



HAL
open science

Calixarènes pour la synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques

Marie Clément

► **To cite this version:**

Marie Clément. Calixarènes pour la synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS449 . tel-01885500

HAL Id: tel-01885500

<https://theses.hal.science/tel-01885500>

Submitted on 2 Oct 2018

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

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

Calixarènes pour la synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud
au sein du Laboratoire de Chimie Physique (LCP)
et de l'Institut de Chimie Moléculaire des Matériaux d'Orsay (ICMMO)

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 21 Novembre 2017, par

Marie Clément

Composition du Jury :

Jean-Cyrille Hierso Professeur, Université de Bourgogne (– UMR CNRS 6302)	Président
Myrtil Kahn Directrice de Recherche, Université de Toulouse III (– UPR 8241)	Rapporteur
Thibaud Coradin Directeur de Recherche, UPMC (– UMR CNRS 7574)	Rapporteur
Eddy Dumas Maître de Conférences, UVSQ (– UMR CNRS 8180)	Examineur
Vincent Huc CR, Université Paris-Sud/Paris-Saclay (– UMR 8182)	Examineur
Isabelle Lampre Professeur, Université Paris-Sud/Paris-Saclay (– UMR 8000)	Directrice de thèse
Cyril Martini Docteur, Université Paris-Sud-Paris-Saclay (– UMR 8182)	Co-Encadrant



« Toute difficulté offre une chance de se surpasser. »

Duke Ellington

REMERCIEMENTS

J'ai tenu à rédiger ces remerciements à la toute fin de cette aventure, c'est donc avec émotion que j'écris les dernières lignes de ce manuscrit...

En premier lieu, je souhaite exprimer mes remerciements à Isabelle Lampre qui a eu la responsabilité d'être ma directrice de thèse. Merci de m'avoir donné ma chance et de m'avoir fait confiance pour ce projet de recherche. Merci pour votre disponibilité et votre gentillesse pendant ces 3 ans. Je souhaite aussi remercier Cyril Martini, mon co-encadrant de thèse au sein du LCI. Merci de m'avoir transmis ton savoir et pour le temps que tu as su m'accorder.

Je tiens ensuite à remercier Myrtil Kahn, Eddy Dumas, Thibaud Coradin et Jean Cyrille Hierso, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail en participant à mon jury de thèse. Merci Vincent, qui a aussi fait partie de mon jury de thèse et qui m'a suivi pendant ces 3 ans. Merci pour ta gentillesse et tous les conseils que tu as pu me donner, quel que soit le domaine scientifique abordé.

Merci à Hynd, qui a aussi grandement contribué à cette thèse. Tu as été notre maman au LCP et je te remercie, au-delà de ton aide au laboratoire, pour ton soutien et ta gentillesse, au quotidien et surtout ces dernières semaines.

Ibrahim, je ne saurais écrire ces remerciements sans te dédier un paragraphe à toi seul. Tu n'es arrivé malheureusement qu'en 2016, mais tu m'as appris tant de choses en si peu de temps... Tu m'as appris à affirmer mes idées et tu m'as redonné goût à la recherche quand mes résultats n'avançaient plus depuis presque un an. Je ne compte pas le nombre de fois où tu m'as encouragée, surtout pendant la période de rédaction. Merci aussi d'avoir attendu de me rencontrer pour te faire ta propre opinion de moi, je ne t'en serai jamais autant reconnaissante. Cette thèse n'aurait probablement pas été aussi aboutie et tout le travail qui a été abattu pendant la dernière année n'aurait probablement pas vu le jour sans toi. Tu as su rester positif jusqu'au bout. Merci infiniment pour ton aide, ta patience et ta gentillesse.

Je tiens à remercier les personnes qui, au travers de différentes collaborations et services communs, ont permis la caractérisation et l'étude de mes molécules et de mes nanoparticules. En particulier, Jean-Pierre Baltaze et Amandine Dos Santos pour la RMN, Patricia Beaunier, Claire Boulogne, Cynthia Gillet et Hector Silva pour la microscopie électronique à transmission ; Delphine Arquier et Tania Inceoglu pour les études en spectrométrie de masse et Sandra Mazerat pour les analyses par AFM.

Merci au Dr. François Ozanam pour les analyses IR que nous avons tentées à l'école Polytechnique, je suis vraiment reconnaissante du temps que vous avez pris pour m'aider dans ce projet. Je remercie aussi vivement le Dr. Emmanuel Maisonhaute qui a été d'un grand enthousiasme à l'idée de réaliser les caractérisations par Nano-Raman sur mes échantillons.

Enfin, un grand merci au Dr. Yannick Coppel qui a réalisé les analyses RMN sur mes complexes d'or à Toulouse. Ces analyses m'ont été d'une grande aide et nous ont aidé à y voir beaucoup plus clair.

J'ai eu la chance de faire partie de la Maison d'Initiation et de Sensibilisation aux Sciences et je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler pendant cette mission doctorale. Tout d'abord merci à Raphaël Haumont, avec qui ça a été un vrai plaisir de travailler. Florence Charnay-Pouget, merci pour toute l'aide que tu m'as apporté lors des ateliers. Merci à Valérie Fortuna, pour ta bonne humeur permanente et pour ton investissement sans limite dans ce projet. Enfin, merci aux filles avec qui j'ai animé ces ateliers et avec qui j'ai eu de vrais moments de rigolades, Laurène, Kelly et Caroline. On va se la boire un jour cette bière, depuis le temps qu'on en parle.

Mes pensées vont aussi à mon professeur de physique-chimie de collège, Alain Mathieu qui a été le premier à me donner le goût de la chimie et l'envie de continuer dans cette voie. À chacune de nos rencontres dans Epinal (trop rares à mon goût), il a toujours su trouver les mots pour m'insuffler courage et persévérance.

Je souhaite maintenant remercier ceux grâce à qui ces trois années de thèse sont finalement passées vite par leur présence au quotidien et grâce à qui j'en garderai des souvenirs mémorables :

A la petite équipe du LCP, Dita (Tiger), Pita (Queen), Iyad, Luis, Xiaojiao (Future Princess) et Anaïs. Vous avez toujours été d'une incroyable gentillesse et je suis vraiment contente de vous avoir rencontrés. Anaïs, je suis vraiment contente d'avoir partagé ces quelques mois avec toi et tu reprends maintenant le flambeau de la seule française du bureau. Pour les autres, vous m'avez fait travailler mon anglais pendant 3 ans, je compte maintenant sur vous pour améliorer votre français et comprendre ces mots à la perfection. Je pense aussi à Mireille, que je remercie pour son incroyable patience et sa gentillesse.

Merci à tous ceux du LCI qui ont été comme une deuxième famille pendant cette thèse. J'ai passé de très bons moments et les soirées avec vous font partie de ces moments géniaux que je n'oublierai pas. Je pense notamment à Alice, Salomé, Clémence, Virgile, Antoine, Christian, Mauri, Khaled, Irene (c'est comme si tu faisais partie de la famille LCI, tu le sais bien), Jérôme, Benjamin.

Linh, a special word for you, cause you've been there for me every time I needed it. You know too much now. And, I've become a huge fan of Asian food because of you (Best Cooker Ever).

Merci aussi à toi Lucile, que j'ai appris à connaître qu'en dernière année de thèse, tu es vraiment la gentillesse incarnée. Enfin j'ai aussi une petite pensée pour ma « stagiaire » Pauline, qui est maintenant en thèse. Ne perd jamais confiance en toi, tu as tout le potentiel nécessaire pour réussir : « Tu es une lionne, une vraie ».

Merci aussi à Zakaria, pour ta bonne humeur permanente et tous les conseils que tu as pu me donner pour ma recherche d'emploi ! Merci à Guillaume et Arnaud, mes acolytes de bureau, qui ont dû me supporter presque tous les jours quand j'avais envie de raconter ma vie. Merci aussi à Fred, Ally, Laure, Yu et Marie-Laure, ça a été un véritable plaisir de vous voir tous les jours.

Merci à Mathieu du CP³A, que j'ai appris à connaître qu'à la toute fin de la rédaction et qui m'a été d'une grande aide pour ne pas perdre ma motivation lors du rush final. Merci pour toute la gentillesse, la patience et la compréhension dont tu as fait preuve à mon égard.

Merci aux copains de très longue date et de fac qui ont fait le déplacement pour ma soutenance et la soirée de dingue qui a suivi : Pauline, Téo, Margaux, Laurent, Lauriane, Hugo et Vincent. Vous êtes juste géniaux !

Enfin, je voudrais remercier mes parents pour leur soutien sans faille depuis le début de mes études ! Je profite de ce paragraphe pour vous écrire les mots que je n'aurais probablement pas la force de vous dire à haute voix. Vous m'avez poussé à donner le meilleur de moi-même depuis le début ; je vous dois tout ou presque. J'espère vous rendre fiers. Je vous aime.

Liste des abréviations

2-NT : 2-naphtalénethiol

calc. : calculé

Cy : cyclohexyle

COSY : « *correlation spectroscopy* » en anglais

CP-MAS : « *cross polarization – magic angle spinning* » en anglais

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

DOSY : « *diffusion ordered spectroscopy* » en anglais

DRX : diffraction des rayons X

EDTA : éthylène diamine tétra-acétique

EDX : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

équiv. ou equiv. : équivalent

ESI-MS : spectrométrie de masse à ionisation par électronébulisation

Et₃N : triméthylamine

EtOH : éthanol

EXSY : « *exchange spectroscopy* » en anglais

FBCP-MAS : « *forth and back cross polarization – magic angle spinning* » en anglais

Gy : gray

h : heure

HAADF : « *High Angle Annular Dark Field* » en anglais

HETCOR : « *heteronuclear correlation* » en anglais

HMBC : « *heteronuclear multiple bond coherence* » en anglais

HSQC : « *heteronuclear single quantum coherence* » en anglais

Hz : hertz

IR : infrarouge

$\lambda_{\text{émi}}$: longueur d'onde d'émission

λ_{exc} : longueur d'onde d'excitation

M : mol.L⁻¹

m/z : rapport masse sur charge

MeOH : méthanol

MET : microscopie électronique à transmission

MET-HR : microscopie électronique à transmission haute résolution

MHz : mégahertz

min : minute

mM : millimolaire

mmol : millimoles

mol : moles

MS : spectrométrie de masse (« *mass spectrometry* » en anglais)

NOESY : « *nuclear overhauser effect spectroscopy* » en anglais

o- : ortho

p- : para

PA : acide polyacrylique

Ph : phényle

pH : potentiel hydrogène

ppm : partie par million

PVA : polyacétate de vinyle

PVP : polyvinylpyrrolidone

RMN : résonance magnétique nucléaire

rpm : tour par minute (« *round per minute* » en anglais)

rt : température ambiante (« *room temperature* » en anglais)

SPR : « *surface plasmon resonance* » en anglais

STEM : microscopie électronique à balayage à transmission (« *scanning transmission electronic microscopy* » en anglais)

t^r ou tert- : tertio

THF : tétrahydrofurane

UV : ultra-violet

XPS : spectroscopie de photoélectrons X

Table des matières

Introduction.....	5
Chapitre 1 : Contexte des études	9
1. Les nanoparticules métalliques	9
1.1. Historique	10
1.2. Propriétés et applications.....	10
1.3. Synthèse de nanoparticules	16
1.4. Rôle des ligands	18
1.5. Conclusion	20
2. Les calixarènes.....	21
2.1. Historique	21
2.2. Nomenclature et structure	23
2.3. Les différentes synthèses de calixarènes existantes	24
2.4. Utilisation des calixarènes	27
3. Synthèse de nano-objets hybrides nanoparticules/calixarènes.....	28
4. Conclusion	30
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands calix[8]arènes	39
1. Synthèse du calixarène <i>p</i> -octa(benzyloxy)-octa(hydroxy)calix[8]arène 1	41
2. Synthèse et caractérisation du calixarène <i>p</i> -octa(hydroxy)- octa(mercaptoputoxy)calix[8]arène 5	42
2.1. Synthèse multi-étapes du calixarène C ₈ OH-SH 5	42
2.2. Propriétés	47
3. Synthèse et caractérisation du calixarène fonctionnalisé <i>p</i> -octa(mercaptoputoxy)- octa(méthoxyéthyl)calix[8]arène 10	51
4. Synthèse et caractérisation du calixarène fonctionnalisé <i>p</i> -octa(mercaptoputoxy)- octa(diéthylphosphonatopropyl)calix[8]arène 16	55
5. Synthèse du <i>p</i> -octa(benzyloxy)-octa(diphénylphosphinopropyl) calix[8]arène	60
6. Conclusion	61

Chapitre 3 : Synthèse radiolytique de nanoparticules mono- et bimétalliques..... 65

1.	Synthèse radiolytique à partir de sels métalliques	65
1.1.	La radiolyse.....	65
1.2.	Réduction des ions et formation des nanoparticules métalliques.....	70
1.3.	Calcul de la dose d'irradiation nécessaire en radiolyse.....	74
2.	Synthèse de nanoparticules monométalliques d'argent	75
2.1.	Stabilisation par le C ₆ H ₅ OH-SH 5	75
2.2.	Résultats préliminaires en catalyse de réduction	83
3.	Synthèse de nanoparticules d'or.....	85
4.	Synthèse de nanoparticules bimétalliques d'or et d'argent	87
5.	Conclusion	97

Chapitre 4 : Synthèse de complexes calixaréniques mono- et bimétalliques pour la synthèse de nanoparticules..... 103

1.	Synthèse et caractérisation du complexe <i>p</i> -octa(hydroxy)-octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène Au ^I (8 équiv. métalliques) 17	104
1.1.	Synthèse du complexe 17	105
1.2.	Caractérisations spectroscopiques.....	108
2.	Synthèse et caractérisation du complexe <i>p</i> -octa(hydroxy)-octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène Au ^I (16 équiv. métalliques) 21	118
2.1.	Synthèse du complexe 21	118
2.2.	Nanoparticules métalliques issues des complexes 17 et 21a	125
3.	Synthèse et caractérisation des complexes bimétalliques <i>p</i> -octa(hydroxy)-octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène Au ^I -Ag ^I (16 équiv. métalliques) 22	128
3.1.	Synthèse et caractérisations des complexes bimétalliques Au-Ag	128
3.2.	Nanoparticules bimétalliques Au-Ag issues du complexe 22a2	132
4.	Conclusion	137

Conclusion et perspectives..... 141

Experimental part..... 145

1.	General methods.....	145
2.	Material and reagents	148
3.	Protocols.....	149
4.	Nanoparticles synthesis.....	166
	Annexe 1 – Stabilisation de nanoparticules monométalliques par C ₈ SH-MeO 10	169
	Annexe 2 – Synthèse du calix[7]arène	171
	Annexe 3 – Synthèse d’un complexe calixarénique monométallique d’argent.....	173
1.	Résultats obtenus pour la voie de synthèse (a)	174
2.	Résultats obtenus pour la voie de synthèse (b)	176
3.	Résultats obtenus pour la voie de synthèse (c)	177
	Annexe 4 – Étude sur la dégradation du calix[8]arène C ₈ OH-SH 5	179
1.	Spectroscopie d’absorption UV-visible	179
2.	Chromatographie liquide à haute résolution (HPLC)	180
	Annexe 5 – Analyses de surface sur les nanoparticules d’AgOTf stabilisées par C ₈ SH-OH 5	183

Introduction

De nouvelles technologies, nécessitant des matériaux toujours plus performants, mais toujours plus petits et compacts : voilà ce que recherche notre société actuelle. Le défi visionnaire, lancé par le prix Nobel de physique Richard Feynman en 1959, prend alors tout son sens : « *There's plenty of room at the bottom* ». Depuis, dans l'ensemble des pays industrialisés, l'intérêt scientifique et commercial que représente les nanomatériaux, n'a cessé d'augmenter. Ces objets de tailles comprises en 1 et 100 nm, détiennent en effet, de par cette caractéristique, des propriétés magnétiques, électroniques, optiques ou catalytiques particulières, offrant un large choix d'applications potentielles. Tout l'intérêt réside donc dans la conservation de leur taille et dans l'accessibilité à leur surface.

Les nanoparticules, étant uniquement stables d'un point de vue cinétique et tendant à s'agglomérer, imposent l'utilisation d'un agent de stabilisation. Dans ce contexte, une collaboration s'est développée entre deux équipes de deux laboratoires de l'Université Paris-Sud : l'équipe TEMiC (Transfert d'électrons en Milieu Condensée) du LCP (Laboratoire de Chimie Physique) et l'équipe ECI (Équipe de Chimie Inorganique) de l'ICMMO (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay). L'équipe TEMiC a une expertise en radiolyse et dans son utilisation pour la synthèse de nanoparticules. L'équipe de Chimie Inorganique est spécialisée dans la synthèse de complexes et macromolécules, en particulier de calixarènes. Suite aux travaux de V. Huc et K. Pelzer, dans l'Equipe de Chimie Inorganique, sur la synthèse de nanoparticules de Pd, Pt ou Ru, stabilisées par un dérivé calix[8]arènes soufré¹, une thèse a été réalisée entre les deux laboratoires pour synthétiser par voie radiolytique des nanoparticules métalliques stabilisées par des calixarènes. Ainsi, les travaux de thèse de Priyanka Ray ont permis d'obtenir par voie radiolytique des nanoparticules monométalliques (Ag, Au et Pt) et bimétalliques (Au-Ag) de très petites tailles, stabilisées par différents calix[8]arènes.²

Mon projet de recherche s'inscrit dans la continuité de ces travaux et a eu pour objectif de développer des ligands calixarènes, capables de stabiliser des nanoparticules métalliques, tout en laissant leur surface et leurs sites actifs libres d'accès. Une partie de mon travail a été d'élaborer des calixarènes de tailles et de fonctionnalisation différentes au sein de l'équipe ECI, à l'ICMMO, sous l'encadrement de Cyril MARTINI et en collaboration avec Vincent HUC. Cette partie, axée sur le domaine de la chimie organique et inorganique, a porté sur l'optimisation des étapes de synthèse de calixarènes. L'élaboration de complexes calixaréniques mono- et bimétalliques d'or et d'argent a aussi été réalisée, dans le but de synthétiser des nanoparticules métalliques en ayant une meilleure connaissance et un meilleur contrôle des réactifs utilisés. La deuxième partie de mon travail de thèse

a consisté en l'utilisation des calixarènes préparés pour la stabilisation de nanoparticules métalliques d'argent, d'or et bimétalliques argent/or, synthétisées par radiolyse. Ce travail a été effectué au LCP, au sein de l'équipe TEMiC, sous la direction de Isabelle LAMPRE, en collaboration avec Hynd REMITA.

La présentation de mes travaux tient compte de ces deux aspects du travail réalisé.

Le **chapitre 1** rappelle le contexte de l'étude et introduit les objets d'intérêts, en commençant par les nanoparticules métalliques, leurs propriétés et les différentes voies de synthèse, dont la voie radiolytique. Les méthodes de stabilisation existantes et les enjeux qui en découlent sont aussi présentés. Une deuxième partie est consacrée aux calixarènes, leur structure, leurs voies de synthèse et leurs applications, en particulier leur faculté à stabiliser les nanoparticules métalliques. Enfin, les différentes stratégies envisagées pour ces travaux de thèse sont énoncées.

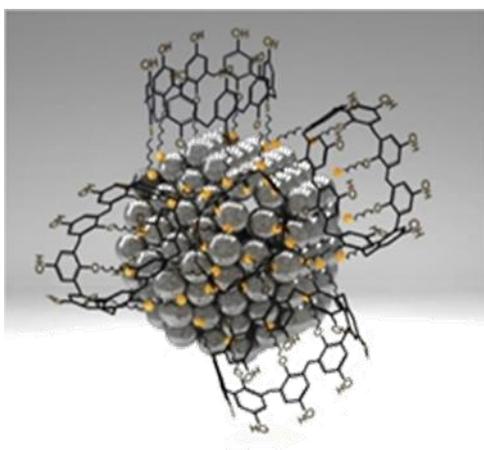


Figure 1 : Schéma représentant une nanoparticule d'argent stabilisée par des calixarènes.

Le **chapitre 2** présente les synthèses des nouveaux calixarènes réalisées ainsi que leurs caractérisations par différentes techniques, en particulier spectroscopiques (RMN, UV-visible, IR).

L'utilisation du calixarène de référence C_8OH-SH , pour la synthèse radiolytique des nanoparticules à partir des sels d'argent et/ou d'or est décrite dans le **chapitre 3**. Les caractéristiques des nanoparticules synthétisées et les premiers tests en catalyse hétérogène de réduction du *p*-nitrothiophénol en milieu basique sont présentés.

Le **chapitre 4** est consacré à la synthèse et à la caractérisation de complexes calixaréniques métalliques. Deux voies de synthèse seront proposées. Ces complexes calixaréniques seront utilisés comme précurseurs pour la synthèse, par réduction radiolytique, de nanoparticules métalliques et les caractéristiques et propriétés optiques des nanoparticules obtenues seront présentées.

A la suite de ce chapitre, les principales conclusions et perspectives de ces travaux sont énoncées.

Vient ensuite la **Partie expérimentale** qui décrit les protocoles de réactions, les caractérisations détaillées des molécules synthétisées ainsi que les techniques utilisées lors de ces travaux. Enfin, en annexes sont regroupés plusieurs travaux n'ayant pas totalement abouti. L'**Annexe 1** concerne les résultats de synthèse de nanoparticules métalliques stabilisées par le calixarène C₈SH-MeO. En **Annexe 2**, est présenté la synthèse non terminée d'un calix[7]arène. L'**Annexe 3** est consacrée à la synthèse d'un complexe monométallique d'argent C₈OH-S-(Ag-PCy₃), dont la synthèse n'a pas encore abouti à l'obtention du produit désiré. L'**Annexe 4** aborde les problèmes rencontrés et liés à la dégradation du calixarène de référence C₈SH-OH. Enfin, l'**Annexe 5** présente les analyses de surface en cours pour mieux caractériser les nanoparticules d'argent stabilisées par le calixarène C₈OH-SH.

