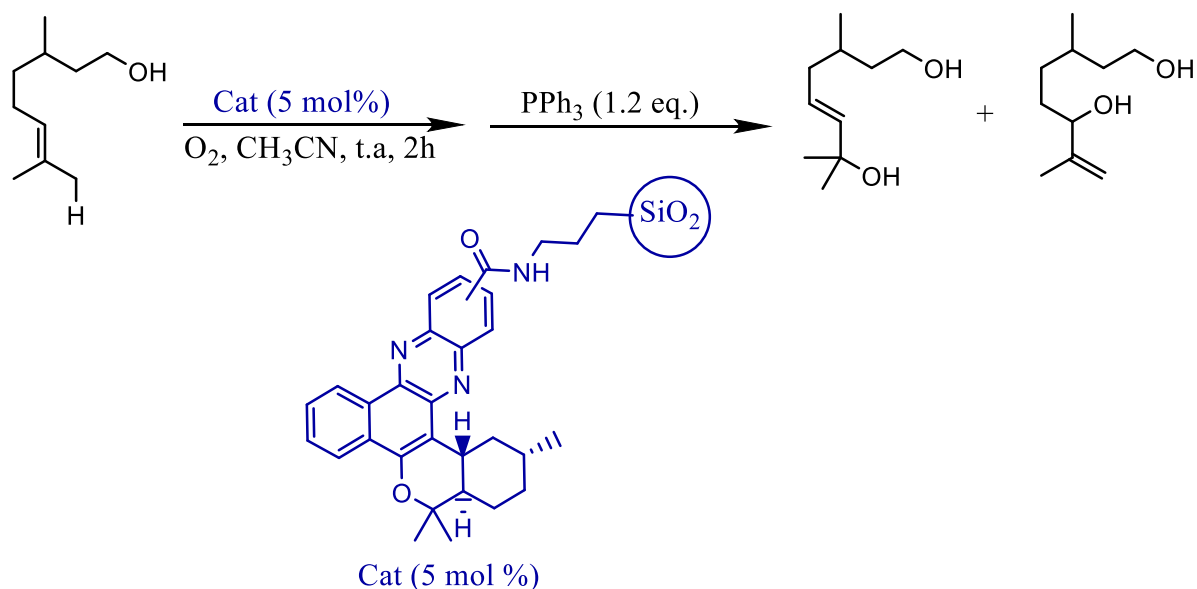


Schéma 10. Dérivé de la benzophénazine ancré sur des nanoparticules de silice par un lien amide appliqué à la photooxydation du citronellol

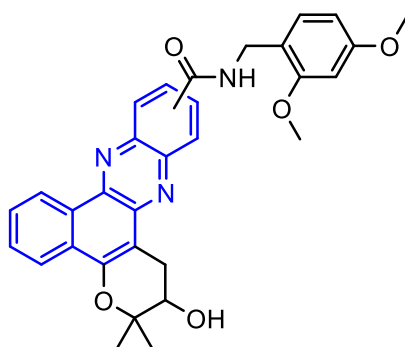
Chapitre II

Résultats et discussion

1. Synthèse de nouveaux dérivés

1.1. Contexte

En 2007, les groupes des professeurs Olivier Riant et Olivier Feron ont pris part à un grand projet pharmaceutique appelé NATHYPOX (NATural anti-angiogenic molecules active in HYPOXic environments) ^[65]. Parmi les composés explorés, OR-141 a retenu particulièrement l'attention pour ses effets cytotoxiques dans différents modèles de lésions et tumeurs de la peau (Schéma 11). Les études du mécanisme d'action de cette famille de molécules ont finalement démontré que ces dérivés agissaient en tant que chromophores et permettaient, sous irradiation lumineuse, la génération d'oxygène singulet qui provoquait la mort des cellules tumorales. Par la suite, les groupes des professeurs Olivier Riant et Sophie Hermans ont décidé d'initier une nouvelle étude de cette famille de chromophores en vue d'optimiser les capacités de photoproduction d'oxygène singulet et de mettre en place de nouvelles applications dans le domaine de la chimie, telles que le greffage sur support solide pour le recyclage de ces photocatalyseurs.



OR-141

Schéma 11. Représentation de l'analogue OR-141 actif en photothérapie dynamique.

Dans ce sens, nos groupes de recherche se sont déjà intéressés à la synthèse de dérivés de benzophénazines lors d'un précédent mémoire où quatre dérivés ont été obtenus (Schéma 12) ^[64]. Dans ces quatre composés, la partie « nord » amide a été remplacée par une fonction ester pour simplifier la synthèse (tout en conservant un effet électronique proche). Le dérivé **1**

possède une structure proche de OR-141 avec un atome d'oxygène sur la partie sud (analogue OR-141) et les composés **2** et **3** présentent une variation sur cet hétéroatome (N ou S). Enfin, un système p-N,N-diéthylaniline a également été préparé pour introduire une conjugaison étendue. Le composé morpholine **2** et soufré **3** se sont avérés actifs dans la photooxydation du citronellol.

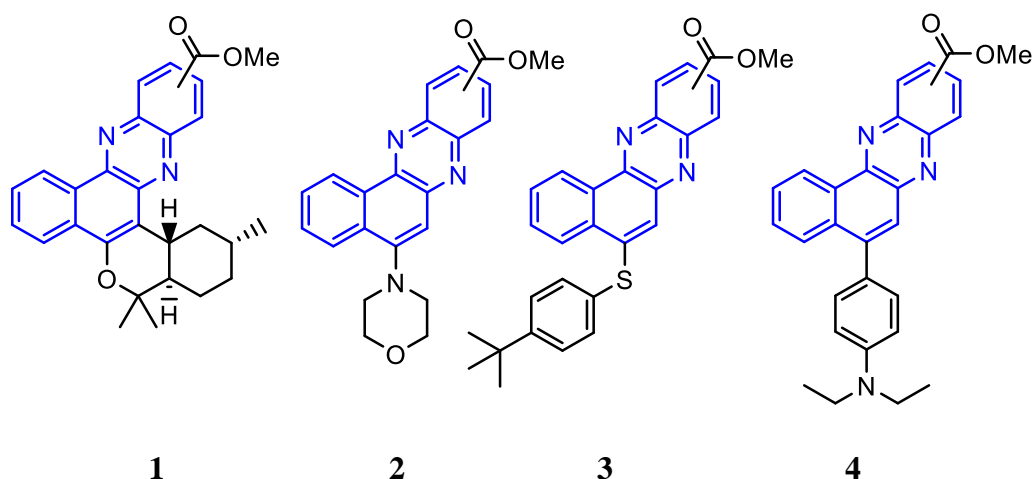


Schéma 12. Les différents chromophores synthétisés par le groupe.

Afin de construire une relation structure-activité pour ces composés, une petite bibliothèque de benzophénazines est nécessaire afin d'étudier l'impact de la structure sur le comportement photochimique des chromophores et la première partie de ce travail s'inscrit dans cet objectif (Schéma 13).

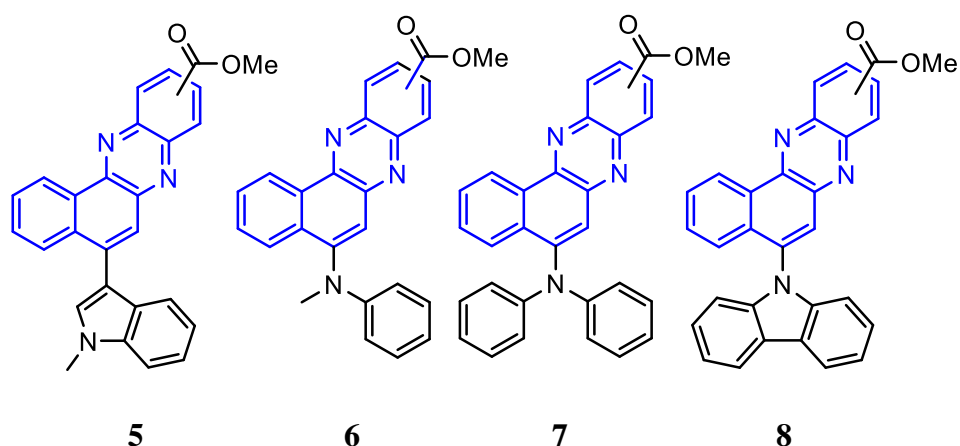


Schéma 13. Les quatre objectifs de synthèse de chromophores dans ce mémoire.

La partie sud des chromophores a été la première partie à être explorée dans ce travail. Cette fonctionnalisation est aisée à réaliser *via* une synthèse en deux étapes mettant en jeu des réactifs disponibles commercialement ^[66]. La première étape consiste en l'introduction du nucléophile sur la 1,2- naphthoquinone **9**, suivie d'une oxydation sous air. La deuxième étape consiste en une

réaction de condensation entre la 1,2-naptoquinone substituée et la benzène-diamine **13** (Schéma 14). Deux régioisomères sont ainsi obtenus mais ne seront pas séparés dans le contexte de ce travail. Comme précédemment rapporté, cette purification est en effet laborieuse et les calculs théoriques réalisés dans l'équipe laissent présager que cette régiochimie a très peu d'influence sur les propriétés photophysiques.

Sur base de cette méthodologie, les chromophores N-méthylaniline **5** et indole **6**, pour lesquels la première étape uniquement diffère, ont été synthétisés avec succès (Annexe 6).

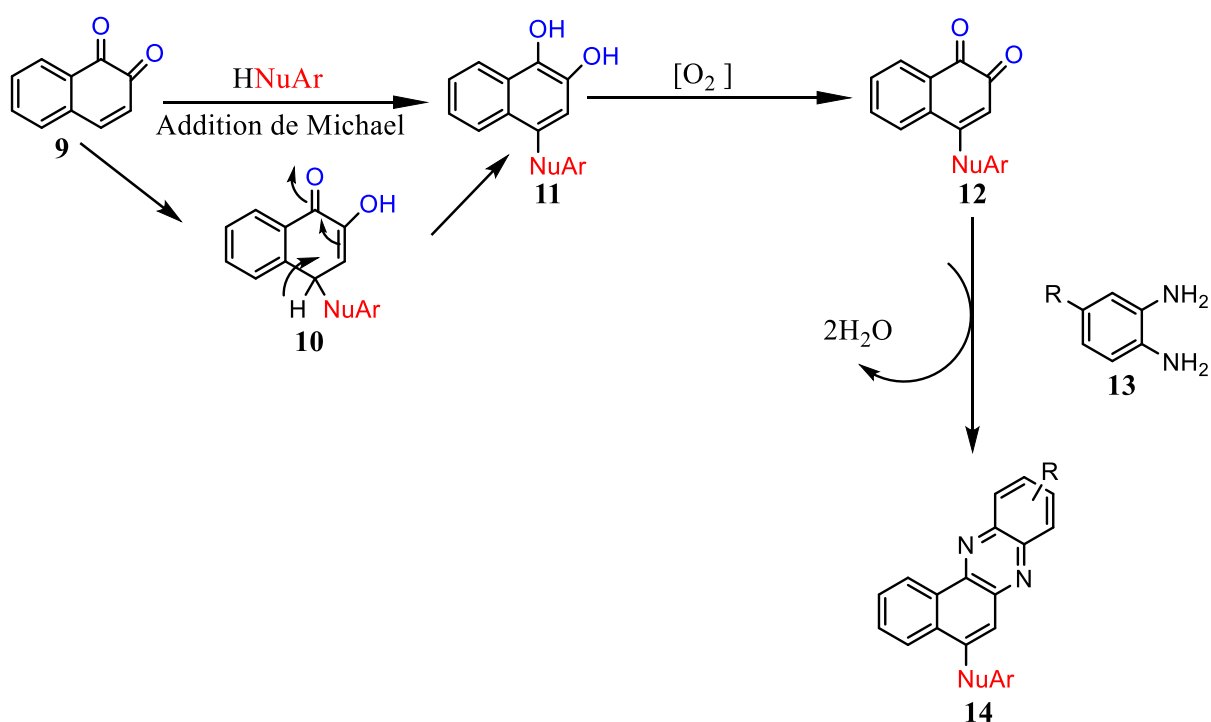


Schéma 14. Mécanisme en deux étapes de la synthèse des benzophénazines.

1.2. Première étape de synthèse : synthèse des quinones

Grâce à l'addition de Michael, nous avons réussi à synthétiser et purifier les 2 quinones N-méthylaniline **15** et indole **16** parmi les quatre recherchées (Schéma 15). La quinone N-phénylaniline **17** a été obtenue mais présente, quant à elle, des problèmes de pureté (Annexe 6).

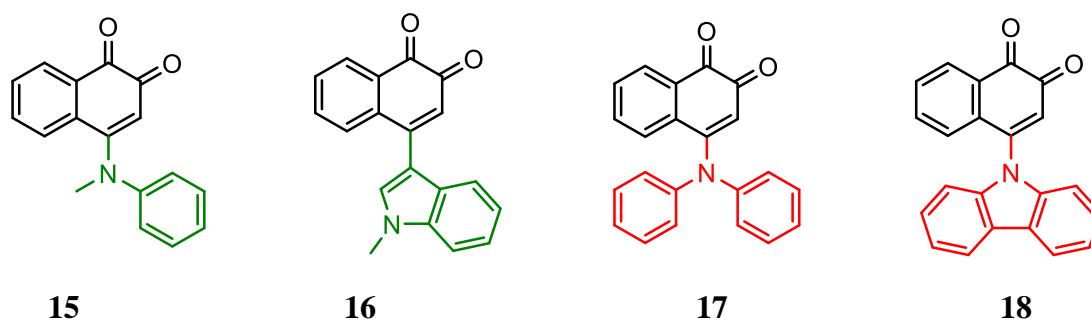


Schéma 15. Les quinones à synthétiser, en vert (obtenues) et en rouge (non-obtenue ou non-purifiée)

L'obtention du composé **15** portant la N-méthylaniline en partie sud a débuté par une addition de Michael de la N-méthylaniline **15b** sur le 3,4-dioxo-3,4-dihydronaphtalène-1-sulfonate **15a** (Schéma 16). Réalisé dans l'eau, à température ambiante pendant 1 h, ce mode opératoire très simple nous a permis d'obtenir la quinone désirée avec un rendement satisfaisant de 38 %. L'utilisation du dérivé sulfonate est une alternative intéressante à la 1-2 naphtoquinone car il porte un groupe partant qui permet directement la transformation en quinone (*via* élimination du sulfonate après addition de Michael), et ne nécessite pas d'étape d'oxydation [67].

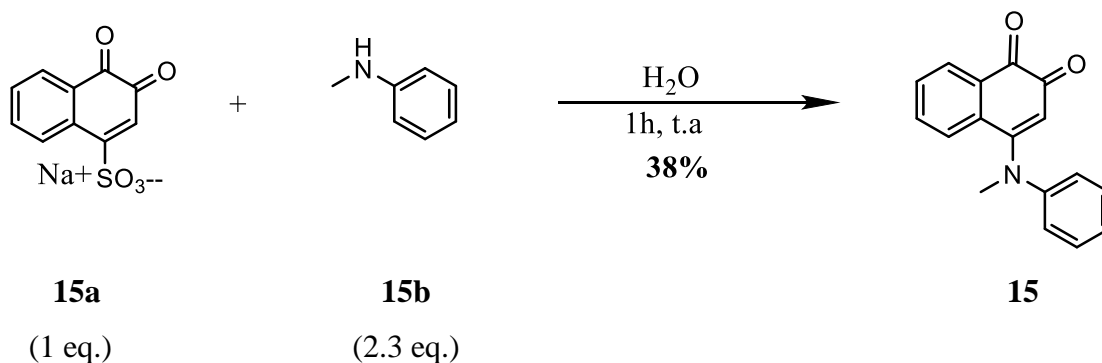


Schéma 16. Synthèse du dérivé de la 1,2-naphtoquinone portant une extrémité N-méthylaniline.

Le dérivé indole **16** a ensuite été étudié et un protocole différent a été nécessaire afin d'augmenter l'électrophilicité de la quinone par la présence de chlorure de cérium (CeCl_3). L'étape de réoxydation a également été facilitée par la présence d'iodate de sodium (NaIO_3) (Schéma 17). La fonctionnalisation de la partie sud par une fonction indole s'est avérée difficile puisque un rendement de seulement 17 % a pu être déterminé [68].

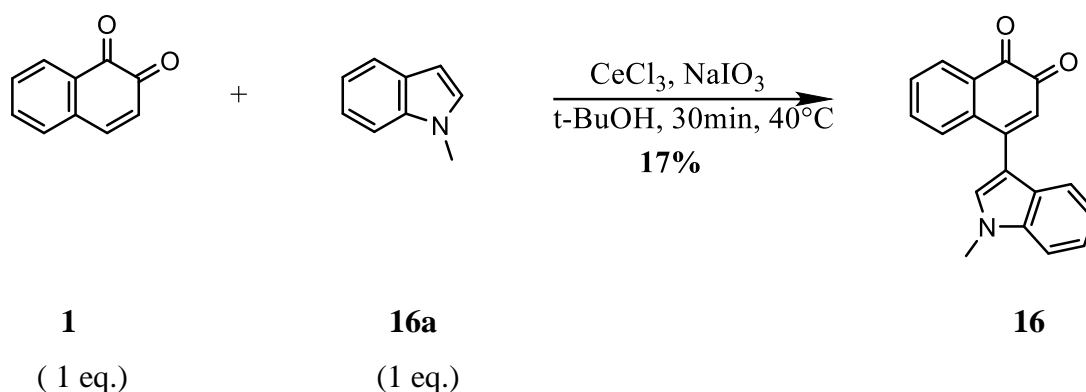


Schéma 17. Synthèse du dérivé de la 1,2-napthoquinone portant une extrémité indole.

Les dérivés carbazole **18** et N-phénylaniline **17** n'ont, quant à eux, pu être obtenus par cette méthodologie ou n'ont pu être purifiés de manière satisfaisante. Premièrement, un mélange de chloroforme et d'acide acétique a été employé dans le but de promouvoir la déprotonation de la diphenylamine **17b** et l'étape de réoxydation (Schéma 18). Sur base de l'addition de Michael du nucléophile **17b** sur la 1,2-napthoquinone **1**, le dérivé N-phénylaniline **17** a été obtenu avec un rendement aux alentours de 20 % mais celui-ci n'est pas propre malgré une purification sur colonne chromatographique (Annexe 6) ^[64,66].

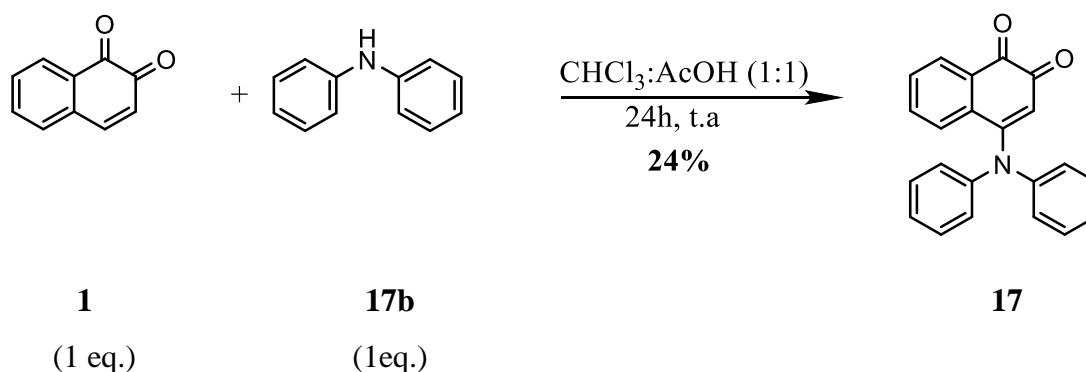


Schéma 18. Synthèse du dérivé de la 1,2-napthoquinone portant une extrémité N-phénylaniline.

Le dérivé carbazole **18**, quant à lui, n'a pu être obtenu. Une explication possible pourrait être la faible nucléophilicité du carbazole due à la délocalisation du doublet de l'azote dans les cycles aromatiques. L'utilisation d'une base forte telle que le bis(triméthylsilyl)amidure de lithium (LHMDS) a alors été envisagée en vue d'accroître la nucléophilicité du carbazole (Schéma 11). A nouveau, la quinone n'a pas été obtenue. D'autres essais avec des bases plus forte telles que le diisopropylamide de lithium (LDA) ou le *n*-butyllithium (*n*-Buli) pourraient alors être envisagés. Une dernière tentative de synthèse a été réalisée en utilisant le mode opératoire du dérivé indole. Le chlorure de cérium (CeCl_3) étant un acide de Lewis, il augmente

l'électrophilicité de la quinone en se complexant à celle-ci, tandis que l'iodate de sodium (NaIO_3) facilite l'étape de réoxydation. Cependant, aucun produit n'est obtenu (Schéma 19).

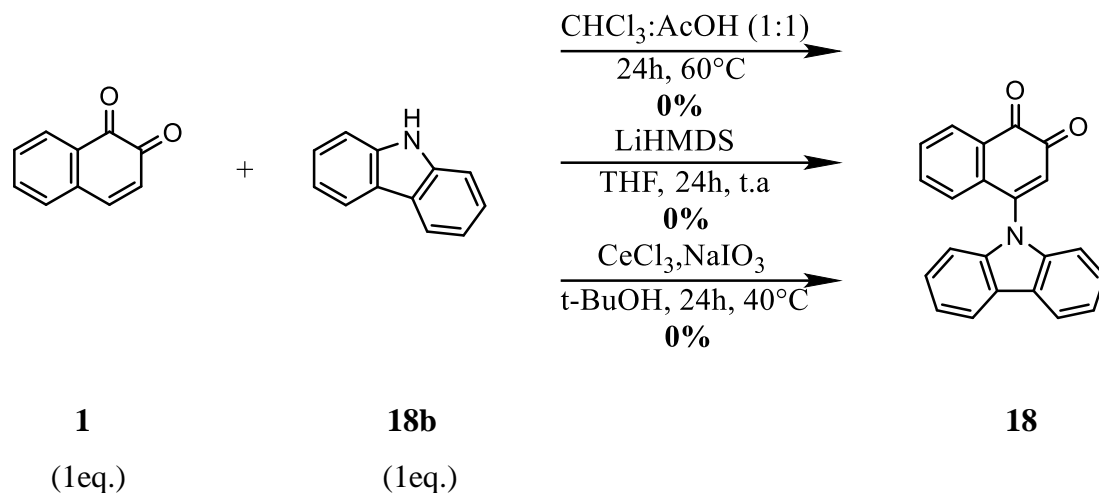


Schéma 19. Les trois tentatives de synthèse du dérivé de la 1,2-napthoquinone portant une extrémité carbazole.

Après ces 3 essais non-concluants, nous décidons de laisser le dérivé carbazole de côté et de passer à la condensation des autres quinones.

1.3. Deuxième étape : condensation des quinones

Pour synthétiser les différents chromophores, les deux dérivés 1,2 -napthoquinone purs N-méthylaniline **15** et indole **16** sont condensés avec la méthyl-3,4 diaminobenzoate **20** en présence d'acétate de sodium (Schéma 20). La condensation a également été tentée sur le dérivé 1,2-napthoquinone N-phénylaniline **17**, et ce, malgré son problème de pureté ^[66].

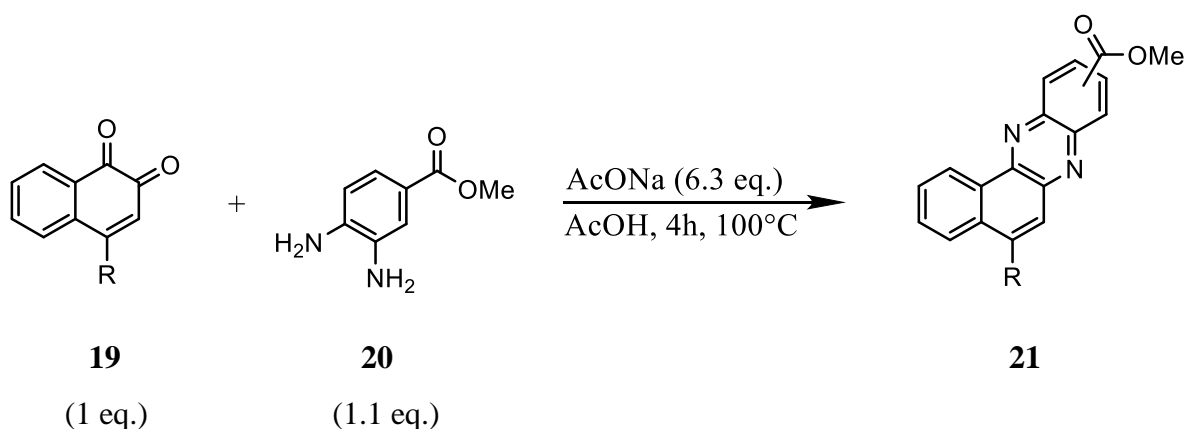
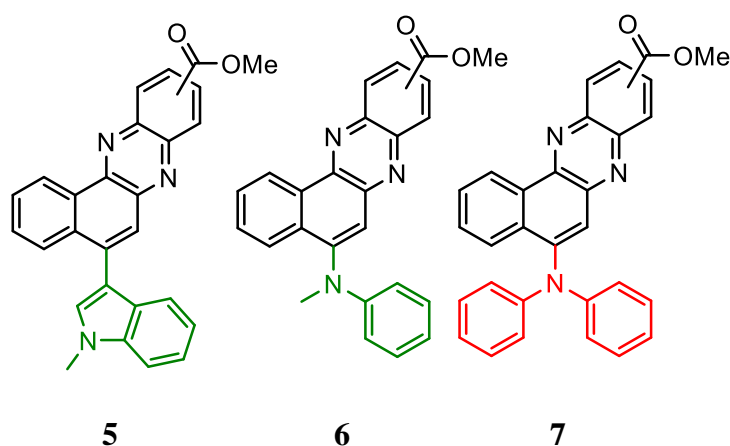


Schéma 20. Synthèse des chromophores par condensation des dérivés 1,2-napthoquinone sur la méthyl-3,4 diaminobenzoate.

Les chromophores portant une extrémité N-méthylaniline **5** et indole **6** sont obtenus purs avec des rendements satisfaisants de respectivement 68 % et 83 % (Figure 30). Le spectre du chromophore N-phénylaniline **7** présente une multitude de pics certainement liés à un mélange

du produit désiré et des réactifs de départ (Annexe 6). Etant donné que le produit n'a pas pu être purifié, les 66 % de rendement sont largement surestimés (Tableau 1). Une purification est nécessaire pour confirmer la présence du produit. Malheureusement, aucun essai n'a été concluant dans le cadre de ce travail.



Rendement (%)	68%	83%	66%
----------------------	-----	-----	-----

Tableau 1. Rendement obtenu pour la synthèse des dérivés de benzophénazines.

