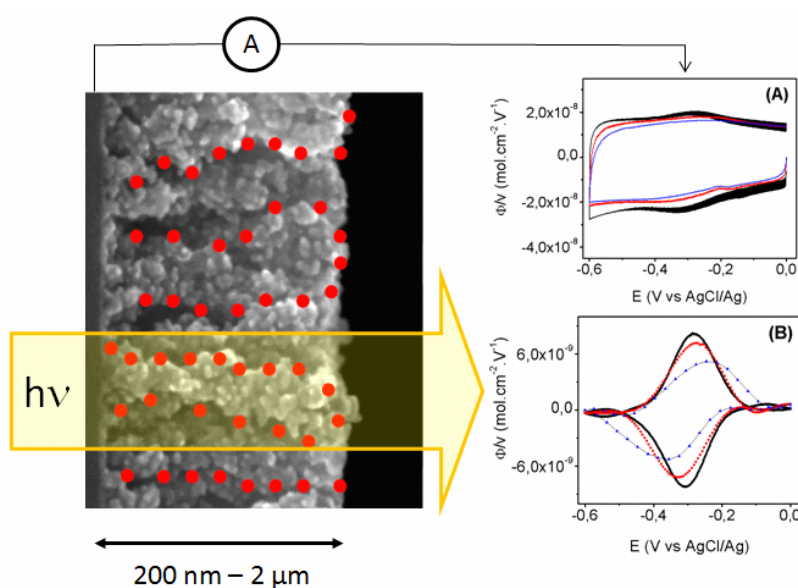


SPECTROÉLECTROCHIMIE RÉVOLUE EN TEMPS DE BIOMOLÉCULES SUR ÉLECTRODE POREUSE TRANSPARENTE NANOSTRUCTURÉE

Résumé. Des molécules comme les enzymes et certains complexes biomimétiques sont capables de catalyser des réactions chimiques avec une grande efficacité grâce à des mécanismes relativement complexes. Pour étudier ces derniers, nous avons développé une nouvelle technique de spectroélectrochimie résolue en temps où la sonde redox est immobilisée dans un film inorganique poreux plus ou moins conducteur et transparent dans le visible. Dans un premier temps, nous avons utilisé un film semiconducteur de TiO_2 déposé par voie sol gel (EISA) et caractérisé par une mésoporosité hautement structurée. Des expériences de voltamétrie cyclique et de chronampérométrie suivies en temps réel par spectroscopie d'absorption UV-visible nous ont permis de mettre en évidence les modes de transport et de transfert de charges à l'origine de la conversion électrochimique de deux porphyrines de fer et d'une protéine hémique, adsorbées dans l'électrode poreuse de TiO_2 . Grâce à la technique de dépôt physique GLAD, nous avons aussi pu disposer d'une électrode conductrice transparente d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) caractérisée par une macroporosité structurée. Nous avons étudié la conduction de cette électrode ainsi que la thermodynamique et la cinétique du transfert électronique avec une porphyrine de fer, une flavine et deux protéines hémiques, adsorbées dans l'électrode poreuse d'ITO. Nous avons par ailleurs vérifié qu'il est parfaitement possible d'utiliser d'autres spectroscopies dans le domaine visible, comme par exemple le Raman résonant sur les systèmes hémiques. Enfin nous avons montré qu'il est possible d'atteindre avec les électrodes poreuses d'ITO une résolution temporelle d'environ 10 ms.



PhD Thesis, Christophe Renault

Abstract. Enzymes and biomimetic complexes are able to catalyze efficiently a large variety of chemical reactions nevertheless they generally involve complicated mechanisms. To study these latter we developed a new time-resolved spectroelectrochemical technique where the redox probe is immobilized in a more or less conductive porous inorganic film but still transparent in the visible range. First we used TiO₂ semiconductive films deposited by sol gel chemistry (EISA) and characterized by a highly organized mesoporosity. By the mean of chronoamperometric and cyclic voltametric experiments coupled to real time UV-visible absorbance monitoring, we evidenced and characterized the different charge transport and charge transfer process that cause the oxidation/reduction of two iron porphyrines and one hemoprotein adsorbed in the porous TiO₂ electrode. Thanks to a physical deposition technique we also disposed of conductive transparent electrodes of indium tin oxide (ITO) characterized by a well structured macroporosity. We studied the conduction of this second type of electrode and the thermodynamic/kinetic of electron transfer with an iron porphyrin, a flavin and two hemoprotein adsorbed in the porous ITO electrode. We also confirmed the possibility to perform other types of spectroscopies in the visible domain such as resonant Raman for hemes. Finally we demonstrated a time resolution of about 10 ms by using the porous ITO electrodes.