Références bibliographiques

- (1) Huc, V.; Pelzer, K., A new specifically designed calix[8]arene for the synthesis of functionalized, nanometric and subnanometric Pd, Pt and Ru nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* **2008**, *318* (1), 1-4.
- (2) Ray, P., Calixarenes and nanoparticles: Synthesis, properties and applications. Université Paris-Sud, **2013**.

Chapitre 1 : Contexte des études

La thématique des nanomatériaux prend aujourd'hui de plus en plus de place dans notre société. Les avancées fondamentales permettent aujourd'hui la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de leur synthèse et nous incite à développer de nouveaux matériaux de plus en plus performants dans leurs domaines d'application respectifs. Ces objets, dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle du nanomètre (entre 1 et 100 nm), peuvent prendre différentes formes, telles que les nanoparticules, nano-fibres, nanotubes, nano-feuillets, etc.

L'étude des nanomatériaux constitue aujourd'hui l'un des domaines les plus actifs et les plus prometteurs de la physique et de la chimie des solides.¹ Les idées novatrices de R. Feynman ont largement participé à l'essor des particules dans le monde de la recherche. En 1992, il suggérait déjà que les nanomatériaux seraient la clé des technologies futures.²

Du fait de leur large gamme d'applications disponibles, les nanoparticules métalliques ont un impact important sur notre société actuelle. Elles sont très largement fabriquées en solution et l'un des principaux enjeux lors de leur synthèse réside dans la conservation de leurs propriétés, suite à leur stabilisation, afin d'éviter le phénomène récurrent de l'agrégation.

Ce chapitre décrit le contexte de l'étude en commençant par une présentation générale des nanoparticules métalliques, leur synthèse par voie radiolytique et leur stabilisation. Une deuxième partie s'intéresse aux calixarènes, leurs propriétés et leurs applications, en particulier à leur faculté à stabiliser les nanoparticules métalliques. Les travaux réalisés jusqu'à présent pour pallier le problème d'accessibilité du site métallique sont exposés. Les objectifs des travaux effectués lors de cette thèse sont également énoncés.

1. Les nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques – assemblages pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers d'atomes de tailles allant jusqu'à 50 nm – peuvent être considérées en première approximation comme un état de la matière intermédiaire entre de simples atomes (ou molécules) et des corps à l'état massif. Leurs très faibles dimensions caractéristiques sont à l'origine de propriétés remarquables, non observables dans les matériaux à l'état massif.

1.1. Historique

De façon générale, bien qu'ayant vécu au contact de nanomatériaux naturels ou synthétiques depuis très longtemps, les chercheurs n'ont pris conscience que très récemment des enjeux majeurs qu'ils représentaient.

Bien que faisant partie d'un domaine relativement nouveau, à l'état naturel, les nanomatériaux ont toujours existé. Au Moyen-Age, les nanoparticules d'or avaient la réputation de posséder de fabuleuses vertus curatives pour diverses maladies. Elles étaient utilisées pour traiter les problèmes cardiaques, l'épilepsie ou encore pour le diagnostic de la syphilis.³ La présence de particules métalliques de taille « infime » fut suggérée au milieu du XVII^{ème} siècle⁴, mais ce n'est essentiellement que vers le milieu du XIX^{ème} siècle que leur existence fut confirmée. En effet, en 1857, M. Faraday réalisa la première étude complète sur les propriétés optiques de nanoparticules d'or synthétisées par réduction chimique⁵ et en 1861, T. Graham fut le premier à employer le mot « *colloïde* » pour les caractériser.⁶

Avec l'avènement et le perfectionnement des techniques de microscopies électroniques haute résolution, il nous a été permis d'étudier des nanoparticules et de comprendre la relation entre leur taille et leurs propriétés physico-chimiques.

1.2. Propriétés et applications

Alors que les propriétés des atomes et des molécules peuvent être décrites *via* la mécanique quantique, les propriétés des corps à l'état massif sont décrites par la physique du solide. L'utilisation des modèles quantiques pour les nanoparticules est compliquée, du fait du nombre très important d'atomes en interactions à la surface des nanoparticules qui doivent être pris en compte. D'autre part, les méthodes de calculs de la physique du solide ne peuvent pas toujours être appliquées aux nanoparticules, qui présentent souvent des effets quantiques pouvant influencer sur les propriétés électroniques, magnétiques, thermodynamiques, optiques, catalytiques et d'autres propriétés qui dépendent de leur taille.

1.2.1. Propriétés thermiques

Les particules métalliques de très faibles dimensions présentent un abaissement significatif de leur température de fusion par rapport à leur équivalent massif. Par exemple, dans le cas de l'argent, pour des nanoparticules de moins de 2 nm, le point de fusion peut atteindre 200°C, alors qu'il est de 962°C à son état massif.⁷ Ce phénomène fut prédit d'abord par W. Thomson à la fin du XIX^{ème} siècle, puis confirmé expérimentalement vers le milieu du XX^{ème} siècle.⁸ Cet effet de taille sur le point de

fusion peut être expliqué par l'augmentation de l'énergie et de la tension de surface lorsque la taille des particules est réduite.⁹⁻¹¹

1.2.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des nanoparticules dépendent de leur taille, de leur forme, de leur composition chimique ainsi que des interactions inter-particulaires liées à leur environnement.¹² Ainsi, il a été montré que la diminution de la taille de particules de fer, de cobalt ou de nickel induit une augmentation du moment magnétique.¹³ Plus surprenant, différentes études théoriques confirmées expérimentalement, ont montré l'apparition de propriétés magnétiques du platine sous forme de nanoparticules, bien que ce métal soit non magnétique à l'état massif.^{14,15} D'autres travaux ont montré qu'une diminution de la taille d'un matériau initialement ferromagnétique pouvait mener à une transition vers un état super-paramagnétique.¹⁶

Ces comportements « anormaux » ont été attribués par les différents auteurs à des effets de surface et de volume. Les électrons non appariés des atomes présents à la surface induiraient de forts états magnétiques de spin. Cet effet de surface a été confirmé par les travaux de X. Liu *et al.* en 2006, qui ont montré une forte chute du moment magnétique des nanoparticules de platine lorsque le dihydrogène est adsorbé à leur surface.¹⁵

1.2.3. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des nanoparticules métalliques ont attiré très tôt l'attention des chimistes, physiciens, biologistes ou encore ingénieurs, espérant les utiliser en nanotechnologies.^{17,18} Dans un solide massif, le recouvrement des orbitales atomiques donne lieu à la formation de bandes électroniques. La détermination de la position et de la largeur de ces bandes dépend donc de la composition atomique du matériau en question. Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, ces deux bandes sont séparées par une zone d'énergie dite « interdite », appelée « gap » (Figure 1.1).¹³

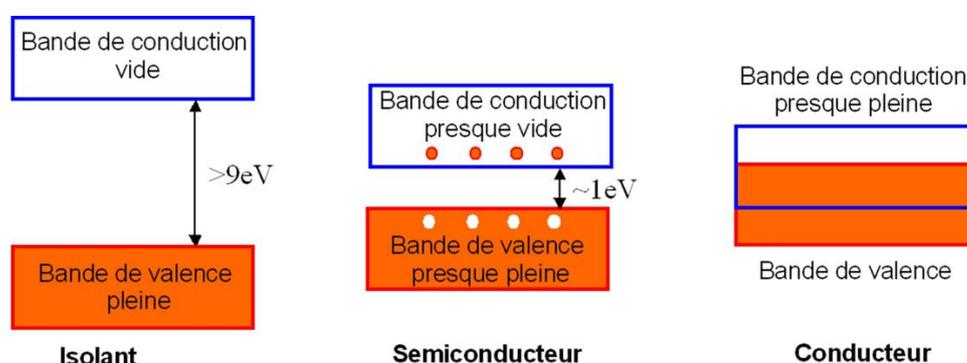


Figure 1.1 : Schéma illustrant le principe d'un semi-conducteur par rapport à un isolant ou à un conducteur.¹⁹

Les nanoclusters de métal conducteur ou semi-conducteur, de taille nanométrique, présentent des propriétés électroniques qui sont dépendantes de leur taille.²⁰⁻²³ En effet, les physiciens ont prédit que les particules dont la taille est comprise entre 1 et 10 nm ont une structure électronique présentant des propriétés soumises à des effets de confinements quantiques : ainsi des transitions très proches en énergie dans un matériau massif vont être « compressées » dans une nanoparticule et donner naissance à une seule bande de transition intense.^{3,24} De plus, lorsque le nombre d'atomes constituant un matériau devient inférieur à quelques milliers, on observe une augmentation de la valeur du gap. Pour les matériaux métalliques, cette diminution en taille se traduit par la dissociation des bandes électroniques, entraînant l'apparition de niveaux d'énergie distincts et aboutit à une transition entre un comportement métallique et un comportement isolant. Cette transition métal-isolant a été observée dans de nombreuses études expérimentales.^{17,25}

1.2.4. Propriétés optiques

Les nanoparticules métalliques sont depuis très longtemps connues pour leurs couleurs caractéristiques allant du jaune au violet selon le métal utilisé. Datant du 4^{ème} siècle après J-C, la coupe de *Lycurgus* est sans doute l'un des plus anciens et des plus célèbres exemples d'utilisation de nanoparticules d'or et d'argent dispersées dans du verre. Cette coupe est très connue du fait de sa couleur rouge lorsque la lumière traverse ses parois et verte lorsque qu'elle est réfléchi à sa surface. Au début du XX^{ème} siècle, il a été montré que ces couleurs particulières étaient dues à l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface des particules, connue sous le nom d'« oscillation de plasmon de surface ». Les nanoparticules soumises à un champ électromagnétique, dont la longueur d'onde correspond à la fréquence de vibration des oscillations de plasmon de surface, voient leur nuage d'électrons entrer en résonance.²⁶ Ce phénomène est appelé « résonance de plasmon de surface » (« *surface plasmon resonance = SPR* » en anglais) et fut d'abord observé par R. Wood en 1902.²⁷ On observe qu'une diminution de la taille des nanoparticules engendre un élargissement de la bande SPR jusqu'à une taille de nanoparticule d'environ 5 nm. M. Alvarez *et al.* ont montré qu'en dessous de cette taille la bande SPR disparaît.²⁸



Figure 1.2 : Nanoparticules d'or et d'argent anisotropes de concentrations variées, préparées au laboratoire par Anaïs Lehoux.

L'étude de ces propriétés optiques a permis l'utilisation des nanoparticules métalliques pour diverses applications, telles que le stockage de données²⁹, le traitement de données optiques³⁰, l'optoélectronique³¹ et le photovoltaïque³², pour ne citer que celles-ci.

1.2.5. Propriétés catalytiques

La catalyse est un phénomène contrôlé par l'état des atomes de surface du catalyseur, qui, dans le cas des nanoparticules, représentent une partie importante des atomes les constituant. Le nombre important d'atomes de surface favorise le nombre de réactions pouvant avoir lieu à leur surface et leur confère ainsi une activité catalytique accrue.³³ Parmi les métaux utilisés en catalyse, les métaux de transition sont les plus populaires avec les métaux nobles, tels que Pt, Pd, Ag et Au.

Les propriétés catalytiques des nanoparticules de platine sont utilisées en électrocatalyse avec des électrodes pour piles à combustibles, mais aussi pour des réactions d'oxydation des alcools et de réduction de l'oxygène.

Le palladium est très souvent utilisé en catalyse et est présent sous quasi toutes les formes, que ce soit sous forme de complexes homogènes, colloïdes stables, nanoparticules dispersées ou supportées. Il est intensément utilisé pour la catalyse de nombreuses réactions de couplage d'aromatiques par liaisons carbone-carbone, telles que les réactions de Heck, Suzuki, Sonogashira, Negishi et Stille.³⁴

Beaucoup de chercheurs ont étudié l'or à l'état de nanoparticules pour des utilisations en catalyse. Bien que l'or à son état massif soit quasiment inerte, il a été montré qu'à l'état de nanoparticules, l'or était hautement actif sur une large gamme de réactions chimiques, couvrant à la fois les réactions d'oxydations^{35,36} et de réductions.^{37,38} Dans le cas de l'or, le mécanisme de réactivité du métal reste encore aujourd'hui difficile à comprendre. D. Goodman *et al.* affirment que la taille des nanoparticules est le paramètre décisif affectant leur activité catalytique.³⁹

L'argent est un métal utilisé en catalyse ou photocatalyse de réactions d'oxydation⁴⁰ ou de réduction de produits nitrés⁴¹ (Figure 1.3). Pradhan *et al.* ont étudié la réduction de produits nitrés par des nanoparticules d'argent en cours de croissance, mettant ainsi en évidence l'influence de la taille des nanoparticules sur leur activité catalytique.^{42,43} Récemment, des nano-cubes d'argent ont aussi été utilisés pour la photo-réduction de produits carbonylés.⁴⁴ Toutefois, du fait de son activité antimicrobienne importante, l'argent est bien plus utilisé à des fins biologiques.^{45,46}

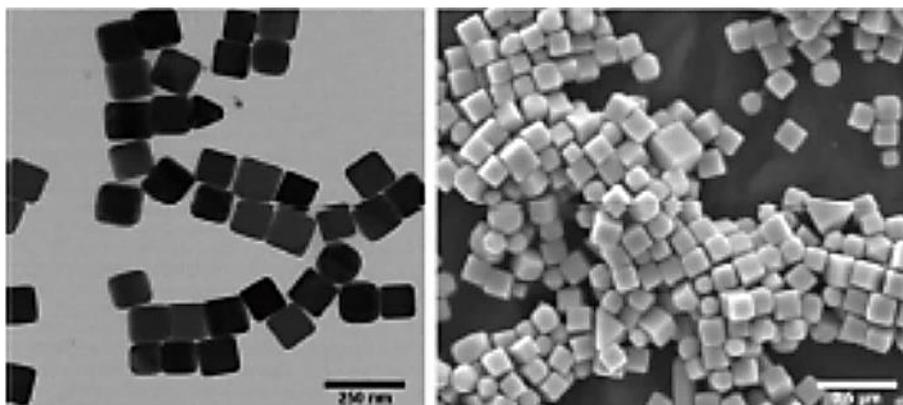


Figure 1.3 : Images MET champ clair (à gauche) et champ sombre (à droite) de nano-cubes d'argent utilisés pour l'hydrogénation du camphre (d'après M. Landry *et al.*).

D'autres études en catalyse supportée indiquent toutefois que la réduction de la taille des nanoparticules n'est pas le seul paramètre à prendre en compte, mais que les interactions métal/oxide sont aussi partiellement responsables de leur haute réactivité catalytique.⁴⁷⁻⁴⁹ Les facteurs actuellement considérés comme jouant un rôle décisif dans la réactivité catalytique des nanoparticules métalliques sont la structure (taille et morphologie), la composition chimique, l'état d'oxydation ainsi que les interactions interparticulaires des nanoparticules.⁵⁰

Depuis quelques années, les nanoparticules multimétalliques, composées de deux métaux ou plus, sont utilisées comme catalyseurs. Elles représentent un intérêt, tant d'un point de vue scientifique que technologique, en permettant une meilleure qualité et un meilleur contrôle des propriétés du catalyseur.⁵¹ En effet, la bi-métallisation du catalyseur améliore les propriétés catalytiques par rapport à son équivalent monométallique et peut même apporter de nouvelles propriétés que seule une alliance entre différents métaux permet. Différentes structures de nanoparticules bimétalliques ont été référencées dans la littérature : les alliages (homogènes ou non homogènes) souvent issus de la co-réduction de sels métalliques, les nanoparticules cœur-coquille (« core-shell » en anglais) et les nanoparticules Janus issues de la réduction successive des sels métalliques (Figure 1.4).

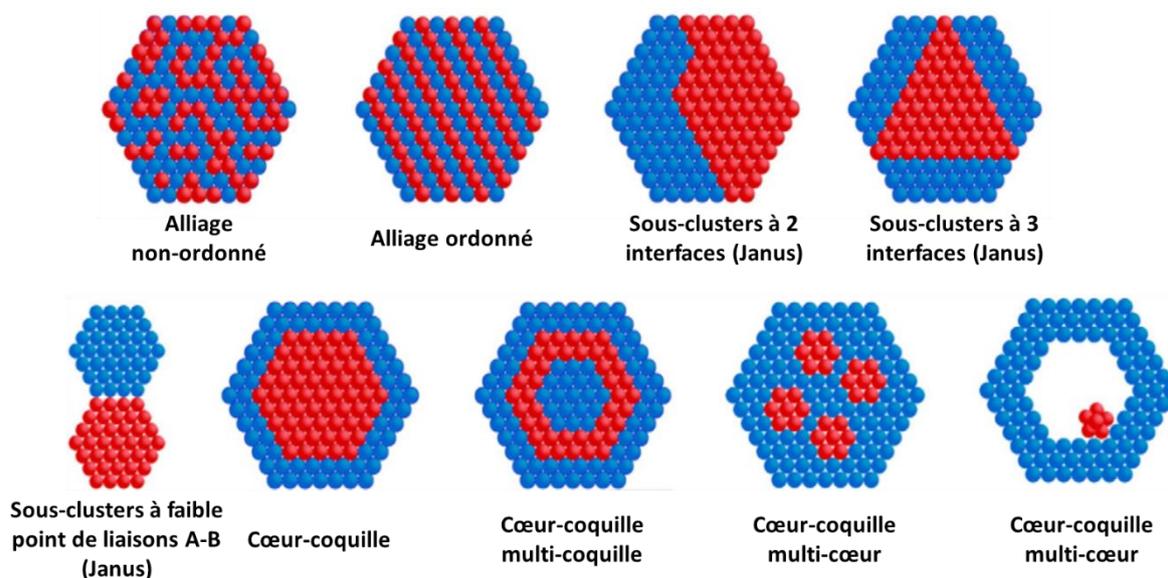


Figure 1.4 : Schéma représentant les différentes structures de nanoparticules bimétalliques possibles.⁵²

L'obtention de ces différentes structures sont influencées par différents facteurs :⁵³

- La force relative des liaisons intermétalliques influence fortement la formation de nano-alliages. Une force intermétallique importante favorise la formation de nanoparticules de type alliage plutôt que de type cœur-coquille.
- Les énergies de surface de métaux à l'état massif joue de même un rôle important. Les métaux ayant une faible énergie de surface auront tendance à se ségréger en surface des nanoparticules, donnant naissance à des alliages de type cœur-coquille.
- La taille atomique relative définit l'arrangement des atomes métalliques au sein des nano-alliages. Les atomes les plus petits ont tendance s'agréger au cœur du cluster alors que les atomes les plus gros resteront en surface.
- Le phénomène de transfert de charge entre les deux espèces influence la structure des nano-alliages. Ainsi, l'existence d'un transfert d'électrons du métal le moins électronégatif au plus électronégatif conduira plutôt à des structures de type Janus.
- Enfin, le métal ayant la plus forte liaison de coordination avec la molécule stabilisante aura tendance à se trouver à la surface des clusters.

1.3. Synthèse de nanoparticules

1.3.1. Méthodes de synthèse

Les propriétés spécifiques des nanoparticules métalliques sont très fortement influencées par leur taille et leur morphologie. Cette dépendance a motivé le développement de nombreuses méthodes de synthèse. Deux approches sont possibles pour l'élaboration de nanoparticules : l'approche « top-down » et l'approche « bottom-up » (Figure 1.5).

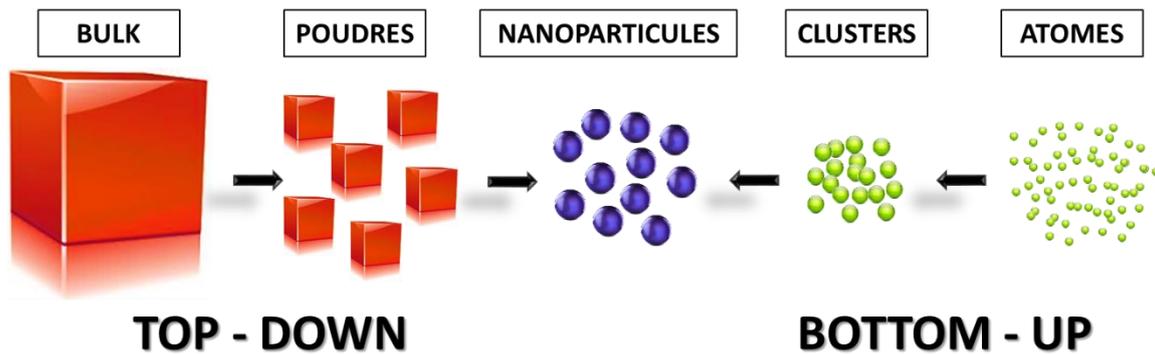


Figure 1.5 : Schéma général des deux approches de synthèse de type "top-down" et "bottom-up" des nanoparticules.

a) L'approche « top-down »

L'approche « top-down » est basée sur la décomposition ou la déstructuration d'un matériau massif en clusters ou nanoparticules de taille nanométrique. Parmi les différentes méthodes de synthèses de nanoparticules métalliques existantes utilisant cette approche, le dépôt physique en phase vapeur est la plus commune. Le dépôt physique en phase vapeur est un terme générique regroupant une variété de méthodes de dépôts reposant sur la condensation de vapeurs à la surface d'un support. Ces réactions se déroulent généralement sous vide poussé afin que les particules provenant du matériau source ne réagissent pas chimiquement avec d'autres espèces.

De manière générale, les différentes méthodes de dépôts physiques en phase vapeur reposent sur des techniques de vide complexes et de mise en œuvre onéreuses. Ces méthodes entraînent généralement la perte d'une quantité significative de la matière initiale lors de l'élaboration des nanoparticules et une mise à l'échelle industrielle compliquée.

b) L'approche « bottom-up »

L'approche « bottom-up » est basée sur l'utilisation de sels ou de complexes organométalliques comme précurseurs, pour la synthèse de nanoparticules métalliques. Ces complexes ou sels s'agrègent ou s'associent pour former des nanoparticules, qui peuvent par la suite être dispersées en solution ou assemblées à la surface d'un substrat.