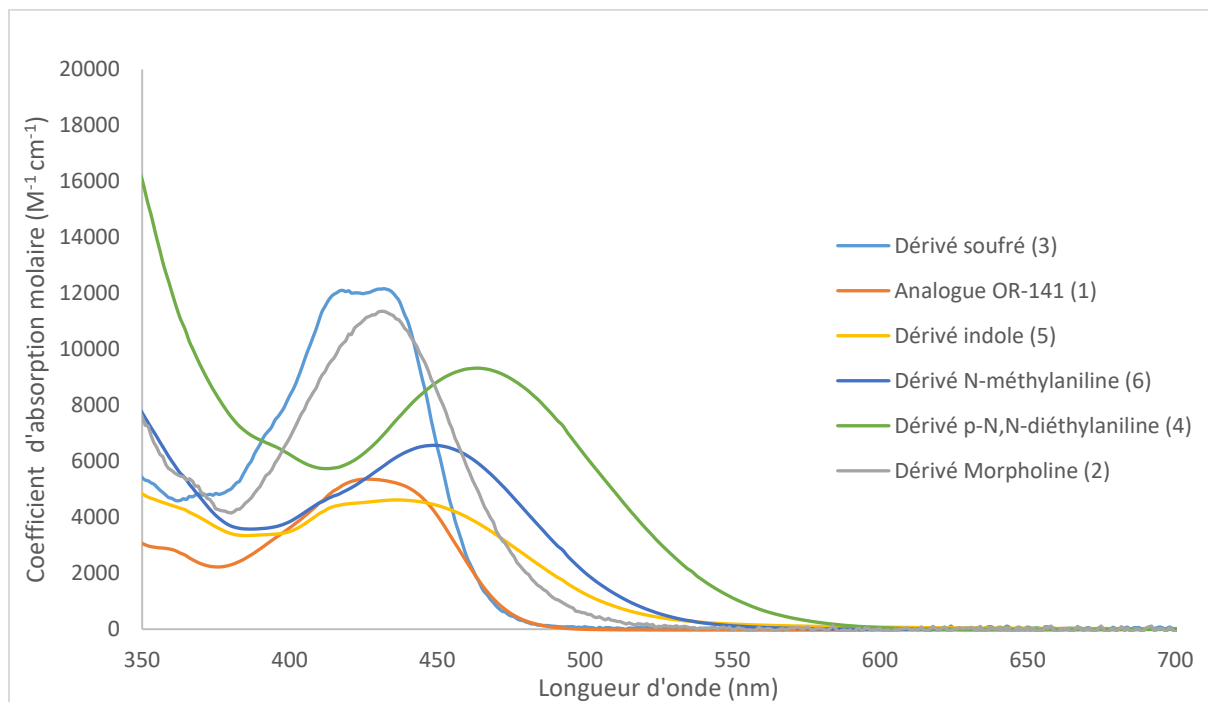
1.4. Caractérisation des chromophores

L'ensemble des dérivés obtenus purs ont été analysés par spectrométrie d'absorption UV-visible et d'émission en vue d'évaluer l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés photophysiques des chromophores. Nous obtenons une large gamme de chromophores avec des maxima d'absorption allant de 418 nm à 466 nm et présentant des coefficients d'extinction molaire élevés compris entre 5000 et 12000 M⁻¹ cm¹ (Tableau 2, Graphique 4). Les maxima d'émission sont, quant à eux, compris entre 455 nm et 604 nm (Tableau 2, Graphique 5).

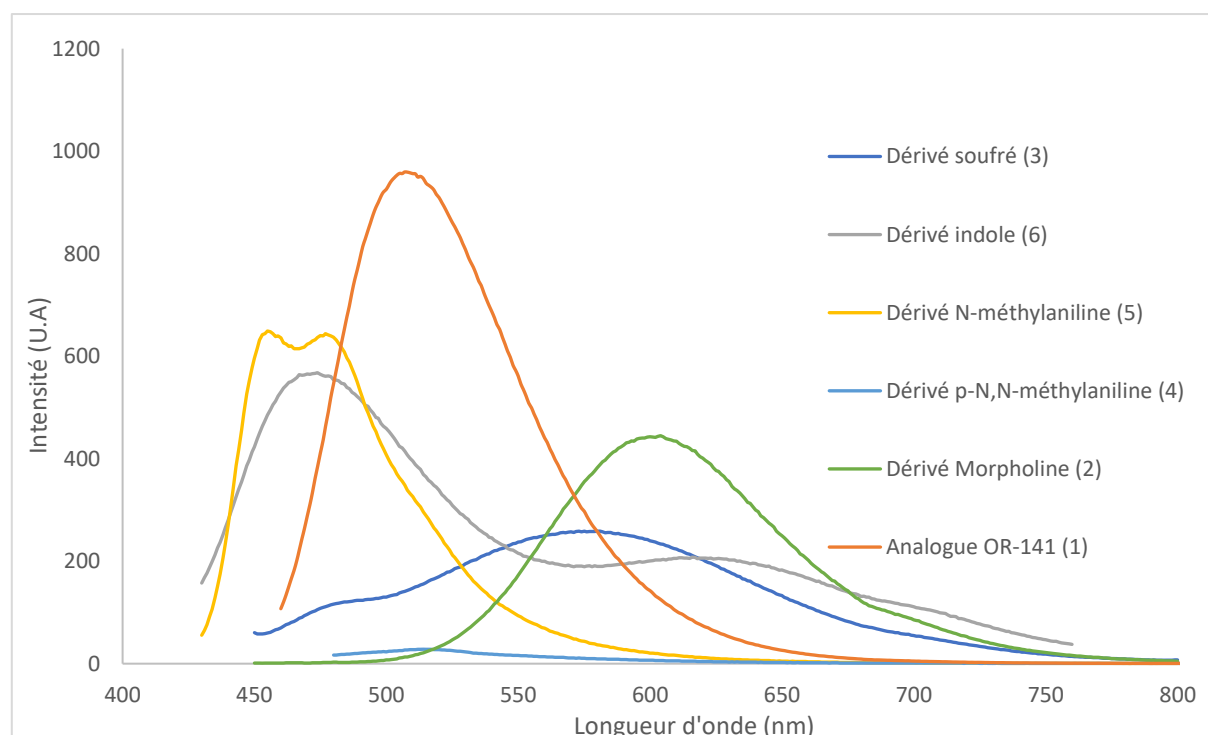
Dérivés benzophénazines	Absorption maximum (nm)	Emission maximum (nm)	Coefficient d'absorption molaire (M ⁻¹ cm ⁻¹)
Dérivé soufré (3)	418	575	12165
Analogue OR-141 (1)	429	507	5363
Indole (5)	440	474	4618
N-méthylaniline (6)	448	455	6569
p-N,N-diéthylaniline (4)	466	514	9326
Morpholine (2)	431	604	11355

Tableau 2. Maxima d'absorption et d'émission des différents chromophores en solution dans l'acétonitrile à 10⁻⁵M.

De plus, le spectre d'absorption nous renseigne sur l'absorption dans la gamme du bleu de nos chromophores, information importante pour le déroulement des tests photocatalytiques.



Graphique 4. Spectre d'absorption des différents chromophores.



Graphique 5. Spectre d'émission des différents chromophores.

2. Evaluation de l'activité des dérivés

2.1. Test photocatalytique homogène

Dans le but de déterminer la relation structure-activité recherchée, l'ensemble des chromophores obtenus ont été testés pour la photooxydation du citronellol **22**. Cette réaction est exploitée à l'échelle industrielle pour la production de rose oxyde et est aussi largement rapportée dans la littérature en vue de tester l'activité de divers photocatalyseurs ^[69,70]. De plus, la réaction est facile à mettre en place et permet de travailler dans des conditions douces. Le chromophore (5 mol %) est irradié sous LEDs bleues en présence d'oxygène et de citronellol **22** (1 mmol) dans l'acétonitrile durant 2 h. Le choix du solvant et du temps de réaction ont été motivés par les précédentes optimisations réalisées dans nos équipes (Schéma 21) ^[64].

Sous irradiation, le chromophore produit de l'oxygène singlet suite à un transfert d'énergie entre l'état triplet excité du photocatalyseur et l'état triplet fondamental de l'oxygène. L'oxygène singlet ainsi formé permet de transformer le citronellol **22** en deux espèces hydroperoxydes via une réaction ène non régiosélective. Ces espèces sont ensuite réduites par addition de triphénylphosphine pour former les deux régioisomères alcools **22a** et **22b** (Schéma 22). Des contrôles négatifs (en absence de lumière ou de photosensibilisateur) ont précédemment été réalisés par nos groupes de recherche en vue de confirmer que la conversion du citronellol **22** nécessite simultanément la présence d'un photocatalyseur et de lumière ^[64].

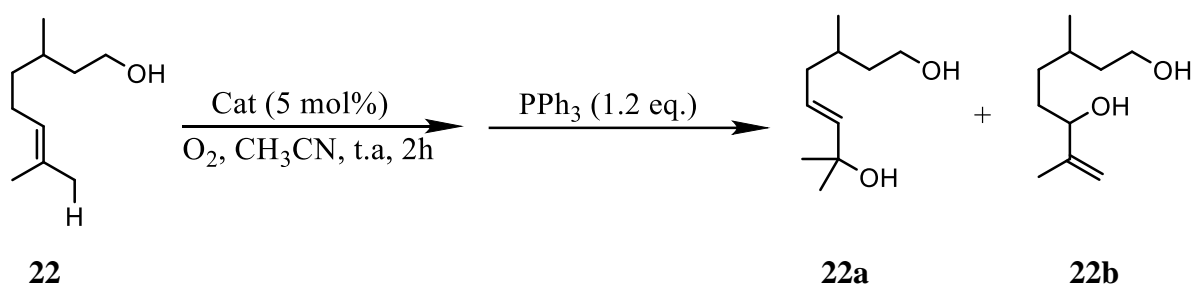


Schéma 21. Photooxydation du citronellol en présence d'une quantité catalytique (5 mol %) de chromophores.

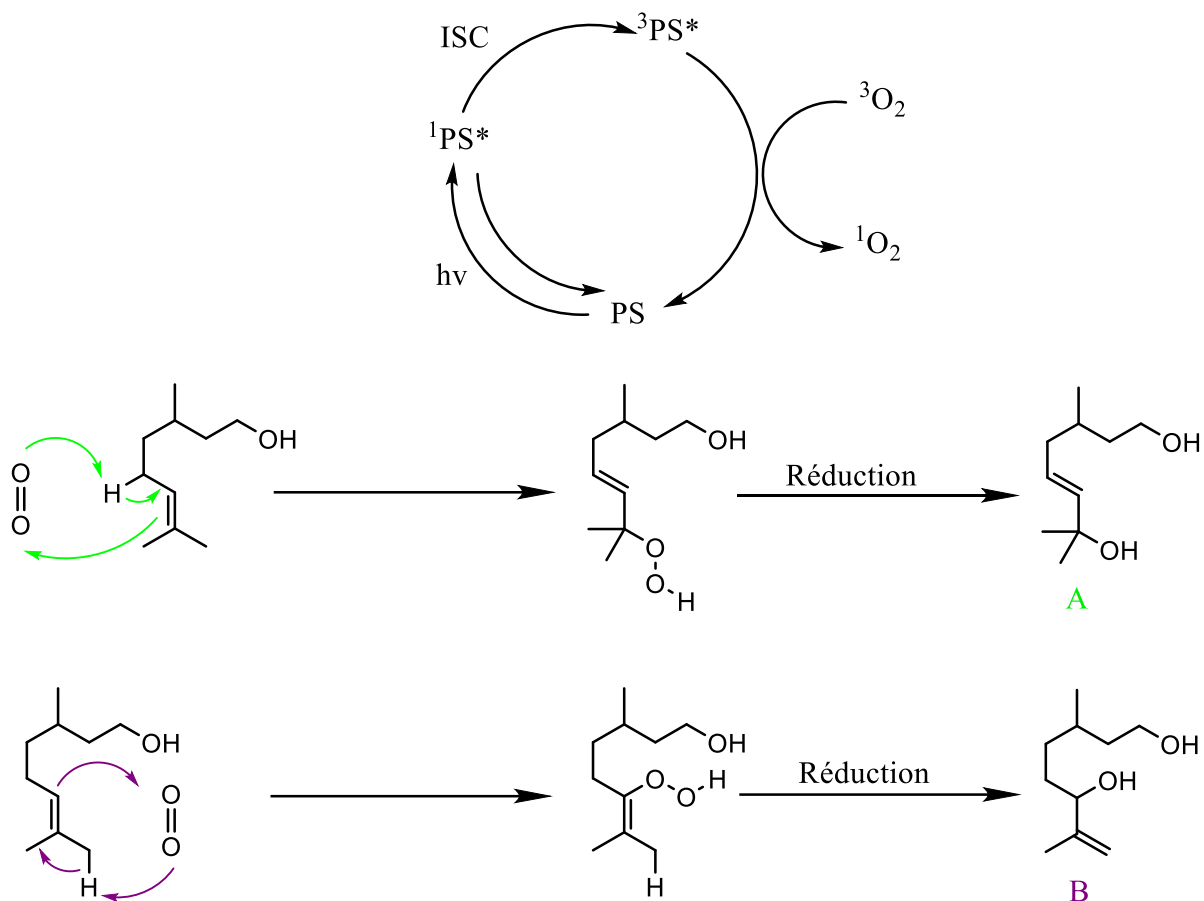


Schéma 22. Mécanisme de formation des deux régioisomères du citronellol par production d'oxygène singulet par les chromophores sous irradiation lumineuse.

La conversion du citronellol en ses deux régioisomères est évaluée par ^1H RMN quantitative et sont aisément distinguables sur le spectre. Le premier régioisomère **22a** possède un multiplet caractéristique à 5,5 ppm comptant pour deux protons (Figure 18). Le deuxième régioisomère **22b** possède, quant à lui, deux singulets à 4,8 ppm et 4,7 ppm comptant chacun pour un proton allylique (Figure 18). Le réactif de départ **22** (le citronellol) peut également être identifié : il présente un triplet de triplets à 5 ppm correspondant à un proton (Figure 18).

La diméthylsulfone (DMS) a été choisie comme standard interne car son signal se trouve bien défini, sans recouvrement avec aucun autre signal. La DMS présente un singulet caractéristique à 3ppm correspondant aux 6 protons présents sur sa structure (Figure 18). De plus, la diméthylsulfone est solide permettant de connaître exactement la quantité introduite, à la précision classique de la RMN qui est de l'ordre de 5% ^[71].

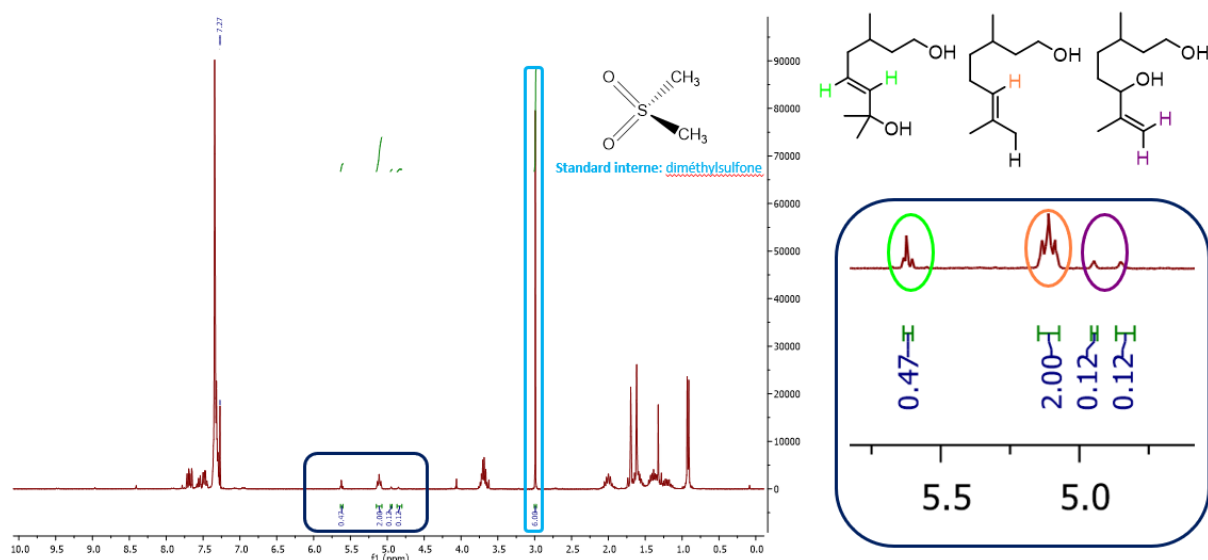


Figure 18. Spectre RMN obtenu après conversion du citronellol en présence d'un chromophore sous irradiation lumineuse.

Par application de la formule suivante, la conversion peut être évaluée :

$$C_x = \frac{I_x}{I_{SI}} \times \frac{N_{SI}}{N_x} \times C_{SI} \quad (\text{Equation 1})$$

Avec C_x et C_{SI} correspondant aux concentrations en régioisomères et en standard interne, respectivement, N_x et N_{SI} correspondant aux nombres de protons intégrés des régioisomères et du standard interne, respectivement et, I_x et I_{SI} correspondant à l'intégrale du signal ^1H RMN des régioisomères et du standard interne, respectivement. Cette formule peut être simplifiée en considérant le volume constant et en éliminant la N_{SI} et I_{SI} car le pic du standard interne (diméthylsulfone) est intégré en tant que référence [64] :

$$n_x = \frac{I_x}{N_x} \times n_{SI} \quad (\text{Equation 2})$$

A noter que cette méthode est fortement dépendante de la précision de la pesée du standard interne, de l'homogénéisation de celui-ci avec les produits de réaction ou encore de l'intégration sur le spectre par l'expérimentateur, ce qui constitue des sources d'erreurs non-négligeables. Toutefois, la ^1H RMN quantitative est utilisée car simple et rapide à mettre en place. Des méthodes telles que la chromatographie gazeuse (GC) ou encore la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) pourraient être utilisées dans le futur pour calculer plus précisément la conversion du citronellol **22** suite à une calibration des réactifs et des produits.

En ce qui concerne les résultats de ces tests photocatalytiques, trois composés se sont démarqués dans la production d'oxygène singulet, à savoir le dérivé morpholine **2**, l'analogue OR-141 **1** et le dérivé soufré **3**, avec respectivement 83 %, 85 % et 98 % pour la conversion du citronellol (Tableau 3). Les résultats obtenus pour le dérivé morpholine **2** et l'analogue OR-141 **1** sont consistants avec ceux obtenus lors du précédent mémoire ^[64]. A notre connaissance, l'activité du dérivé soufré n'a pas été rapportée dans la littérature. Cependant, au regard de sa structure présentant deux paires libres et un aromatique, une conversion élevée du citronellol est attendue, associée à une haute production d'oxygène singulet (voir section 2.2).

Dans la section suivante, l'activité des chromophores est également évaluée en calculant le rendement quantique de production d'oxygène singulet qui est alors comparé aux résultats obtenus pour ces tests photocatalytiques.

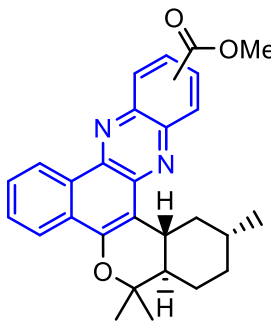
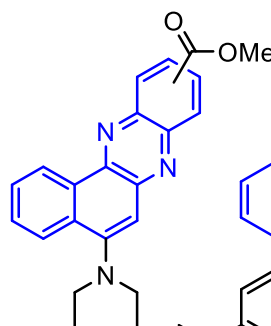
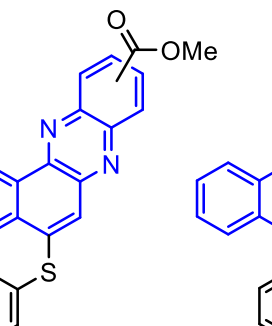
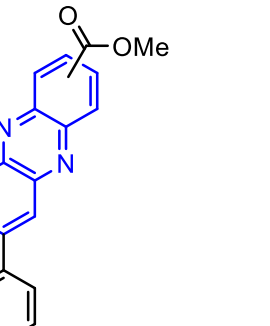
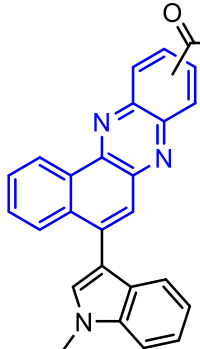
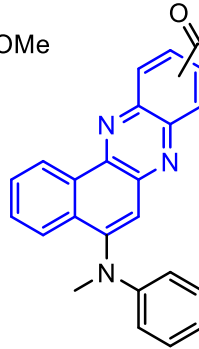
			
1	2	3	4
85%	83%	98%	7%
			
5	6		
34%	15%		

Tableau 3. Les % de conversion du citronellol obtenus par ¹H RMN quantitative pour les différents chromophores.

2.2. Photoproduction d'oxygène singlet

Dans cette section, le rendement quantique de production d'oxygène singlet est évalué pour l'ensemble des chromophores. Ce rendement quantique de production d'oxygène singlet se définit comme l'efficacité avec laquelle un photosensibilisateur transfère son énergie à l'oxygène triplet pour former l'espèce active de l'oxygène en fonction du nombre de photons absorbés par l'espèce. Les chromophores sont irradiés par une lampe bleue ou verte en présence d'oxygène et d'une sonde photoactive qui perd toute propriété photophysique dès qu'elle réagit avec de l'oxygène singlet, provoquant directement une diminution de son absorbance et permettant une quantification de l'oxygène singlet produit par spectroscopie UV-visible [72]. Les sondes utilisées dans ce travail sont l'anthracène-9,10-divinylsulfonate **23** (AVS) et la 1,3-diphénylisobenzofurane **25** (DPBF) avec respectivement des maximums d'absorption à 395 nm et 415 nm (Schéma 23) [73,74]. Un changement de sonde a dû être effectué au cours des manipulations en raison d'un problème de stabilité de la DPBF.

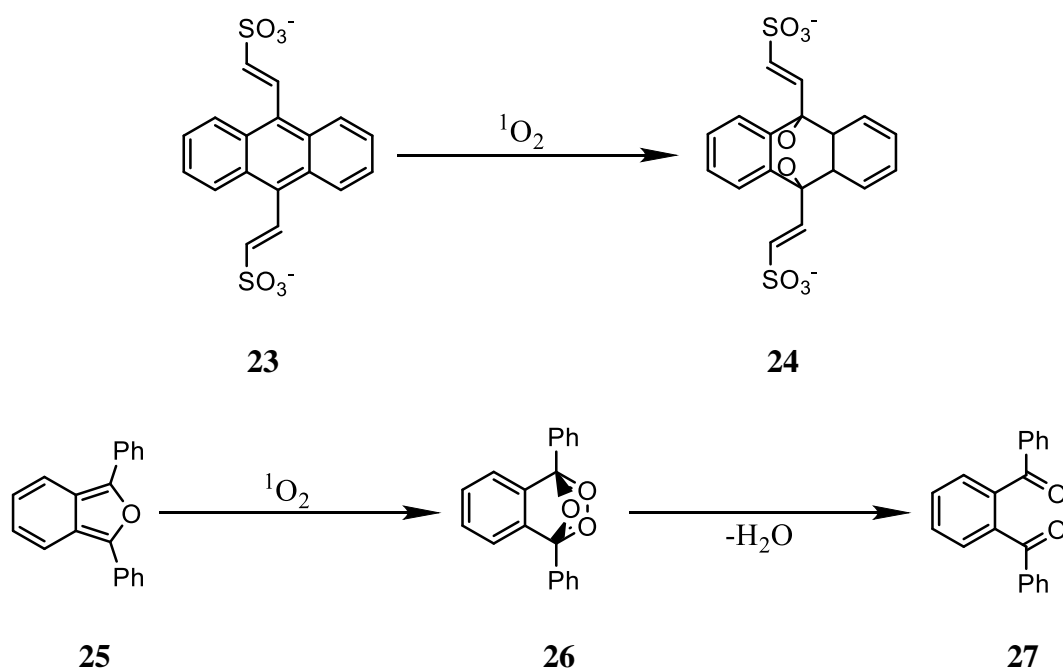


Schéma 23. Réaction de dégradation des sondes AVS et DPBF par réaction avec l'oxygène singlet.

En effet, la stabilité des sondes choisies est évaluée en l'absence de chromophore par bullage d'oxygène et sous irradiation bleue ou verte. Pour la DPBF, après 10 minutes d'irradiation sous lampe verte dans l'acétonitrile, une dégradation de l'ordre de 0,15 d'absorbance (U.A) est observée et retenue dans le calcul du rendement quantique de production d'oxygène singlet (Annexe 6). Dans le but d'utiliser la lampe bleue, la DPBF a dû être remplacée par l'AVS (solubilisée dans le DMSO) présentant une meilleure photostabilité. De fait, après 1 minute

d'exposition à la lampe bleue, la dégradation de la DPBF est presque totale. Ce phénomène de dégradation en l'absence de chromophore pourrait être expliqué par la formation à la lumière d'un photodimère **28** (Schéma 24) ^[74].

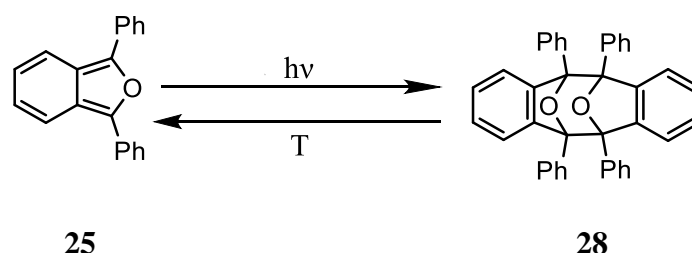
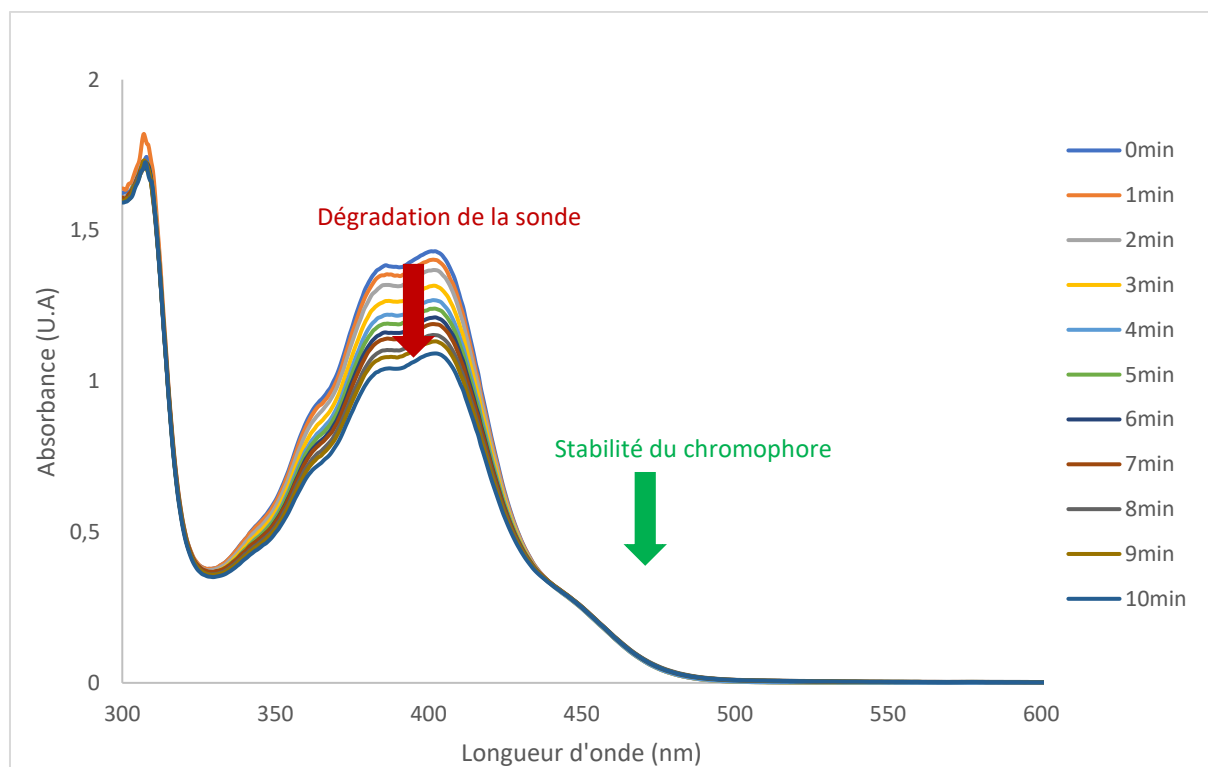


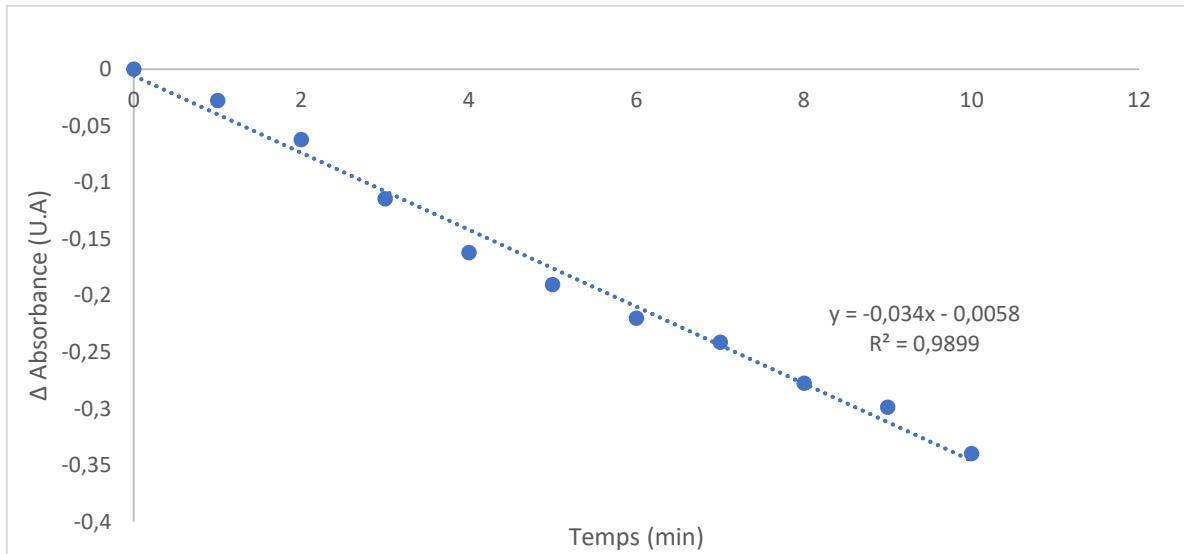
Schéma 24. Réaction de la DPBF à la lumière et formation d'un photodimère.