La méthode chimique la plus simple permettant d'obtenir des nanoparticules métalliques à partir d'une solution ionique, est d'y ajouter un agent chimique réducteur. L'utilisation de citrates pour l'obtention de nanoparticules d'or s'est largement développée suite aux travaux pionniers de J. Türkévich *et al.* en 1951.⁵⁴ Les nanoparticules obtenues sont sphériques, et leur taille est fonction de la température de réaction, du rapport sel métallique/citrate, de la réactivité de l'agent réducteur ou encore de l'ordre et de la vitesse d'addition des réactifs.⁵⁵ Par la suite, de nombreux autres agents réducteurs ont été employés⁵⁶, parmi lesquels l'hydrazine ((NH₂)₂), le tétrahydroborate de sodium (NaBH₄)⁵⁷, les citrates⁵⁸, ou l'éthylène glycol (C₂H₆O₂).⁵⁹

D'autres procédés de réduction du métal existent, tels que le reflux⁶⁰, l'électrochimie⁶¹, le traitement par ultrasons⁶², la photochimie⁶³ et la radiolyse^{64,65}. C'est par ce dernier procédé, dont le principe sera détaillé au **chapitre 2**, que nous avons choisi de synthétiser les nanoparticules métalliques utilisées dans ces travaux. En effet, la synthèse de nanoparticules métalliques par voie radiolytique en solution présente l'avantage de conditions physicochimiques simples (température ambiante, pression atmosphérique, absence de contaminants et ne nécessitant pas l'ajout d'agents chimiques réducteurs).⁶⁶ En effet, les effets exercés par les rayonnements, en tous points du solvant, de manière homogène, induisent une dispersion initiale homogène des espèces réductrices, et par conséquent des atomes de métal précurseurs des futurs agrégats. Ce procédé ne nécessite pas l'addition d'un agent réducteur chimique du fait de la formation des espèces réductrices issues directement de la radiolyse du solvant. Les électrons solvatés générés étant des réducteurs puissants, la réduction des cations a lieu au sein même de la solution. La grande pénétration des rayonnements ionisants permet de réaliser des réductions d'ions métalliques en solution homogène, mais aussi dans des milieux hétérogènes ou sur des matériaux poreux. Cependant, pour une synthèse efficace, le choix des ligands pour la stabilisation des nanoparticules, doit se porter sur des ligands n'ayant pas la capacité de réduire les ions métalliques en solution, avant irradiation.⁶⁶

Ces avantages permettent aux utilisateurs de réaliser la synthèse de nanoparticules de très petites tailles avec une distribution en taille très homogène.

1.4. Rôle des ligands

Le contrôle de la distribution en taille des nanoparticules formées par une approche « bottom-up » nécessite de pouvoir stopper leur croissance et de les stabiliser en solution. Les particules métalliques de taille nanométrique en solution, à moins d'en être protégées, tendent à coalescer sous l'action des interactions de Van des Waals et de leur énergie de surface élevée. Les propriétés exposées ci-avant dépendent de la taille, de la forme, de la morphologie mais aussi de l'état de surface et de l'environnement des nanoparticules. Les nombreuses études réalisées jusqu'ici ont montré qu'il est possible de contrôler ces paramètres lors de la synthèse de nanoparticules. La tendance naturelle des nanoparticules à s'agglomérer lors de l'étape de croissance est un problème majeur pour la conservation de leurs propriétés. Pour pallier ce problème, de nombreux stabilisants (ligands, polymères, surfactants ou supports) ont été développés afin de contrôler et de limiter la croissance des nanoparticules lors de leur synthèse.⁶⁷⁻⁷¹

Traitant de phénomènes de surface, il est utile de définir le terme de « surface propre ». Une surface atomiquement propre peut être obtenue et conservée uniquement sous ultravide. Dès que la surface entre en contact avec la matière, se produira le phénomène d'adsorption résultant en un abaissement de l'énergie de surface de la nanoparticule. Naturellement, les nanoparticules ont tendance à diminuer leur énergie de surface, ce qui est à l'origine de leur instabilité thermodynamique. C'est pourquoi, les nanoparticules dites « nues » tendent alors à se stabiliser elles-mêmes, soit par sorption de molécules environnantes, soit par diminution de leur surface, par coalescence et agglomération. Afin d'éviter ce phénomène il est nécessaire de stabiliser les nanoparticules.³⁴ Pour cela, trois voies sont généralement employées dans la littérature : la voie électrostatique, la voie stérique et la combinaison des deux, la voie électro-stérique.

1.4.1. Stabilisation électrostatique

L'origine de la stabilisation électrostatique vient des forces de répulsion intervenant lorsque des charges interagissent à la surface des nanoparticules (Figure 1.6). Des nanoparticules possédant des charges de même signe vont se repousser les unes des autres ; il s'agit là du principe général de la stabilisation électrostatique.⁷² Pour une stabilité maximale, ces forces de répulsion doivent être aussi grandes que possible. Mais, les forces de répulsion diminuant lorsque la force ionique du milieu utilisé augmente, la concentration en électrolyte dans le milieu doit donc être la plus faible possible. Les ions citrates ($C_6H_5O_7^{3-}$) ou cyanures (CN^-) sont, par exemple³, souvent utilisés dans les synthèses de nanoparticules.

La stabilité des nanoparticules métalliques à long terme ne peut pas être uniquement obtenue par une stabilisation électrostatique.⁷³ Aucun exemple de nanoparticules métalliques stabilisées uniquement par des charges induites par de petits ions et restant stables sur une longue période n'est connu actuellement dans la littérature.

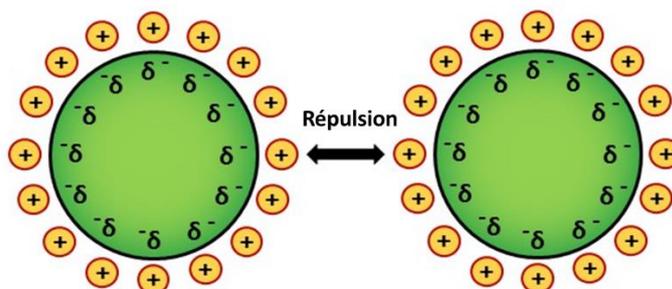


Figure 1.6 : Schéma de la stabilisation électrostatique de nanoparticules métalliques.

1.4.2. Stabilisation stérique

Un second mécanisme de stabilisation des nanoparticules est basé sur les répulsions stériques entre molécules non ioniques adsorbées à la surface des nanoparticules avoisinantes. La taille et la nature chimique des molécules déterminent le degré de stabilisation. Du fait de leurs contraintes stériques, les molécules encombrantes vont fournir une stabilisation particulièrement efficace. Les molécules coniques ou à géométrie longue sont de très bons candidats pour la stabilisation de nanoparticules (Figure 1.7, a). Le solvant doit être choisi attentivement pour favoriser les interactions ligand/milieu extérieur. Enfin, une forte adsorption du stabilisant à la surface des nanoparticules est nécessaire pour empêcher une désorption spontanée du stabilisant et conserver la stabilisation au court du temps.

Lorsque la taille du stabilisant est significativement plus grande que la taille moyenne des nanoparticules stabilisées, une sphère d'encapsulation, résultant d'un ensemble d'interactions faibles présentes au sein du ligand, peut se former autour des nanoparticules (Figure 1.7, b). Des polymères, tels que le polyvinylpyrrolidone (PVP), l'acide polyacrylique (PA) ou le polyacétate de vinyl (PVA) sont ainsi souvent utilisés à cet effet, du fait de leur haut poids moléculaire.

Dans le cas d'un stabilisant possédant plusieurs centres d'adsorption, tel que l'EDTA ou des macrocycles type cyclodextrines ou calixarènes, un effet chélatant augmente considérablement la durée d'adsorption du stabilisant à la surface des nanoparticules (Figure 1.7, c). En général, la chimisorption est la force motrice d'une forte liaison entre l'adsorbat et la surface du métal. Mais, des molécules possédant des groupements dits « électro-donneurs », tels que des soufres divalents,

phosphores trivalents ou des molécules possédant des électrons π , tels que les systèmes aromatiques, peuvent aussi s'adsorber *via* physisorption à la surface de métaux dits « électro-déficients ». ^{74,75}

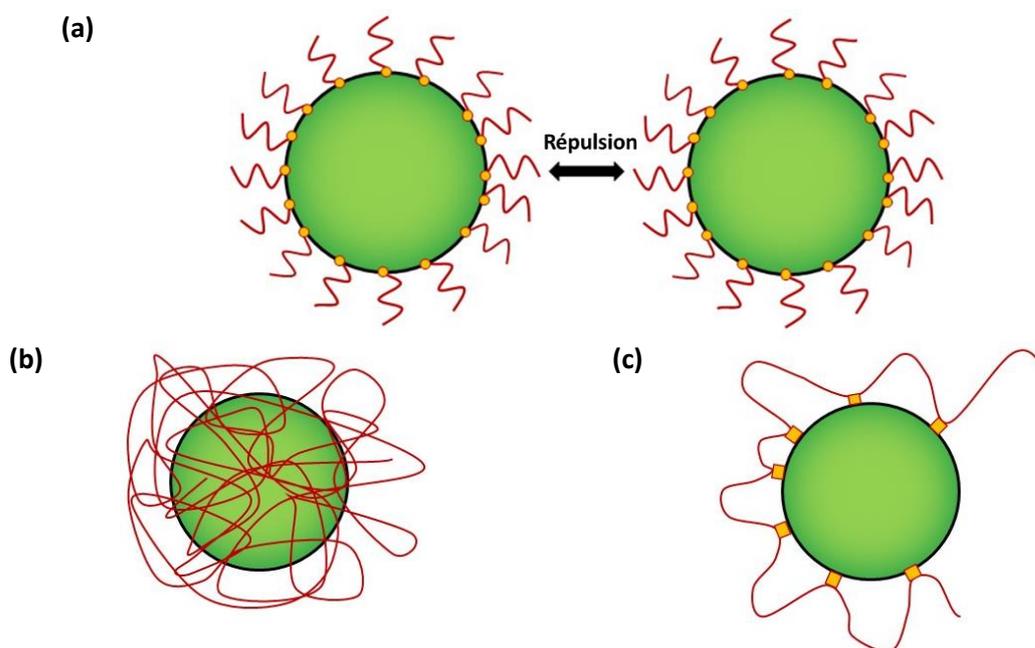


Figure 1.7 : Schémas de stabilisation stérique - **(a)** longues molécules adsorbées *via* des centres d'ancrage (ronds oranges) ; **(b)** longs polymères encapsulant la nanoparticule ; **(c)** effet chélate dû à plusieurs centres d'ancrage du stabilisant (carrés oranges).

1.4.3. Stabilisation électro-stérique

La combinaison des deux mécanismes précédents est appelée la stabilisation électro-stérique et résulte de l'utilisation de stabilisants à la fois hautement chargés et très encombrants. Cette voie de stabilisation alliant deux mécanismes en un seul permet une meilleure stabilisation des nanoparticules. Des molécules de surfactants, comme le bromure de cetyléthylammonium (CTAB), des polymères ou macromolécules chargés sont utilisés comme stabilisants dans la synthèse de nanoparticules.

Il est important de noter qu'une forte coordination du ligand à la surface des nanoparticules est avantageuse pour des applications physiques, mais cela devient un inconvénient majeur pour des applications en catalyse où l'accès du site métallique par les molécules de substrat est indispensable. Un compromis est donc nécessaire en terme de stabilisation lorsque des applications en catalyse sont envisagées.

1.5. Conclusion

Depuis plusieurs décennies, de nombreuses études ont été effectuées sur la synthèse de nanoparticules métalliques, dans le but d'optimiser leur stabilisation et de contrôler et limiter leur croissance. Afin d'éviter le phénomène d'agrégation, les nanoparticules sont très souvent préparées en présence de stabilisants adsorbés à leur surface.

L'enjeu de taille pour les chimistes est d'allier la stabilisation des nanoparticules métalliques à la conservation de l'accessibilité au site actif, dans le but d'optimiser leurs propriétés de surface, telles que la catalyse. Récemment, de nouveaux ligands se sont révélés efficaces pour la stabilisation de nanoparticules métalliques : les calixarènes. En effet, ces oligomères polycycliques peuvent être fonctionnalisés par plusieurs groupements d'ancrage, permettant ainsi la stabilisation des surfaces métalliques.

2. Les calixarènes

La synthèse de composés possédant une cavité conçue et dimensionnée pour l'accueil d'ions ou de molécules a attiré l'attention de nombreux chimistes ces dernières années. Il s'agit d'une branche de la chimie organique qui demeure encore aujourd'hui en pleine expansion. La principale raison de l'intérêt grandissant de ce genre de composés est principalement due à leur capacité à former des complexes d'inclusion. Parmi ces composés, nous pouvons citer les éther-couronnes, les cyclodextrines, les cryptands, etc.

Les calixarènes sont des macromolécules polycycliques formées de n unités phénoliques, reliées entre elles par un pont méthylène en ortho de la fonction hydroxyle (Figure 1.8).

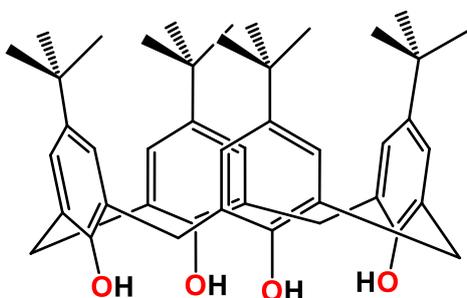


Figure 1.8 : Schéma représentant un calixarène.

2.1. Historique

C'est dans la continuité des travaux de A. Baeyer sur la formation de résine, issues de la condensation de phénols avec du formaldéhyde, que A. Zinke et E. Ziegler, deux chimistes autrichiens, ont synthétisé pour la première fois, en 1944, les calixarènes.⁷⁶ Ils observèrent un solide cristallin, dont le point de fusion est bien plus élevé que celui des résines. Quelques années plus tard, en 1958, leurs travaux permirent de déterminer la masse molaire de ce composé : $876 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit la masse exacte du *p*-tert-butylcalix[4]arène. C'est en 1958 que deux chimistes anglais, B. Hayes et U. Hunter, réalisent

la synthèse totale séquentielle du calix[4]arène en 10 étapes.⁷⁷ L'existence d'isomères de conformation des calix[4]arènes fut suggérée par N. Megson⁷⁸ ainsi que par R. Ott et A. Zinke⁷⁹ et fut confirmée par J. Cornforth⁸⁰. Ces questions d'isomérisation seront discutées un peu plus loin.

John W. Cornforth (Prix Nobel de Chimie 1975) travailla sur les calixarènes dans l'objectif de les utiliser comme récepteur, afin de modéliser les interactions entre les protéines et les molécules hôtes. En accord avec les résultats de A. Zinke, J. Cornforth observa la présence de plusieurs composés ayant une caractérisation spectroscopique compatible avec un oligomère cyclique.⁸¹ Des études plus poussées montrèrent plus tard que ces différents composés observés étaient en fait les *p*-(^tBu)calix[4]arènes et *p*-(^tBu)calix[8]arènes.

A partir de 1972, C. Gutsche reprit ces travaux sur les calixarènes et en développa la chimie, avec pour objectif de reproduire certaines réactions chimiques réalisées au sein du site actif des enzymes.⁸² Ses premiers travaux montrèrent que les calixarènes peuvent être synthétisés avec de bons rendements. C. Gutsche montra toutefois qu'une fonctionnalisation par des groupements tertibutyl, ainsi que par certains alcanes ramifiés, permettaient d'obtenir des produits facilement purifiables pour différentes tailles de cycles. Il mit également en évidence le fait que la position para du phénol était facilement fonctionnalisable.⁸³ C'est en 1978 que C. Gutsche utilisa pour la première fois le terme « calixarènes », le préfixe « calix » faisant référence au mot latin, signifiant vase et le suffixe « arène », indiquant la présence des noyaux aromatiques de la molécule.⁸⁴ Ses travaux ont ouvert la voie vers une nouvelle ère de la chimie supramoléculaire et ont été repris par de nombreux groupes tels que H. Kämmerer à Mayence (Allemagne) ou bien celui d'Ungaro à Parme (Italie).^{85,86}

Les calixarènes en conformation cône sont rigides et stériquement encombrés. Ils sont connus pour posséder une cavité riche en électrons π , qui leur confère un indice de réfraction différent, et une constante diélectrique plus élevée que celle de leur équivalent monomérique.⁸⁷

Aujourd'hui même si les *p*-(tert-butyl) calix[4], calix[6] et calix[8]arènes restent les plus étudiés, notamment grâce à leurs hauts rendements de synthèse, il est possible de synthétiser toutes les autres tailles de cycles à partir de 5 jusqu'à 20 unités phénoliques.⁸⁸ Néanmoins, les rendements de synthèse correspondants n'excèdent pas 10% pour ces tailles de cycles, à l'exception notable du calix[5]arène, obtenu avec un rendement de 20%, mais qui nécessite un long travail de purification.⁸⁹ Toutefois, des travaux réalisés à l'ICMMO ces dernières années, ont montré que des groupements *p*-(alkyloxy, benzyloxy, méthoxy, octyloxy) permettent aussi d'obtenir des calixarènes de tailles bien définies, et facilement purifiables.⁸³ De plus, ces groupements permettent d'obtenir des calixarènes comportant un nombre d'unités phénoliques allant jusqu'à 100, largement supérieur aux 20 motifs précédemment évoqués.⁹⁰

2.2. Nomenclature et structure

Le terme « calixarène » a été choisi pour décrire ces composés cycliques et leur conformères conique est qualifié aujourd'hui de « cône ». Par extension, ce terme s'applique aussi à tous les composés dérivés phénoliques et résorcinoliques, même si dans certains cas, le terme « calix » ne décrit plus du tout leur forme. Afin de distinguer les différentes tailles de calixarènes existantes, le nombre d'unité phénolique est indiqué entre crochets entre les termes « calix » et « arène ». Pour indiquer à partir de quel substituant le composé est dérivé, le préfixe *p*-substituant est ajouté devant calix[*n*]arène, *n* correspondant donc au nombre d'unités phénoliques présentes dans la structure cyclique du composé. Ainsi, un composé à 4 unités phénoliques, dérivé du *p*-*tert*-butylphénol, sera nommé *p*-*tert*-butylcalix[4]arène.

En nomenclature, les positions spécifiques des substituants composant les calixarènes sont indiquées par des numéros, comme montré dans la Figure 1.9 ci-dessous. En suivant ce système de nomenclature, la désignation du calixarène représenté en Figure 1.9 est la suivante : « 3,12,15,24-tetra-*tert*-butyl-calix[4]arène-6,9,18,21-tetrol ». ⁹¹

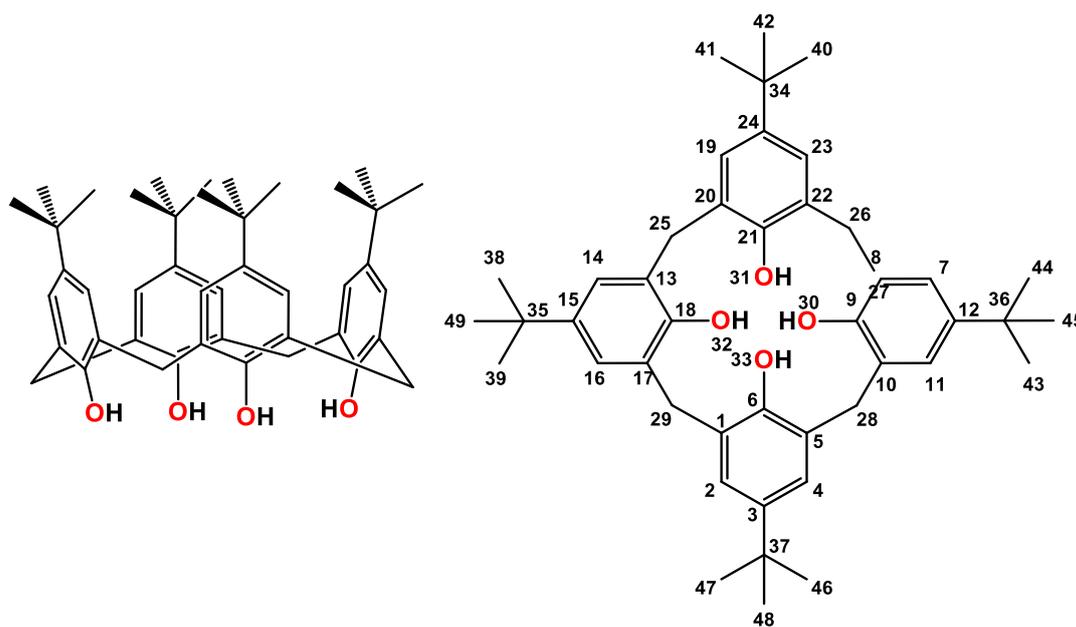


Figure 1.9 : Représentation du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène en conformation "cône" (à gauche) et en représentation aplatie avec numérotation des atomes (à droite).

Par convention, la structure des calixarènes issus de dérivés phénoliques est représentée avec les groupements OH, constituant la couronne dite inférieure, pointant vers le bas (face *endo*), et les substituants de la couronne dite supérieure, pointant vers le haut (face *exo*).

En étudiant les spectres RMN de tétramères cycliques à différentes températures, H. Kämmerer conclut que ce type de molécules est suffisamment flexible pour adopter différentes

conformations.⁸⁵ Contrairement à la théorie proposée par J. Conforth, il découvre que les calixarènes existent sous différentes conformations (cône, cône partiel et cônes alternés) (Figure 1.10). L'espèce généralement prédominante est celle en conformation cône. D'autre part, plusieurs études ont montré que la flexibilité des calixarènes fonctionnalisés augmente avec la taille de leur anneau central.^{92,93}

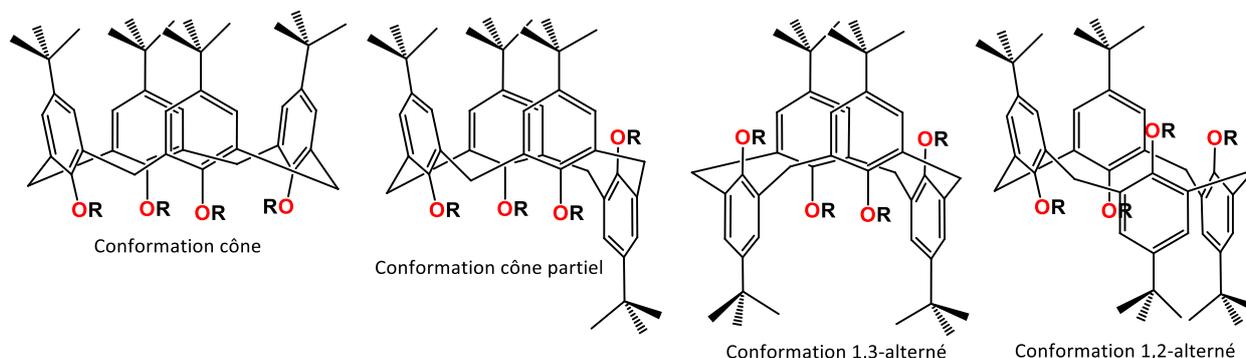


Figure 1.10 : Conformation possible d'un tétramère cyclique.

Un large effort a été déployé par les chimistes depuis, afin de comprendre et de maîtriser le blocage du calixarène dans les conformations souhaitées.⁹⁴

2.3. Les différentes synthèses de calixarènes existantes

Les calixarènes sont accessibles chimiquement par deux procédés différents. Le procédé catalysé en milieu basique à partir de phénols permet d'accéder aux calixarènes⁷⁶ et le procédé catalysé en milieu acide à partir de résorcinols permet d'accéder aux calixarènes dérivés résorcinoliques (ou calixrésocinarènes⁹⁵) (Figure 1.11).

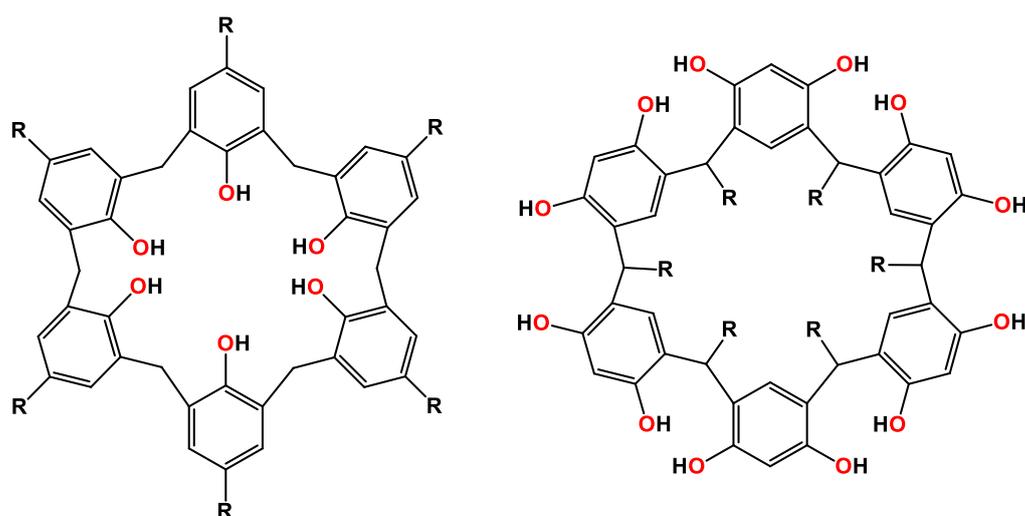


Figure 1.11 : Un calix[6]arène (à gauche) et un résor[6]arène (à droite).

2.3.1. Réaction de formation de calixarènes en milieu basique

Historiquement, la synthèse en milieu basique fut la première à avoir été développée. Le mécanisme de l'oligomérisation par voie basique de phénols et de formaldéhyde a été le sujet de nombreuses études à partir du début du XX^{ème} siècle. Le processus est d'abord initié par la formation d'un anion phénolate, riche en électrons, qui induit une addition nucléophile sur le groupement carbonyle hautement réactif du formaldéhyde, pour former après réaromatisation du noyau phénolique, un o-hydroxyméthylphénol avec régénération de la base comme montré en Figure 1.12.

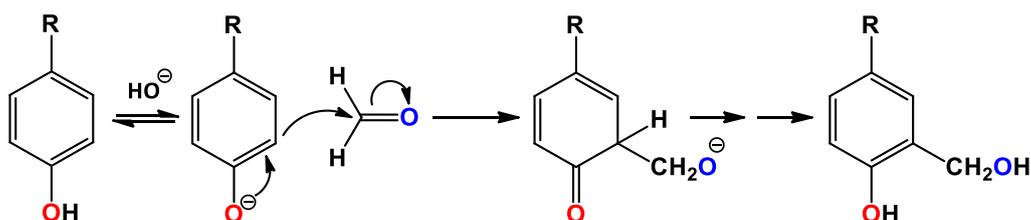


Figure 1.12 : Mécanisme d'addition nucléophile du formaldéhyde sur un dérivé phénolique.

Dans des conditions douces, cette réaction peut être stoppée à cette étape et l'hydroxyméthylphénol peut être isolé et caractérisé. Cependant, dans des conditions plus dures, la synthèse peut aboutir à des composés diarylméthylés, probablement par un mécanisme impliquant des intermédiaires o-quinone-méthide particulièrement réactifs. Ils réagissent avec le phénoxyde par une réaction de type Michael, afin d'obtenir un dimère du dérivé phénolique. Cette séquence se répète pour obtenir des oligomères linéaires : le « précurseur » de la synthèse de calixarène selon A. Zinke (Figure 1.13).

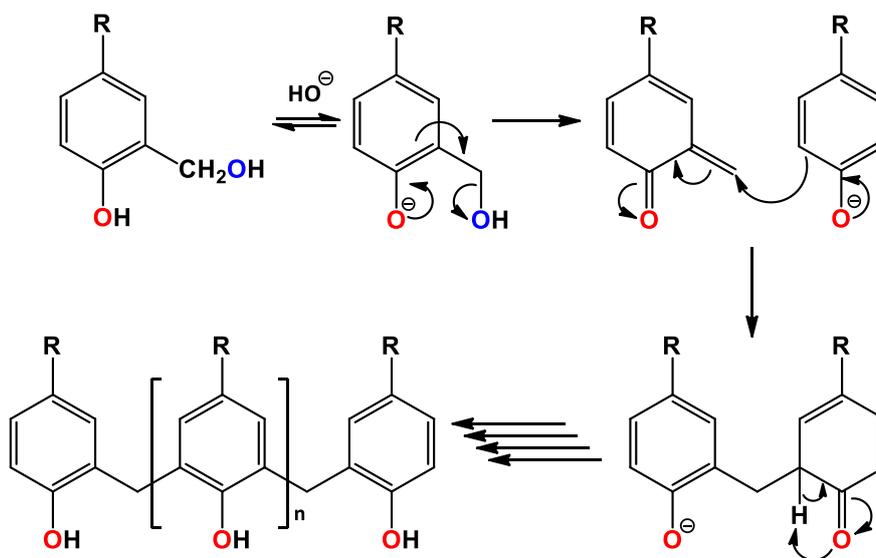


Figure 1.13 : Mécanisme de formation des oligomères linéaires.

Les oligomères linéaires formés se cyclisent grâce à l'effet template apporté par le cation alcalin et à des effets de liaisons hydrogènes intramoléculaires, pour conduire aux différentes tailles

de calixarènes.⁸² Ces réactions d'addition sont réversibles, les oligomères linéaires formés peuvent donc être cassés pour conduire au mélange de calixarènes thermodynamiquement stable dans les conditions utilisées.

La procédure en deux étapes (traitement thermique dans l'eau suivi d'un traitement thermique en phase organique) initialement développée par A. Zinke conduit à un mélange de différentes tailles de calixarènes (4, 6 et 8). Afin d'éviter les problèmes de reproductibilité couramment rencontrés avec ce procédé, C. Gutsche *et al.* ont développé de nouvelles procédures de synthèse en une seule étape (traitement thermique en phase organique), dites « one pot ». Le phénol, le formaldéhyde et la base sont chauffés dans un solvant à haut point d'ébullition, en général le xylène.

C. Gutsche *et al.* ont travaillé pendant de nombreuses années afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des calixarènes et d'optimiser leur synthèse. Leur étude systématique de l'influence des conditions expérimentales sur la distribution des calixarènes formés a permis de montrer que la température et la concentration en base utilisées sont les paramètres les plus importants.⁹⁶ L'influence du contre-ion alcalin a aussi été étudiée en utilisant des bases types LiOH, KOH, RbOH et CsOH.

2.3.2. Réaction de formation de calixarènes en milieu acide

Les synthèses de calixarènes catalysées en milieu acide, par des acides de Lewis, tels que SnCl₄ ou TiCl₄⁹⁷ ou de Brønsted⁹², ont également été décrites. C. Gutsche *et al.* ont aussi étudié la condensation de résorcinols et d'aldéhydes par voie acide, conduisant à la formation de calixresorcarènes (Figure 1.14).

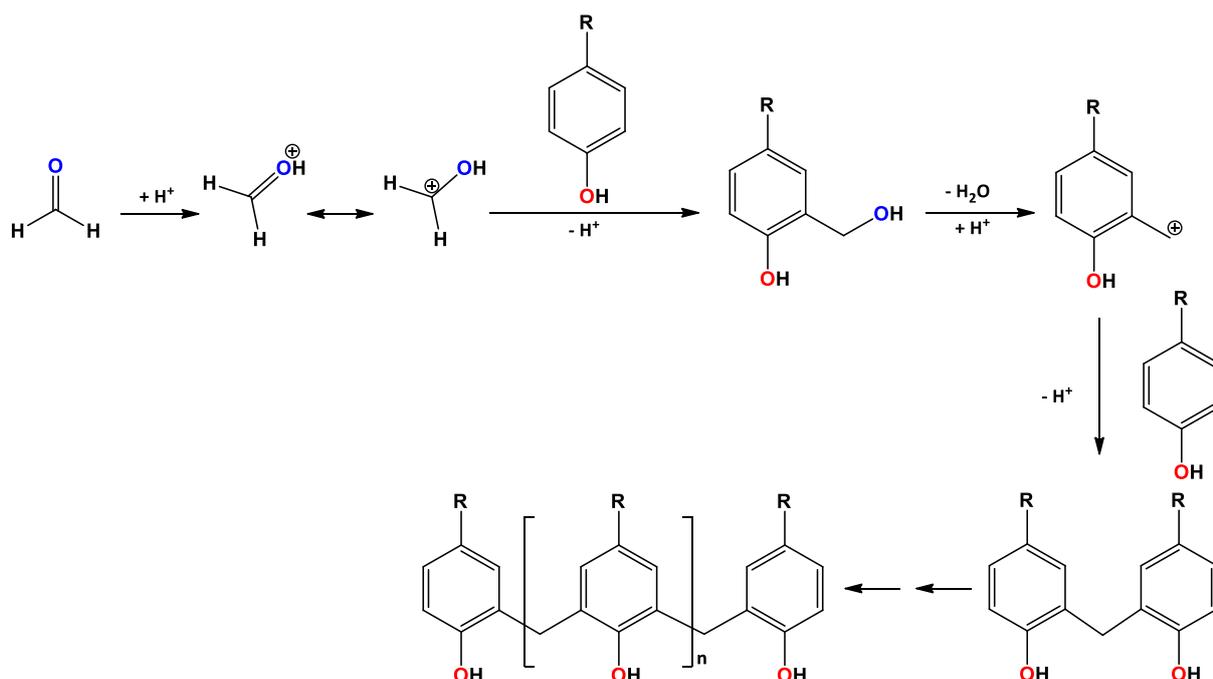


Figure 1.14: Mécanisme de la réaction de formation de calixarènes catalysée en milieu acide.

La synthèse de calixarènes par catalyse acide entraîne néanmoins souvent la formation d'un mélange complexe des différentes tailles de cycles, allant de 4 à 20 motifs. D. Stewart et C. Gutsche ont montré que les synthèses de calixarènes en milieu acide permettent la formation majoritaire et peu sélective d'un mélange de calix[7]arènes et calix[8]arènes, ainsi que l'obtention de calixarènes de taille supérieure à 8 unités phénoliques.⁸⁸ Le mécanisme peut être décrit par la formation d'un intermédiaire cationique suivi d'une substitution électrophile aromatique. Contrairement aux réactions catalysées par voie basique, la force motrice de la cyclisation n'est ici pas encore complètement comprise, mais on suppose que des effets de liaisons hydrogène interviennent.

2.4. Utilisation des calixarènes

Les calixarènes ont depuis longtemps été utilisés en chimie supramoléculaire.⁹⁸ Leur structure, dotée d'une cavité centrale et de multiples sites d'interactions, a permis leur utilisation en reconnaissance moléculaire (« *host-guest chemistry* » en anglais). Selon leur taille et la fonctionnalisation de leurs couronnes, les calixarènes sont en effet capables de stocker et/ou de véhiculer des ions de tailles différentes.⁹⁹ Différents travaux ont porté sur l'utilisation des calixarènes comme sondes fluorescentes pour détecter des ions ou molécules. Néanmoins, bien que les calixarènes soient dotés de propriétés de fluorescence, peu d'études y font références et sont relativement récentes, le plus souvent, les calixarènes servent simplement de support d'ancrage à des fluorophores.¹⁰⁰⁻¹⁰⁸

Récemment, le domaine d'applications des calixarènes s'est élargi de par leur utilisation pour l'amélioration et l'optimisation de la stabilité colloïdale¹⁰⁹⁻¹¹¹ ou encore pour l'optimisation des propriétés d'absorbance et de photoluminescence de nanoparticules semi-conductrices.¹¹²

3. Synthèse de nano-objets hybrides nanoparticules/calixarènes

Les calixarènes sont de très bons candidats pour la stabilisation de nanoparticules métalliques du fait de leur versatilité chimique et du choix possible des groupements fonctionnels présents sur les couronnes.^{109,113,114} En effet, l'avantage de tels ligands organiques réside dans le fait qu'ils peuvent posséder plusieurs sites d'ancrages, limitant l'agrégation des nanoparticules. Ils offrent aussi l'accessibilité au site métallique soit grâce à leur cavité, permettant le passage des petites molécules, soit par des lacunes entre les macrocycles adsorbés à la surface des nanoparticules, ce qui est particulièrement intéressant pour des applications en catalyse.¹¹⁵

La plupart des études menées jusqu'à présent sur la dispersion de nanoparticules métalliques, par le biais de calixarènes, utilisent des nanoparticules déjà synthétisées à l'aide de molécules stabilisantes, remplacées par la suite par des calix[4], calix[6] ou calix[8]arènes.¹¹⁶⁻¹¹⁸ Très peu d'études présentent la synthèse de nanoparticules stabilisées par des calix[8]arènes en « one-pot ». J. Ha *et al.* ont travaillé sur une synthèse « one-pot » de nanoparticules d'or stabilisées par trois différents calix[4]arènes, dans le but d'étudier les effets de la proximité et de l'orientation de la cavité riche en électrons des calixarènes, sur les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or.¹¹⁹ Néanmoins, une étude postérieure a montré que la synthèse/stabilisation des nanoparticules en deux étapes permettait d'obtenir des nanoparticules de plus petites tailles que lors d'une synthèse/stabilisation en « one-pot ».¹²⁰

V. Huc *et al.* ont réalisé la synthèse en « one-pot » de nanoparticules de Pd, Pt ou Ru par réduction chimique, stabilisées par des calix[8]arènes fonctionnalisés par un groupement d'ancrage thioester en couronne inférieure.¹²¹ Ils ont montré la fabrication de nanoparticules de Pd, Pt ou Ru de l'ordre de 2,5 nm, à partir de calix[8]arènes sous atmosphère d'H₂, sans dégradation des calixarènes.

Les propriétés des nano-objets calixarènes/nanoparticules formées dépendent du pouvoir stabilisant de la structure des calixarènes, mais aussi dans certains cas de la capacité des groupes fonctionnels des calixarènes à réduire les ions métalliques. Par exemple, en synthétisant des calixarènes hydrazide de tailles variables (calix[6, 7, 8 et 9]arènes), le groupe de V. K. Jain, a montré que ces ligands étaient non seulement capables de réduire les ions métalliques grâce à un transfert d'électrons des groupements amines aux ions métalliques, mais qu'ils étaient aussi capables d'agir

comme agents stabilisants, grâce à la coordination de leur atomes d'azote avec les atomes de métal présents à la surface des nanoparticules.^{122,123} Un système calixarénique portant des groupements terminaux thiols agit comme surfactant, agent réducteur et agent stabilisant de nanoparticules, grâce au caractère électro-donneur et polarisant, des groupements S-H. Des calixarènes portant des groupements polarisants tels que -OR (avec R= -H, -CH₃ ou -CH₂) peuvent aussi agir en tant que surfactant et agent stabilisant pour des nanoparticules d'or, du fait des interactions entre les atomes d'oxygène des calixarènes et les nano-clusters d'or. Cela favorise ainsi un auto-assemblage et une dispersion caractéristique des nanoparticules.¹²⁴

Plus récemment, en 2014, X. Chen et ses collaborateurs ont montré que les propriétés d'auto-assemblages de calixarènes phosphorés sur feuilles de graphène permettaient d'obtenir, après ajout d'ions métalliques et réduction sous atmosphère d'H₂, des assemblages ordonnés de nanoparticules de ruthénium d'environ 7 nm.¹²⁵ De tels assemblages sont très intéressants pour des applications électroniques ou optiques.

En termes de conservation de l'accessibilité aux surfaces de nanoparticules stabilisées par des calixarènes, J. Ha *et al.* ont étudié par fluorescence l'accessibilité à la surface de nanoparticules d'or de molécules de 2-naphtalénethiol (2-NT) lorsque les nanoparticules étaient stabilisées par des calix[6]arènes et calix[8]arènes de fonctionnalisations différentes.¹²⁶ Ils ont montré l'importance de la nature des substituants de la couronne supérieure (notamment de l'encombrement stérique) sur l'accessibilité de la surface métallique grâce à un suivi de la fluorescence des molécules de 2-NT (Figure 1.15).

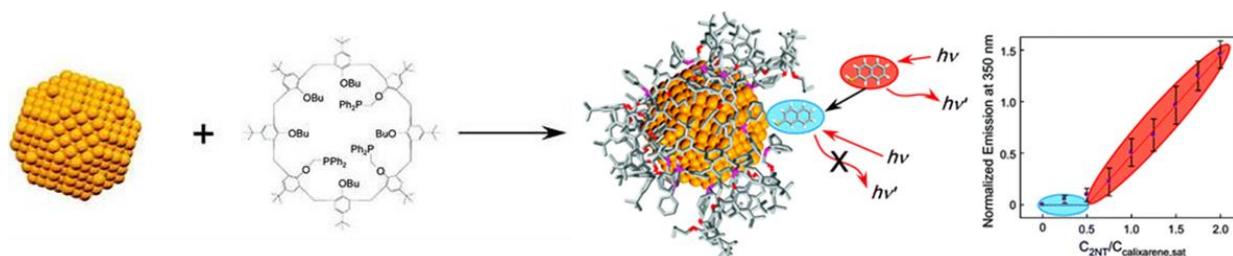


Figure 1.15 : Accessibilité de la surface des nanoparticules d'Or stabilisées par des calix[8]arènes déterminée par suivi de la fluorescence du 2-naphtalénethiol 2-NT.¹²⁷

La fonctionnalisation de la couronne inférieure des calixarènes par des groupements thiols ou phosphorés s'est révélée être d'une grande efficacité pour la stabilisation de nanoparticules. Une autre étude menée par A. Katz *et al.* a montré un meilleur accès au site actif métallique de nanoparticules d'or en présence de calixarènes enrichis en électrons.¹²⁸

Très récemment, les travaux de S. Wang et ses collaborateurs ont permis la synthèse d'un polymère de *p*-^tbutylsulfonylcalix[4]arène pouvant être utilisé pour la synthèse et la stabilisation de

nanoparticules d'or et/ou d'argent (Figure 1.16). Dans le cas des nanoparticules d'argent, elles ont pu être utilisées pour catalyser la réduction du 4-dinitrophénol par NaBH_4 dans l'eau et ont montré de hautes performances catalytiques.¹²⁹

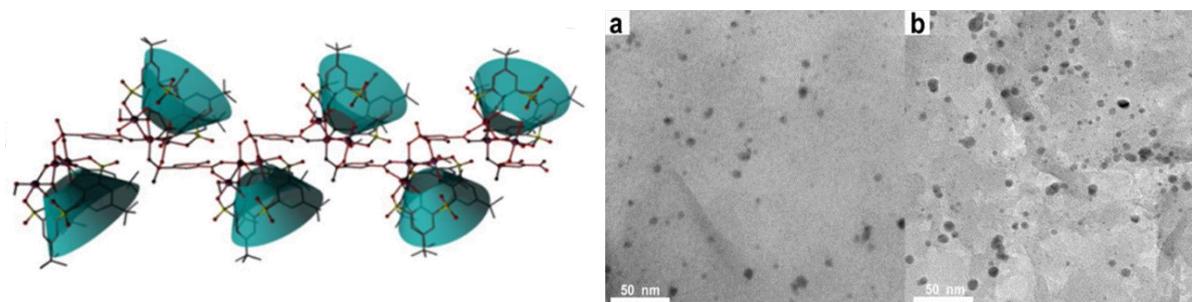


Figure 1.16 : Structure d'un polymère de calix[4]arène (à gauche) utilisé pour la stabilisation de nanoparticules d'or (a) et d'argent (b).

Enfin, depuis quelques années, ces nano-objets hybrides, calixarènes/nanoparticules, ont montré leur utilité pour la vectorisation thérapeutique dans le domaine de la nanomédecine.¹³⁰ Dernièrement et toujours dans le domaine de la nanomédecine, des nanoparticules d'or stabilisées par des calixarènes ont été utilisées pour réaliser des dosages colorimétriques de la diamine oxydase, une enzyme présente dans les muqueuses intestinales chez les humains et certains mammifères.¹³¹ Des nanoparticules d'argent stabilisées par des calixarènes soufrés ont, quant à elles, été utilisées par D. Xiong pour la détection colorimétrique de pesticides contenu dans l'eau, preuve que ces nano-objets hybrides pourraient répondre à de véritables enjeux environnementaux.¹³²

La synthèse et l'étude de ces nano-hybrides nanoparticules/calixarènes sont donc devenues en quelques années un domaine important de la chimie, mêlant chimie macromoléculaire, chimie de coordination et chimie de surface, et permettant d'envisager de nombreuses applications dans des domaines très variés.