En vue d'évaluer le rendement quantique de production d'oxygène singulet, un spectre d'absorption est relevé toutes les minutes pendant 10 minutes, ce qui permet de suivre la dégradation de la sonde causée par la production d'oxygène singulet du chromophore sous irradiation ^[72]. S'il y a production d'oxygène singulet, une diminution de l'absorbance de la sonde utilisée est observée (Graphique 6 rouge). De plus, cette manipulation permet également d'évaluer la photostabilité de nos différents chromophores en observant ou non une diminution de leur absorbance (Graphique 6 vert).



Graphique 6. Dégradation de la sonde AVS par production d'oxygène singulet de l'analogue OR-141 (I).

Un graphique de la différence en absorbance du pic au maximum de l'absorption de la sonde en fonction du temps peut alors être réalisé (Graphique 7).



Graphique 7. Différence en absorbance du maximum d'absorption de la sonde AVS en fonction du temps par production d'oxygène singulet de l'analogue OR-141.

La pente de ce graphe ($m_{\text{échantillon}}$) est ensuite introduite dans la formule suivante [72]:

$$\Phi_{\text{échantillon}} = \Phi_{\text{référence}} \times \frac{m_{\text{échantillon}}}{m_{\text{référence}}} \times \frac{L_{\text{référence}}}{L_{\text{échantillon}}} \quad (\text{Equation 3})$$

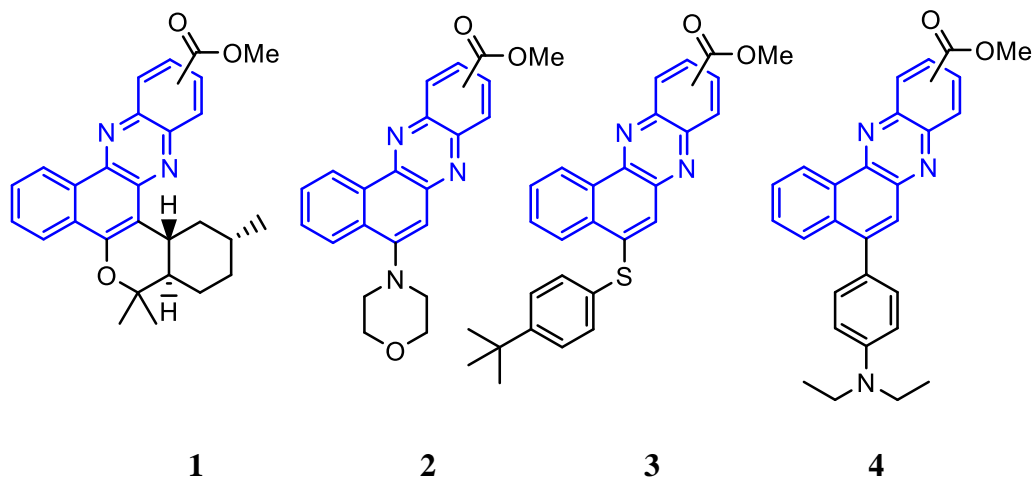
$\Phi_{\text{échantillon}}$ et $\Phi_{\text{référence}}$ correspondent aux rendements quantiques en oxygène singulet du chromophore testé et de la référence. La référence utilisée est le rose bengale avec un rendement quantique de production d'oxygène singulet de 0,75 dans l'eau. Les termes $m_{\text{échantillon}}$ et $m_{\text{référence}}$ correspondent aux pentes des droites de la différence en absorbance en fonction du temps de l'échantillon et de la référence. Enfin, les termes $L_{\text{référence}}$ et $L_{\text{échantillon}}$ correspondent au facteur d'efficacité d'absorption de la lumière (« Light harvesting efficiency ») de la référence et de l'échantillon. Ce facteur correspond à la capacité du chromophore à convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique et se calcule de la façon suivante [72]:

$$L = 1 - 10^{-A} \quad (\text{Equation 4})$$

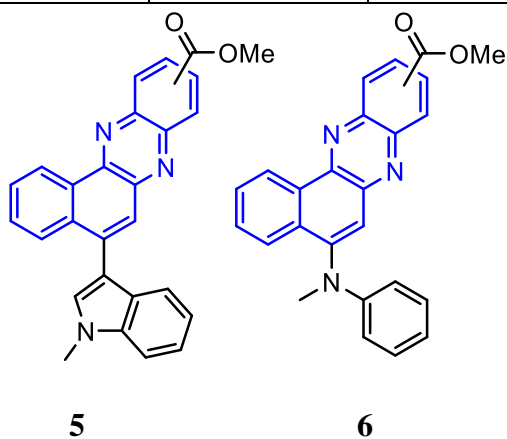
Avec A qui correspond à l'absorbance du chromophore à la longueur d'onde d'émission de la lampe (bleu = 470 nm et vert = 525 nm).

L'ensemble des chromophores étudiés ont été caractérisés en utilisant la même procédure et les résultats sont comparés à ceux obtenus pour les tests photocatalytiques en phase homogène (Tableau 4). En effet, il y a une corrélation entre ces deux chiffres puisque l'oxygène singulet

permet la conversion du citronellol en ses deux régioisomères (voir section 2.1). Une production élevée d'oxygène singulet, et donc un rendement quantique de production d'oxygène singulet élevé, conduirait à une conversion plus importante du citronellol en ses alcools correspondants.



Conversion du citronellol déterminée par RMN quantitative (%)	85%	83%	98%	7%
Rendement quantique de production d'oxygène singulet (Φ_{O_2})	0,71	0	0,82	0



Conversion du citronellol déterminée par RMN quantitative (%)	34%	15%
Rendement quantique de production d'oxygène singulet (Φ_{O_2})	0.34	0.4

Tableau 4. % de conversion du citronellol et rendement quantique de production d'oxygène singulet obtenus pour les différents chromophores sous irradiation lumineuse.

Les dérivés N-méthylaniline **6**, indole **5** et *p*-N,N-diéthylaniline **4** ont été testés avec la lampe verte et la sonde DPBF dans l'acétonitrile tandis que le dérivé soufré **3**, la morpholine **2** et l'analogue OR-141 **1** ont été testés avec la lampe bleue et la sonde AVS dans le DMSO. Et ce, en raison du changement de sonde qui a dû être effectué pour utiliser la lampe bleue.

Premièrement, le dérivé soufré **3** et l'analogue OR141 **1** présentent des rendements quantiques de production d'oxygène singulet élevés (0.82 et 0.70 respectivement) en lien avec une haute conversion du citronellol (98% et 85%) (Tableau 4).

Ensuite, le dérivé N-méthylaniline **6** et le dérivé indole **5** présentent des rendements quantiques d'oxygène singulet moyens (0.4 et 0.34) tout comme une conversion moyenne du citronellol (15% et 34%) (Tableau 4). On remarque que le dérivé N-méthylaniline **6** possède un rendement quantique de production d'oxygène singulet plus élevé que le dérivé indole **5** alors que la conversion du citronellol est plus faible, indiquant qu'uniquement sur base du rendement quantique de production d'oxygène singulet, nous ne pouvons prédire le déroulement d'une réaction photocatalytique. De fait, d'autres facteurs interviennent tels que la cinétique de chaque étape élémentaire, les paramètres d'irradiation, la diffusion des espèces, le traitement des données RMN ou l'homogénéisation du standard interne.

Finalement, le dérivé *p*-N,N-diéthylaniline **4** ne produit pas d'oxygène singulet correspondant à une très faible conversion du citronellol (7%) (Tableau 4). On peut donc conclure que l'activité photocatalytique est corrélée dans la majorité des cas aux rendements quantiques en oxygène singulet. Cependant, le cas du dérivé morpholine **2** est assez intrigant car une absence de production d'oxygène singulet a été déterminée en UV-visible alors qu'un rendement RMN de 83 % a été déterminé pour la conversion du citronellol (Tableau 4).

Plusieurs hypothèses peuvent être énoncées afin d'expliquer cette incohérence. Tout d'abord, il est possible que la cinétique de ce chromophore soit impactée par sa structure. En effet, un « Intersystem Crossing » est nécessaire afin que le chromophore soit dans un état triplet pour réaliser le transfert d'énergie avec l'oxygène. Si cet ISC possède une constante cinétique faible, il est peut être possible que les 10 minutes d'irradiation soient insuffisantes à la production de l'espèce réactive d'oxygène. Une durée plus longue de l'expérience pourrait être envisagée. Ensuite, un mécanisme différent d'excitation pourrait avoir lieu pour le dérivé morpholine. Des calculs réalisés au sein de notre laboratoire ont pu démontrer que l'excitation peut se réaliser de deux façons possibles : le transfert local ou le transfert de charge. Un transfert de charge sur une longue distance a été identifié pour le dérivé morpholine **2** et cette

particularité pourrait expliquer un comportement anormal. Finalement, il s'agit peut-être uniquement d'une incompatibilité de solvant pour ce chromophore et il serait intéressant de modifier la nature du solvant de l'expérience pour voir si les résultats sont impactés.

Excepté le dérivé morpholine **2**, on observe donc une corrélation entre production d'oxygène singulet et % de conversion du citronellol. Nous pouvons également constater que les dérivés azotés (indole **5**, N-méthylaniline **6**, *p*-N,N-diéthylaniline **4**) ont des rendements quantiques de production d'oxygène singulet plus faibles voire nuls (respectivement 0.34, 0.15 et 0) possiblement liés à la présence d'un seul doublet non liant. A l'inverse, le dérivé soufré **3** et l'analogue OR-141 **1** présentent de meilleurs rendements de production d'oxygène singulet (respectivement 0.82 et 0.71) grâce à la présence de plusieurs paires non liantes (Tableau 4).

3. Hétérogénéisation

3.1. Synthèse des nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice ont été identifiées comme support idéal pour l'immobilisation de photocatalyseurs. En effet, elles offrent une bonne stabilité thermique, une transparence à la lumière, une faible toxicité, une large possibilité de fonctionnalisation ainsi qu'une synthèse aisée [54].

Les nanoparticules de silice sont synthétisées *via* la méthode sol-gel de Stöber permettant un contrôle de la forme, la taille ainsi que la distribution de tailles des nanoparticules de silice [59]. Divers siloxanes peuvent être employés comme réactifs de départ dans la méthode sol-gel mais le plus communément employé est le tétraéthoxysilane (TEOS). Celui-ci est d'abord hydrolysé en acide orthosilicique qui va se condenser par la suite pour former des ponts siloxanes (Schéma 25). A la surface des nanoparticules de silice, on retrouve des groupements silanols qui permettront leur fonctionnalisation (voir section 3.2).

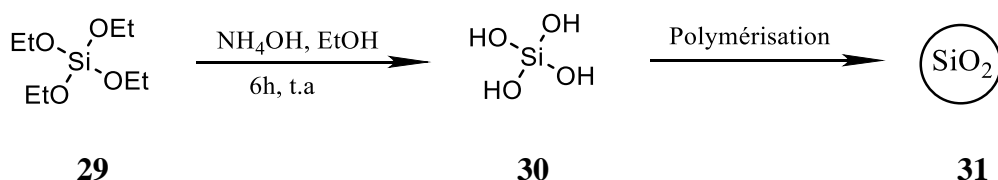
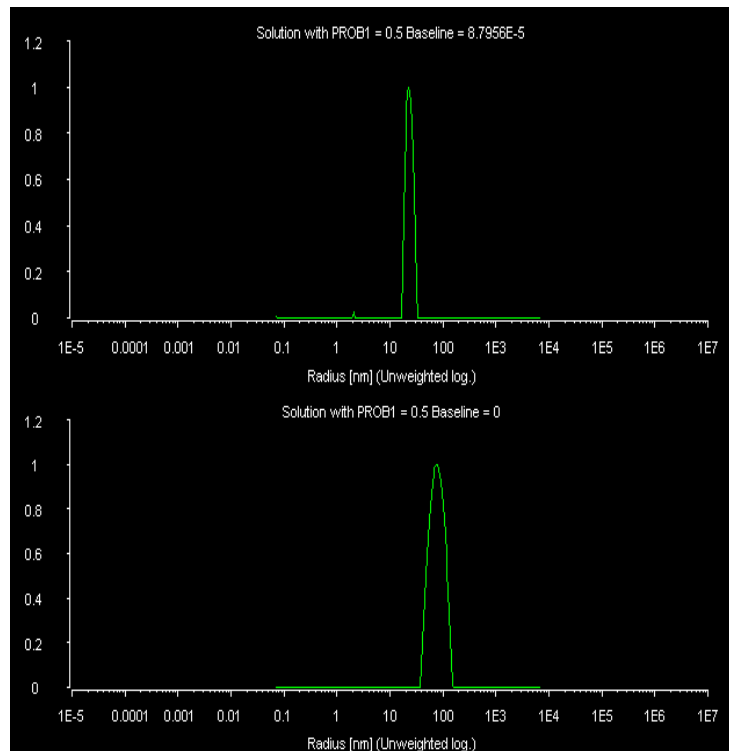


Schéma 25. Synthèse des nanoparticules de silice par la méthode sol-gel de Stöber.

Il faut noter que la synthèse est sensible à de nombreux paramètres tels que la concentration en TEOS, éthanol, le pH, la température, la vitesse d'ajout des réactifs et l'agitation. En modifiant le ratio entre le catalyseur basique (ammoniacque) et le substrat (TEOS), des particules

plus ou moins petites peuvent être obtenues [59]. En appliquant un ratio 3:5 (TEOS:NH₄OH), des nanoparticules de l'ordre de 140 nm de diamètre ont été obtenues. En inversant le ratio (5:3, TEOS:NH₄OH), des nanoparticules de 40 nm de diamètre ont été obtenues. Ces tailles ont été déterminées par DLS (diffusion dynamique de la lumière, Graphiques 8).



Graphique 8. Mesures (à trois reprises) par DLS de la distribution de tailles des nanoparticules de silice de 40 nm (au-dessus) et 140 nm (en-dessous) de diamètre.

Les nanoparticules de silice de 40 nm de diamètre ont été sélectionnées pour l'immobilisation des chromophores. Etant plus petites, ces particules possèdent une plus grande surface spécifique permettant un chargement en catalyseur supérieur. Par conséquent, une plus faible quantité de solide sera requise pour le test photocatalytique, limitant ainsi les problèmes de pénétration de la lumière dans le milieu réactionnel.

Le support inorganique a également été caractérisé en microscopie électronique en transmission (TEM). Un diamètre moyen de 35 nm a été mesuré ce qui diffère légèrement du diamètre obtenu en DLS. Cela s'explique par le fait que la mesure DLS est réalisée en suspension dans le toluène, avec la présence d'une sphère de solvatation. Comme visualisé sur la Figure 19 ci-dessous, une morphologie sphérique a été obtenue pour nos nanoparticules de silice conformément aux attentes.

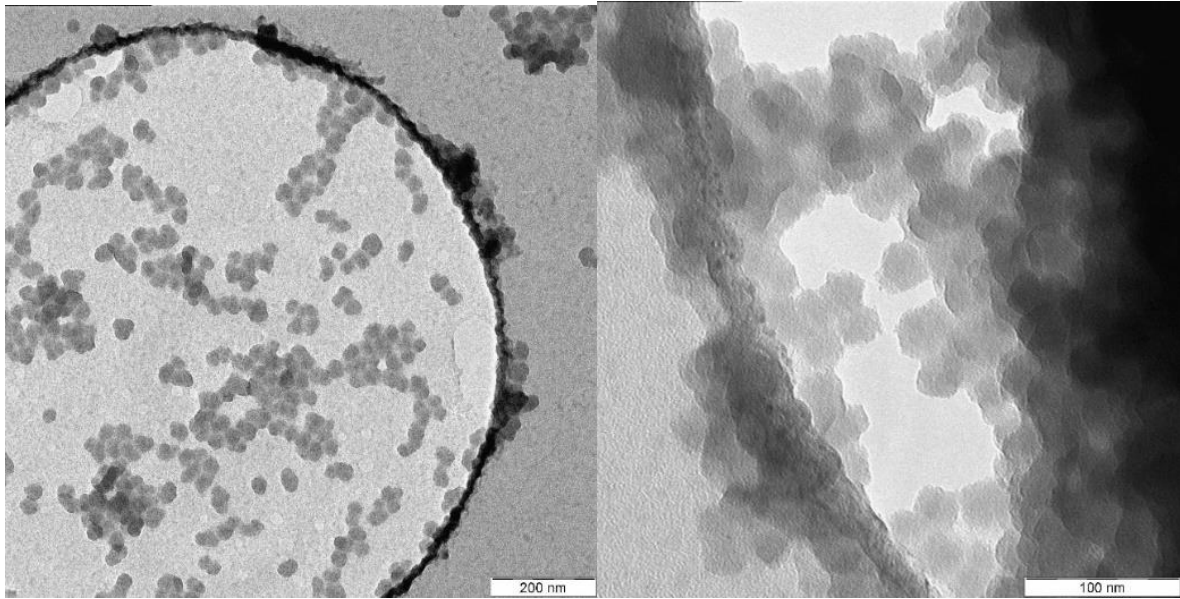
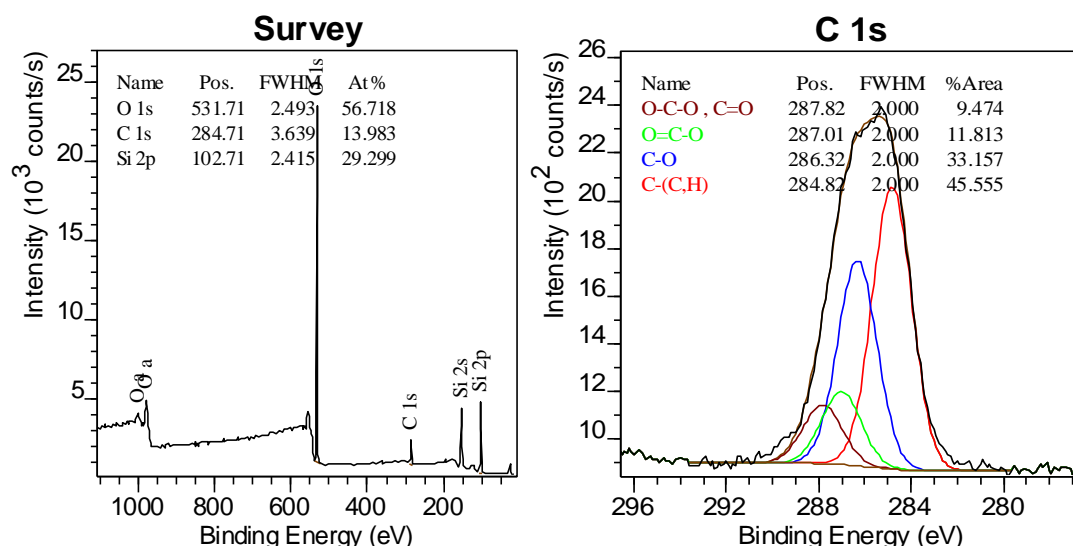


Figure 19. Images TEM des nanoparticules de silice sphériques.

Concernant la composition de la surface de notre support, celle-ci a été déterminée par spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS). Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon provoquant l'excitation d'électrons passant d'une orbitale liante (interne) vers le vide où ils sont dotés d'une énergie cinétique (E_k) qui est mesurée (Equation 5) [75]. Cette énergie doit également surpasser la fonction de travail (ϕ) pour permettre aux électrons de s'échapper de l'échantillon et d'être analysés. Etant directement liée à l'énergie de liaison (E_b), cette énergie cinétique nous renseigne sur la nature de l'atome et son environnement chimique, en utilisant l'équation :

$$E = h\nu = E_b + E_k + \phi \text{ (Equation 5)}$$

Cette technique semi-quantitative permet une analyse de surface jusqu'à environ 5-10 nm de profondeur [75].



Graphique 9. Spectre XPS général de la silice non-fonctionnalisée et analyse à haute résolution du pic C1s du carbone.

L'analyse XPS de nos nanoparticules de silice nous montre bien les pics caractéristiques du silicium et de l'oxygène à respectivement 103,5 eV et 532,8 eV (Tableau 5, Graphique 9). On dénote également la présence de carbone aux alentours de 286 eV (Tableau 5, Graphique 9) attribuable au réactif de départ (TEOS) qui n'a pas complètement réagi et n'a pas été éliminé lors des cycles de lavage, ainsi qu'à la contamination carbonée banale (« Adventitious carbon ») qu'on observe dans tous les échantillons (en général à hauteur de 5-10 at. %) [76].

Élément	Silice	
	Position du pic	%Atomique
O 1s	532,8	57,7
O=C-(O)	287	1,5
O-C-O, O=C	287,8	1,2
C-(O)	286,3	4,3
C-(C,H,Si)	284,8	6
C 1s total		13
Si 2p	103,5	29,2

Tableau 5. Position et % atomique des pics caractéristiques de la silice analysée par XPS.

En intégrant les pics de chaque élément, un pourcentage atomique peut être obtenu et permet d'évaluer des ratios entre les différents éléments. Le ratio entre le silicium et l'oxygène est évalué en vue de s'assurer du bon déroulement de la synthèse : un ratio Si/O autour de 2 est attendu. Les contributions des liaisons carbone-oxygène ne sont pas prises en

compte dans le calcul car issues de contamination, ce qui conduit à un pourcentage atomique de 48,6% en oxygène et un ratio O/Si de 1,7, proche de la valeur attendue.

3.2 Fonctionnalisation de la silice

Une fois les nanoparticules de silice synthétisées, celles-ci sont fonctionnalisées grâce aux groupements silanols présents à leur surface qui sont capables de réagir avec le (3-aminopropyl)triéthoxysilane **32** (APTES). A noter que d'autres agents peuvent être utilisés comme les disilzanes et les (tri)chlorosilanes [63]. Grâce à la fonctionnalisation, les nanoparticules présentent une chaîne à trois carbones à l'extrémité de laquelle se trouve un groupement amine **33** permettant l'ancrage covalent futur de nos chromophores (Schéma 26).

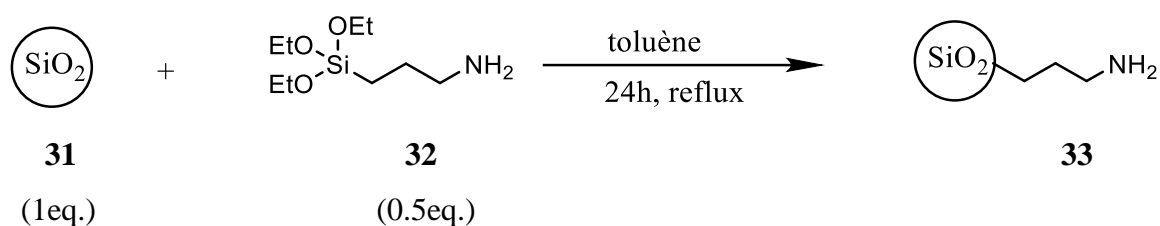
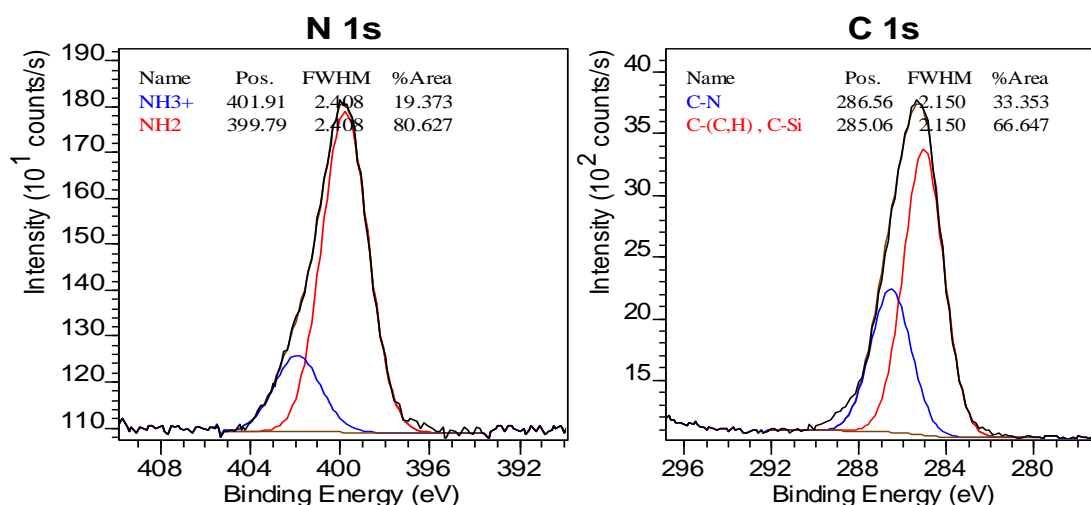


Schéma 26. Fonctionnalisation des nanoparticules de silice par l'APTES.

Un compromis au niveau de la longueur du bras de fonctionnalisation doit être trouvé pour obtenir suffisamment de mobilité tout en évitant les interactions parasites. Un bras de liaison trop court peut conduire à des interactions indésirables avec le support bien que des exemples coopératifs entre le support et le catalyseur aient été rapportés. Par ailleurs, un bras trop long pourrait induire un contact entre nos molécules de chromophores et conduire à une annihilation triplet-triplet. Dès lors, en accord avec la littérature, un bras de fonctionnalisation de 3 carbones représente généralement un bon compromis [63].



Graphique 10. Spectres XPS des éléments C_{1s} et N_{1s} de la silice fonctionnalisée par l'APTES.

Pour vérifier que la fonctionnalisation de la surface a bien eu lieu, les nanoparticules de silice ont à nouveau été analysées par XPS. Les pics caractéristiques du silicium et de l'oxygène ont été identifiés à 103,5 eV et 532,8 eV, valeurs caractéristiques pour une structure SiO₂ (Tableau 6).

De même que pour la silice non fonctionnalisée, on observe un pic asymétrique aux alentours de 286 eV correspondant au carbone (Graphique 10, Tableau 6). Ce pic contient les contaminations carbonées (voir section 3.1), et aussi potentiellement la contribution du bras de fonctionnalisation. On peut en effet observer une légère augmentation du pourcentage atomique en carbone entre la silice non-fonctionnalisée (13%, voir section 3.1) et fonctionnalisée (16,1%) (Graphique 10, Tableau 6).

Un pic supplémentaire est identifié par rapport à la silice non-fonctionnalisée à environ 400 eV correspondant à l'atome d'azote, ce qui atteste du bon déroulement de la fonctionnalisation. Le pic de l'azote est asymétrique et correspond à deux contributions, à savoir NH₂ et NH₃⁺ (Graphique 10, Tableau 6). La composante NH₂ correspond à la fonctionnalisation voulue et est la contribution majeure du pic de l'azote. En revanche, l'origine de la contribution du pic NH₃⁺ n'est pas clairement identifiée. L'apparition de NH₃⁺ pourrait provenir de l'interaction entre NH₂ et les groupement silanols situés à la surface des nanoparticules de silice [63,64].

Élément	Silice-NH ₂	
	Position du pic	%Atomique
O 1s	532,8	52,1
C-(N,O)	286,6	5,5
C-(C,H,Si)	284,8	10,9
C 1s total		16,1
Si 2p	103,5	28,8
NH ₃ ⁺	401,9	0,5
NH ₂	399,8	2,2
N 1s total		2,7

Tableau 6. Position et % atomique des pics caractéristiques de la silice fonctionnalisée analysée par XPS.

Le ratio entre l'oxygène et le silicium (O/Si) est à nouveau estimé dans le but de s'assurer que les nanoparticules de silice n'ont pas été endommagées suite à l'étape de fonctionnalisation. Le ratio O/Si obtenu est de 1,8, ce qui est en accord avec le ratio O/Si de 1,7 obtenu pour les nanoparticules de silice non fonctionnalisées (voir section 3.1).

Le ratio N/Si est également évalué à 0,08 et est probablement surestimé. En effet, comme énoncé précédemment (voir section 3.1), la XPS n'analyse que la surface sur une profondeur de 5 à 10 nm et ne prend donc pas en compte le cœur des nanoparticules. Cependant, ce ratio est intéressant à calculer car il permet de se rendre compte de l'efficacité de la fonctionnalisation. Notre support étant à présent fonctionnalisé, nous pouvons désormais envisager le couplage en surface de nos photocatalyseurs.

3.3. Immobilisation des chromophores sur silice

Désormais, nous avons notre support fonctionnalisé présentant une extrémité amine capable de former un lien amide (particulièrement photostable) avec les chromophores sélectionnés, à savoir l'analogue OR-141 **1** et le dérivé soufré **3**. Ces deux derniers présentent en effet les meilleures activités en termes de % de conversion du citronellol avec respectivement 83 % et 98 %, ainsi que des rendements quantiques de production d'oxygène singulet élevés : respectivement 0.71 et 0.82.

Afin de réaliser le lien covalent entre le support et l'analogue OR-141 **1**, une étape préliminaire est encore nécessaire et consiste en la formation d'un ester activé de cet analogue **35** [77]. Pour ce faire, l'analogue OR-141 **1** présentant une extrémité acide dans sa partie nord réagit avec du pentafluorophénol **34** en présence de N,N'-diisopropylcarbodiimide (DIC) pour faciliter sa déprotonation (Schéma 27). Cette réaction mène à l'obtention de l'ester activé désiré **35** avec un rendement de 60 % permettant de favoriser le couplage futur avec l'amine en surface du support.

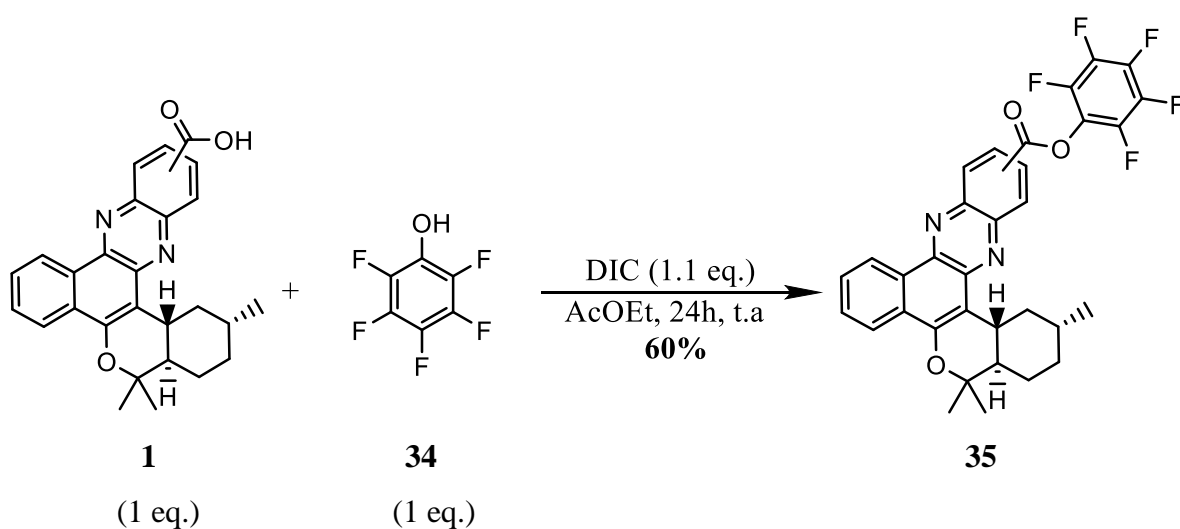


Schéma 27. Formation de l'ester activé de l'analogue OR-141.

En vue de vérifier la formation de l'ester activé **35**, une RMN du fluor est réalisée et les 3 signaux correspondant aux 5 fluorures présents sur l'ester activé ont été observés (Annexe 6). Etant donné, que nous avons effectué plusieurs cycles de lavage, le fluor détecté peut, à juste titre, être attribué à sa présence sur la structure de l'analogue OR-141 **1**.

L'ester activé **35** permet un ancrage facilité sur la silice car le pentafluorophénolate est un bon groupe partant. L'ester activé est alors mis en contact avec les nanoparticules de silice fonctionnalisées par APTES, dans le dichlorométhane (DCM), 24 h à température ambiante en présence de triéthylamine (Et_3N). Après de multiples cycles de lavage, une poudre jaune est obtenue témoignant de l'ancrage du chromophore sur silice.

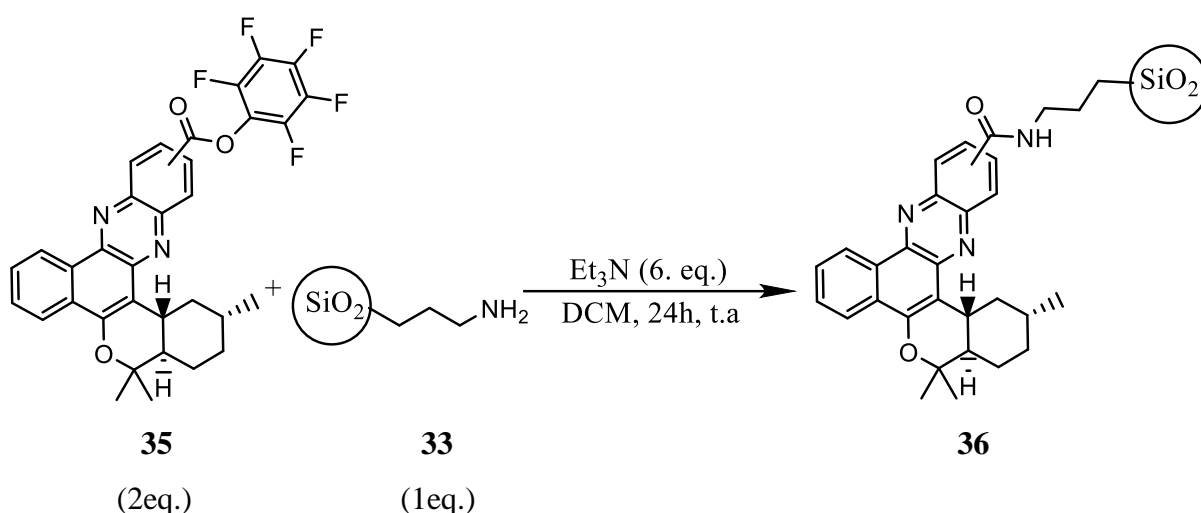
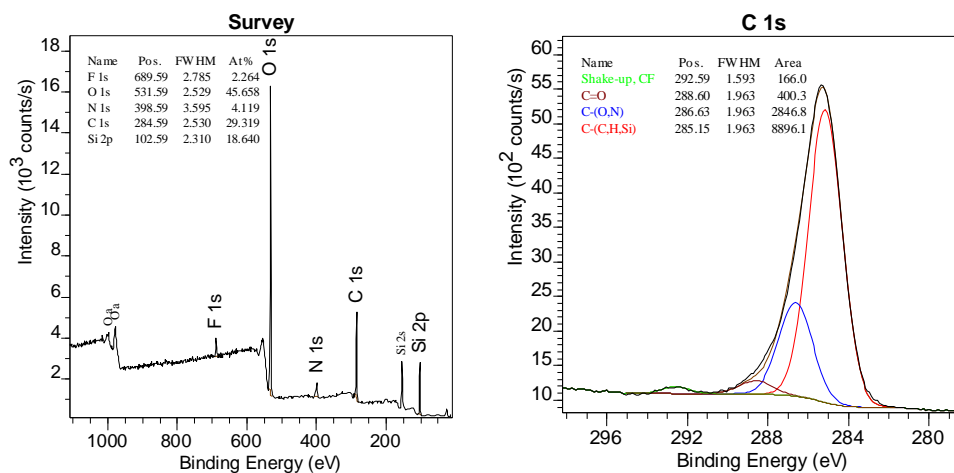


Schéma 28. Ancreage de l'analogue OR-141 sur silice.

Une analyse XPS est réalisée dans le but de s'assurer que le chromophore est ancré sur la silice et qu'aucune détérioration n'est survenue au niveau de sa structure. Sur le spectre, les pics caractéristiques de la silice sont bien retrouvés à 532,7 eV (oxygène) et à 103,5 eV (silicium) (Graphique 11, Tableau 7).

Le pic asymétrique du carbone est intéressant à analyser car une contribution est apparue correspondant à un *shake-up*, dont la valeur caractéristique est toujours 6 eV au-delà de la composante C-(C,H) (Graphique 11, Tableau 7). Celui-ci peut s'expliquer par la délocalisation des électrons dans le système aromatique de la benzophénazine. La distance observée ici est de 7.44 eV entre le *shake-up* et la composante C-(C,H) et est donc en accord avec la théorie ^[x]. Cette observation est donc une première preuve de la bonne immobilisation du chromophore. Nous pouvons constater aussi que le pourcentage atomique en carbone a doublé entre la silice fonctionnalisée (16,1 %, voir section 3.2) et la silice contenant l'analogue OR-141 **1** à sa surface

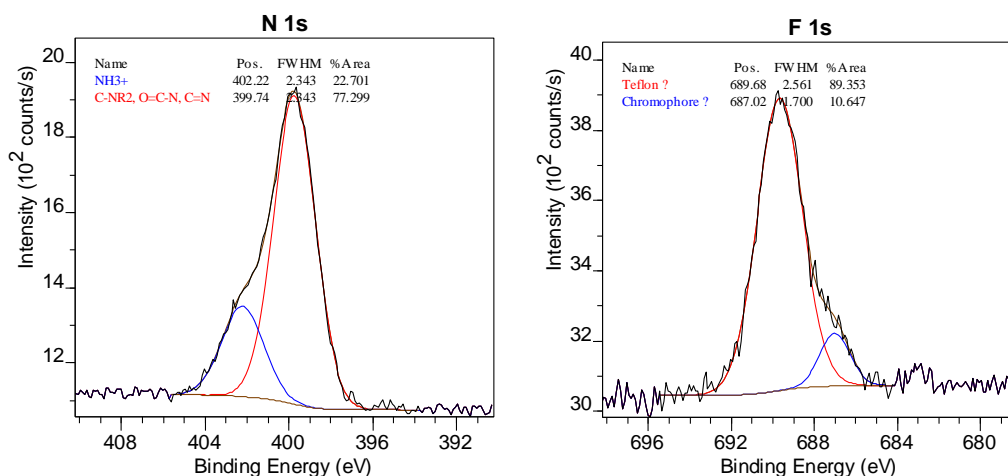
(31,2 %) (Graphique 11, Tableau 7). Cette observation suggère également que l'analogue OR-141 **1** a bien été ancré sur la silice.



Graphique 11. Spectre général XPS de l'analogue OR-141 ancré sur silice et analyse à haute résolution de C1s.

Le pic de l'azote aux alentours de 400 eV est toujours bel et bien présent avec les deux mêmes contributions principales NH₂ et NH₃⁺ (Graphique 12, Tableau 7). Nous constatons une augmentation du pourcentage atomique en azote de 2,7 % (silice fonctionnalisée, voir section 3.2) à 4 % (analogue OR-141 ancré sur silice). Ceci aussi suggère le bon ancrage de l'analogue OR-141 **1** sur la silice.

Un nouveau et dernier pic est identifié dans l'échantillon aux alentours de 688 eV, attribué au fluor, qui présente deux contributions différentes (Graphique 12, Tableau 7). La contribution principale est liée potentiellement à une contamination au téflon provenant des barreaux magnétiques. La deuxième contribution plus petite serait possiblement liée à de l'ester activé résiduel **35** déposé sur silice par simple adsorption non spécifique.



Graphique 12. Spectre XPS des éléments N1s et F1s de l'analogue OR-141 ancré sur silice .

Ensuite, nous calculons le ratio entre l'oxygène et le silicium pour s'assurer que la silice n'a pas été altérée lors de l'ancrage du chromophore. Nous obtenons un ratio de 2,4 proche de la valeur attendue de 2.

Le ratio N/Si est également calculé et comparé à celui obtenu pour la silice comportant uniquement le bras de fonctionnalisation. Le ratio N/Si augmente ici passant de 0,08 (silice fonctionnalisée, voir section 3.2) à 0,22. Etant donné que de nombreux cycles de rinçage ont été effectués, nous considérons que le chromophore détecté se trouve bien immobilisé sur la silice.

Élément	Chromophore ancré sur silice	
	Position du pic	%Atomique
O 1s	532,7	44,4
Shake up	292,6	0,4
O=C	288,6	1
C-(N,O)	286,6	7,2
C-(C,H,Si)	285,2	22,6
C 1s total		31,2
Si 2p	103,5	18,3
NH ₂	400,1	3
NH ₃ ⁺	399,7	3,1
N 1s total		4
Teflon	689,7	1,7
Chromophore	687	0,2
F 1s total		1,9

Tableau 7. Position et % atomique des pics caractéristiques de l'analogue OR-141 ancré sur silice analysé par XPS.

Notre échantillon solide ainsi obtenu a ensuite été caractérisé, par TEM (Figure 20). Cette analyse a permis de confirmer que les nanoparticules de silice ont maintenu leur forme sphérique et leur diamètre de 35 nm.

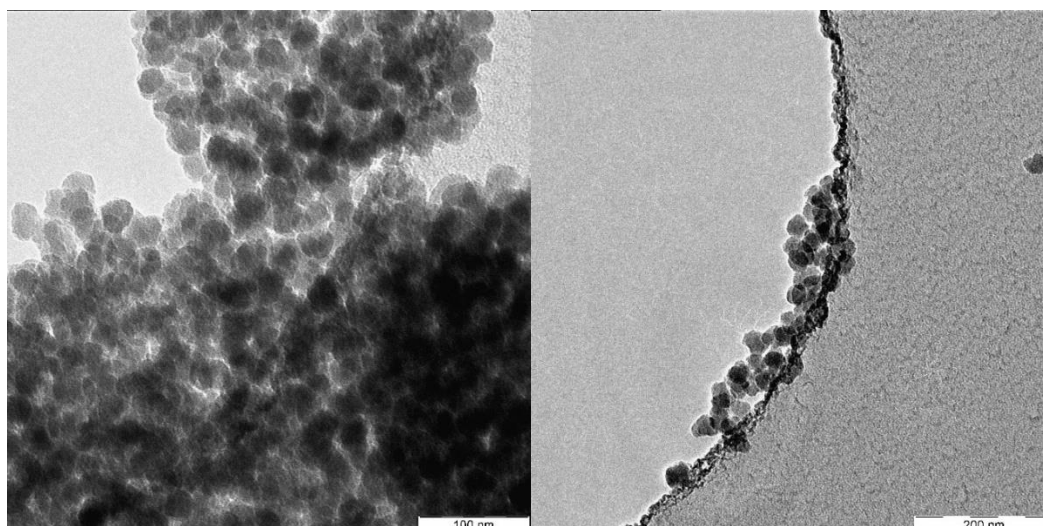


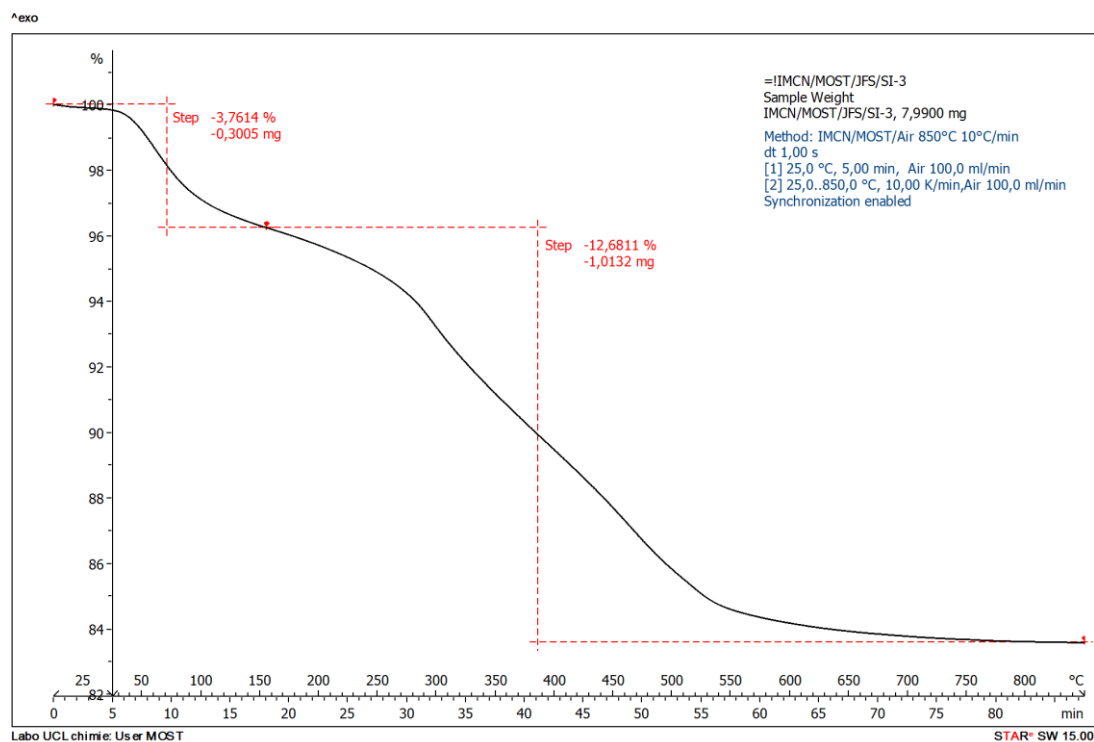
Figure 20. Images TEM des nanoparticules de silice présentant l'analogie OR-141 à leur surface.

Finalement, de façon à obtenir des informations quantitatives quant à la quantité de chromophore présent en surface, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée [78]. La silice est un support adéquat pour ce genre de technique étant donné qu'elle possède une thermostabilité à très haute température. Dans ce cas, seul le bras de fonctionnalisation ainsi que le chromophore seront calcinés et contribueront à la perte de masse enregistrée lors de l'analyse.

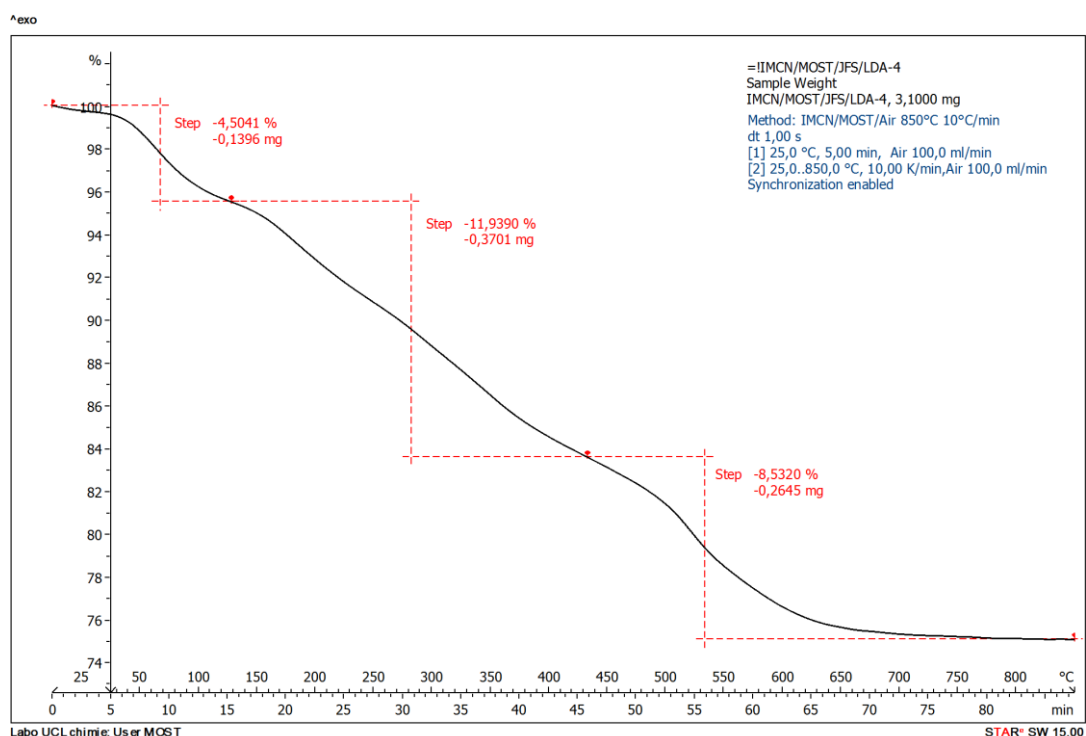
Pour calculer le pourcentage massique de chromophore présent à la surface de la silice, une comparaison entre le thermogramme du chromophore ancré sur silice et le thermogramme de la silice présentant uniquement le bras de fonctionnalisation à sa surface est nécessaire. Sur le thermogramme de la silice présentant uniquement le bras de fonctionnalisation, une première perte de masse liée au solvant (jusqu'à 150 °C) est observée ainsi qu'une deuxième perte en masse de 12,7 % liée au bras de fonctionnalisation (Graphique 13). Sur le thermogramme du chromophore ancré sur silice, le même profil est observé. La première vague correspond à la perte de solvant et la suivante à la perte en masse de composés organiques de l'ordre de 20,5 % (Graphique 14). Par différence, nous estimons le pourcentage massique de chromophore ancré sur silice à 7,8 %.

Cependant, cette méthode comporte un désavantage majeur lié à la contribution d'éventuelles impuretés à la perte de masse, surévaluant alors l'estimation du pourcentage massique du chromophore ancré. Elle pourrait être complétée par ICP-AES dans le futur [1]. Malgré ses désavantages, l'ATG représente cependant une bonne technique pour obtenir facilement une estimation du pourcentage massique en chromophore sur silice. Cette

information nous permet d'évaluer la quantité de chromophore sur silice à utiliser lors des tests photocatalytiques hétérogènes.



Graphique 13. Analyse thermogravimétrique (ATG) des nanoparticules de silice fonctionnalisées par APTES.



Graphique 14. Analyse thermogravimétrique (ATG) des nanoparticules de silice présentant l'analogue OR-141 ancré de manière covalente à leur surface.

Le dérivé soufré **3** ayant montré d'excellentes capacités de production d'oxygène singulet, nous avons également tenté de l'ancrer sur silice fonctionnalisée avec une méthodologie connue du laboratoire. La 4-diméthylaminopyridine (DMAP) est utilisée en quantités catalytiques pour déprotoner l'amine et augmenter son caractère nucléophile (Schéma 29).

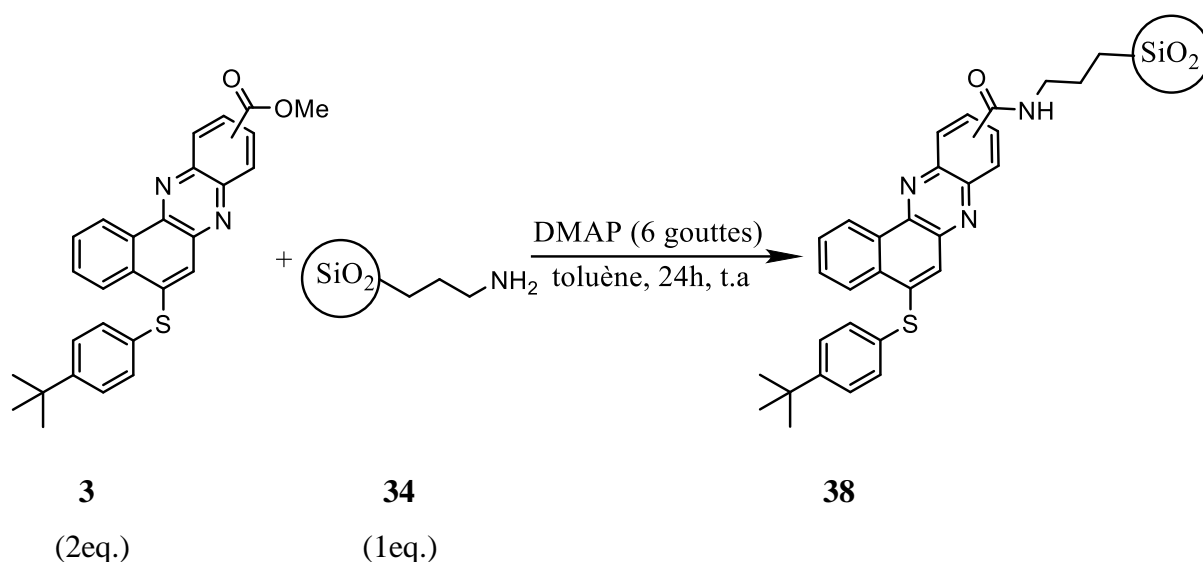
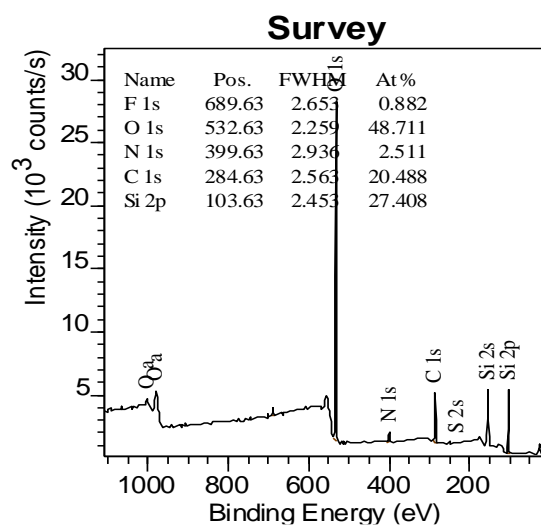


Schéma 29. Tentative d'ancrage du dérivé soufré sur silice.

Cependant, par analyse XPS du solide obtenu, aucun pic appartenant au soufre n'a été détecté (Graphique 15). Ceci permet d'affirmer que l'espèce n'a pas été ancrée sur silice. Nous pourrions envisager comme alternative pour le futur de synthétiser le dérivé soufré avec une extrémité acide carboxylique au lieu de l'ester. L'acide carboxylique nous permettrait d'utiliser la méthode de l'ester activé qui a démontré de bons résultats dans le cadre de l'ancrage de l'analogue OR-141 **1**.