4. Conclusion

Pendant plusieurs décennies, de nombreuses études ont été menées sur la stabilisation des nanoparticules métalliques par des ligands organiques. L'objectif étant de parvenir à contrôler la croissance et la taille de ces nano-objets remarquables, dans le but d'optimiser leurs propriétés de surface, tout en évitant leur empoisonnement par ces ligands. Face à cette problématique, les calixarènes sont présentés comme de bons candidats. Stériquement encombrantes et constituées de plusieurs sites d'ancrages, ces molécules se sont déjà révélées efficaces pour la stabilisation des nanoparticules métalliques. De surcroît, leur cavité laisse libre d'accès la surface métallique, rendant possible des applications en catalyse. La radiolyse est quant à elle une technique présentant beaucoup d'avantages pour la synthèse de nanoparticules métalliques, en permettant des synthèses faciles,

rapides et ne nécessitant aucune purification post-synthèse, limitant ainsi les risques de contamination des échantillons.

Le but de cette thèse est donc de synthétiser des calix[8]arènes fonctionnalisés différemment en couronnes supérieure et inférieure. L'influence des différentes fonctionnalisations de ces calixarènes sera alors étudiée vis-à-vis de la stabilisation et de l'accessibilité au métal qu'ils confèrent aux nanoparticules métalliques d'argent et/ou d'or, synthétisées par voie radiolytique.

De nouvelles propriétés pourraient être aussi attendues pour ces nano-objets nanoparticules/calixarènes, comme par exemple en catalyse, où la réactivité de la surface métallique pourrait être combinée aux propriétés de fluorescence ou bien de reconnaissance moléculaire des calixarènes.

Références bibliographiques

- (1) Rousset, A., Sur quelques aspects des nanomatériaux. *L'Actualité Chimique* **2005**, *288*, 15-25.
- (2) Feynman, R. P., There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems* **1992**, *1* (1), 60-66.
- (3) Daniel, M. C.; Astruc, D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (1), 293-346.
- (4) Antonii, F. *Bibliopolio Frobeniano : Hamburg*, **1618**.
- (5) Faraday, M., The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, *147* (0), 145-181.
- (6) Graham, T., Liquid Diffusion Applied to Analysis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1861**, *151*, 183-224.
- (7) El-Sayed, M. A., Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34* (4), 257-264.
- (8) Thomson, W., On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid. *Philosophical Magazine* **1871**, *42*, 448-452.
- (9) Buffat, P.; Borel, J. P., Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A* **1976**, *13* (6), 2287-2298.
- (10) Castro, T.; Reifengerger, R.; Choi, E.; Andres, R. P., Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters. *Physical Review B* **1990**, *42* (13), 8548-8556.
- (11) Lai, S. L.; Guo, J. Y.; Petrova, V. V.; Ramanath, G.; Allen, L. H., Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements. *Physical Reviews Letters* **1996**, *77* (1), 99-102.
- (12) Gubin, S. P.; Koksharov, Y. A.; Khomutov, G. B.; Yurkov, G. Y., Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews* **2005**, *74* (6), 489-520.
- (13) Roduner, E., Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35* (7), 583-592.
- (14) Watari, N.; Ohnishi, S., Atomic and electronic structures of Pd₁₃ and Pt₁₃ clusters. *Physical Review B* **1998**, *58* (3), 1665-1677.
- (15) Liu, X.; Bauer, M.; Bertagnolli, H.; Roduner, E.; van Slageren, J.; Phillipp, F., Structure and magnetization of small monodisperse platinum clusters. *Physical Reviews Letters* **2006**, *97* (25), 253401.
- (16) Jun, Y.-W.; Seo, J.-W.; Cheon, J., Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41* (2), 179-189.
- (17) Kamat, P. V., Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 7729-7744.
- (18) Dick, K.; Dhanasekaran, T.; Zhang, Z.; Meisel, D., Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (10), 2312-2317.
- (19) *Optique pour l'Ingénieur*, R. N., 2009.
- (20) Henglein, A., Electronics of Colloidal Nanometer Particles. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1995**, *99* (7), 903-913.
- (21) Kamat, P. V.; Shanghavi, B., Interparticle Electron Transfer in Metal/Semiconductor Composites. Picosecond Dynamics of CdS-Capped Gold Nanoclusters. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (39), 7675-7679.
- (22) Kim, S. H.; Medeiros-Ribeiro, G.; Ohlberg, D. A. A.; Williams, R. S.; Heath, J. R., Individual and Collective Electronic Properties of Ag Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (47), 10341-10347.
- (23) Wang, Y.; Herron, N., X-Ray Photoconductive Nanocomposites. *Science* **1996**, *273* (5275), 632-634.

- (24) Alivisatos, A. P., Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **1996**, *271* (5251), 933-937.
- (25) McConnell, W. P.; Novak, J. P.; Brousseau, L. C.; Fuierer, R. R.; Tenent, R. C.; Feldheim, D. L., Electronic and Optical Properties of Chemically Modified Metal Nanoparticles and Molecularly Bridged Nanoparticle Arrays. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (38), 8925-8930.
- (26) Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W., Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **2003**, *424* (6950), 824-830.
- (27) Wood, R. W., XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Philosophical Magazine Series 6* **1902**, *4* (21), 396-402.
- (28) Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafiqullin, M. N.; Vezmar, I.; Whetten, R. L., Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 3706-3712.
- (29) Zijlstra, P.; Chon, J. W.; Gu, M., Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature* **2009**, *459* (7245), 410-413.
- (30) Lamprecht, B.; Krenn, J. R.; Schider, G.; Ditlbacher, H.; Salerno, M.; Felidj, N.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R.; Weeber, J. C., Surface plasmon propagation in microscale metal stripes. *Applied Physics Letters* **2001**, *79* (1), 51.
- (31) Koller, D. M.; Hohenau, A.; Ditlbacher, H.; Galler, N.; Reil, F.; Aussenegg, F. R.; Leitner, A.; List, E. J. W.; Krenn, J. R., Organic plasmon-emitting diode. *Nature Photonics* **2008**, *2* (11), 684-687.
- (32) Ferry, V. E.; Sweatlock, L. A.; Pacifici, D.; Atwater, H. A., Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells. *Nano Letters* **2008**, *8* (12), 4391-4397.
- (33) Astruc, D. In *Nanoparticles and catalysis*; **1**, **2008**.
- (34) Djakovitch, L.; Khler, K.; Vries, J. G. In *Nanoparticles in catalysis*; **10**, **2008**.
- (35) Cha, D.; Parravano, G., Surface reactivity of supported gold I. Oxygen transfer between CO and CO₂. *Journal of Catalysis* **1970**, *18* (2), 200-211.
- (36) Haruta, M.; Daté, M., Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222* (1-2), 427-437.
- (37) Okumura, M.; Akita, T.; Haruta, M., Hydrogenation of 1,3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts. *Catalysis Today* **2002**, *74*, 265-269.
- (38) Sermon, P. A.; Bond, G. C.; Wells, P. B., Hydrogenation of alkenes over supported gold. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1979**, *75* (0), 385.
- (39) Chen, M.; Goodman, D. W., Catalytically active gold: from nanoparticles to ultrathin films. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39* (10), 739-746.
- (40) Shiraishi, Y.; Toshima, N., Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *141* (1-3), 187-192.
- (41) Gu, S.; Wunder, S.; Lu, Y.; Ballauff, M.; Fenger, R.; Rademann, K.; Jaquet, B.; Zacccone, A., Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (32), 18618-18625.
- (42) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T., Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *196* (2-3), 247-257.
- (43) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T., Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Coinage Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2001**, *17* (5), 1800-1802.
- (44) Landry, M. J.; Gellé, A.; Meng, B. Y.; Barrett, C. J.; Moores, A., Surface-Plasmon-Mediated Hydrogenation of Carbonyls Catalyzed by Silver Nanocubes under Visible Light. *ACS Catalysis* **2017**, *7* (9), 6128-6133.
- (45) Kim, J. S.; Kuk, E.; Yu, K. N.; Kim, J. H.; Park, S. J.; Lee, H. J.; Kim, S. H.; Park, Y. K.; Park, Y. H.; Hwang, C. Y.; Kim, Y. K.; Lee, Y. S.; Jeong, D. H.; Cho, M. H., Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine* **2007**, *3* (1), 95-101.
- (46) Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A., Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances* **2009**, *27*, 76-83.

- (47) Croy, J. R.; Mostafa, S.; Liu, J.; Sohn, Y.-H.; Cuenya, B. R., Size Dependent Study of MeOH Decomposition Over Size-selected Pt Nanoparticles Synthesized via Micelle Encapsulation. *Catalysis Letters* **2007**, *118* (1-2), 1-7.
- (48) Heiz, U.; Bullock, E. L., Fundamental aspects of catalysis on supported metal clusters. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (4), 564.
- (49) Liu, X.; Dilger, H.; Eichel, R. A.; Kunstmann, J.; Roduner, E., A small paramagnetic platinum cluster in an NaY zeolite: characterization and hydrogen adsorption and desorption. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (5), 2013-2023.
- (50) Cuenya, B. R., Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (12), 3127-3150.
- (51) Toshima, N.; Yonezawa, T., Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22* (11), 1179-1201.
- (52) Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E., Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci* **2016**, *229*, 80-107.
- (53) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L., Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem Rev* **2008**, *108* (3), 845-910.
- (54) Turkevich, J.; Garton, G.; Stevenson, P. C., The color of colloidal gold. *Journal of Colloid Science* **1954**, *9*, 26-35.
- (55) Eustis, S.; El-Sayed, M. A., Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35* (3), 209-217.
- (56) Wang, Y.; Ren, J.; Deng, K.; Gui, L.; Tang, Y., Preparation of Tractable Platinum, Rhodium, and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media. *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (6), 1622-1627.
- (57) Du, X.; Inokuchi, M.; Toshima, N., Preparation and characterization of Co–Pt bimetallic magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, *299* (1), 21-28.
- (58) Pluchery, O.; Remita, H.; Schaming, D., Demonstrative experiments about gold nanoparticles and nanofilms: an introduction to nanoscience. *Gold Bulletin* **2013**, *46* (4), 319-327.
- (59) Masala, O.; Seshadri, R., Synthesis Routes for Large Volumes of Nanoparticles. *Annual Review of Materials Research* **2004**, *34* (1), 41-81.
- (60) Jin, R.; Egusa, S.; Scherer, N. F., Thermally-induced formation of atomic Au clusters and conversion into nanocubes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (32), 9900-9901.
- (61) Coutanceau, C.; Brimaud, S.; Lamy, C.; Léger, J. M.; Dubau, L.; Rousseau, S.; Vigier, F., Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (23), 6865-6880.
- (62) Caruso, R. A.; Ashokkumar, M.; Grieser, F., Sonochemical Formation of Gold Sols. *Langmuir* **2002**, *18* (21), 7831-7836.
- (63) Cameron, R. E.; Bocarsly, A. B., Multielectron-Photoinduced Reduction of Chloroplatinum Complexes : Visible Light Deposition of Platinum Metal. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 2910-2913.
- (64) Belloni, J.; Mostafavi, M. In *Radiation Chemistry : Present status and future trends*, **2001**.
- (65) Remita, H.; Remita, S. In *Recent trends in radiation chemistry*; 13; (WSPC), W. S. P. C., Ed., **2009**.
- (66) Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J.-L.; Delcourt, M.-O., Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22* (11), 1239-1255.
- (67) Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-sayed, M. A., Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science* **1996**, *272* (5270), 1924-1926.
- (68) Pal, T.; Sau, T. K.; Jana, N. R., Silver Hydrosol, Organosol, and Reverse Micelle-Stabilized Sol— A Comparative Study. *Journal of Colloid & Interface Science* **1998**, *202* (1), 30-36.

- (69) Longenberger, L.; Mills, G., Formation of Metal Particles in Aqueous Solutions by Reactions of Metal Complexes with Polymers. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (2), 475-478.
- (70) Lewis, L. N., Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chemical Reviews* **1993**, *93* (8), 2693-2730.
- (71) Schmid, G., Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. *Chemical Reviews* **1992**, *92* (8), 1709-1727.
- (72) Özkar, S.; Finke, R. G., Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies: Ranking Commonly Employed Anionic Stabilizers via the Development, Then Application, of Five Comparative Criteria. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (20), 5796-5810.
- (73) Ott, L. S.; Finke, R. G., Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251* (9-10), 1075-1100.
- (74) Henze, S. K. M.; Bauer, O.; Lee, T. L.; Sokolowski, M.; Tautz, F. S., Vertical bonding distances of PTCDA on Au(111) and Ag(111): Relation to the bonding type. *Surface Science* **2007**, *601* (6), 1566-1573.
- (75) Temirov, R.; Soubatch, S.; Luican, A.; Tautz, F. S., Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate. *Nature* **2006**, *444* (7117), 350-353.
- (76) Zinke, A.; Ziegler, E., Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1944**, *77* (3-4), 264-272.
- (77) Hayes, B. T.; Hunter, R. F., Phenol-formaldehyde and allied resins VI: Rational synthesis of a 'cyclic' tetranuclear p-cresol novolak. *Journal of Applied Chemistry* **2007**, *8* (11), 743-748.
- (78) Megson, N. R. L., *Oesterreichische Chemie Zeitschrift* **1953**, *54*, 317.
- (79) Ott, R.; Zinke, A., *Oesterreichische Chemie Zeitschrift* **1954**, *55*, 156.
- (80) Cornforth, J. W.; Hart, P. D. A.; Nicholls, G. A.; Rees, R. J. W.; Stock, J. A., Antituberculous Effects of Certain Surface-Active Polyoxyethylene Ethers. *British Journal of Pharmacology and Chemotherapy* **1955**, *10* (1), 73-86.
- (81) Cornforth, J. W.; Morgan, E. D.; Potts, K. T.; Rees, R. J. W., Preparation of antituberculous polyoxyethylene ethers of homogeneous structure. *Tetrahedron* **1973**, *29* (11), 1659-1667.
- (82) Gutsche, C. D. *Calixarenes: An introduction*, **2008**.
- (83) Huc, V.; Martini, C. France, 2012; Vol. FR11/61497.
- (84) Gutsche, C. D.; Muthukrishnan, R., Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produced by the based catalyzed condensation of formaldehyde with para-substitued phenols. *Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43* (25), 4905-4906.
- (85) Kämmerer, H.; Happel, G.; Caesar, F., Die spektroskopische untersuchung einer cyclischen, tetrameren verbindung aus p-kresol und formaldehyd. *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, *162* (1), 179-197.
- (86) Arduini, A.; Pochini, A.; Raverberi, S.; Ungaro, R., p-t-Butyl-calix[4]arene tetracarboxylic acid. A water soluble calixarene in a cone structure. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, (15), 981.
- (87) Shirshov, Y. M.; Zynio, S. A.; Matsas, E. P.; Beketov, G. V.; Prokhorovich, A. V.; Venger, E. F.; Markovskiy, L. N.; Kalchenko, V. I.; Soloviov, A. V.; Merker, R., Optical parameters of thin calixarene films and their response to benzene, toluene and chloroform adsorption. *Supramolecular Science* **1997**, *4* (3-4), 491-494.
- (88) Stewart, D. R.; Gutsche, C. D., Isolation, Characterization, and Conformational Characteristics of p-tert-Butylcalix[9-20]arenes. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (17), 4136-4146.
- (89) Stewart, D. R.; Gutsche, C. D., The one-step synthesis of p-tert-butylcalix[5]arene. *Organic Preparations and Procedures International* **1993**, *25* (1), 137-139.
- (90) Huc, V.; Martini, C. France, 2012; Vol. FR12/58054.
- (91) Vicens, J.; Böhmer, V. *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, **1990**.

- (92) Stewart, D. R.; Gutsche, C. D., Isolation, Characterization, and Conformational Characteristics of p-tert-Butylcalix[9–20]arenes. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (17), 4136-4146.
- (93) Gutsche, C. D. In *Calixarenes in the Nanoworld*, **2007**.
- (94) Kanamathareddy, S.; Gutsche, C. D., Synthesis and conformational properties of calix[6]arenes bridged on the lower rim: self-anchored rotaxanes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (15), 6572-6579.
- (95) Thoden van Velzen, E. U.; Engbersen, J. F. J.; de Lange, P. J.; Mahy, J. W. G.; Reinhoudt, D. N., Self-Assembled Monolayers of Resorcin[4]arene Tetrasulfides on Gold. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (26), 6853-6862.
- (96) Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; No, K. H.; Muthukrishnan, R., Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (13), 3782-3792.
- (97) Bew, S. P.; Sharma, S. V., An expedient one-pot synthesis of p-tert-butylcalix[8]- and [9]arene. *Chemical Communications (Cambridge, England)* **2007**, (9), 975-977.
- (98) Lehn, J.-M., Supramolecular chemistry. *Science* **1993**, *260* (5115), 1762-1763.
- (99) Shinkai, S. In *Bioorganic Chemistry Frontiers*; Heidelberg, S.-V. B., Ed.; Springer, **1990**; Vol. 1.
- (100) Kim, J. S.; Quang, D. T., Calixarene-derived fluorescent probes. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (9), 3780-3799.
- (101) Kim, S. H.; Kim, H. J.; Yoon, J.; Kim, J. S. In *Calixarenes in the nanoworld*; 15; Vicens, J., Harrowfield, J., Eds., **2007**.
- (102) Valeur, B.; Leray, I., Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205* (1), 3-40.
- (103) Kumar, N.; Pham-Xuan, Q.; Depauw, A.; Hemadi, M.; Ha-Duong, N.-T.; Lefevre, J.-P.; Ha-Thi, M.-H.; Leray, I., New sensitive and selective calixarene-based fluorescent sensors for the detection of Cs⁺ in an organoaqueous medium. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (15), 7162-7170.
- (104) Lee, J. H.; Jung, S. H.; Lee, S. S.; Kwon, K. Y.; Sakurai, K.; Jaworski, J.; Jung, J. H., Ultraviolet Patterned Calixarene-Derived Supramolecular Gels and Films with Spatially Resolved Mechanical and Fluorescent Properties. *ACS Nano* **2017**, *11* (4), 4155-4164.
- (105) Zhou, Y.; Liu, C.; Xu, H.; Yu, H.; Lu, Q.; Wang, L., Study on the fluorescence behavior of p-sulfonated calix[4,6]arene in cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide solution and its analytical application. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2007**, *66* (4-5), 919-923.
- (106) Rathod, N. V.; Joshi, K.; Jadhav, A. S.; Kalyani, V. S.; Selvaraj, K.; Malkhede, D. D., A novel interaction study of Th(IV) and Zr(IV) with 4-sulfonatocalix[6]arene: Experimental and theoretical investigation. *Polyhedron* **2017**, *137*, 207-216.
- (107) Qazi, M. A.; Ocak, U.; Ocak, M.; Memon, S., An excellent copper selective chemosensor based on calix[4]arene framework. *Anal Chim Acta* **2013**, *761*, 157-168.
- (108) Lotfi, B.; Tarlani, A.; Akbari-Moghaddam, P.; Mirza-Aghayan, M.; Peyghan, A. A.; Muzart, J.; Zadmand, R., Multivalent calix[4]arene-based fluorescent sensor for detecting silver ions in aqueous media and physiological environment. *Biosens Bioelectron* **2017**, *90*, 290-297.
- (109) Wei, A., Calixarene-encapsulated nanoparticles: self-assembly into functional nanomaterials. *Chem Commun (Camb)* **2006**, (15), 1581-1591.
- (110) Kim, B.; Balasubramanian, R.; Pérez-Segarra, W.; Wei, A.; Decker, B.; Mattay, J., Self-assembly of Resorcinarene-stabilized Gold Nanoparticles: Influence of the Macrocyclic Headgroup. *Supramolecular Chemistry* **2005**, *17* (1-2), 173-180.
- (111) Balasubramanian, R.; Kwon, Y. G.; Wei, A., Encapsulation and Functionalization of Nanoparticles in Crosslinked Resorcinarene Shells. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17* (1), 105-112.