Graphique 15. Spectre XPS témoin de l'absence du dérivé soufré à la surface de la silice.

4. Test photocatalytique hétérogène

Après avoir immobilisé avec succès l'analogue OR-141 **1**, nous pouvons effectuer des tests photocatalytiques hétérogènes pour évaluer l'activité de cette nouvelle espèce sous forme solide. Tout comme pour les tests photocatalytiques homogènes, la photooxydation du citronellol a été utilisée en tant que réaction de référence. Comme détaillé dans la section 2.1, la conversion du citronellol **22** est évaluée par RMN quantitative en utilisant la diméthylsulfone (DMS) comme standard interne. Cependant, la durée du test est rallongée et est effectuée « overnight » en raison des problèmes de limitation diffusionnelle causés par l'introduction d'un support ^[59,64].

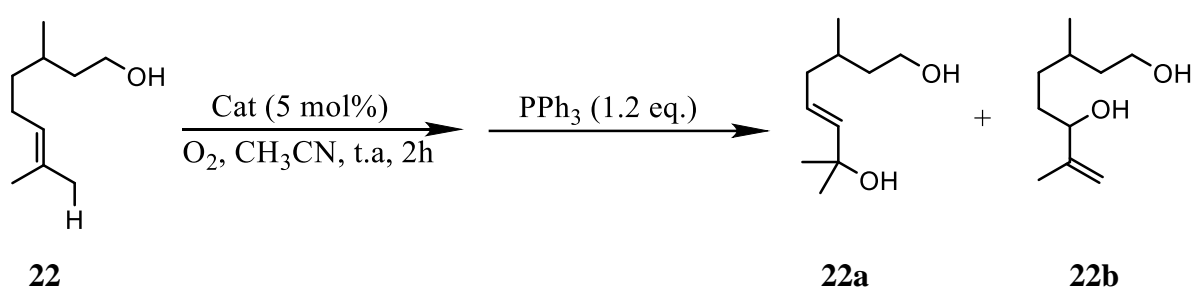


Schéma 30. Photooxydation du citronellol en présence d'une quantité catalytique (5 mol %) de chromophores.

Après le premier test, on a pu constater que le solide a conservé sa couleur jaune vive témoignant de la recyclabilité potentielle de celui-ci. De plus, on obtient 97 % de conversion du citronellol (Tableau 8), soit supérieur aux 85 % obtenus pour l'analogue OR-141 **1** sans support.

Après 4 cycles de récupération du solide et de tests catalytiques identiques, l'activité de l'espèce semble conservée avec une diminution de seulement 12 % en conversion du citronellol (Tableau 8). Cette diminution peut s'expliquer par le photoblanchiment du chromophore ou encore la lixiviation (perte du chromophore dans le milieu réactionnel). Pour déterminer s'il y a de la lixiviation, nous pourrions envisager de réaliser une mesure UV-Visible du filtrat afin d'éventuellement détecter la présence de chromophores en solution.

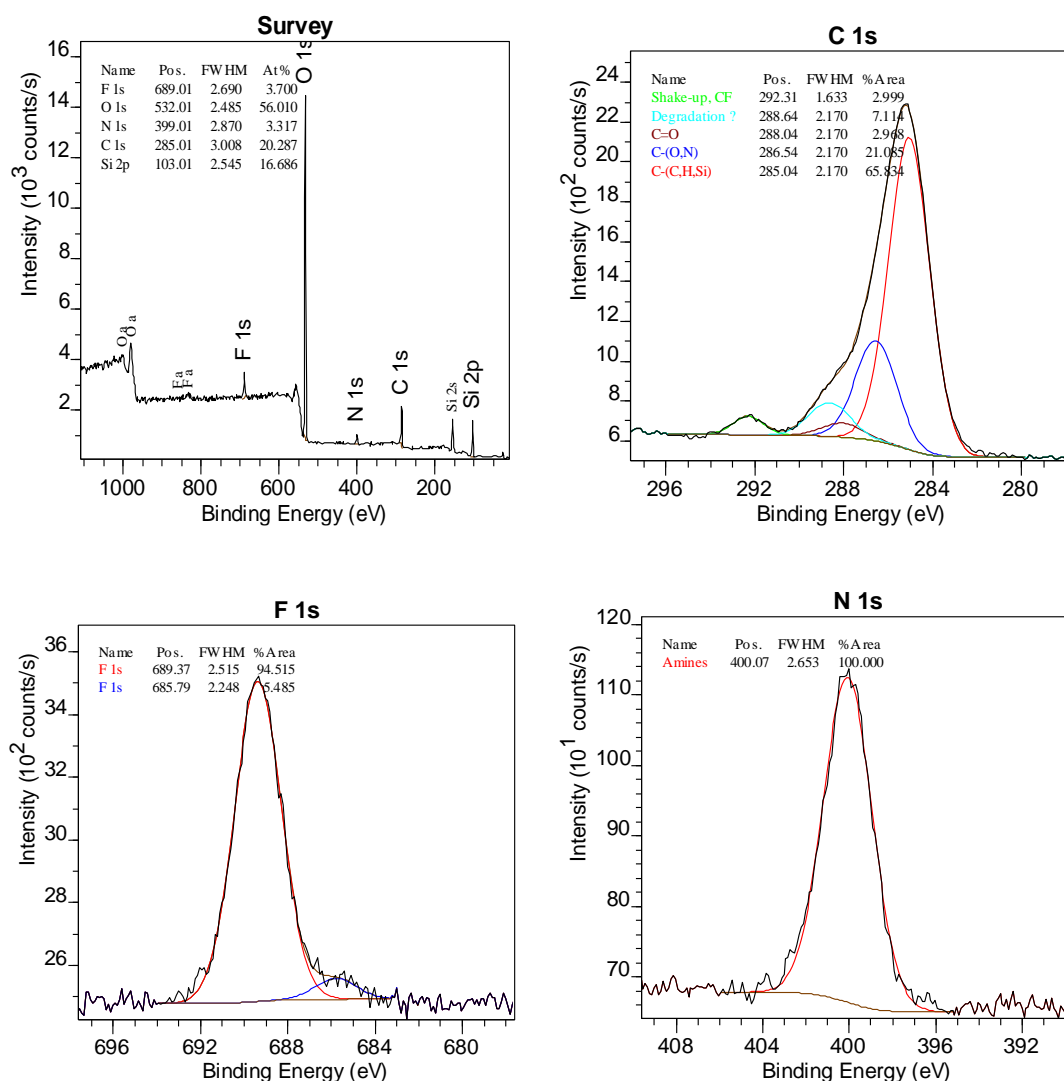
N°Cycle	B (%RMN)	A (%RMN)	Conversion du citronellol (%RMN)
Cycle 1	51%	46%	97%
Cycle 2	65%	31%	96%
Cycle 3	47%	44%	91%
Cycle 4	57%	28%	85%

Tableau 8. % de conversion du citronellol obtenu après 4 recyclages de l'analogue OR-141 immobilisé sur silice.

Nous avons également réalisé une analyse XPS de notre solide après les quatre cycles de recyclage afin d'observer si certains éléments ont été perdus au cours des réactions successives. De plus, nous pourrions avoir une idée quant à la stabilité de notre chromophore supporté. Nous observons toujours les pics caractéristiques de la silice à 532,8 eV et 103,5 eV correspondant respectivement à l'oxygène et au silicium (Graphique 16, Tableau 9).

On retrouve également le pic du fluor aux alentours de 689 eV (Graphique 16, Tableau 9). Comme discuté précédemment, le pic du fluor possède deux contributions probablement liées à des résidus de l'ester activé et à une contamination au téflon (barreau magnétique). Le % atomique en fluor augmente passant de 1,9 % (voir section 3.3) à 3,4 % ici, ce qui suggère potentiellement une augmentation de la contamination au téflon (Graphique 16, Tableau 9).

Aussi, le pic du carbone est observé à environ 285 eV et comprend une contribution supplémentaire (Graphique 16, Tableau 9) comparativement au chromophore sur silice avant les tests catalytiques (voir section 3.3). Cette contribution est potentiellement liée à des phénomènes de dégradation. Aussi, on peut constater une diminution du % atomique en carbone comparé au chromophore ancré sur silice avant les cycles catalytiques, passant de 31,2 % (voir section 3.3) à 21,3 % (Graphique 16, Tableau 9). Nous observons également une diminution du % atomique en azote, qui passe de 4 % (voir section 3.3) à 3 % (Graphique 16, Tableau 9). Ces deux phénomènes suggèrent une perte partielle de chromophore par lixiviation. Ceci reste à confirmer par analyse de filtrats de tests.



Graphique 16. Spectre XPS de la silice présentant l'analogue OR-141 à sa surface après 4 cycles de recyclage et analyse à haute résolution des éléments C_{1s} , N_{1s} et F_{1s} .

Sur base de cette analyse, différents ratios sont calculés en vue de déterminer la stabilité après les cycles photocatalytiques. Premièrement, le ratio O/Si a augmenté fortement et atteint une valeur de 3,2. Cette augmentation est probablement liée au bullage d'oxygène durant les 4 cycles de tests catalytiques. (Tableau 9).

Ensuite, le ratio N/Si est calculé et comparé aux résultats obtenus avant les cycles catalytiques. De cette façon, nous pouvons estimer par la diminution des ratios si une perte de chromophore a eu lieu au cours des tests photocatalytiques. Le ratio N/Si passe d'une valeur de 0,22 (section 3.3) à 0,18 et cette faible diminution peut être liée à une lixiviation partielle, comme discuté ci-dessus (Tableau 9). Cependant, le cas d'un photoblanchiment (partiel) ne peut être totalement exclu, et une analyse par spectrométrie UV-visible (solide) pourrait être réalisée avant et après les tests.

Élément	Chromophore ancré sur silice (après les cycles)	
	Position du pic	%Atomique
O 1s	532,8	55,1
Shake up	292,3	0,6
O=C-N	288,6	1,5
C=O	288	0,6
C-(N,O)	286,5	4,5
C-(C,H,Si)	285	14,1
C 1s total		21,3
Si 2p	103,5	17,1
NH ₂	400,1	3
N 1s total		3
Teflon	689,4	3,2
Chromophore	685,8	0,2
F 1s total		3,4

Tableau 9. Déplacement et % atomique des pics caractéristiques de l'analogue OR-141 ancré sur silice après les 4 cycles de recyclage analysé par XPS.

Chapitre III

Conclusion

Au cours de ce travail, de nouveaux systèmes photocatalytiques basés sur des dérivés benzophénazines ont été synthétisés dans l'idée de pouvoir établir une relation structure-activité. Il est possible de générer des dérivés de la benzophénazine avec des modifications dans la partie **nord**, **sud** et **ouest**. Nous nous sommes principalement focalisés sur la partie **sud**, en y ajoutant des substituants comportant une amine (**5** et **6**, Schéma 31). Cette partie **sud** est simple à fonctionnaliser et permet d'agrandir la petite bibliothèque de dérivés déjà réalisée précédemment au sein du laboratoire (**1**, **2**, **3**, **4**, Schéma 31). L'activité de ces différents dérivés a ensuite été testée dans le but d'ancrer les dérivés les plus actifs, de façon covalente, sur des nanoparticules de silice.

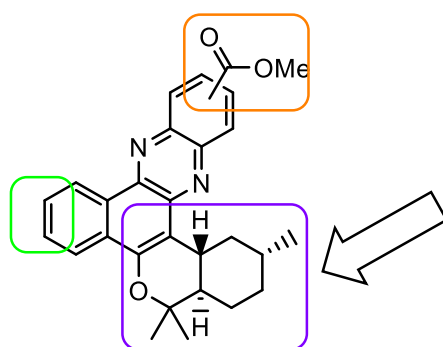


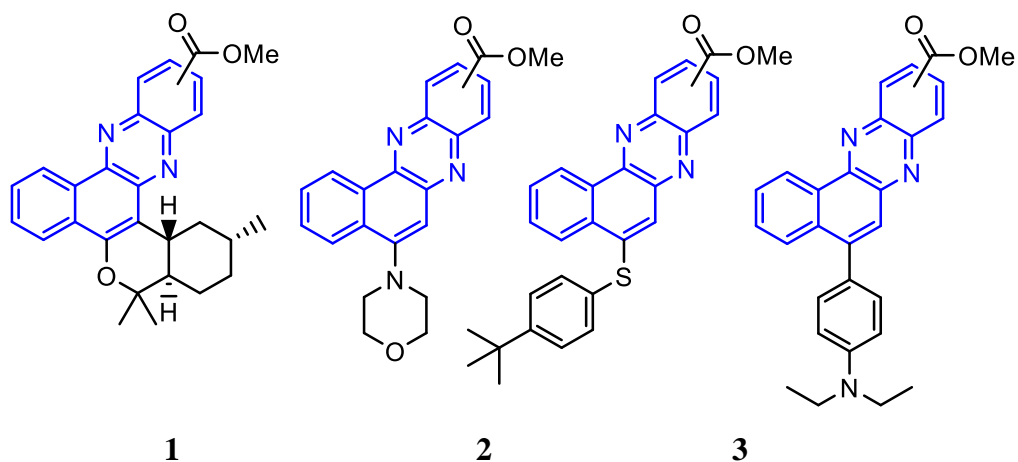
Schéma 31. Les différentes régions fonctionnalisables de la benzophénazine (**nord**, **sud** et **ouest**).

Ces dérivés **sud** de la benzophénazine ont pu être synthétisés en deux étapes comprenant une addition de Michael suivie d'une condensation (Tableau 10). Toutes les fonctionnalisations ciblées n'ont pu être menées à terme, par exemple celle basée sur l'introduction d'un carbazole **8** n'a pas été concluante. La faible nucléophilicité du carbazole est probablement la cause du manque de réactivité. Malgré l'utilisation d'une base pour déprotoner le carbazole ou l'utilisation de chlorure de cérium (CeCl_3) pour accroître l'électrophilicité de la quinone en combinaison avec de l'iodate de sodium (NaIO_3) afin de promouvoir la réoxydation en fin de réaction, aucun produit n'a été obtenu. En ce qui concerne le dérivé N-phénylaniline **7**, des problèmes de purification de la quinone et du chromophore ont été rencontrés (Tableau 10).

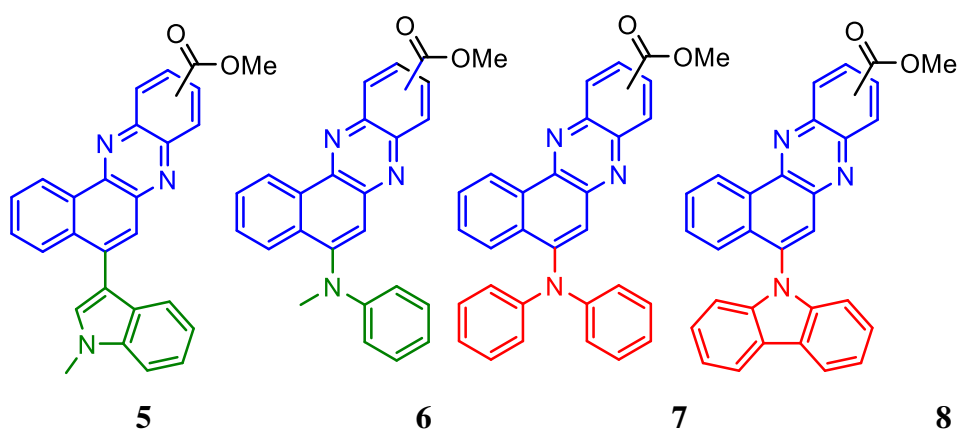
L'ensemble des dérivés ainsi obtenus ont été caractérisés par UV-Visible et des maximums d'absorption de 418 nm à 466 nm avec des coefficients d'extinction molaire élevés de 5000 à 12000 L.mol⁻¹cm⁻¹ ont été mesurés selon les substituants introduits en partie sud (Tableau 10). L'ensemble des dérivés ont ensuite été évalués dans une réaction de référence : la photooxydation du citronellol. Le dérivé soufré **3**, l'analogue OR-141 **1** et le dérivé morpholine **2** ont été les plus actifs avec des conversions du citronellol de respectivement 98 %, 85 % et 83 % (Tableau 10).

Les rendements quantiques de production d'oxygène singulet ont été aussi mesurés par UV-visible. A nouveau, le dérivé soufré **3** et l'analogue OR-141 **1** ont démontré les meilleurs résultats avec des rendements quantiques de production d'oxygène singulet de respectivement 0,82 et 0,71 (Tableau 10). En revanche, le dérivé morpholine **2**, malgré une haute activité dans la conversion du citronellol, présente un rendement quantique de production d'oxygène singulet nul (Tableau 10). Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer cette incohérence, telles qu'une constante cinétique faible de l'« Intersystem Crossing », une incompatibilité de solvant ou encore le mécanisme de transfert de charge par lequel passe la morpholine pour atteindre son état excité.

Nous pouvons remarquer que les autres dérivés substitués avec un azote ou un aromatique en partie sud (**4-5-6**) ne présentent que de faibles photoactivité et rendements quantiques de production d'oxygène singulet. Une explication pourrait être la présence d'un seul doublet non liant (contrairement au dérivé soufré **3** et à l'analogue OR-141 **1** qui en possèdent deux) qui interviendrait dans l'aromaticité mais ne serait alors plus disponible pour contribuer à l'état excité. De plus, ces dérivés azotés peuvent présenter un temps de vie à l'état excité court ou encore un état triplet de faible énergie qui pourrait expliquer leur inefficacité dans la production d'oxygène singulet.



Conversion du citronellol par RMN quantitative (%)	85 %	83 %	98 %	7 %
Rendement quantique d'oxygène singlet (Φ_{O_2})	0,71	0	0,82	0
Maximum d'absorption /émission (nm)	429/507	431/604	418/575	466/514
Coefficient d'absorption molaire ($M^{-1}cm^{-1}$)	5363	11355	12165	9326



Conversion du citronellol par RMN quantitative (%)	34 %	15 %
Rendement quantique d'oxygène singlet (Φ_{O_2})	0.34	0.4
Maximum d'absorption /émission (nm)	440/474	448/455
Coefficient d'absorption molaire ($M^{-1}cm^{-1}$)	4618	6569

Tableau 10. Conversion du citronellol, rendement quantique d'oxygène singlet et caractérisation UV-visible pour les différents chromophores synthétisés.

Dans le but de synthétiser des systèmes recyclables efficaces, les deux dérivés les plus actifs **1** et **3** ont été immobilisés sur des nanoparticules de silice. Cet oxyde inorganique a été synthétisé *via* la méthode sol-gel de Stöber dont les conditions réactionnelles ont été adaptées afin d'obtenir un diamètre de particules de 40 nm. Cette petite taille assure une grande surface spécifique pour la future immobilisation de nos composés photoactifs.

Par la suite, les nanoparticules de silice ont été fonctionnalisées au moyen du (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) afin d'ajouter en surface du support des fonctions amines qui seront capables de réagir ultérieurement avec nos composés photoactifs à immobiliser. Cette fonctionnalisation a été mise en évidence *via* XPS.

Une fois la silice fonctionnalisée, l'analogue OR-141 a été ancré en surface (Schéma 32). Une étape préliminaire impliquant la formation d'un ester activé de l'analogue OR-141 a été nécessaire pour promouvoir la réaction de couplage avec la silice. Une analyse XPS a été réalisée pour s'assurer que l'ancrage a bien été effectué, ainsi qu'une analyse TEM pour confirmer la forme sphérique intacte des nanoparticules. De façon à estimer la quantité de catalyseurs présents dans notre matériau, une analyse ATG a été réalisée. Par différence de masses entre les thermogrammes des silices avec et sans chromophores, nous avons pu estimer que le taux de chargement en molécules catalytiques s'élevait à 7,8 w%. Une tentative d'immobilisation du chromophore soufré a également été conduite sur base d'un couplage direct entre la silice fonctionnalisée et le chromophore à reflux dans le toluène, mais celle-ci s'est révélée infructueuse.

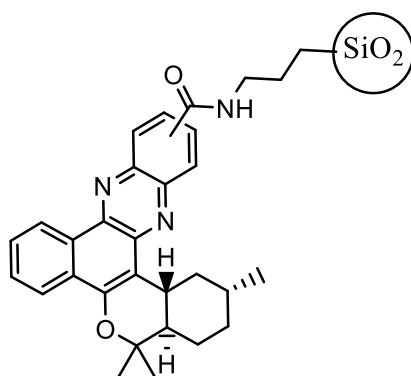


Schéma 32. Immobilisation de l'analogue OR-141 sur les nanoparticules de silice par formation d'un lien amide.

Enfin, l'activité de l'analogue OR-141 hétérogénéisé a été évaluée dans la réaction de photooxydation du citronellol. Au terme d'un premier cycle, l'espèce hétérogénéisée démontre une conversion du citronellol de 97 %, cette conversion étant supérieure à celle obtenue en conditions homogènes (85 %). Ce résultat peut mettre en lumière l'impact actif du support dans

la photocatalyse permettant un contact étroit entre le chromophore et l'oxygène adsorbé ou encore une photostabilité améliorée. Trois cycles de recyclage ont été conduits, au cours desquels des conversions de 96 %, 91 % et 85 % ont été observées. L'analyse de l'espèce recyclée par XPS a permis d'observer une perte limitée de chromophores par lixiviation ainsi qu'une augmentation de la quantité d'oxygène à la surface de la silice.

Bien qu'un premier système recyclable efficace ait été mis en place, certaines améliorations et recherches supplémentaires pourraient être effectuées, pour parfaire ce travail. Premièrement, le dérivé N-phénylaniline **7** devrait être purifié et ajouté à notre librairie. Ensuite, de nouvelles conditions de réactions pourraient être investiguées en vue d'obtenir le dérivé 1,2-naphthoquinone portant une extrémité carbazole.

Nous pourrions également envisager d'investiguer une fonctionnalisation dans la partie **ouest** de la molécule ainsi que dans la partie **nord** et évaluer leur impact sur les propriétés photophysiques et l'activité de ces nouveaux dérivés. Pour fonctionnaliser la partie **ouest**, nous pourrions appliquer la méthode en une étape, simple et en conditions douces consistant à faire réagir du benzoxépine-4-carboxylates **38** avec du méthyl-3,4 diaminobenzoate **20** en vue d'obtenir un dérivé benzophénazine-6-carboxylate **39** (Schéma 33) ^[80]. Afin de fonctionnaliser la partie **nord**, on pourrait faire réagir l'extrémité acide carboxylique de la benzophénazine **40** avec diverses amines **41** commercialement disponibles (Schéma 33) ^[81].

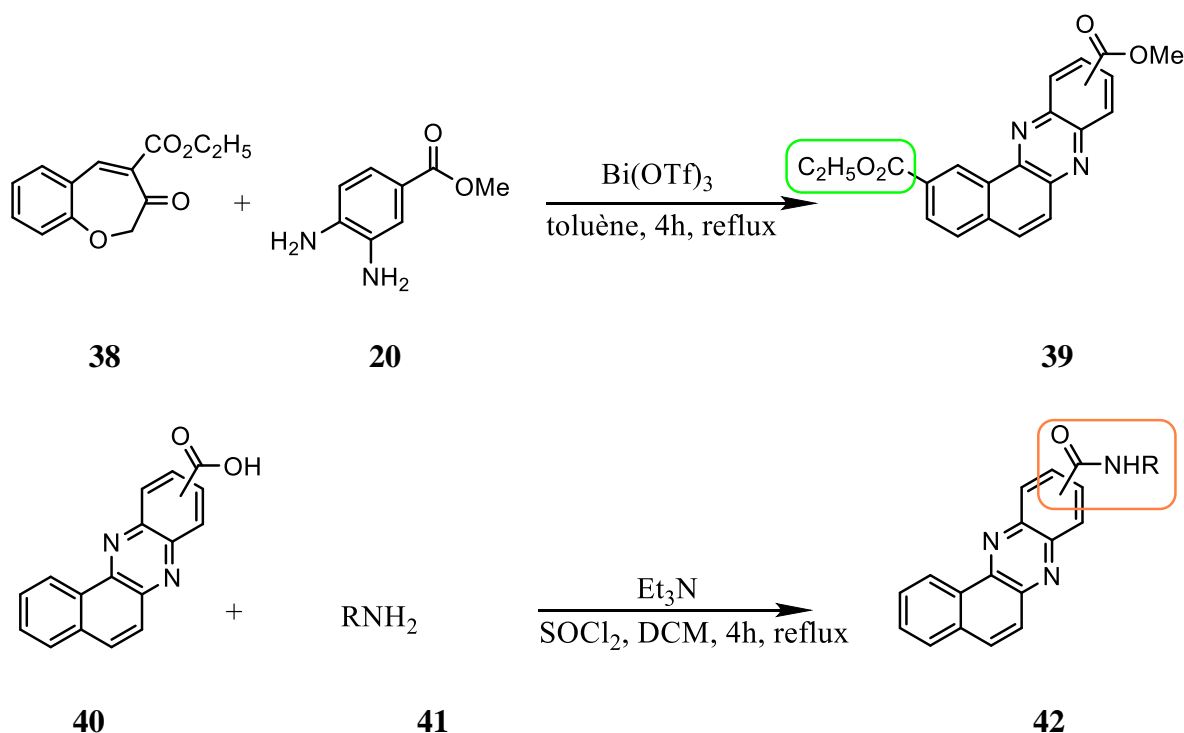


Schéma 33. Méthodologies pour fonctionnaliser la partie **ouest** et **nord** de la benzophénazine.

Ensuite, la production d'oxygène singulet du dérivé morpholine **2** devrait être évaluée en utilisant des conditions expérimentales différentes (autre solvant, temps de mesure...) afin de comprendre pourquoi, malgré une haute conversion du citronellol, un rendement quantique d'oxygène singulet nul a été observé.

Nos dérivés pourraient également être appliqués à des réactions photoredox. Dès lors, il serait intéressant de déterminer les potentiels rédox à l'état excité des divers chromophores afin d'identifier leur capacité ou non à être employés en photocatalyse par transfert d'électrons.

Concernant l'ancrage sur silice, seul l'analogue OR-141 **1** a pu être immobilisé. Nous pourrions envisager de synthétiser le dérivé soufré **3** avec une extrémité acide carboxylique au lieu d'une extrémité ester afin d'appliquer la méthode de l'ester activé qui a permis d'ancrer l'analogue OR-141. De la même manière, il serait intéressant d'immobiliser le dérivé morpholine **2**. Il serait judicieux d'analyser nos solides avec une analyse ICP-AES en vue d'obtenir des informations plus quantitatives qu'en XPS.

Enfin, nous pourrions envisager d'explorer de nouveaux supports tels que les nitrures de carbone, eux aussi photoactifs dans le but d'obtenir un potentiel effet synergique avec les chromophores (Schéma 34)^[82].

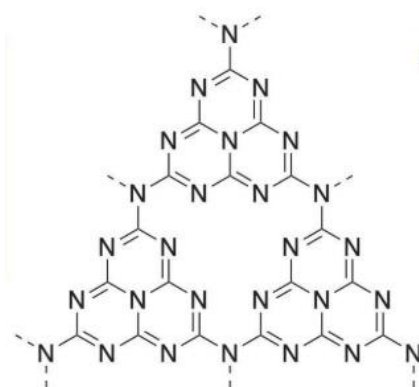


Schéma 34. Support en nitrures de carbone^[82].

Chapitre IV

Experimental

1. General

E. Merck-coated silica gel plates (Kieselgel 60 F264) were used to monitor syntheses by Thin layer chromatography (TLC). The plates were analyzed under UV-light and treated with KMnO_4 to observe the products. The products purification was performed using flash column chromatography with silica gel (ROXX 60, 40-63 μm). Chromophores anchored on silica nanoparticles were recovered using PVDF filters (0.1 μm). The homogeneous and heterogenous photocatalytic tests were performed using @THORLABS LED Array Light Sources : Blue (470 nm, 4 mW/cm^2 , 253 mW) et Green (525 nm, 1.9 mW/cm^2).

2. Instrumental analyses

- NMR

The ^1H and, ^{13}C , ^{19}F NMR were performed in CDCl_3 at room temperature using a Bruker Advance device operating at 300 MHz for ^1H , 75 MHz for ^{13}C and 170 MHz for ^{19}F . All the ^1H spectra were calibrated at δ 7.26 ppm (signal for CDCl_3). All the ^{13}C spectra were calibrated at δ 77.16 ppm. Features of NMR spectra were highlighted as follows: chemical shift (multiplicity, coupling constant (Hz), integration, assignment) and for multiplicity: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, qu = quintuplet, m = multiplet, dd = doublet of doublet, td = triplet of doublet,...

- HRMS

Samples were first ionized by APCI (capillary temperature: 250 $^\circ\text{C}$, vaporizer temperature: 250 $^\circ\text{C}$, sheath gas flow rate: 20) and QExtractive orbitrap detector was used. High resolution Mass Spectra were recorded by Laurent Collard.

- XPS

The sample were fixed using double-sided conductive tape on a ceramic carousel of a SSX 100/206 photoelectron spectrometer from Surface Science instruments equipped with a monochromatized microfocussed Al X-Ray source (20 mA and 10 kV). A flood gun (8 eV) was additionally used to avoid charge accumulation in the samples. The pass energy and analysis angle were set up at 50 eV and 55 $^\circ\text{C}$. The elemental scans analyzed area was about 1.4 mm^2 .

To obtain binding energy scale, the C(C,H) component was fixed at 284.84 eV. The program used to interpret XPS spectra was CasaXPS. Measurements and analyzes were conducted by PhD student Nathalie Body.

- UV-vis

A Shimadzu double beam spectrophotometer was used to register UV-vis spectra with a resolution of 1 nm.

- AES

Emission spectra of the chromophores were recorded using Varian Cary Eclipse spectrofluorometer with a xenon flash lamp which capture data point every 12.5 ms, and scan at 24,000 nm/min.

- DLS

ALV/CGS-3 Compact Goniometer System using a ALV/LSE- 5003 Digital Correlator was used to measure silica nanoparticles radii using ALV-5000 software. 1ml of solution was introduced in a small vial and subsequently placed in a toluene solution at 25°C. A laser (632.8 nm) cross the sample and the intensity of the diffused light was recorded at with a 90° angle.

- TEM

The sample was first dispersed in ethanol using a VWR sonicator. A few drops of the resulting suspension were added on a holey carbon film supported on a copper grid. The sample was dried under vacuum for a few hours. LEO 922 Omega energy filter transmission electron microscope was then used to obtain images of silica nanoparticles.

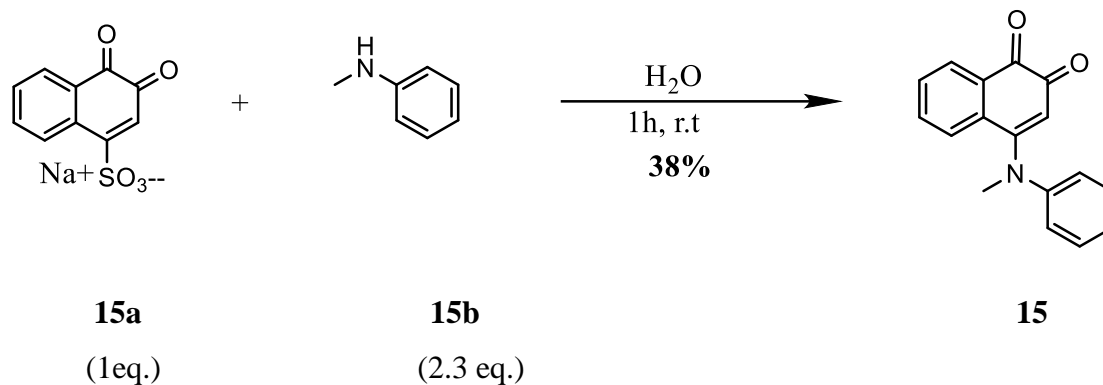
- TGA

Using a thermal analyzer SETARAM LabSysEvo1600 (KEP Technologies, Mougins, France), thermogravimetric analyses were conducted on silica nanoparticles by a PhD student Nathalie Body. The setup used was the following: from 25°C to 850°C at a rate of 10°C/min.

3. Procedures

3.1. Chromophores synthesis

- Synthesis of the N- methylaniline 1,2-napthoquinone

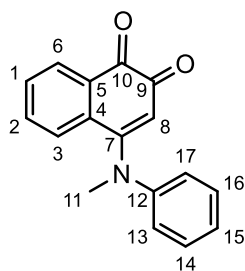


A 100 ml round-bottomed flask was filled with 1,2-napthoquinone-4-sulfonic acid **15a** (1.30 g, 4.99 mmol, 1 eq.) and water (50 ml). N-methylaniline **15b** (1.25 ml, 11.54 mmol, 2.3 eq.) was added dropwise and a dark red solution was obtained. The reaction was performed during 1h at room temperature. The resulting dark red precipitate **15** was filtered washed with water and dried under vacuum (0.49 g, 1.87 mmol, 38%).

Analysis:

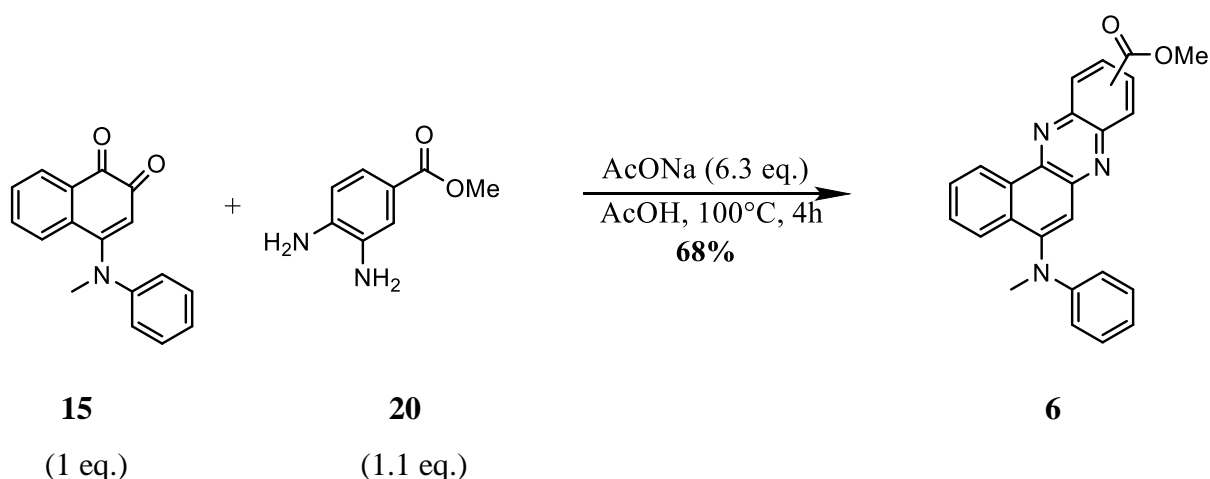
Chemical formula: C₁₇H₁₃NO₂

Molecular weight: 263.30 g/mol



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.09 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H, aromatic H), 7.39 – 7.30 (m, 3H, aromatic H), 7.25 – 7.19 (m, 2H, aromatic H), 7.15 – 7.09 (m, 2H, aromatic H), 7.04 (dd, 1H, *J* = 8.2, 1.8 Hz aromatic H), 6.30 (s, 1H, H₈), 3.50 (s, 3H, H₁₁).

▪ Synthesis of the N- methylaniline chromophore

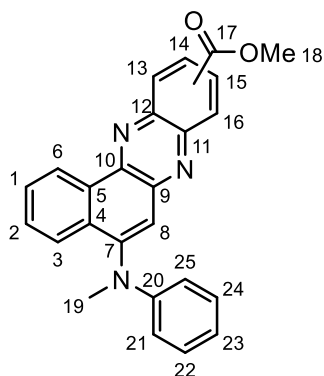


A 50 ml two-necked flask was flamed and filled with the N-methylaniline derivative **15** (0.17 g, 0.64 mmol, 1 eq.), the 3,4-methyl diaminobenzoate **20** (0.12 g, 0.72 mmol, 1.1 eq.) and sodium acetate (0.34 g, 4.12 mmol, 6.4 eq.) was flamed. After three argon-vacuum cycles, acetic acid (6ml) was added. The resulting red mixture was stirred for 4 hours at 100°C. The solution was neutralized with sodium hydroxide (NaOH) (~ 6 ml). The organic phase was extracted with dichloromethane (30 ml) and washed once with brine and three times with water (3x30 ml). The organic phase was subsequently dried over magnesium sulfate (MgSO₄), concentrated with a rotary evaporator and dried under vacuum. Then, the resulting product was dispersed in a small amount of dichloromethane (DCM) and purified by column chromatography (PE:EtOAc = 50:50). The fractions were analyzed by TLC and the red liquid was concentrated *in vacuo* to obtain a red powder **6** (0.17 g, 0.43 mmol, 68%).

Analysis:

Chemical formula: C₂₅H₁₉N₃O₂

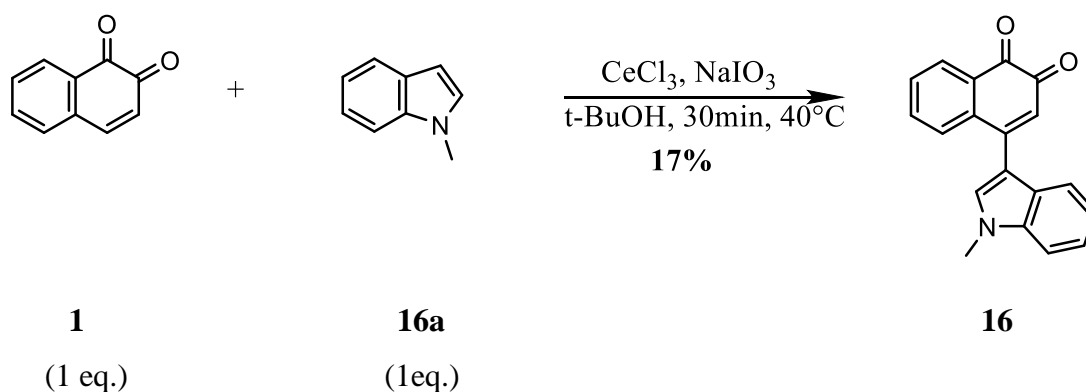
Molecular weight: 395.46 g/mol



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 9.45 (dd, *J* = 8.1, 1.0 Hz, 1H, H₁₆), 8.96 – 8.94 (m, 1H, aromatic H), 8.40 – 8.38 (m, 2H, aromatic H), 7.91 – 7.87 (m, 1H, aromatic H), 7.81 – 7.73 (m, 2H, aromatic H), 7.63 (ddd, *J* = 8.3, 7.1, 1.4 Hz, 1H, aromatic H), 7.25 – 7.21 (m, 2H, aromatic H), 6.97 – 6.91 (m, 3H, aromatic H), 4.06 (s, 3H, H₁₈), 3.61 (s, 3H, H₁₉).

HRMS (ESI) : calculated 394.15503, found 394.15500

- Synthesis of the indol 1,2-naphthoquinone

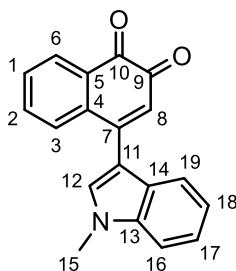


1,2-naphthoquinone **1** (0.32 g, 2.01 mmol, 1 eq.), indole **16a** (0.27 g, 2.06 mmol, 1 eq.), cerium chloride (CeCl₃) (0.48 g, 1.95 mmol, 1 eq.) and sodium iodate (NaIO₃) (0.39 g, 1.97 mmol, 1 eq.) were dissolved in butanol (30 ml) contained in a 100 ml round-bottomed flask. The mixture was stirred during 30 min at 40°C. The resulting purple precipitate was filtered, concentrated *under vacuo*. Then, the resulting product was dissolved in a small amount of dichloromethane (DCM) and purified by column chromatography (PE:EtOAc = 50:50). The fractions were analyzed by TLC and the purple liquid was concentrated *under vacuo* to obtain a purple powder **16** (0.01 g, 0.03 mmol, 17%).

Analysis:

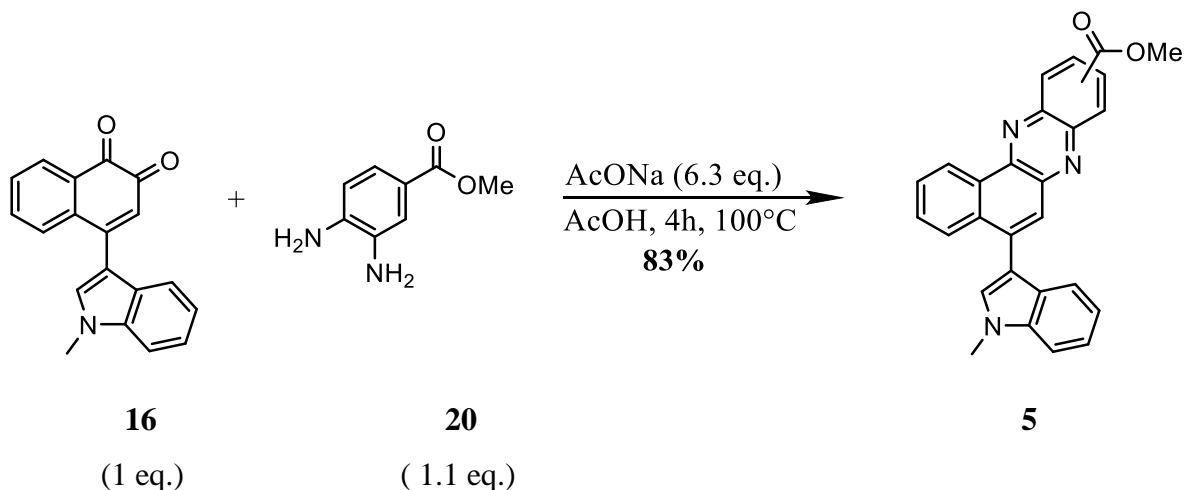
Chemical formula: C₁₉H₁₃NO₂

Molecular weight: 287.32 g/mol



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : δ 8.02 (dd, *J* = 7.4, 1.6 Hz, 1H, aromatic H), 7.63 (dd, 7.1, 1.2 Hz 1H, aromatic H), 7.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, aromatic H), 7.44 – 7.31 (m, 3H, aromatic H), 7.25 – 7.23 (m, 1H, aromatic H), 7.20 – 7.14 (m, 1H, aromatic H), 7.08 – 7.00 (m, 2H, aromatic H), 6.51 (s, 1H, H₈), 3.74 (s, 3H, H₁₅).

▪ Synthesis of the indole chromophore

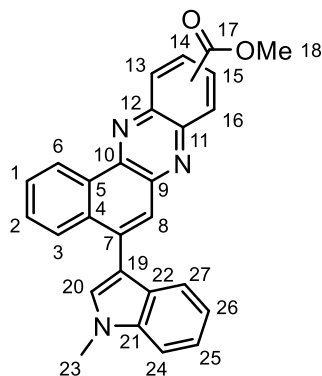


A 50 ml two-necked flask was flamed and filled with the indole derivative **16** (0.10 g, 0.35 mmol, 1 eq.), the 3,4-methyl diaminobenzoate **20** (0.64 g, 0.39 mmol, 1.1 eq.) and sodium acetate (0.18 g, 2.24 mmol, 6.4 eq.). After three argon-vacuum cycles, acetic acid (6ml) was added. The resulting red mixture was stirred for 4 hours at 100°C. The solution was neutralized with sodium hydroxide (NaOH) (~ 6 ml). The organic phase was extracted with dichloromethane (30 ml) and washed once with brine and three times with water (3x30 ml). The organic phase was subsequently dried over magnesium sulfate (MgSO₄) and concentrated *under vacuo*. The resulting product was dissolved in a small amount of dichloromethane (DCM) and purified by column chromatography (PE:EtOAc = 60:40). The fractions were analyzed by TLC and the corresponding orange liquid was concentrated *under vacuo* to obtain an orange powder **5** (0.12 g, 0.29 mmol, 83%).

Analysis:

Chemical formula: C₂₇H₁₉N₃O₂

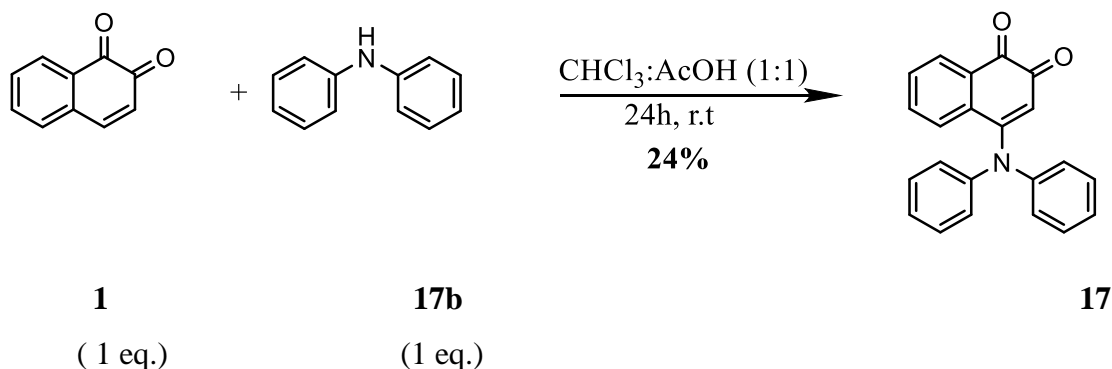
Molecular weight: 417.47 g/mol



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : δ 9.56 (dd, 1H, H₁₆), 9.07 – 8.95 (m, 1H, aromatic H), 8.42 (d, 2H, aromatic H), 8.32 – 8.21 (m, 1H, aromatic H), 8.10 (s, 1H, H₈), 7.90 – 7.80 (m, 1H, aromatic H), 7.78 – 7.72 (m, 1H, aromatic H), 7.71 – 7.64 (m, *J* = 8.0, 4.5 Hz, 1H, aromatic H), 7.51 – 7.45 (m, 2H, aromatic H), 7.36 (dt, 1H, aromatic H), 7.19 (dt, *J* = 7.1 Hz, 1H, aromatic H), 4.05 (s, 3H, H₁₈), 3.98 (s, 3H, H₁₉).

HRMS (ESI) : calculated 418.15497, found 418.15500.

▪ Synthesis of the N-phenylaniline 1,2-naphthoquinone

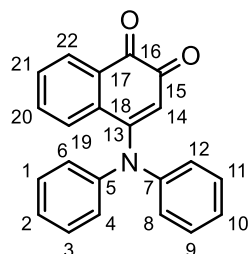


A mixture (1:1) of chloroform and acetic acid was introduced in a 100 ml round-bottomed flask. 1,2-naphthoquinone **1** (0.33 g, 2.09 mmol, 1 eq.) and diphenylamine **17b** (0.34g, 2.01 mmol, 1 eq.) were added to the flask. The resulting mixture was stirred at room temperature during 24 h. The organic phase was extracted with dichloromethane (DCM) (30 ml) and subsequently washed three times with water (3x30 ml). The organic phase was then dried over magnesium sulfate (MgSO₄) and concentrated *under vacuo*. The purple powder is dispersed in dichloromethane (DCM) and purified by column chromatography (PE:EtOAc = 85:15). The purple liquid was concentrated *under vacuo* to obtain a purple powder (0.31 g, 0.95 mmol, 24% overestimated as some impurities were still present).

Analysis:

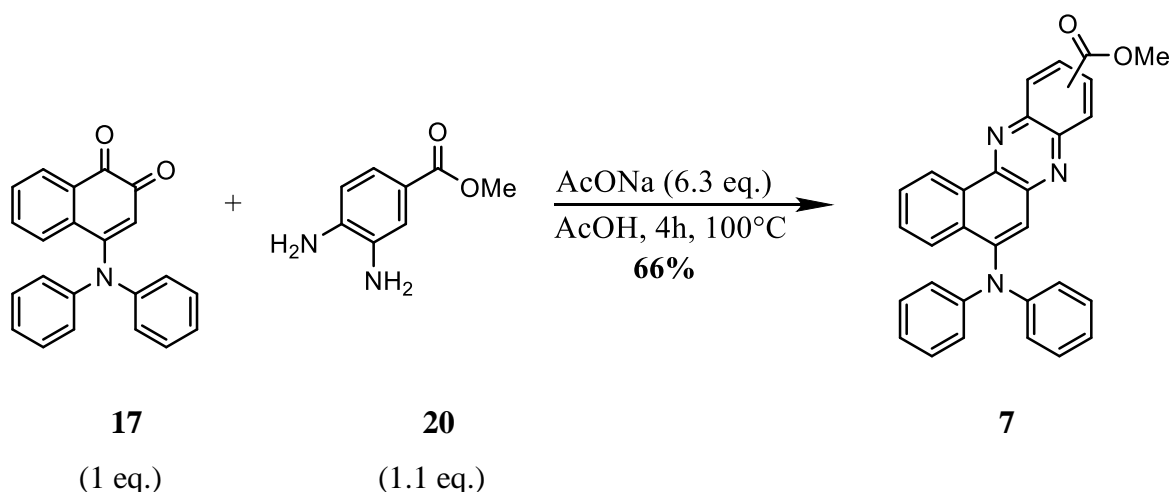
Chemical formula: C₂₂H₁₅NO₂

Molecular weight: 325.37 g/mol



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : δ 8.11 (dd, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 1H, aromatic H), 7.57 – 7.38 (m, 3H, aromatic H), 7.25 – 6.92 (m, 10H, aromatic H), 6.35 (s, 1H, H₁₄).

- Synthesis of the N-phenylaniline chromophore



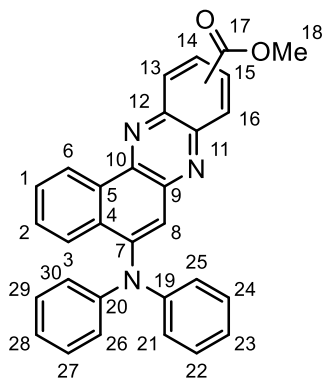
A 50 ml two-necked flask was flame-dried and filled with the N-phenylaniline derivative **17** (0.08 g, 0.24 mmol, 1 eq.), the 3,4-methyl diaminobenzoate **20** (0.04 g, 0.26 mmol, 1.1 eq.) and sodium acetate (0.12 g, 1.51 mmol, 6.4 eq.). After three argon-vacuum cycles, acetic acid (6ml) was added. The resulting red mixture was stirred for 4 hours at 100°C. The solution was neutralized with sodium hydroxide (NaOH) (~ 6 ml). The organic phase was extracted with dichloromethane (30 ml) and washed once with brine and three times with water (3x30 ml). The organic phase was subsequently dried over magnesium sulfide (MgSO₄) and concentrated *under vacuo*. Then the resulting product was dispersed in a small amount of dichloromethane (DCM) and purified by column chromatography (PE:EtOAc = 60:40). The fraction were analyzed by TLC and the purple liquid was concentrated with rotary evaporator and dried under

vacuum to obtain a purple powder **7** (0.17 g, 0.43 mmol, 66% overestimated as many impurities were still present).

Analysis:

Chemical formula: C₃₀H₂₁N₃O₂

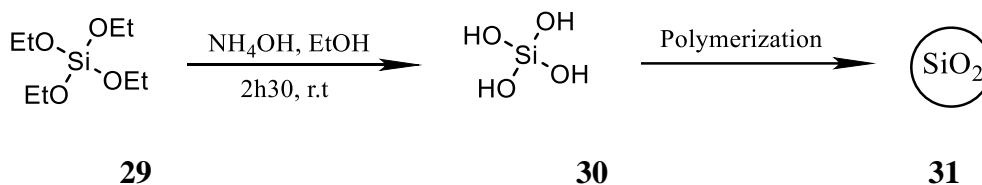
Molecular weight: 455.52 g/mol



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : further purification is required, pics not well-defined.

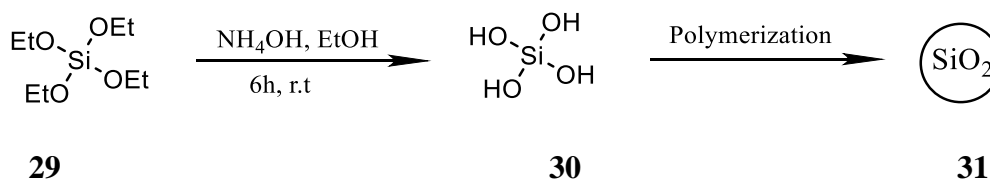
3.2 Heterogenization

- Synthesis of silica nanoparticles 140nm

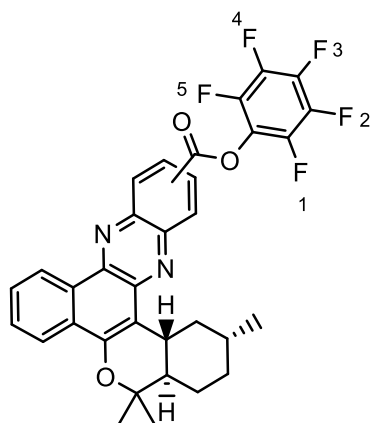


An erlenmeyer was filled with ethanol (EtOH) and ammonium hydroxide (NH₄OH) (10 ml) was added under fast agitation. Tetraethoxysilane **29** (TEOS) (6 ml, 27.07 mmol, 1eq.) was added dropwise. After 2h30, ethanol (100ml) was added to dilute the medium and slow down the reaction. The solution was centrifugate with a speed of 10000 rpm for 50 min. The resulting silica was washed two times with ethanol and was dried at 100°C overnight. A white powder was obtained (0.625 g)

- Synthesis of silica nanoparticles 40nm

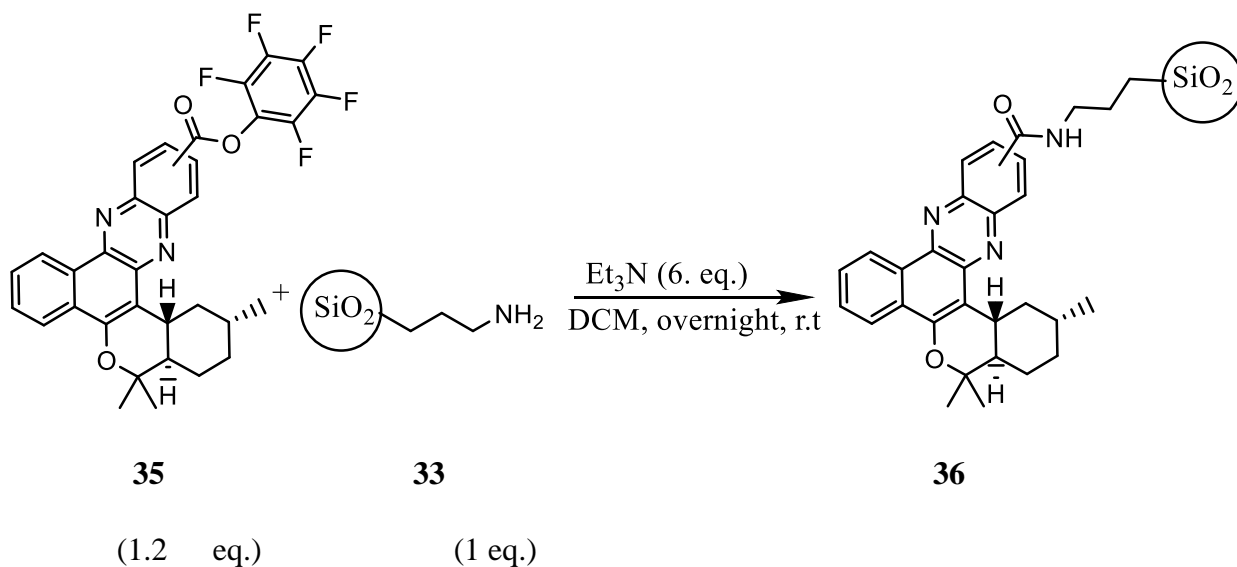


0.37 mmol, 1 eq.). The resulting solution was cooled down to 0°C and N,N'-diisopropylcarbodiimide (DIC) was added dropwise (0.06 ml, 0.4 mmol, 1.1 eq.). The reaction was stirred overnight at room temperature. The solution was concentrated under vacuo and the resulting product was purified by column chromatography (PE:EtOAc = 90:10). The fractions were analyzed by TLC and the yellow liquid was concentrated *under vacuo* to obtain a yellow powder **35** (0.13 g, 0.21 mmol, 60%).