- (112) Notestein, J. M.; Iglesia, E.; Katz, A., Photoluminescence and Charge-Transfer Complexes of Calixarenes Grafted on TiO₂Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (20), 4998-5005.
- (113) Zhang, P.; Sham, T. K., X-ray studies of the structure and electronic behavior of alkanethiolate-capped gold nanoparticles: the interplay of size and surface effects. *Physical Reviews Letters* **2003**, *90* (24), 245502.
- (114) Zhang, P.; Sham, T. K., Tuning the electronic behavior of Au nanoparticles with capping molecules. *Applied Physics Letters* **2002**, *81* (4), 736.
- (115) Coffey, J. L.; Chandler, R. R.; Gutsche, C. D.; Alam, I.; Pinizzoto, R. F.; Yang, H., An examination of the interfacial interactions between quantum-confined cadmium sulfide clusters and aminocalixarene stabilizer molecules. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (3), 696-702.
- (116) Neouze, M.-A.; Schubert, U., Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2008**, *139* (3), 183-195.
- (117) Kongor, A. R.; Mehta, V. A.; Modi, K. M.; Panchal, M. K.; Dey, S. A.; Panchal, U. S.; Jain, V. K., Calix-Based Nanoparticles: A Review. *Topics in Current Chemistry* **2016**, *374* (3), 28.
- (118) Vita, F.; Arduini, A.; Secchi, A. In *Calixarenes and Beyond*; 35; Springer, **2016**.
- (119) Ha, J. M.; Katz, A.; Drapailo, A. B.; Kalchenko, V. I., Mercaptocalixarene-Capped Gold Nanoparticles via Postsynthetic Modification and Direct Synthesis: Effect of Calixarene Cavity-Metal Interactions. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1137-1142.
- (120) Ha, J. M.; Solovyov, A.; Katz, A., Postsynthetic Modification of Gold Nanoparticles with Calix[4]arene Enantiomers: Origin of Chiral Surface Plasmon Resonance. *Langmuir* **2009**, *25*, 153-158.
- (121) Huc, V.; Pelzer, K., A new specifically designed calix[8]arene for the synthesis of functionalized, nanometric and subnanometric Pd, Pt and Ru nanoparticles. *Journal of Colloid & Interface Science* **2008**, *318* (1), 1-4.
- (122) Makwana, B. A.; Vyas, D. J.; Bhatt, K. D.; Darji, S.; Jain, V. K., Novel fluorescent silver nanoparticles: sensitive and selective turn off sensor for cadmium ions. *Applied Nanoscience* **2015**, *6* (4), 555-566.
- (123) Vyas, D. J.; Makwana, B. A.; Gupte, H. S.; Bhatt, K. D.; Jain, V. K., An Efficient One Pot Synthesis of Water-Dispersible Calix[4]arene Polyhydrazide Protected Gold Nanoparticles-A "Turn Off" Fluorescent Sensor for Hg[II] Ions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, *12* (5), 3781-3787.
- (124) Wei, A.; Kim, B.; Pusztay, S. V.; Tripp, S. L.; Balasubramanian, R., Resorcinarene-Encapsulated Nanoparticles: Building Blocks for Self-Assembled Nanostructures. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2001**, *41* (1/4), 83-86.
- (125) Chen, X.; Vimalanathan, K.; Zang, W.; Slattery, A. D.; Boulos, R. A.; Gibson, C. T.; Raston, C. L., Self-assembled calixarene aligned patterning of noble metal nanoparticles on graphene. *Nanoscale* **2014**, *6* (9), 4517-4520.
- (126) Ha, J. M.; Solovyov, A.; Katz, A., Synthesis and characterization of accessible metal surfaces in calixarene-bound gold nanoparticles. *Langmuir* **2009**, *25* (18), 10548-10553.
- (127) Ha, J.-M.; Solovyov, A.; Katz, A., Accessibility in Calix[8]arene-Bound Gold Nanoparticles: Crucial Role of Induced-Fit Binding†. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (38), 16060-16070.
- (128) Nigra, M. M.; Ha, J.-M.; Katz, A., Identification of site requirements for reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticle catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3* (11), 2976-2983.
- (129) Wang, S.; Hang, X.; Zhu, X.; Han, H.; Zhang, G.; Liao, W., 1D morning glory-like calixarene-based coordination polymers as a support for Au/Ag nanoparticles. *Polyhedron* **2017**, *130*, 75-80.
- (130) Wu, Z.; Song, N.; Menz, R.; Pingali, B.; Yang, Y. W.; Zheng, Y., Nanoparticles functionalized with supramolecular host-guest systems for nanomedicine and healthcare. *Nanomedicine (Lond)* **2015**, *10* (9), 1493-1514.

- (131) Wu, B.; Zou, F.; Wang, X.; Koh, K.; Wang, K.; Chen, H., The colorimetric assay of diamine oxidase activity with high sensitivity based on calixarene derivative-capped gold nanoparticles. *Analytical Methods* **2017**, *9* (14), 2153-2158.
- (132) Xiong, D.; Li, H., Colorimetric detection of pesticides based on calixarene modified silver nanoparticles in water. *Nanotechnology* **2008**, *19* (46), 465502.

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands

calix[8]arènes

Comme je l'ai mentionné au **chapitre 1**, des calixarènes ont déjà été utilisés pour stabiliser des nanoparticules métalliques. Cependant, pour une bonne stabilisation des nanoparticules métalliques, plusieurs études ont montré qu'il est nécessaire de fonctionnaliser les calixarènes avec un groupement d'ancrage, coordinant les métaux de manière efficace. De plus, dans notre cas, il est important de concevoir un calixarène soluble dans une gamme de solvants utilisée en radiolyse et compatible avec de potentielles applications. Nous avons choisi de synthétiser des calix[8]arènes solubles dans les alcools.

Au cours des précédents travaux de thèse de Priyanka Ray, le *p*-octa(benzyloxy)-octa(hydroxy)lcalix[8]arène avait été utilisé (Figure 2.2, **(a)**).¹ La couronne supérieure de ce calixarène comporte huit groupements hydroxyles –OH, afin de favoriser la solubilité du calixarène dans les alcools, alors que la couronne inférieure est fonctionnalisée par huit chaînes alkoxy, portant une fonction thiol –SH terminale. Le groupement –SH est largement utilisé comme point d'ancrage sur les surfaces métalliques.²⁻⁶ Cette fonction thiol est localisée au bout d'une chaîne carbonée à quatre carbones, afin d'optimiser l'angle de fixation du calixarène à la surface des nanoparticules. En effet, l'accrochage du soufre sur la surface de métaux nobles M conduit à un enchaînement C-S-M comportant un angle compris entre 120 et 160° (Figure 2.1).⁷ Un modèle géométrique simple montre qu'une chaîne à 4 carbones permet de s'accommoder plus facilement de cet angle.

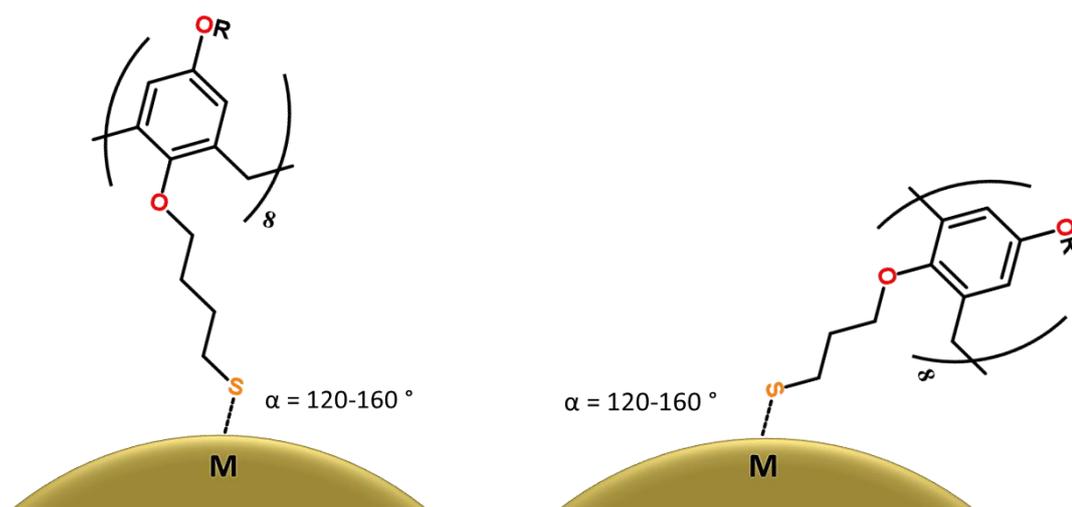


Figure 2.1 : Schématisation de l'orientation d'une molécule de calixarène fonctionnalisée par une chaîne à 3 (à droite) ou 4 (à gauche) carbones.

Des résultats prometteurs ayant été obtenus avec ce calixarène pour la synthèse de nanoparticules, nous avons décidé de poursuivre son étude et d'en optimiser la synthèse. Il sera notre calixarène de référence. En nous basant sur des données de la littérature, nous avons aussi envisagé la synthèse d'autres calixarènes portant des groupements polaires phosphorés (Figure 2.2, **(c)** et **(d)**). Ce choix a été fait dans le but d'essayer d'accroître la solubilité des calixarènes dans les alcools, mais aussi parce que plusieurs études ont montré que ces groupements pouvaient être des groupements d'ancrage à la surface des nanoparticules.⁸⁻¹⁰

Bien qu'une étude ait montré que l'efficacité d'une fonctionnalisation par des groupements d'ancrage est meilleure lorsqu'ils se situent sur la couronne inférieure des calixarènes plutôt que sur la couronne supérieure,³ pour les calixarènes **(b)** et **(d)**, les groupements d'accrochage thiols se trouvent en position inversée par rapport au calixarènes de référence. Nous souhaitons voir l'influence de la position des groupements d'ancrage sur la synthèse de nanoparticules et l'accessibilité à leur surface.

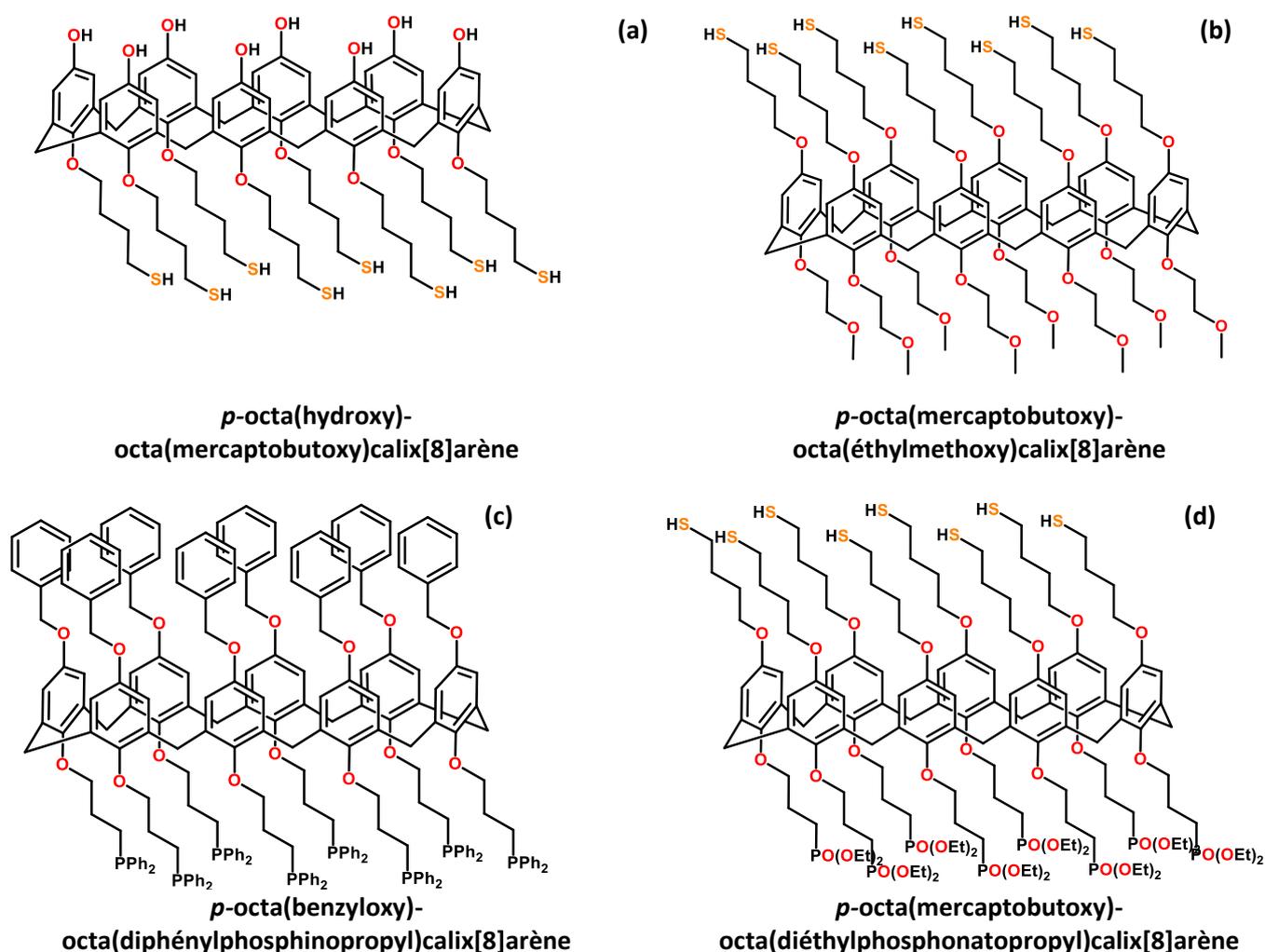


Figure 2.2 : (a) Structure du C_8OH-SH ; (b) structure du $C_8SH-MeO$; (c) structure du $C_8Bn-PPh_2$; (d) structure du $C_8SH-PO(OEt)_2$.

Une nomenclature simplifiée et propre à ces travaux de thèse a été mise en place pour distinguer les molécules synthétisées :

C_xA-B

C_x indique un calix[X]arène avec x le nombre d'unités aromatiques, A correspond à la fonction terminale de la couronne supérieure et B est la fonction terminale de la couronne inférieure. Le nom en toutes lettres, correspondant aux calixarènes montrés ci-avant, est inscrit en dessous de chaque molécule et précise la taille du calixarène, ainsi que les fonctionnalisations de la couronne inférieure et de la couronne supérieure.

Dans la suite de ce chapitre, je présenterai les différentes étapes de synthèse de ces calixarènes et leurs caractérisations. En revanche, les protocoles de synthèse et techniques de caractérisations seront détaillées dans la partie expérimentale.

1. Synthèse du calixarène *p*-octa(benzyloxy)-octa(hydroxy)calix[8]arène **1**

Les différents calixarènes envisagés ont tous été obtenus à partir du C₈Bn-OH **1** (Figure 2.3) dont la synthèse avait déjà été réalisée au laboratoire et publiée avant le début de cette thèse.^{11,12} Le composé **1** est obtenu lors de la condensation entre du benzyloxyphénol avec le *p*-formaldéhyde, à reflux de xylène (140 °C) pendant 8 heures. Elle permet la formation majoritaire d'un oligomère cyclique constitué de huit unités phénoliques. Cette réaction est catalysée par le tertio-butylate de potassium (0,066 équiv. par rapport au benzyloxyphénol). D'autres tailles de cycles sont aussi obtenues lors de cette synthèse, elles ne seront pas présentées ici.

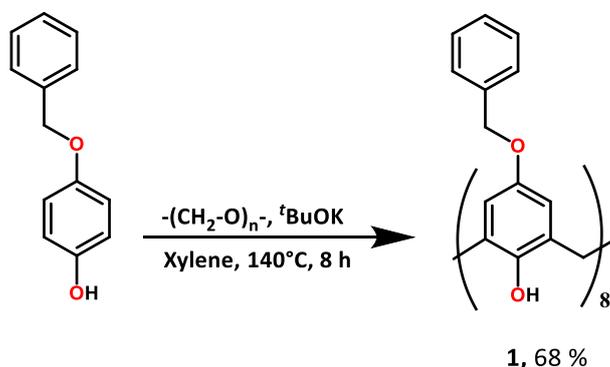
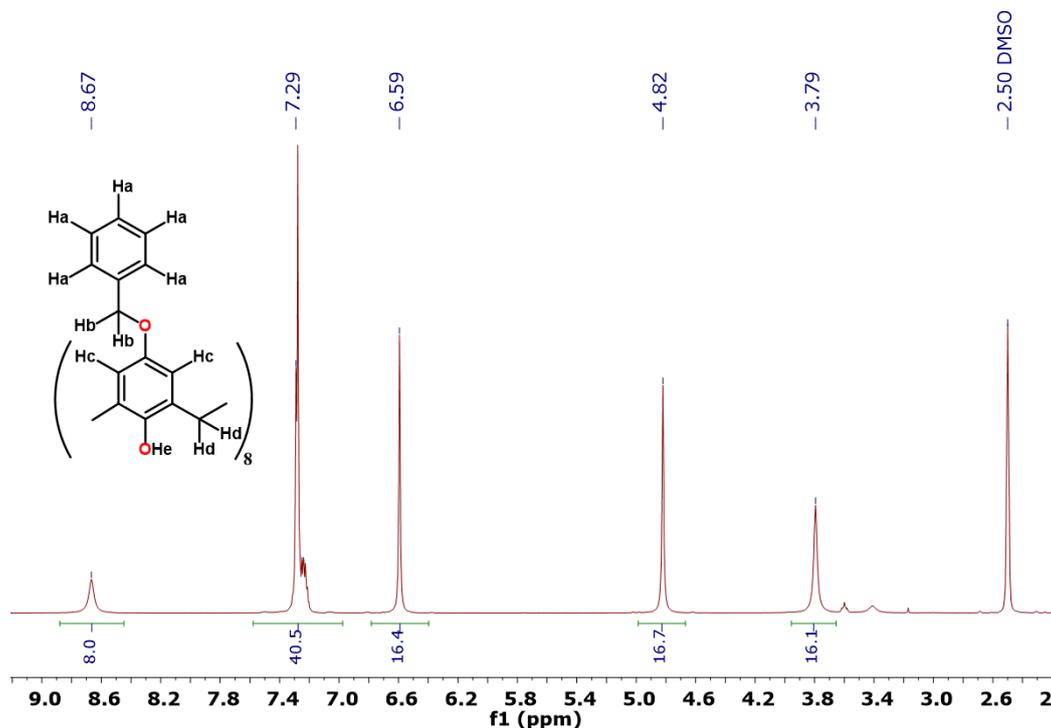


Figure 2.3 : Synthèse du composé **1**.

Le composé **1** précipite et est obtenu, sous la forme d'une poudre blanche après purification par filtration et lavages, avec un rendement de 68 %. Des analyses par MALDI-TOF ont permis de déterminer la taille du cycle, ici de 8 unités aromatiques. Le spectre RMN ¹H du produit obtenu

confirme la structure cyclique de la molécule par la présence de singulets fins et bien résolus, caractéristiques de la haute symétrie de la molécule (Figure 2.4).



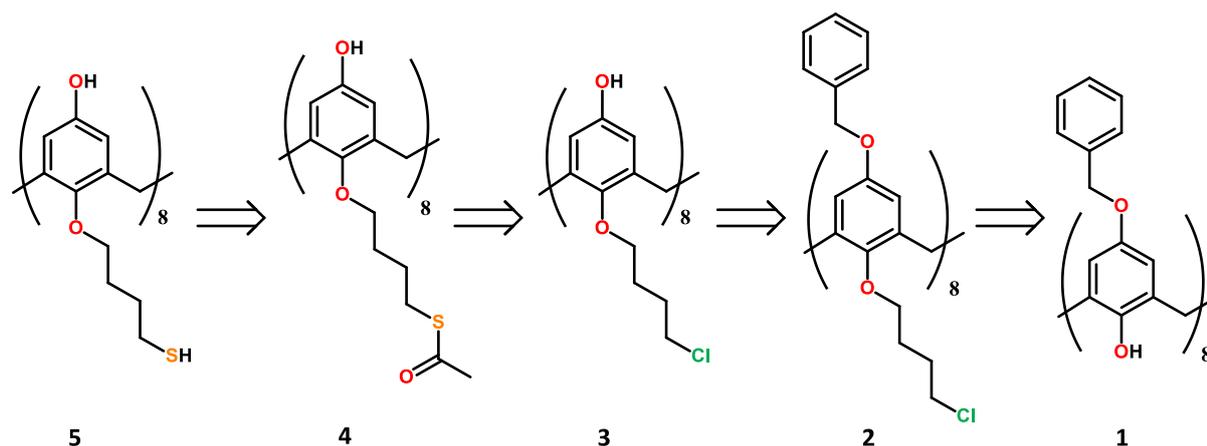
Protons	Ha	Hb	Hc	Hd	He
δ (ppm)	7,29	6,59	4,82	3,79	8,67

Figure 2.4 : Spectre RMN ¹H du composé **1** enregistré dans le DMSO-d₆, à 360 MHz, à 25 °C.

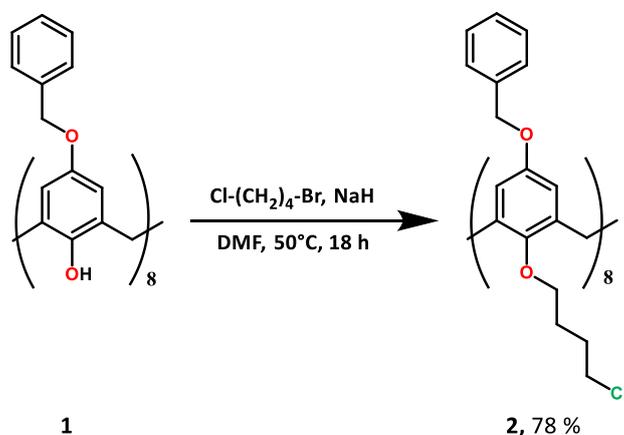
2. Synthèse et caractérisation du calixarène *p*-octa(hydroxy)-octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène **5**

2.1. Synthèse multi-étapes du calixarène C₈OH-SH **5**

La Figure 2.5 présente le schéma de rétrosynthèse du composé C₈OH-SH **5**, à partir du composé **1** en quatre étapes. La première étape consiste en la fonctionnalisation de la couronne inférieure par des chaînes chlorées à quatre carbones. Ensuite, la déprotection de la couronne supérieure conduit à l'obtention du groupement hydroxyle –OH. Enfin, la substitution par un motif thioacétate, suivi de son hydrolyse en milieu basique, entraîne la formation du composé **5**.

Figure 2.5 : Étapes de la rétrosynthèse conduisant au calix[8]arène C₈OH-SH **5**.

Le composé **2** est préparé *via* l'introduction par substitution nucléophile d'une chaîne carbonée sur la couronne inférieure du composé **1**. La déprotonation des huit groupements –OH du composé **1**, est réalisée à l'aide d'une base forte telle que l'hydrure de sodium NaH¹ (16 équiv. par molécule **1**) dans le diméthylformamide (DMF) (Figure 2.6). Le 1,4-bromochlorobutane (67 équiv.) utilisé comme réactif et solvant, subit alors une attaque nucléophile sur le carbone situé en α du brome. Cette réaction s'effectue à 50 °C pendant 18 heures.

Figure 2.6 : Synthèse du composé **2**.

Le composé **2** est obtenu, après purification par chromatographie sur gel de silice, avec un rendement de 78 %, sous la forme d'une poudre blanche. Le spectre RMN ¹H présente quatre signaux supplémentaires par rapport au composé **1**, dans la gamme caractéristique des protons aliphatiques, correspondants aux protons de la chaîne carbonée.

¹ Valeur du pKa (NaH) = 35.

L'utilisation de 11 équivalents de $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ (catalyseur de Pearsman) par molécule de calixarène, en présence de cyclohexène, permet d'obtenir la totale débenzylation de la couronne supérieure du composé **2** et l'obtention du composé **3** portant la fonction $-\text{OH}$ attendue (Figure 2.7).

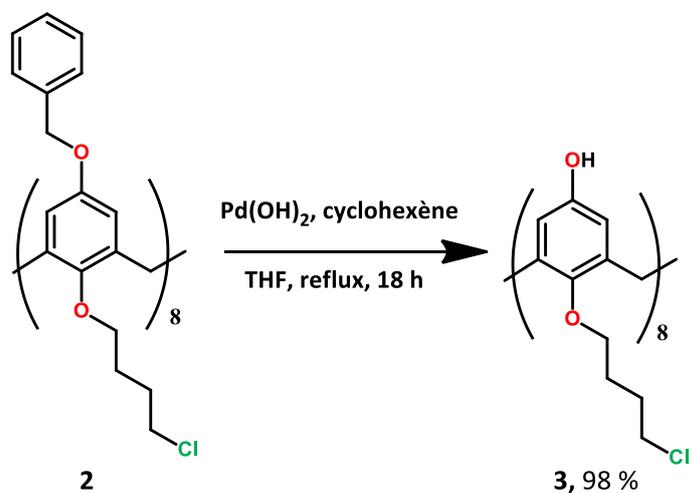


Figure 2.7 : Synthèse du composé **3**.

Le composé **3** est obtenu sous forme d'une poudre blanche, après lavage dans le dichlorométhane (DCM), avec un rendement de 98 %. Sur le spectre de RMN ^1H , la disparition des signaux à 7,15 ppm et 4,69 ppm, caractéristiques du groupement benzyle, et l'apparition d'un signal à 8,85 ppm, caractéristique des hydroxyles aromatiques, confirment la réduction.

Le composé **4** est ensuite préparé à partir du composé **3**, par addition de 10 équivalents de thioacétate de potassium dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Figure 2.8). Le pouvoir dissociant du DMSO permet l'attaque nucléophile par le thioacétate du carbone situé en α du chlore.

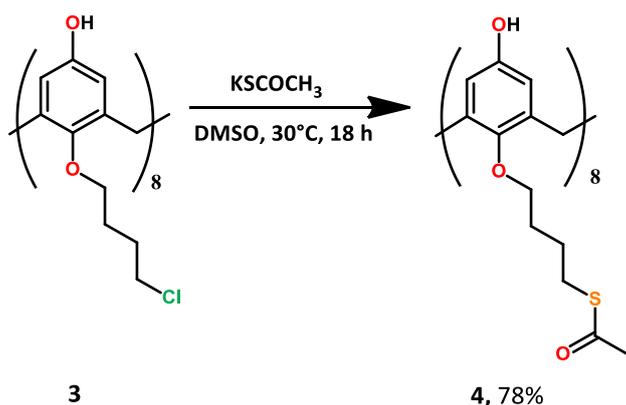


Figure 2.8 : Synthèse du composé **4**.

Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **4** est obtenu avec un rendement de 78 %, sous la forme d'une poudre jaunâtre. Par rapport au composé **3**, le spectre RMN ^1H du composé **4** présente un nouveau signal situé à 2,27 ppm, caractéristique du méthyle du thioacétate.

Le composé **5** est alors préparé à partir du composé **4** par hydrolyse en milieu basique du thioacétate. 60 équivalents de sodium sont mis en présence de méthanol. La solution de méthanolate de sodium ainsi obtenue est mise en présence du composé **4**, dans le tétrahydrofurane (THF) pendant une heure, à température ambiante. Une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M est ensuite ajoutée au milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une solution à pH 1. L'ajout de tri-*n*-butylphosphine au milieu réactionnel permet, *via* le mécanisme montré en Figure 2.9, l'élimination des ponts disulfures intramoléculaires formés en cours de réaction.

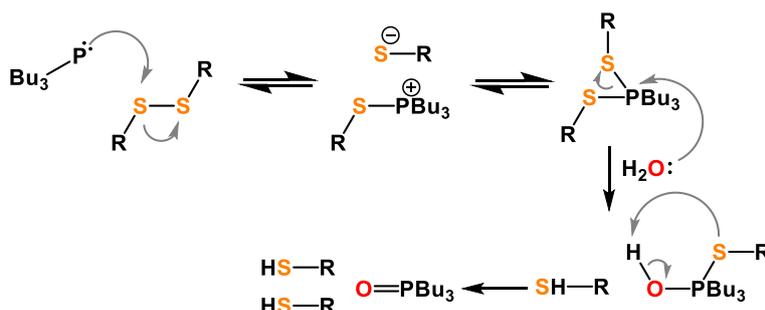


Figure 2.9 : Mécanisme de scission des ponts disulfures intramoléculaires grâce à la tri-*n*-butylphosphine.

Le composé **5** est ensuite récupéré par précipitation avec du *n*-hexane (Figure 2.10).

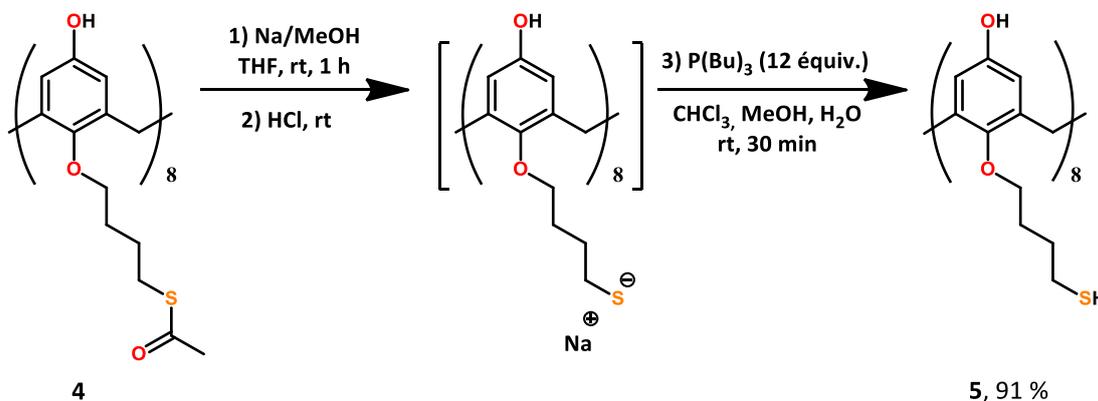
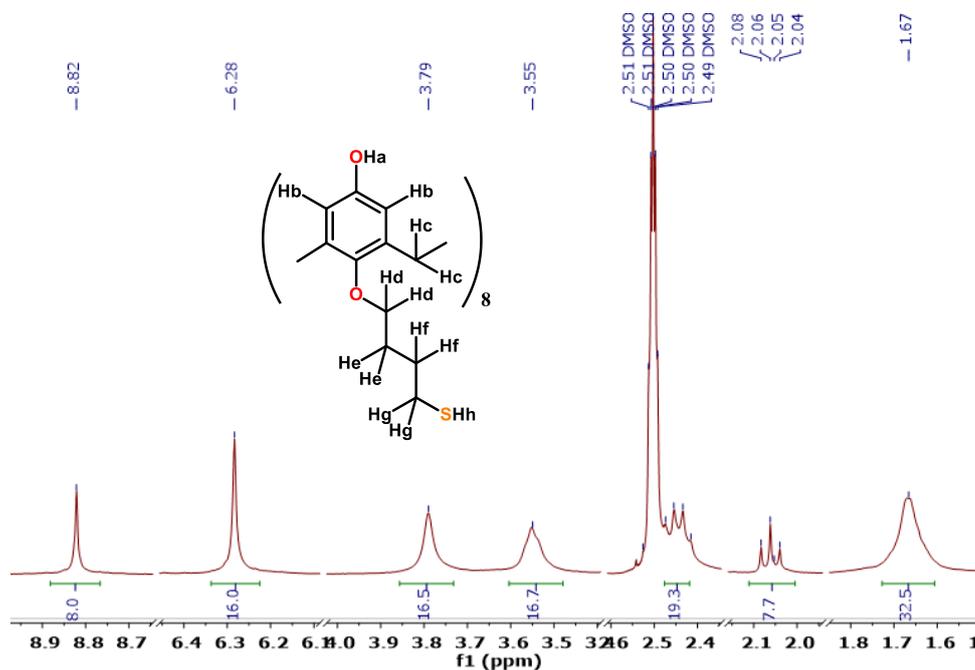


Figure 2.10 : Synthèse du composé **5**.

Le C₈OH-SH **5** est obtenu après filtration et séchage, sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 91 %.

Il est important de noter que la symétrie et la grande flexibilité des calix[8]arènes, donc de la vitesse de rotation de la molécule par rapport au temps d'acquisition du spectre RMN, permet d'obtenir les signaux fins et bien résolus observés en Figure 2.11. L'intégration de chaque signal correspond à un multiple de 8 protons. Il est intéressant de constater que le signal à 2,43 ppm, correspondant aux protons situés sur le carbone en α du soufre, se présente sous la forme d'un triplet dédoublé ($^3J(Hg,Hh) = 7,34$ Hz), dû au couplage entre ces atomes d'hydrogène et ceux présents sur

l'atome de soufre. Le spectre RMN du carbone confirme l'obtention du composé **5** avec la présence de huit signaux distincts.



Protons	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg	Hh
δ (ppm)	8,82	6,28	3,79	3,55	1,67	1,67	2,43	2,06

Figure 2.11 : Spectre RMN ^1H du composé **5** dans le DMSO- d_6 , enregistré à 360 MHz, à 25 °C.

Le spectre de masse du composé **5** ne présente qu'un seul pic, ce qui montre que l'espèce isolée est pure. Le pic identifié a été attribué à l'espèce suivante : $[\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_{16}\text{S}_8]^- \text{Na}^+$ $m/z = 1703,55$. Le spectre expérimental et simulé du composé **5** sont représentés en Figure 2.12.

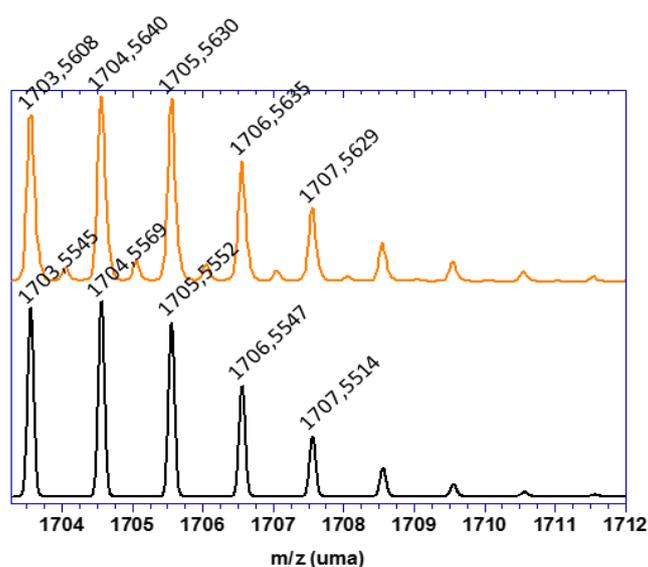


Figure 2.12 : Spectre de masse (ESI, mode positif) du composé **5** expérimental (orange) et simulé (noir). $[\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{Na}_1\text{O}_{16}\text{S}_8]^- \text{Na}^+$, m/z mesuré = 1703,55, m/z théorique = 1703,56, erreur [ppm] = -3,7.

Les résultats des analyses élémentaires du carbone, du soufre et de l'hydrogène sur le composé **5** ont été comparés aux données théoriques et ont montrés des résultats très similaires avec de faibles marges d'erreur (Tableau 2-1).

	Théorique (%)	Expérimental (%)	Erreur
C	62,83	61,57	0,02
H	6,71	6,80	0,01
S	15,25	14,04	0,08

Tableau 2-1 : Comparaison des résultats d'analyses et des données théoriques de micro-analyse pour le composé **5**.

2.2. Propriétés

2.2.1. Solubilité

La solubilité du composé **5** dans les solvants les plus communs utilisés en chimie organique est référencée dans le tableau suivant (Tableau 2-2).

Très soluble	Soluble	Peu soluble	Insoluble
THF – DMSO – DMF – CHCl ₃	EtOH - MeOH	DCM – ACN	H ₂ O – Et ₂ O – Pentane - Hexane

Tableau 2-2 : Solubilité du composé **5** dans différents solvants.

Nous constatons que le composé **5** est très soluble dans les solvants polaires aprotiques, mais insolubles dans l'eau et les alcanes. Il est soluble dans les alcools avec jusqu'à une concentration limite de 5 mM.

2.2.2. Propriétés spectroscopiques

Le composé **5** a été caractérisé par spectroscopie infrarouge (pastille de KBr). Le spectre obtenu est présenté en Figure 2.13. Nous y observons les bandes caractéristiques des liaisons O-H et des vibrations C=C aromatiques ont pu être observées à 3293 cm⁻¹, 1598 cm⁻¹ et 1456 cm⁻¹. Un pic d'absorption à 2561 cm⁻¹, caractéristique des thiols est aussi visible.

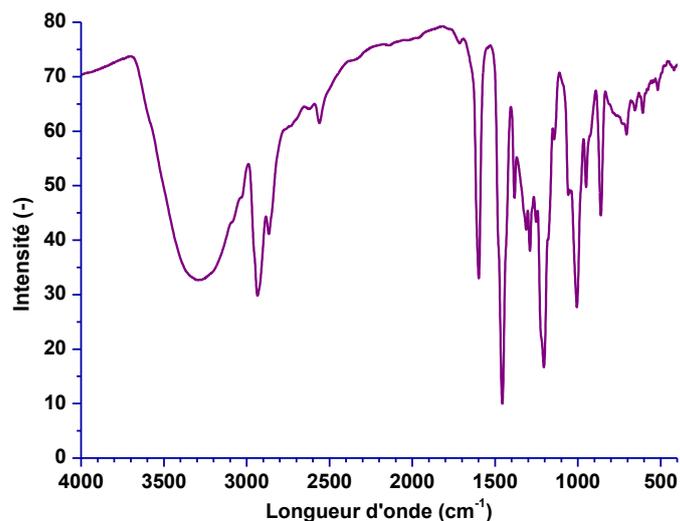


Figure 2.13 : Spectre infrarouge du composé **5** enregistré sur pastille de KBr à 25 °C.

Le spectre UV-visible du composé **5** dans l'éthanol (EtOH) présente une bande d'absorption à 288 nm avec un coefficient d'absorption molaire de $24650 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \pm 2400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'émission de fluorescence présente un maximum à 327 nm et le spectre d'excitation recouvre parfaitement le spectre d'absorption, indiquant qu'une seule espèce est émissive. La présence d'un déplacement de Stokes élevé de 4141 cm^{-1} est probablement dû à des effets de solvants et de modifications conformationnelles à l'état excité. En effet, les spectres présentent de larges bandes intenses peu résolues en raison des différentes conformations possibles du calixarène, dues à sa grande flexibilité en solution. Il est à noter que peu d'études mentionnent la fluorescence intrinsèque des calixarènes et son utilisation comme sonde ; en général, les calixarènes sont utilisés comme supports d'ancrage pour d'autres fluorophores.¹³⁻²²

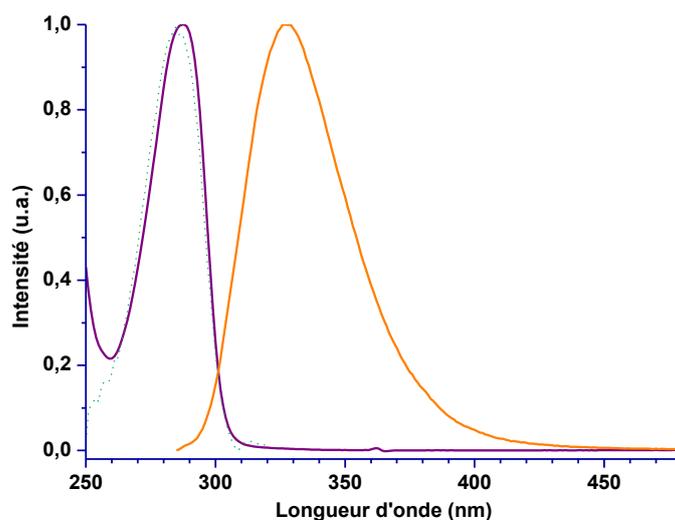


Figure 2.14 : Spectres d'absorption (en violet), d'émission (en orange) et d'excitation (en vert pointillé) de fluorescence du composé **5** dans l'EtOH à 25 °C. Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 288 \text{ nm}$) et spectre d'excitation ($\lambda_{\text{émi}} = 340 \text{ nm}$).

Le composé **5** a enfin été caractérisé par XPS dans le but d'obtenir une référence quant aux caractérisations réalisées sur les nanoparticules métalliques stabilisées par ce composé et montrées dans les **chapitres 3 et 4**. Pour réaliser cette caractérisation, une solution éthanolique de composé **5** à 0,5 mM a été préparée puis déposée et séchée sur une surface en verre. Le spectre XPS obtenu montre la présence de carbone, d'oxygène et de soufre (Figure 2.15). Les signaux de silicium proviennent du support en verre sur lequel l'échantillon a été déposé pour l'analyse.

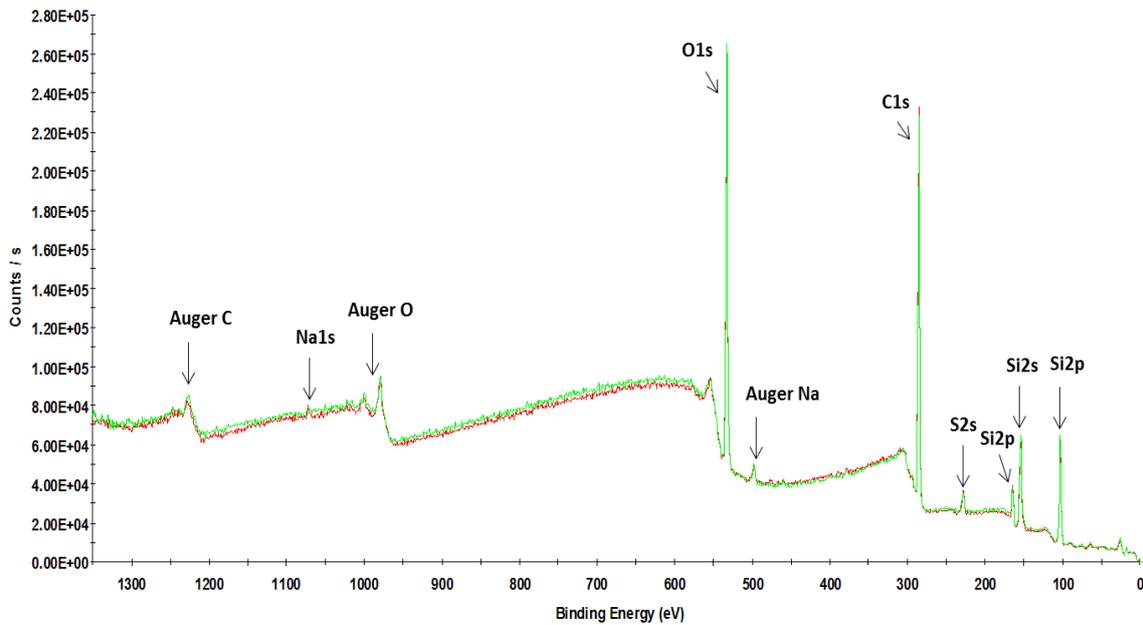


Figure 2.15 : Spectre XPS du composé **5** à partir d'une solution éthanolique à 0,5 mM déposée et séchée sur une surface en verre.

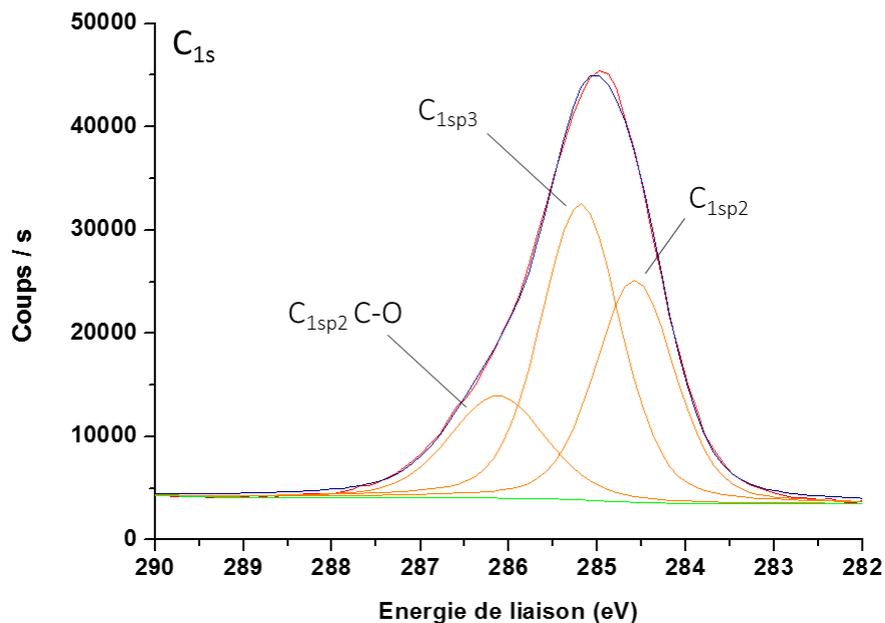
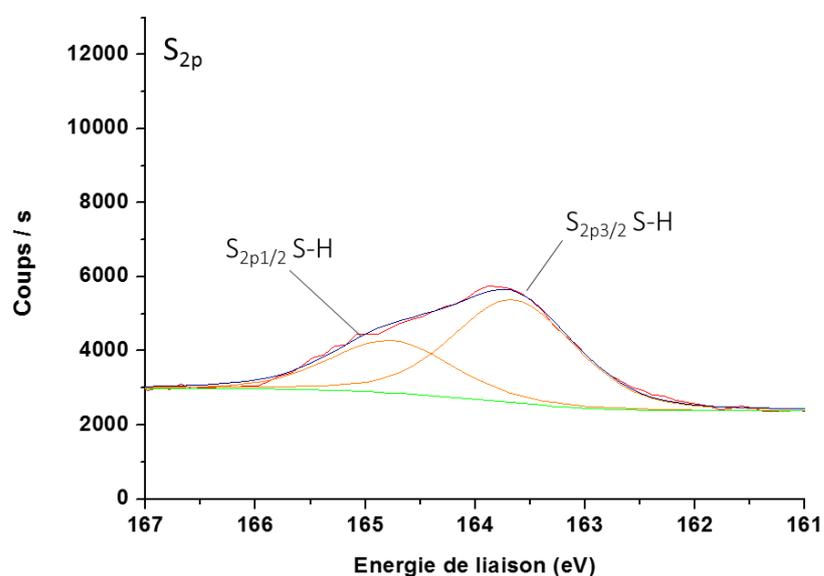


Figure 2.16 : Déconvolution du signal XPS observé pour le carbone C_{1s} du composé **5**.