^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : -152.17 (t, $J = 18.6$ Hz, 2F), -157.78 (t, $J = 23.2$ Hz, 1F), -161.96 – -162.34 (m, 2F).

▪ Coupling reaction



A round-bottomed flask was flame-dried and filled with silica powder **33** (0.10 g, 0.85 mmol, 1 eq.). After 3 argon-vacuum cycles, dichloromethane (DCM) was added and the resulting solution was sonicated for 20 minutes. A solution of the activated ester **35** (0.06 g, 1.02 mmol, 1.2 eq.) in dichloromethane (DCM) (5ml) was prepared and added dropwise to the

reaction mixture *via* syringe. Finally, triethylamine (Et₃N) (0.7 ml, 6.03 mmol, 6 eq.) was added and the resulting mixture was stirred at room temperature overnight. The solution was centrifugated with a speed of 10000 rpm for 50 min. The resulting silica was washed two times with DCM and was dried at 100°C overnight. A white yellowish powder was obtained (0.147 g).

3.3. Quantum yield of singlet oxygen

- Procedure for the methylaniline, triethylamine and indole derivatives

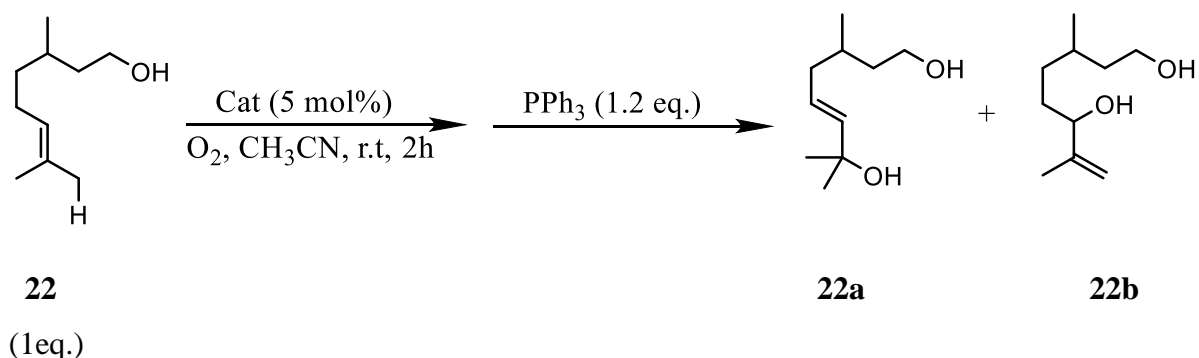
A measure cell was filled with the chromophore derivative, 1,3-diphenylisobenzofurane (DPBF) and acetonitrile (CH₃CN). The added quantities were calculated to have an absorption at maximum wavelength emission of the green lamp (= 525 nm) of ~ 0.05 for the chromophore derivative and a maximum absorption of 1 for DPBF. Before irradiation, the measuring cell was bubbled with oxygen (balloon) during 15 minutes. Ten spectra were recorded every minute to follow the degradation of the probe (DPBF).

- Procedure for the morpholine, sulfur and analog OR- 141

A measure cell was filled with the chromophore derivative, Anthracene-9,10-divinylsulfonate (AVS) and dimethylsulfoxide (DMSO). The added quantities were calculated to have an absorption at maximum wavelength emission of the blue lamp (= 470 nm) of ~ 0.05 for the chromophore derivative and a maximum absorption of 1 for DPBF. Before irradiation, the measuring cell was bubbled with oxygen (balloon) during 15 minutes. Ten spectra were recorded every minute to follow the degradation of the probe (AVS).

3.4. Photocatalytic test

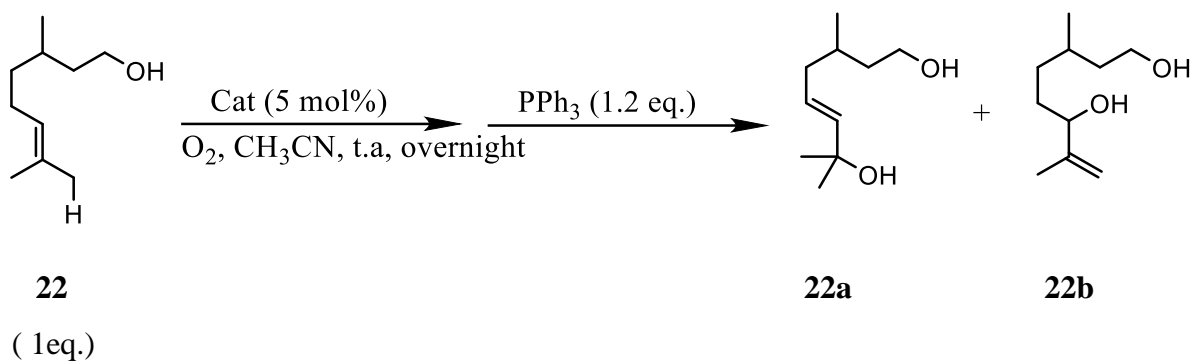
- Homogeneous test



The photocatalyst (0.005 mmol, 0.05 eq.) was added to a 50 ml two-necked flask containing 20 ml of acetonitrile (CH₃CN). Citronellol **22** (18 μL, 0.099 mmol, 1 eq.) was added *via* syringe. A balloon filled with oxygen was placed on the top of the set-up to allow oxygen

flow during the reaction. The reaction was stirred during 2 hours using a blue lamp for irradiation. Triphenylphosphine (PPh₃) (0.03 g, 0.12 mmol, 1.2 eq.) was added and the mixture was stirred for an extra 5-10 minutes. The resulting liquid was concentrated *under vacuo* and dimethylsulfone (~5 mg, ~0.05 mmol) was added as an internal standard to perform quantitative ¹H NMR analysis.

- Heterogeneous photocatalytic test



The OR-141 analog anchored on silica support (27.31 mg, 0.005mol, 0.05 eq.) was added to a two-necked flask containing 20 ml of acetonitrile (CH₃CN). Citronellol **22** (18 μL, 0.099 mmol, 1 eq.) was added *via syringe*. The resulting mixture was stirred overnight under blue irradiation and oxygen flow using a balloon. After stirring, triphenylphosphine (PPh₃) (0.03 g, 0.12 mmol, 1.2 eq.) was added and the reaction mixture was stirred for an extra 5 to 10 minutes min. The photocatalyst was recovered by filtration on a 0.1 μm PVDF filter under vacuum. The filtrate was concentrated *under vacuo* and dimethylsulfone (~5 mg, ~0.05 mmol) was added to perform quantitative ¹H NMR.

Chapitre V

Annexes

1. Table des figures

Figure 1. Les douze concepts de la chimie verte ^[4]	2
Figure 2. Le potentiel d'application de TiO ₂ et son mécanisme impliquant la formation d'une paire électron-trou ^[11]	5
Figure 3. Réduction d'aldéhydes par un système d'enzymes biologiques ^[22]	9
Figure 4. Diagramme de Jablonski (simplifié) pour la formation d'oxygène singulet et d'espèces réactives de l'oxygène ^[23]	11
Figure 5. Les différents états électroniques de l'oxygène ^[28]	12
Figure 6. Expérience de Kanksy permettant de mettre en évidence les processus photoinduits impliquant l'oxygène singulet ^[30]	13
Figure 7. Mise en évidence de la production d'oxygène singulet par réaction entre l'eau oxygénée et l'eau de Javel ^[28]	13
Figure 8. La production industrielle d'artémisinine impliquant une étape photocatalytique ^[33]	14
Figure 9. La photothérapie dynamique et son mécanisme d'action ^[36]	15
Figure 10. Procédé de séparation des catalyseurs homogènes utilisant le système OATS ^[40]	16
Figure 11. Immobilisation de photocatalyseurs : la ligne noire représentant le mode d'ancrage	17
Figure 12. Les différentes méthodes d'immobilisation d'un complexe sur support ^[41]	18
Figure 13. Les différents supports employés pour l'immobilisation de catalyseurs homogènes	19
Figure 14. Les deux approches (top-down et bottom-up) pour la synthèse de nanoparticules ^[56]	21

Figure 15. La synthèse de nanoparticules de silice par la méthode CVC (Chemical Vapor Condensation) ^[58]	22
Figure 16. Synthèse de nanoparticules de silice à partir de la balle de riz ^[62]	24
Figure 17. Illustration d'un dérivé benzophénazine avec ses parties modifiables : nord, sud et ouest..	26
Figure 18. Spectre RMN obtenu après conversion du citronellol en présence d'un chromophore sous irradiation lumineuse	38
Figure 19. Images TEM des nanoparticules de silice sphériques.....	46
Figure 20. Images TEM des nanoparticules de silice présentant l'analogue OR-141 à leur surface	55

2. Table des schémas

Schéma 1. Les organocatalyseurs de David Mac Millan (dérivé imidazolidinone) et Benjamin List (proline-S) ^[6]	3
Schéma 2. Catalyseur métallique à base de ruthénium et mécanisme impliquant un cycle oxydatif ou réducteur par transfert monoélectronique ^[14]	6
Schéma 3. Photocatalyseur métallique à base de ruthénium impliqué dans une cycloaddition [2+2] passant par un cycle oxydatif ^[15]	7
Schéma 4. Chromophores couramment utilisés en photocatalyse	8
Schéma 5. Structure du PHOTOFRIN® utilisé en photothérapie dynamique ^[19]	8
Schéma 6. Synthèses organiques possibles en utilisant l'oxygène singulet ^[32]	14
Schéma 7. Synthèse des nanoparticules de silice par la méthode sol-gel ^[57]	23
Schéma 8. Les nanoparticules de silice contenant des ponts siloxanes et des groupements silanols en surface ^[47]	24
Schéma 9. Les différents agents de fonctionnalisation des nanoparticules de silice ^[47]	25
Schéma 10. Dérivé de la benzophénazine ancré sur des nanoparticules de silice par un lien amide appliqué à la photooxydation du citronellol	27
Schéma 11. Représentation de l'analogue OR-141 actif en photothérapie dynamique	28
Schéma 12. Les différents chromophores synthétisés par le groupe	29

Schéma 13. Les quatre objectifs de synthèse de chromophores dans ce mémoire	29
Schéma 14. Mécanisme en deux étapes de la synthèse des benzophénazines	30
Schéma 15. Les quinones à synthétiser, en vert (obtenues) et en rouge (non-obtenue ou non-purifiée)	31
Schéma 16. Synthèse du dérivé de la 1,2-napthoquinone portant une extrémité N-méthylaniline	31
Schéma 17. Synthèse du dérivé de la 1,2-napthoquinone portant une extrémité indole	32
Schéma 18. Synthèse du dérivé de la 1,2-napthoquinone portant une extrémité N-phénylaniline	32
Schéma 19. Les trois tentatives de synthèse du dérivé de la 1,2-napthoquinone portant une extrémité carbazole	33
Schéma 20. Synthèse des chromophores par condensation des dérivés 1,2-napthoquinone sur la méthyl-3,4 diaminobenzoate	33
Schéma 21. Photooxydation du citronellol en présence d'une quantité catalytique (5 mol %) de chromophores	36
Schéma 22. Mécanisme de formation des deux régioisomères du citronellol par production d'oxygène singulet par les chromophores sous irradiation lumineuse	37
Schéma 23. Réaction de dégradation des sondes AVS et DPBF par réaction avec l'oxygène singulet	40
Schéma 24. Réaction de la DPBF à la lumière et formation d'un photodimère	41
Schéma 25. Synthèse des nanoparticules de silice par la méthode sol-gel de Stöber	45
Schéma 26. Fonctionnalisation des nanoparticules de silice par l'APTES (32)	49
Schéma 27. Formation de l'ester activé de l'analogue OR-141	51
Schéma 28 Ancrage de l'analogue OR-141 sur silice.	52
Schéma 29. Tentative d'ancrage du dérivé soufré sur silice	57
Schéma 30. Photooxydation du citronellol en présence d'une quantité catalytique (5 mol %) de chromophores	58
Schéma 31. Les différentes régions fonctionnalisables de la benzophénazine (nord, sud et ouest)	62

Schéma 32. Immobilisation de l'analogue OR-141 sur les nanoparticules de silice par formation d'un lien amide	65
Schéma 33. Méthodologies pour fonctionnaliser la partie ouest et nord de la benzophénazine	66
Schéma 34. Support en nitrures de carbone ^[x]	67

3. Table des tableaux

Tableau 1. Rendement obtenu pour la synthèse des dérivés de benzophénazines	34
Tableau 2. Maxima d'absorption et d'émission des différents chromophores en solution dans l'acétonitrile à 10 ⁻⁵ M	34
Tableau 3. Les % de conversion du citronellol obtenus par ¹ H RMN quantitative pour les différents chromophores.....	39
Tableau 4. % de conversion du citronellol et rendement quantique de production d'oxygène singulet obtenus pour les différents chromophores sous irradiation lumineuse	43
Tableau 5. Position et % atomique des pics caractéristiques de la silice analysée par XPS ...	48
Tableau 6. Position et % atomique des pics caractéristiques de la silice fonctionnalisée analysée par XPS	50
Tableau 7. Position et % atomique des pics caractéristiques de l'analogue OR-141 ancré sur silice analysé par XPS	54
Tableau 8. % de conversion du citronellol obtenu après 4 recyclages de l'analogue OR-141 immobilisé sur silice.....	59
Tableau 9. Déplacement et % atomique des pics caractéristiques de l'analogue OR-141 ancré sur silice après les 4 cycles de recyclage analysé par XPS	61
Tableau 10. Conversion du citronellol, rendement quantique d'oxygène singulet et caractérisation UV-visible pour les différents chromophores synthétisés	64

4. Table des graphiques

Graphique 1. Production de CO ₂ (millions de tonnes) au cours du temps et prédiction ^[2]	1
--	---

Graphique 2. Implication de la catalyse et ses trois catégories au niveau industriel ^[5]	3
Graphique 3. Evolution du nombre d'articles sur la photocatalyse au cours de ces dernières années ^[7]	4
Graphique 4. Spectre d'absorption des différents chromophores	35
Graphique 5. Spectre d'émission des différents chromophores	35
Graphique 6. Dégradation de la sonde AVS par production d'oxygène singulet de l'analogue OR-141 (1)	41
Graphique 7. Graphique 7. Différence en absorbance du maximum d'absorption de la sonde AVS en fonction du temps par production d'oxygène singulet de l'analogue OR-141.	42
Graphique 8. Mesures (à trois reprises) par DLS de la distribution de tailles des nanoparticules de silice de 40 nm (au-dessus) et 140 nm (en-dessous) de diamètre.....	46
Graphique 9. Spectre XPS général de la silice non-fonctionnalisée et analyse à haute résolution du pic C _{1s} du carbone	48
Graphique 10. Graphique 10. Spectres XPS des éléments C _{1s} et N _{1s} de la silice fonctionnalisée par l'APTES	49
Graphique 11. Spectre général XPS de l'analogue OR-141 ancré sur silice et analyse à haute résolution de C _{1s}	53
Graphique 12. Spectre XPS des éléments N _{1s} et F _{1s} de l'analogue OR-141 ancré sur silice .	53
Graphique 13. Analyse thermogravimétrique (ATG) des nanoparticules de silice fonctionnalisées par APTES.....	56
Graphique 14. Analyse thermogravimétrique (ATG) des nanoparticules de silice présentant l'analogue OR-141 ancré de manière covalente à leur surface	56
Graphique 15. Spectre XPS témoignant de l'absence du dérivé soufré à la surface de la silice	57
Graphique 16. Graphique 16. Spectre XPS de la silice présentant l'analogue OR-141 à sa surface après 4 cycles de recyclage et analyse à haute résolution des éléments C _{1s} , N _{1s} et F _{1s}	60

5. Références

- [1] European Parliament, Fit for 55 package under the European green deal, **2022**. En ligne sur <https://www.europarl.europa.eu/legislative-train/package-fit-for-55>. Consulté le 23 mars 2022.
- [2] European Environment Agency, historical trends and future projections of greenhouse gas emission targets, **2021**. En ligne sur <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/figure-1-historical-trends-and>. Consulté le 26 mars 2022.
- [3] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry : theory and practice* 1998, éd. Oxford University.
- [4] Parlons science, Introduction à la chimie verte, 2019. En ligne sur <https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-en-contexte/introduction-a-la-chimie-verte>. Consulté le 3 avril 2022.
- [5] G. Centi, S. Perathoner, *From Green to Sustainable Industrial Chemistry*, **2009**, 9, 687-708.
- [6] Sciences Avenir, le Nobel à un duo de champions des catalyseurs, **2021**. En ligne sur https://www.sciencesetavenir.fr/sciences/sequencage-arn-nanocristaux-un-nobel-de-chimie-tres-ouvert_158085. Consulté le 3 avril 2022.
- [7] Z. Zhang, L. Bai, Z. Li, Y. Qu, L. Jing, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 10879–10897.
- [8] L. Falliex Corte, *PhD Thesis*, **2018**, Université Joseph Fourier Grenoble, p.57-59.
- [9] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, S. C. Ameta, *Photocatalysis*, **2018**, 6, 135-175.
- [10] A. Corma, H. Garcia, *Top. Catal.* **2008**, 48, 8–31.
- [11] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassano, *Catal. Today* **1997**, 39, 219–231.
- [12] K. Nakata, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, 13, 169–189.
- [13] S. Bouhadoun, Thèse de doctorat, **2016**, Université de Paris, p.25-26.
- [14] J. H. Shon, T. S. Teets, *Comments Inorg. Chem.* **2020**, 40, 53–85.
- [15] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322–5363.
- [15] T. Koike, M. Akita, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 562–576.

- [16] J.Sosoe, *Thèse de Master*, **2019**, Université de Montréal, p.1-15.
- [17] D. Benvenuto, M. Giovannetti, A. Ciccozzi, S. Spoto, S. Angeletti, M. Ciccozzi, *J. Med. Virol.* **2020**, 0–3.
- [18] K. Janas, E. Boniewska-Bernacka, G. Dyrda, R. Słota, *Bioorganic Med. Chem.* **2021**, *30*, 1-14.
- [19] L. B. Josefsen, R. W. Boyle, *Met. Based. Drugs Rev.* **2007**, 1-24.
- [20] D. Yi, T. Bayer, C. P. S. Badenhorst, S. Wu, M. Doerr, M. Höhne, U. T. Bornscheuer, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8003–8049.
- [21] C. Bensoussan, *Actual. Chim.* **2002**, 48–51.
- [22] K. A. Brown, M. B. Wilker, M. Boehm, H. Hamby, G. Dukovic, P. W. King, *ACS Catal.*,**2016**, *6*, 2201-2204.
- [23] A. Madder, D. Aerssens, E. Cadoni, L. Tack, *Molecules Rev.* **2022**, *27*, 778.
- [24] B. Elias, *Photochemistry*, **2022**, UCLouvain.
- [25] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 351–371.
- [26] G. OHLOFF, *Singlet Oxygen: A Reagent in Organic Synthesis*, International Union Of Pure And Applied Chemistry, **1975**.
- [27] Y. You, *Org. Biomol. Chem. Rev.* **2018**, *00*, 1-18.
- [28] Wikipédia, Oxygène singulet, 2018. En ligne sur https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyg%C3%A8ne_singulet. Consulté le 27 avril 2022.
- [29] A. Krasnovsky, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *354*, 11–24.
- [30] M. Orfanopoulos, *Photochem. Photobiol.* **2021**, *97*, 1182–1218.
- [31] A. U. Khan, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2105–2106.
- [32] A. A. Ghogare, A. Greer, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9994–10034.
- [33] J. Turconi, F. Griolet, R. Guevel, G. Oddon, R. Villa, A. Geatti, M. Hvala, K. Rossen, R. Göller, A. Burgard, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 417–422.
- [34] P.Couleaud, *Thèse de doctorat*, **2011**, p.59-71.

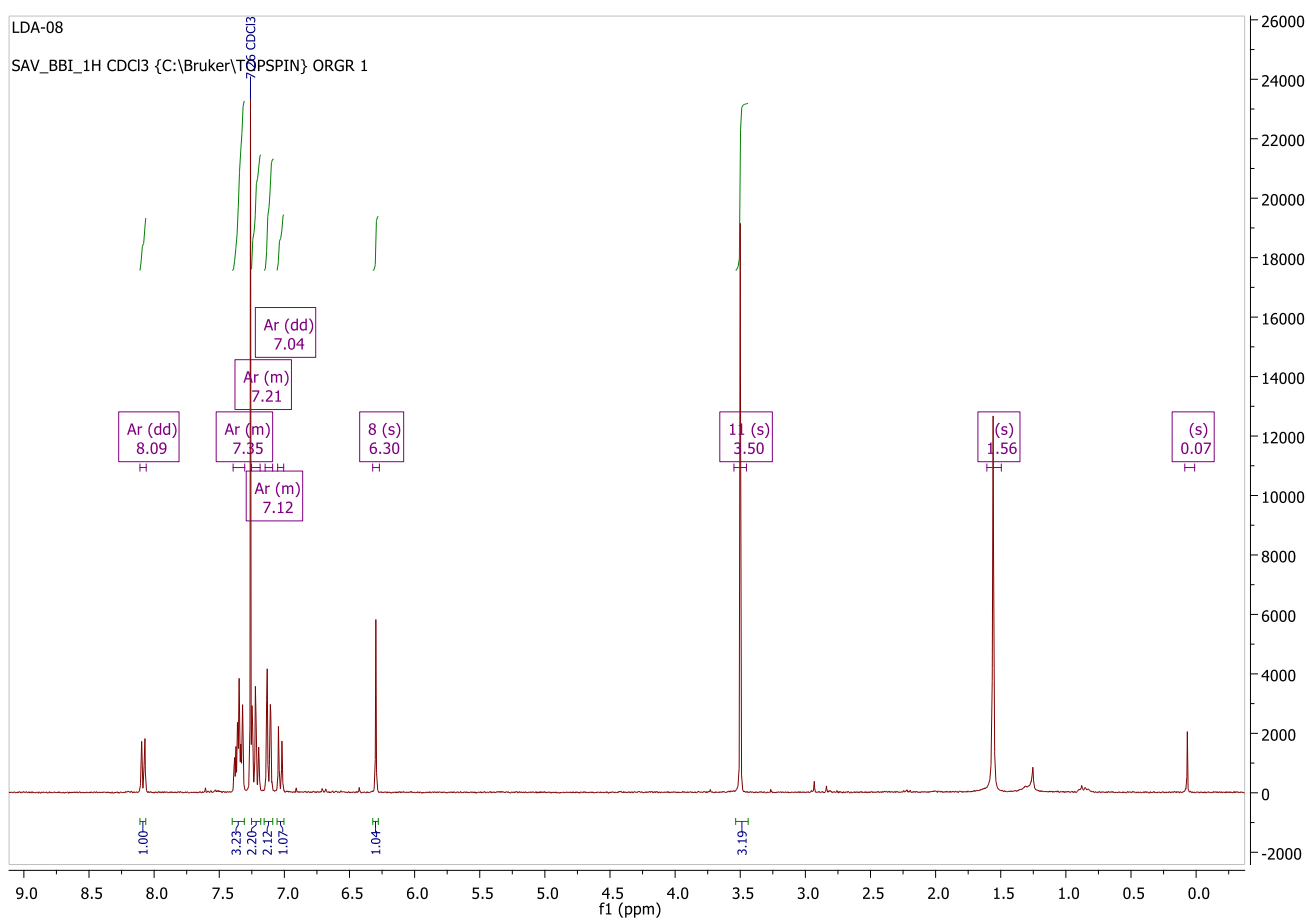
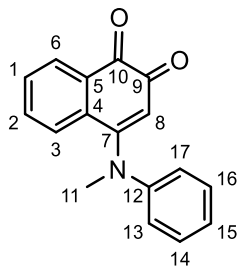
- [35] C. A. Robertson, D. H. Evans, H. Abrahamse, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2009**, *96*, 1–8.
- [36] C. Frochot, M. Barberi-heyob, M. Blanchard-desce, L. Bolotine, S. Bonneau, C. M. Jimenez, J. Durand, H. Lassalle, G. Lemercier, S. Mordon, P. Maillard, V. Sol, C. Vever-bizet, P. Vicendo, *chimie et lumière*, **2015**, *397*, 46–50.
- [37] C. Fufezan, A. W. Rutherford, A. Krieger-Liszkay, *FEBS Lett.* **2002**, *532*, 407–410.
- [38] G. Jori, S. B. Brown, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 403–405.
- [39] H. Kaczmarek, *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37*, 189–194.
- [40] P. Pollet, R. J. Hart, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1237–1245.
- [41] W. Keim, *Green Chem.* **2003**, *5*, 105–111.
- [42] X. S. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo, F. Y. Lee, *Materials today Rev*, **2006**, *9*, 32-39
- [43] S. Hübner, J. G. De Vries, V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3–25.
- [44] U. Hanefeld, L. Gardossi, E. Magner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 453–468.
- [45] M. aki Haga, K. Kobayashi, K. Terada, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2688–2701.
- [46] A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.
- [47] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391–1412.
- [48] S. M. Soria-Castro, B. Lebeau, M. Cormier, S. Neunlist, T. J. Daou, J. P. Goddard, *European J. Org. Chem.* **2020**, *10*, 1572–1578.
- [49] B. Coq, J. M. Planeix, V. Brotons, *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *173*, 175–183.
- [50] J. Wang, G. Yin, Y. Shao, Z. Wang, Y. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5784–5789.
- [51] Y. Zhang, S. N. Riduan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2083–2094.
- [52] A. R. Khokhlov, *Polymer (Guildf)*. **1980**, *21*, 376–380.
- [53] B. Helms, J. M. J. Fréchet, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1125–1148.
- [54] P. G. Jeelani, P. Mulay, R. Venkat, C. Ramalingam, *Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review*, **2020**, 1337–1354.
- [55] C. Bharti, U. Nagaich, A. K. Pal, N. Gulati, *Int J Pharma Investig*, **2015**, *5*, 124-133.

- [56] I. A. Rahman, V. Padavettan, *Journal of Nanomaterials rev.*, **2012**, 1-15.
- [57] T. Haubert, *thèse de doctorat*, **2011**, Université de Rennes, p. 10-17.
- [58] D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, R. Martins, *Synthesis, Design, and Morphology of Metal Oxide Nanostructures*, **2019**, 21-57.
- [59] K. Sreenivasa, K. El-hami, T. Kodaki, K. Matsushige, *Journal of Colloid and Interface*, **2005**, 289, 125–131.
- [60] M. A. Malik, M. Y. Wani, M. A. Hashim, *Arab. J. Chem.* **2012**, 5, 397–417.
- [61] V. Bansal, D. Rautaray, A. Bharde, K. Ahire, A. Sanyal, A. Ahmad, M. Sastry, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2583–2589.
- [62] J. Athinarayanan, V. S. Periasamy, M. Alhazmi, K. A. Alatiyah, A. A. Alshatwi, *Ceram. Int.* **2015**, 41, 275–281.
- [63] R. G. Acres, A. V. Ellis, J. Alvino, C. E. Lenahan, D. A. Khodakov, G. F. Metha, G. G. Andersson, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 6289–6297.
- [64] S. Eeckhout, *Master thesis*, **2021**, Uclouvain.
- [65] B. Doix, E. Bastien, A. Rambaud, A. Pinto, C. Louis, V. Grégoire, O. Riant, O. Feron, *Front. Oncol.* **2018**, 8, 1–9.
- [66] P. Singh, A. Baheti, K. R. J. Thomas, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6134–6145.
- [67] M. J. Hatfield, J. Chen, E. M. Fratt, L. Chi, J. C. Bollinger, R. J. Binder, J. Bowling, J. L. Hyatt, J. Scarborough, C. Jeffries, P. M. Potter, *J. Med. Chem.* **2017**, 60, 1568–1579.
- [68] C. Lion, G. Barre, M. Hedayatullah, J-C. Henrion, M. Hocquaux, B. Jacquet, *Bull. Soc. Belg.* **1996**, 105, 415-420.
- [69] J. C. S. Terra, A. Desgranges, C. Monnereau, E. H. Sanchez, J. A. De Toro, Z. Amara, A. Moores, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 24895–24904.
- [70] Hamami, Z. E., Vanoye, L., Fongarland, P., de Bellefon, C. & Favre-Réguillon, *ChemPhotoChem*, **2019**, 3, 122–128.
- [71] R. J. Wells, J. Cheung, J. M. Hook, *Accredit. Qual. Assur.* **2004**, 9, 450–456.

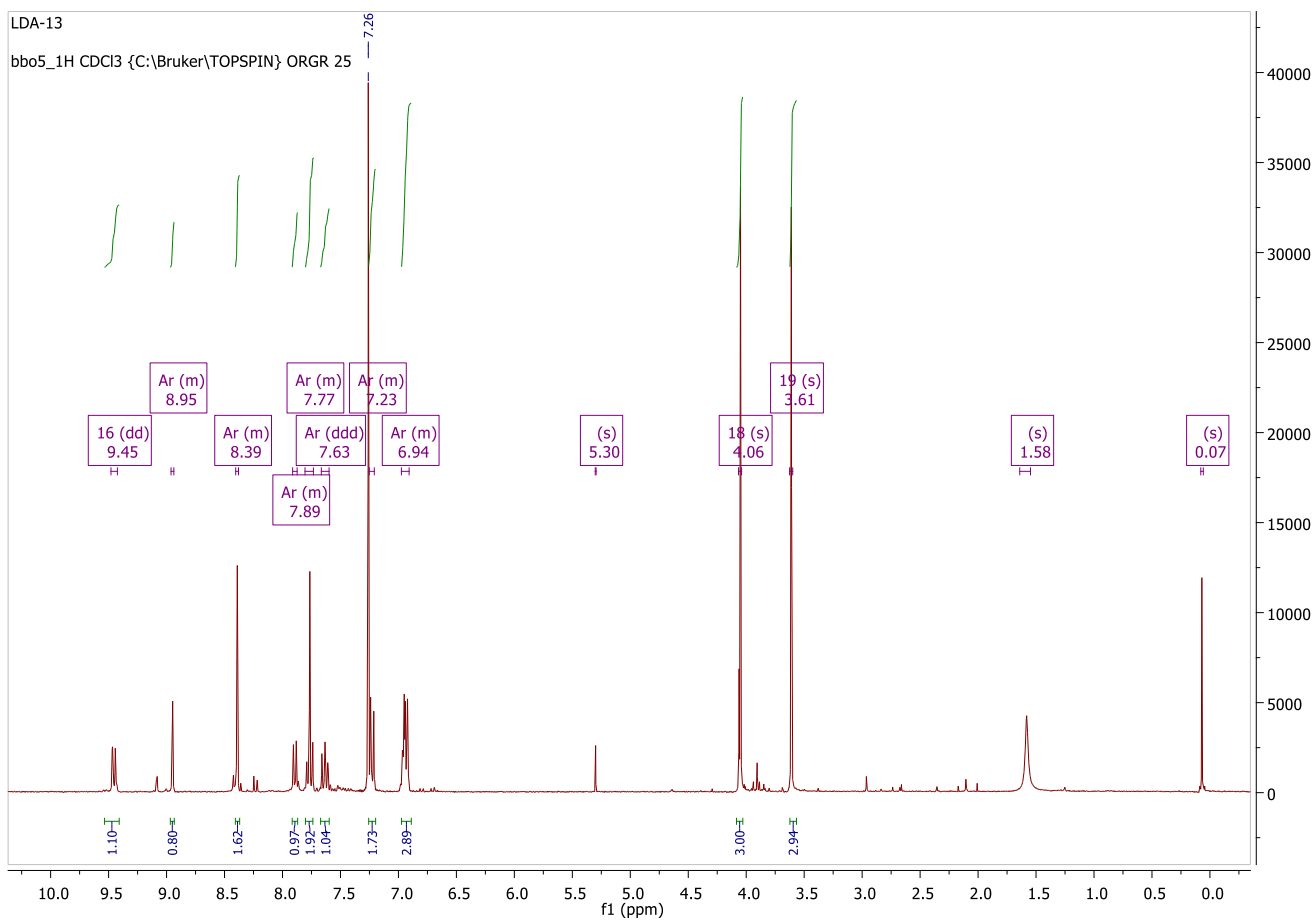
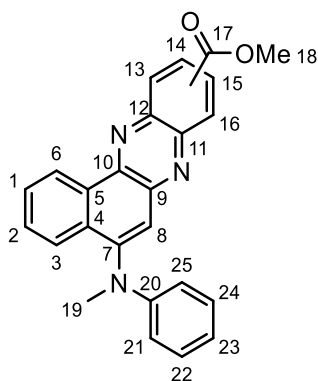
- [72] K. Imato, K. Ohira, M. Yamaguchi, T. Enoki, Y. Ooyama, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 589–596.
- [73] H. Wu, Q. Song, G. Ran, X. Lu, B. Xu, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2011**, *30*, 133–141.
AVS
- [74] Universität Ulm, *Photooxidation von Diphenhyllisobenzofuran* ,**2010**, p.14-15.
- [75] C-A. Fustin, *Méthode physiques d'analyse des solides*, **2022**, Uclouvain.
- [76] S. Evans, *Surf. Interface Anal.* **1997**, *25*, 924–930.
- [77] F. Pennetreau, *PhD Thesis*, **2016**, UCLouvain, p.207-215.
- [78] Y.Garcia, *Méthode physiques d'analyse des solides*, **2022**, Uclouvain
- [79] R. G. Acres, A. V. Ellis, J. Alvino, C. E. Lenahan, D. A. Khodakov, G. F. Metha, G. G. Andersson, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6289–6297.
- [80] B. C. Raju, K. V. Prasad, G. Saidachary, B. Sridhar, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 420–423.
- [81] N. Vicker, L. Burgess, I. S. Chuckowree, R. Dodd, A. J. Folkes, D. J. Hardick, T. C. Hancox, W. Miller, J. Milton, S. Sohal, S. Wang, S. P. Wren, P. A. Charlton, W. Dangerfield, C. Liddle, P. Mistry, A. J. Stewart, W. A. Denny, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 721–739.
- [82] I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. König, *Science* ,**2019**, *365*, 360–366.

6. Spectres RMN et UV-Visible

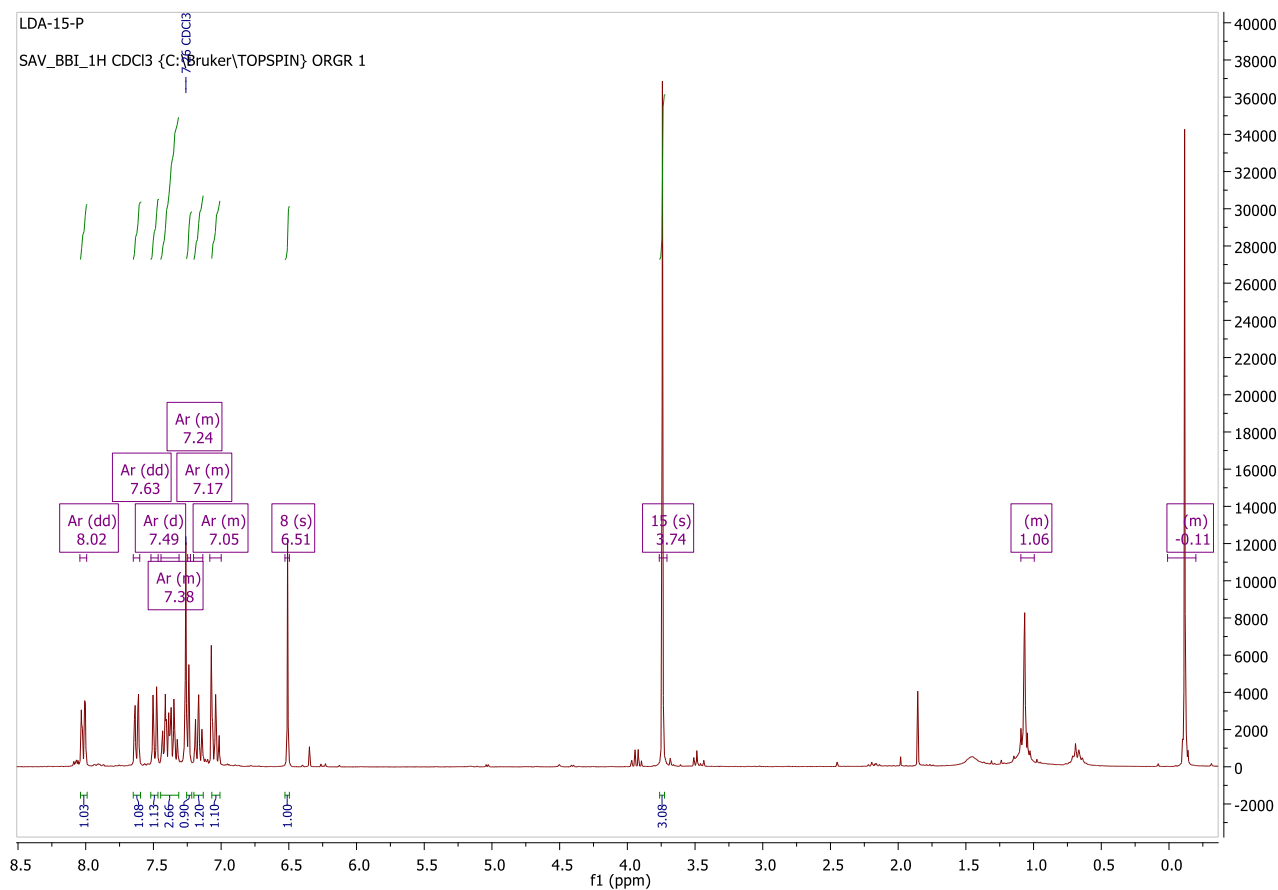
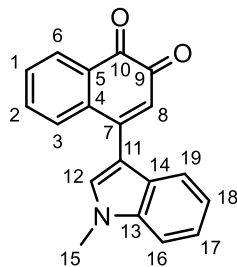
- Spectre ^1H RMN du dérivé 1,2-napthoquinone portant une extrémité N-méthylaniline



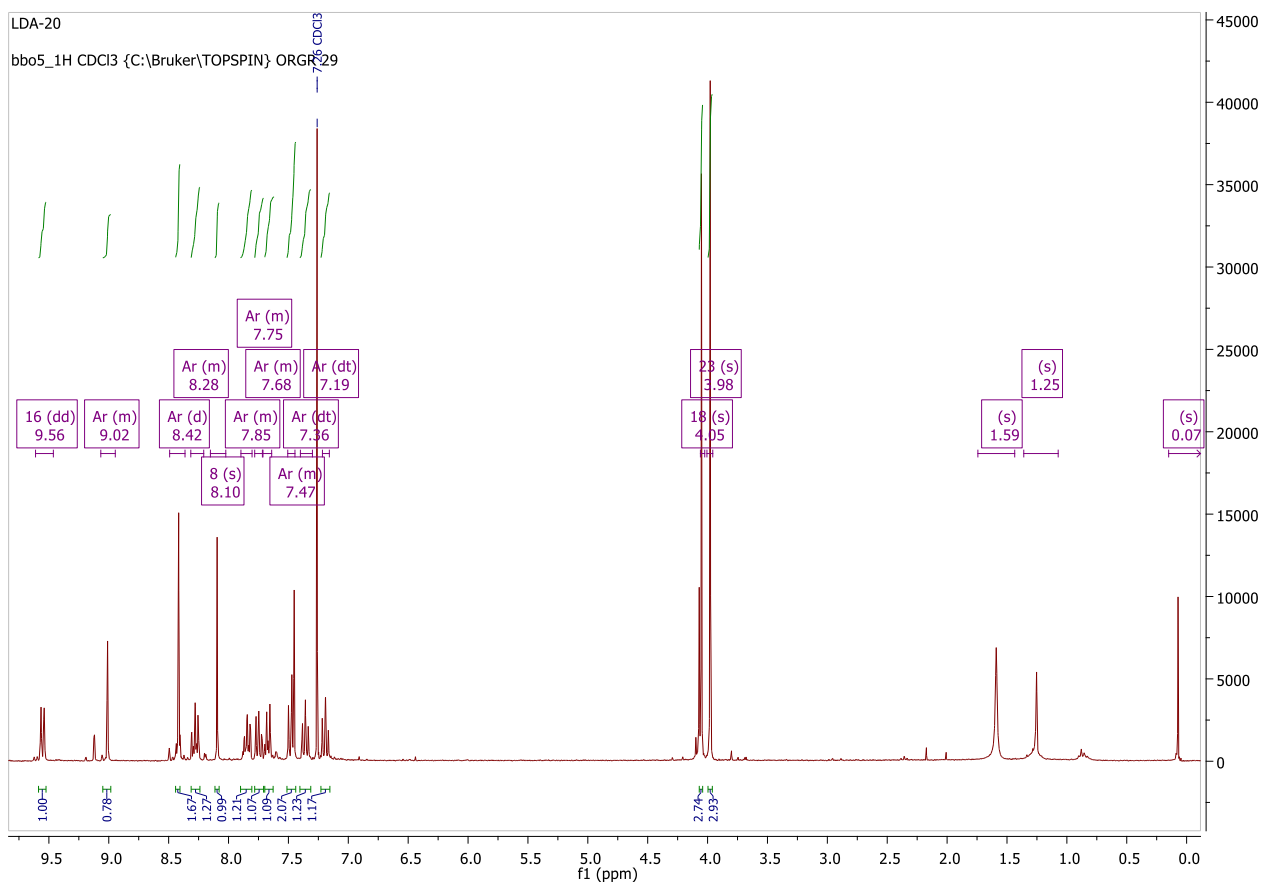
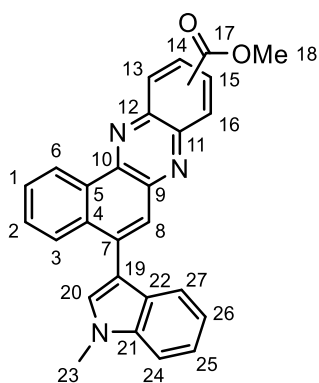
- Spectre ^1H RMN du dérivé benzophénazine portant une extrémité N-méthylaniline



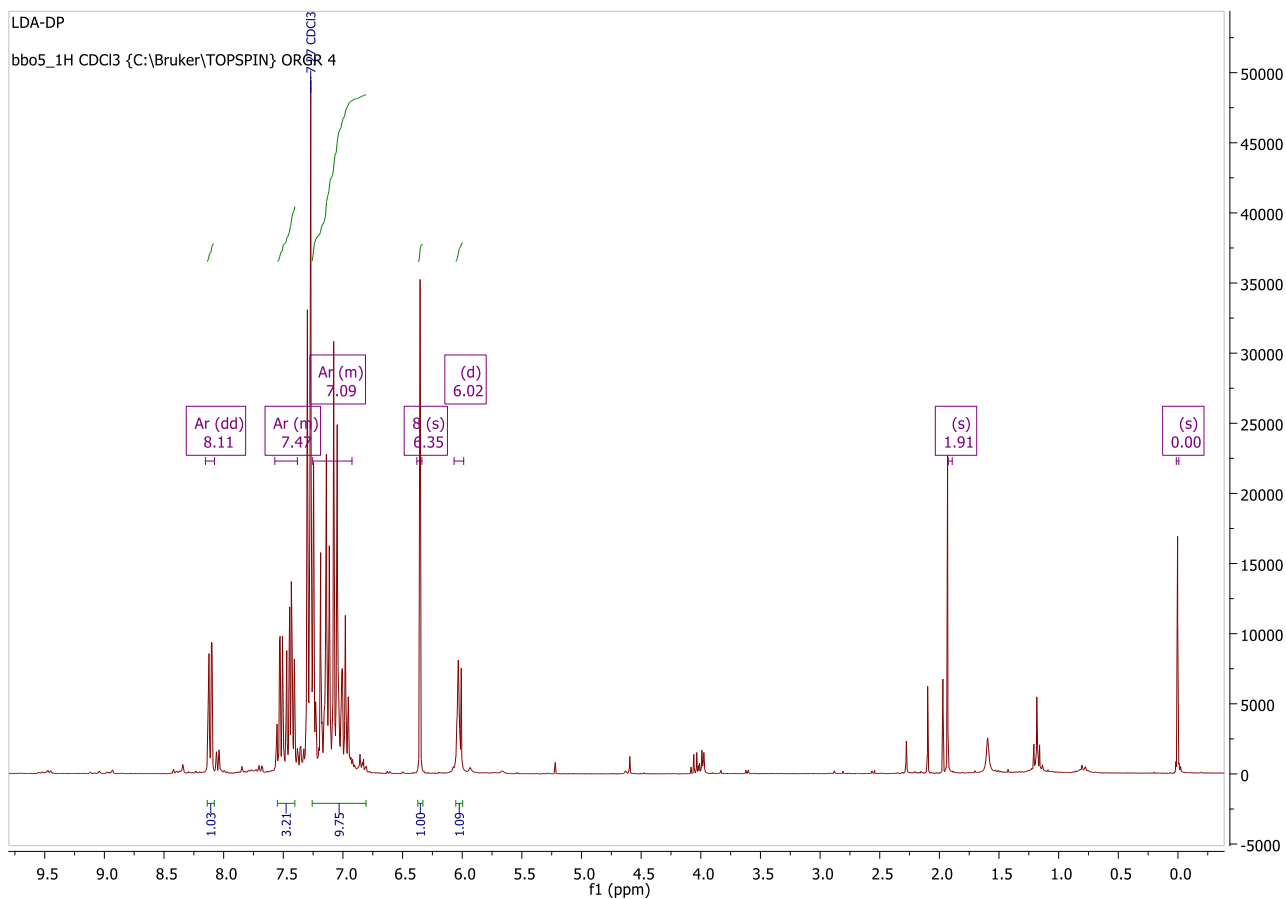
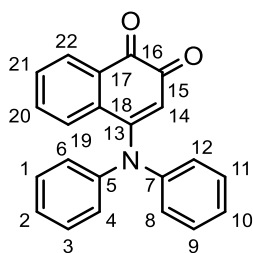
- Spectre ^1H RMN du dérivé 1,2-napthoquinone portant une extrémité indole



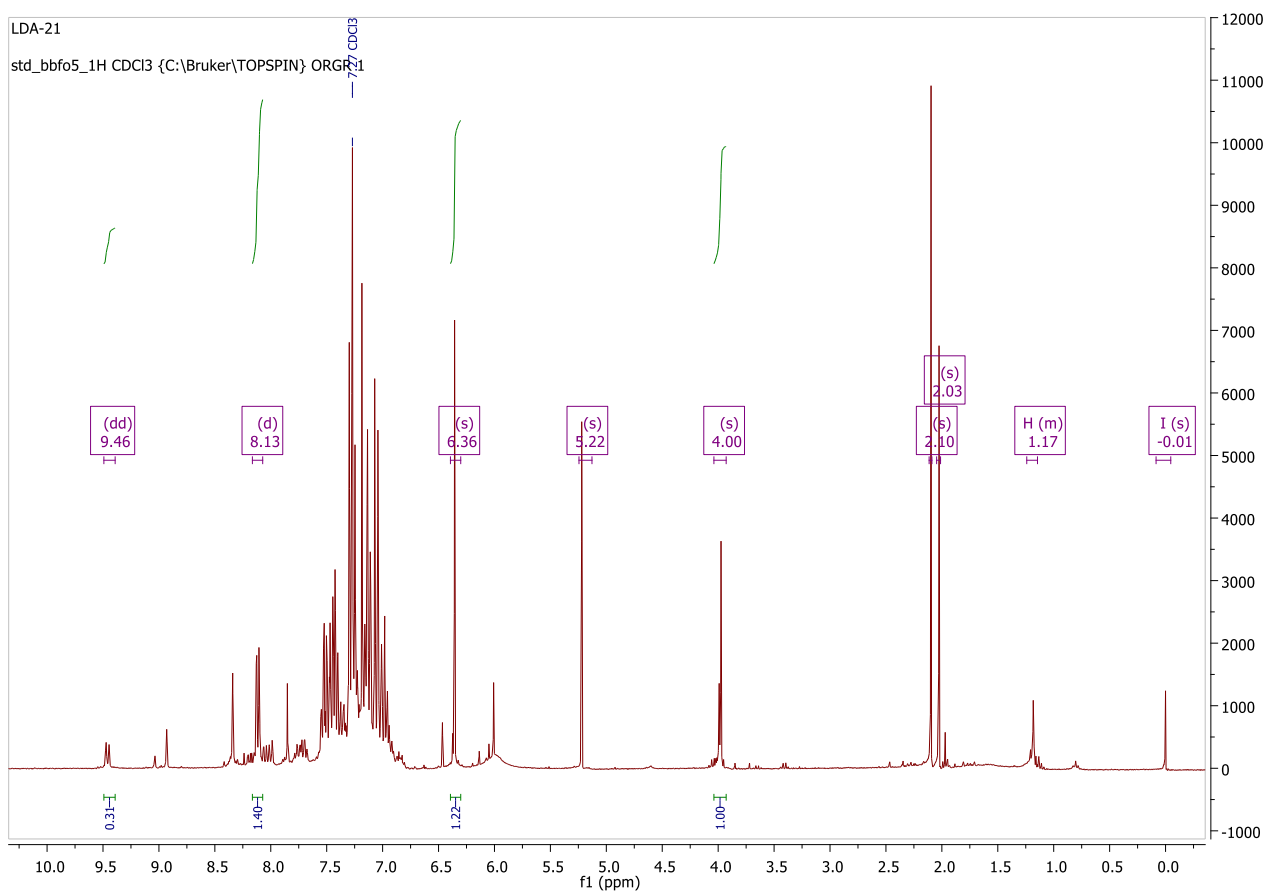
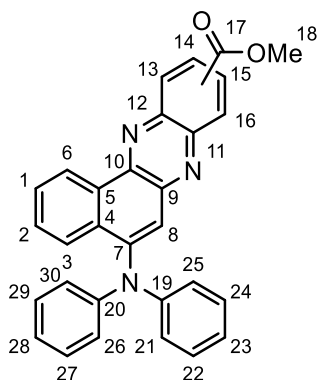
- Spectre ^1H RMN du dérivé benzophénazine portant une extrémité indole



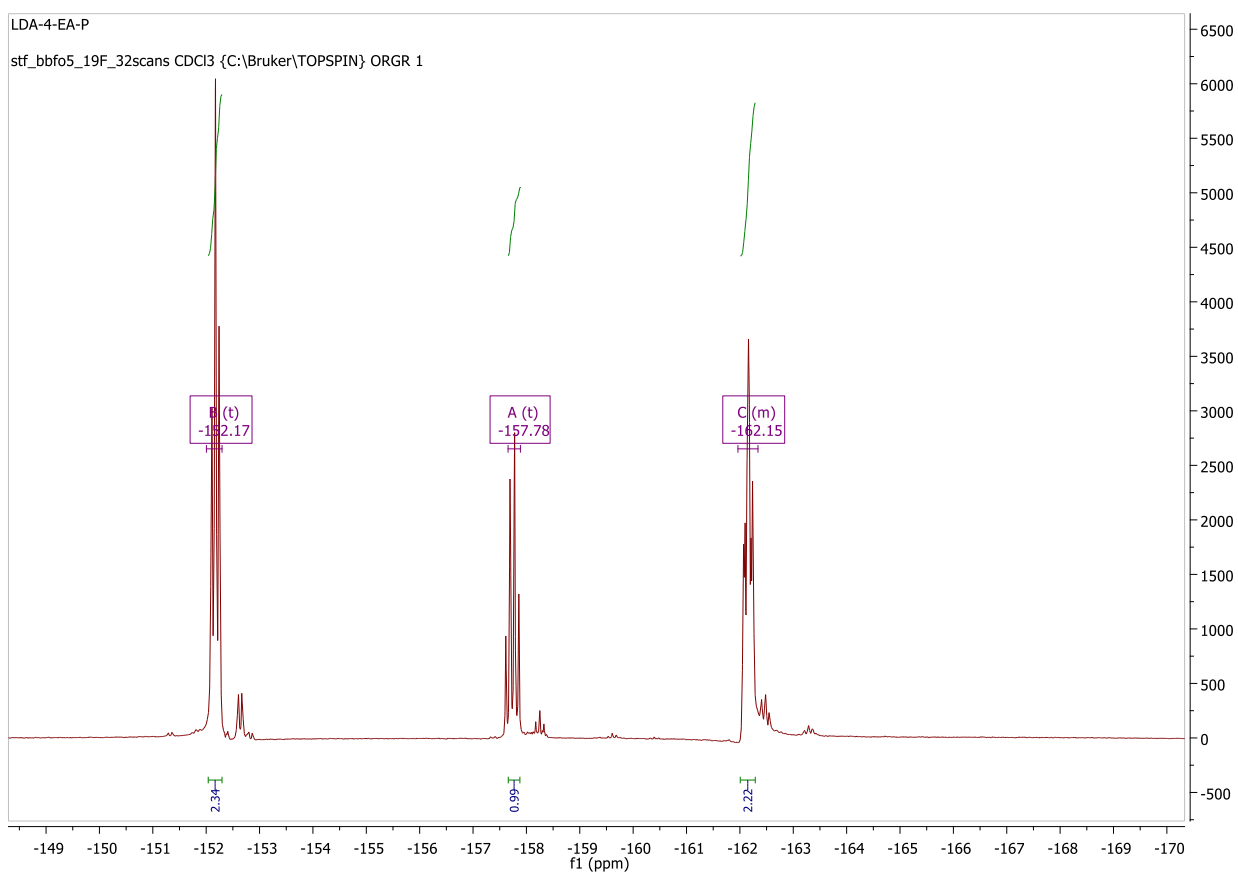
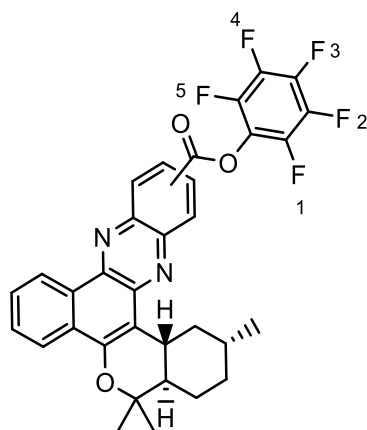
- Spectre ^1H RMN du dérivé 1,2-napthoquinone portant une extrémité N-phenylaniline



- Spectre ^1H RMN du dérivé benzophénazine portant une extrémité N-phenylaniline



■ Spectre ^{19}F RMN de l'analogue OR-141



▪ Spectre UV-Visible de la DPBF