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
C_{1sp2} C=C	284,58	284,6²³	1,06
C_{1sp3} C-C / C-S	285,19	284,8²³	1,07
C_{1sp2} =C-O	286,13	286,4²³	1,28

Tableau 2-3 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS de l'oxygène O_{1s}.

Le signal correspondant au carbone C_{1s} est présent sous la forme d'un pic asymétrique observé 284,98 eV (Figure 2.16). Ce signal peut être décomposé en 3 signaux présents à 284,58 eV, 285,19 eV et 286,13 eV et pouvant être attribués respectivement aux carbones C_{1sp2} des cycles aromatiques au sein de la molécule de calixarène, aux carbones C_{1sp3} des chaînes carbonées et aux carbones C_{1sp2} liés à un atome d'oxygène, en accord avec les données présentes dans la littérature et référencées dans le Tableau 2-3.

Figure 2.17 : Déconvolution du signal XPS observé pour le soufre S_{2p} du composé 5.

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
S_{2p 3/2} C-S-H	163,65	163,70²⁴	1,31
S_{2p 1/2} C-S-H	164,77	164,0²⁵	1,31

Tableau 2-4 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS du soufre S_{2p}.

Le signal correspondant au soufre S_{2p} peut être décomposé en un seul doublet de pics localisés à 163,65 eV et 164,77 eV et correspondant aux contributions S_{2p1/2} et S_{2p3/2} du soufre (Figure 2.17). Ceci indique la présence d'un seul type de soufre, sous forme de thiol S-H et confirme l'élimination des ponts disulfures grâce à la purification du composé 5 par ajout de tributylphosphine. Ces résultats sont cohérents avec les données présentes dans la littérature (Tableau 2-4) ainsi qu'avec les caractérisations réalisées sur le composé 5.

3. Synthèse et caractérisation du calixarène fonctionnalisé *p*- octa(mercaptobutoxy)-octa(méthoxyéthyl)calix[8]arène **10**

Le composé $C_8SH-OMe$ **10** porte à l'inverse du calixarène précédent huit chaînes à 4 carbones terminées par un groupement thiol, sur la couronne supérieure. La couronne inférieure est quant à elle fonctionnalisée par des chaînes méthoxyéthyl, de nature à améliorer la solubilité du calixarène et des nanoparticules dans les alcools. La rétrosynthèse du composé **10** sont montrées ci-dessous (Figure 2.18).

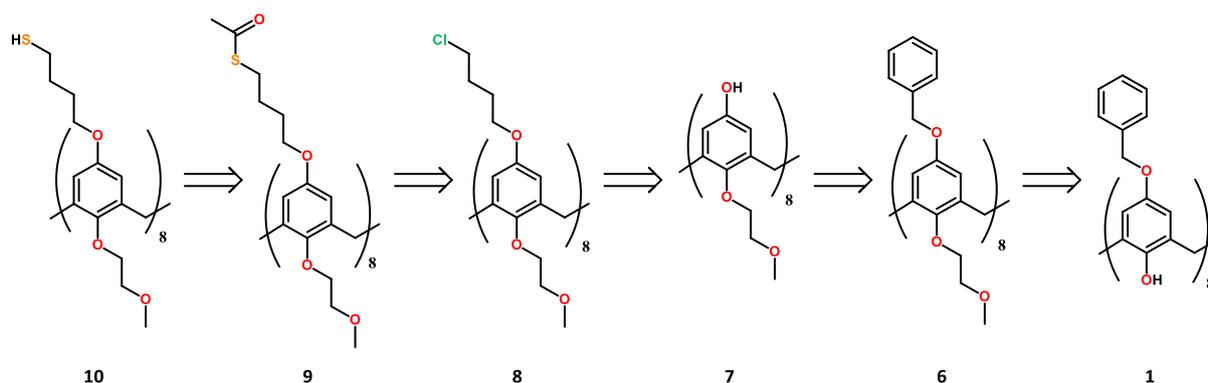


Figure 2.18 : Étapes de la rétrosynthèse menant au calix[8]arène $C_8SH-MeO$ **10**.

La fonctionnalisation de la couronne inférieure du benzyloxycalix[8]arène **1** est réalisée *via* la déprotonation des huit phénols, à l'aide de NaH (16 équiv. par molécules de calixarène) dans le DMF (Figure 2.19). L'alkylation du composé **1** a lieu par attaque nucléophile à 40 °C des phénolates sur 16 équivalents de 1-bromo-2-méthoxyéthane, à température ambiante pendant 18 heures.

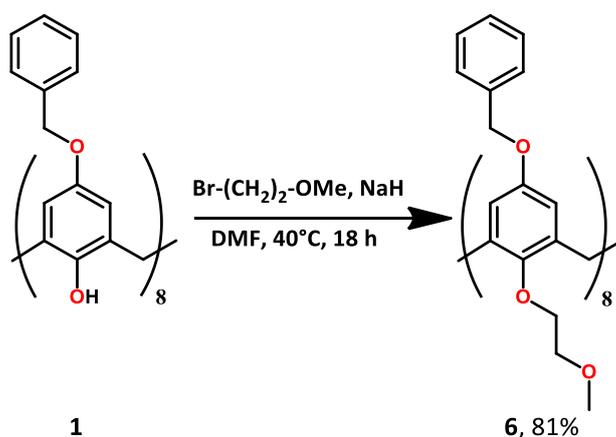


Figure 2.19 : Synthèse du composé **6**.

Le composé **6** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 81 %. L'analyse par spectroscopie RMN 1H confirme la fonctionnalisation des huit motifs aromatiques par la

chaîne éthylène glycol-monométhyléther, avec l'apparition de trois signaux supplémentaires dans la zone caractéristique des groupements aliphatiques.

En présence de cyclohexène et du composé **6**, 11 équivalents de Pd(OH)₂/C (catalyseur de Pearlman) par molécule de calixarène, dans un mélange THF chauffé à reflux, permettent l'élimination des groupements benzyles et l'obtention du composé **7** (Figure 2.20).

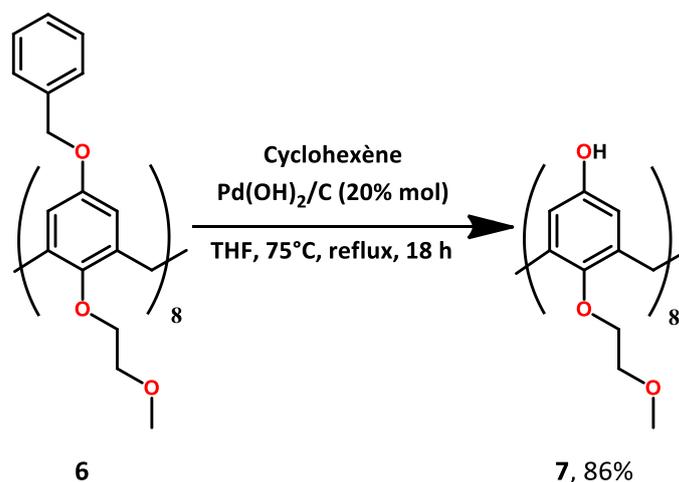


Figure 2.20 : Synthèse du composé **7**.

Après filtration et plusieurs lavages, le composé **7** est récupéré sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 86 %. Le spectre RMN ¹H confirme la déprotection de la couronne supérieure, avec la disparition du signal à 7,19 ppm dans la zone caractéristique des aromatiques. L'apparition d'un signal à 8,88 ppm et correspondant à huit protons confirme la protonation des phénols.

De manière analogue à l'alkylation du composé **1**, l'attaque nucléophile des phénolates du composé **7**, déprotonés par NaH, sur le 1-bromo-4-chlorobutane, permet de synthétiser le composé **8** (Figure 2.21).

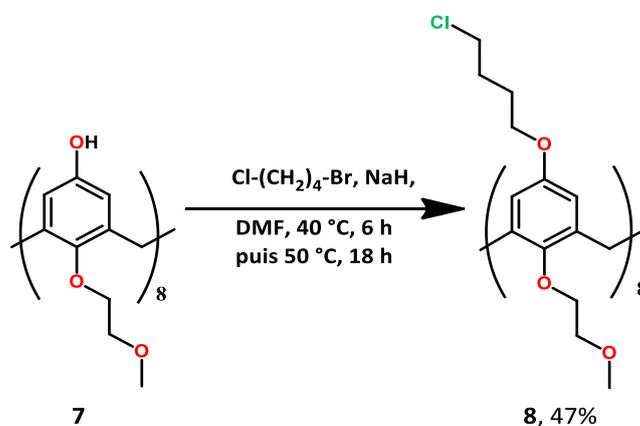


Figure 2.21 : Synthèse du composé **8**.

Ce dernier est obtenu, après purification par chromatographie sur gel de silice, sous la forme d'une poudre jaunâtre avec un rendement de 47 %. Cette étape de réaction reste encore à optimiser afin d'améliorer le rendement.

L'addition de 10 équivalents de thioacétate de potassium au composé **8**, permet la substitution nucléophile des atomes de chlores par les groupements thioacétates et l'obtention du composé **9** (Figure 2.22).

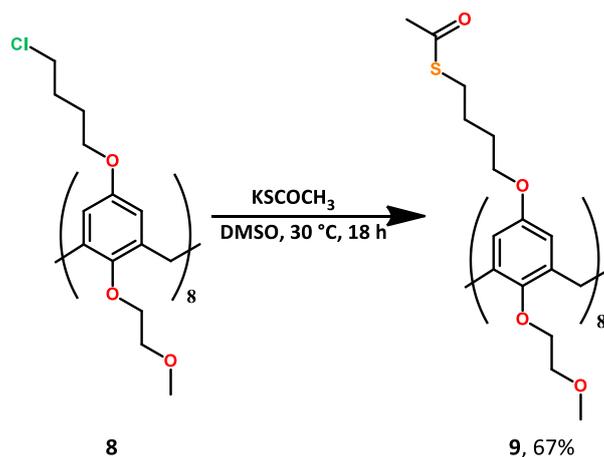


Figure 2.22 : Synthèse du composé **9**.

Le composé **9** est obtenu, après filtration et plusieurs lavages, sous la forme d'une poudre jaunâtre avec un rendement de 67 %. Sur le spectre RMN du proton ^1H , l'apparition d'un signal dont l'intégration correspond à 24 protons à 1,53 ppm, dans la zone caractéristique des aliphatiques, est attribuée aux protons des groupements méthyles des motifs thioacétate. La symétrie des pics nous confirme la symétrie de la molécule obtenue et donc la substitution complète des groupements chlorés.

Le composé **10** est synthétisé dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour la synthèse du composé **5**. Une solution de méthanolate de sodium, préparée à partir de 60 équivalents de sodium dans du méthanol anhydre, est mise en présence du composé **9**, solubilisé dans le THF, pendant 1 heure à température ambiante. Le pH du milieu réactionnel est ensuite ajusté à 1 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 M. L'intermédiaire moléculaire formé n'a pas été isolé.

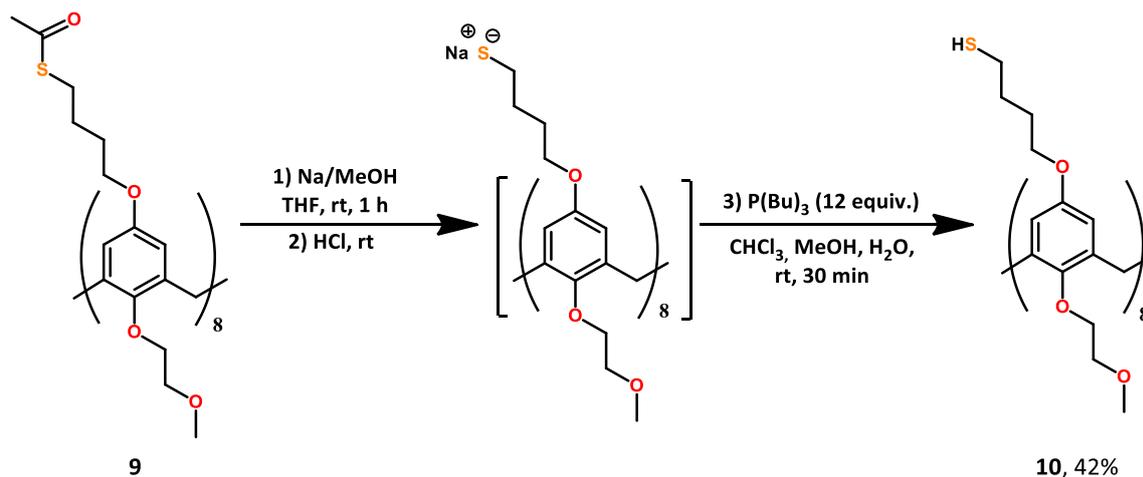
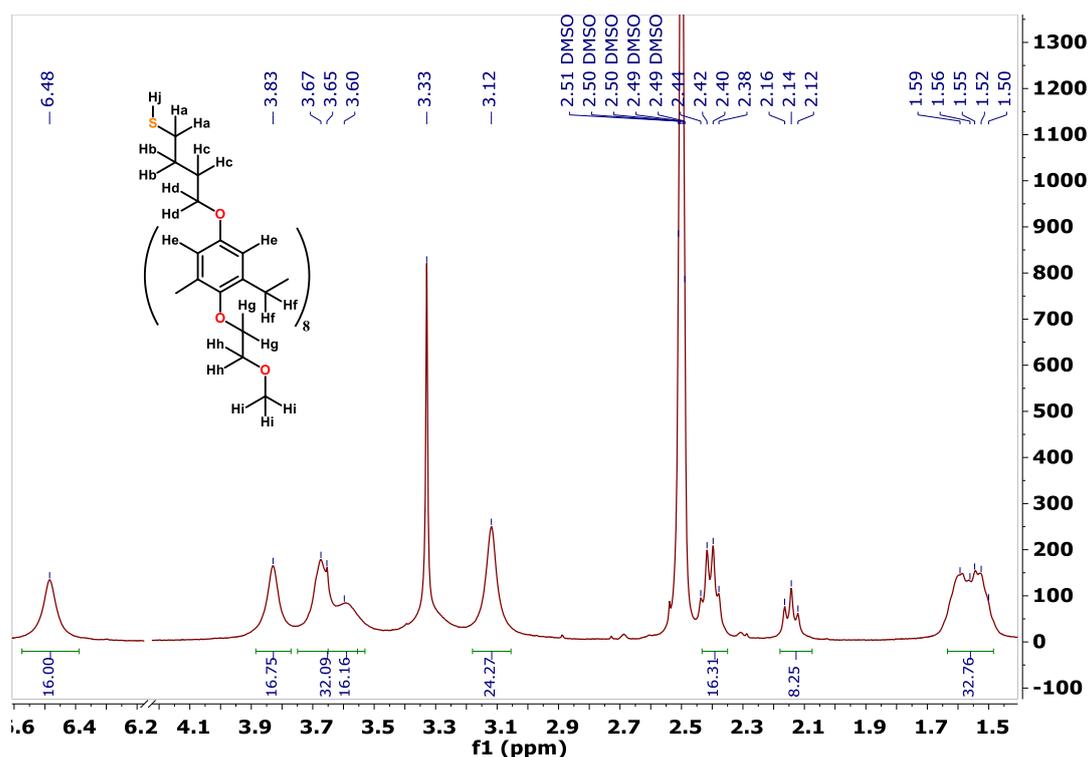


Figure 2.23 : Synthèse du composé **10**.

La formation de ponts disulfures intramoléculaires est éliminée grâce à l'ajout de 12 équivalents de tri-*n*-butylphosphine à cet intermédiaire. Le composé **10** est obtenu, après précipitation au *n*-hexane, puis filtration, sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 42 %.

Ce produit a été caractérisé par spectroscopies RMN ^1H et ^{13}C , ainsi qu'en spectrométrie de masse. En RMN du proton ^1H (Figure 2.24), la symétrie des pics confirme la symétrie de la molécule. Ainsi, l'intégration de chaque signal correspond à un multiple de 8 protons. Il est possible de distinguer dans la partie aliphatique le signal correspondant au proton H_j du groupement thiol, qui se situe à 2,14 ppm. Les protons des groupements méthyles en couronne inférieure sont visibles à 3,12 ppm. Il est intéressant de constater que le signal à 2,41 ppm, correspondant aux protons H_a situés sur le carbone en α du soufre, se présente sous la forme d'un triplet dédoublé ($^3J(\text{Hg}, \text{Hh}) = 7,01 \text{ Hz}$), dû au couplage entre ces atomes d'hydrogène et ceux présents sur l'atome de soufre. Le spectre RMN ^{13}C confirme l'obtention du composé **10**.



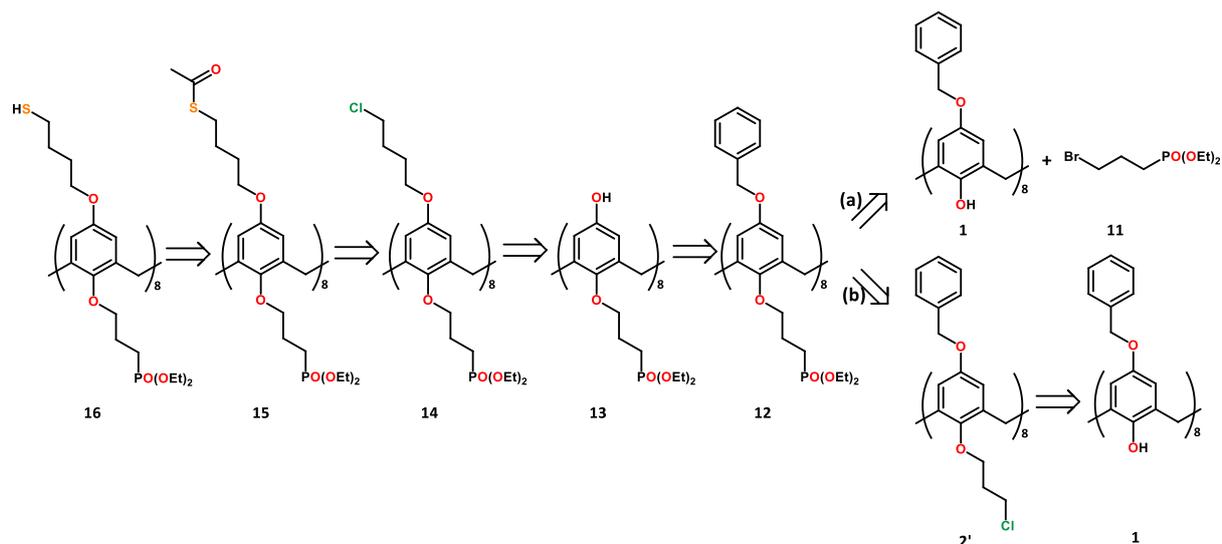
Protons	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg	Hh	Hi	Hj
δ (ppm)	2,41	1,52	1,56	3,66	6,48	3,83	3,66	3,59	3,12	2,14

Figure 2.24 : Spectre RMN ^1H du composé **10** dans le DMSO-d_6 , enregistré à 360 MHz, à 25 °C.

4. Synthèse et caractérisation du calixarène fonctionnalisé *p*-

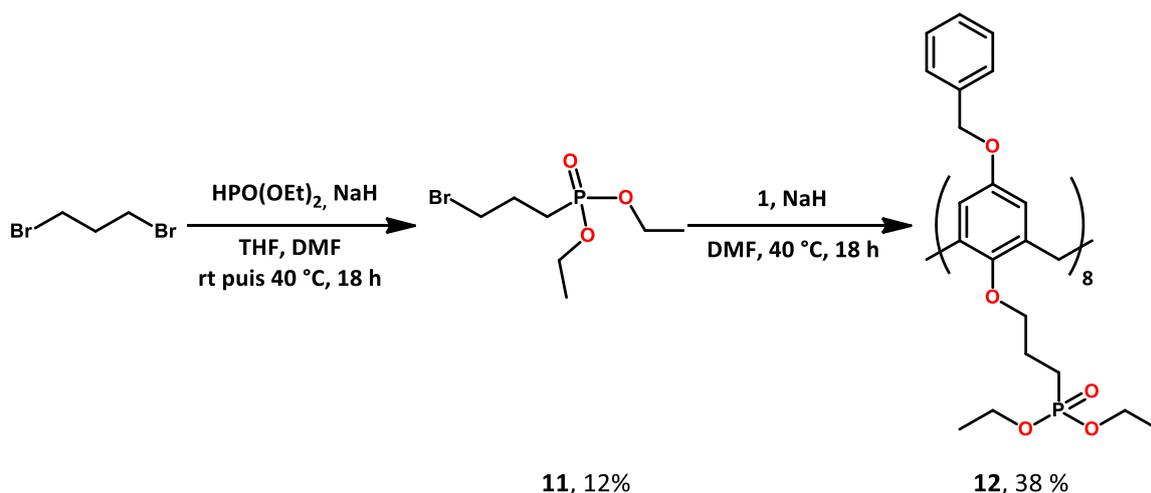
octa(mercaptoputoxy)-octa(diéthylphosphonatopropyl)calix[8]arène **16**

Le calix[8]arène **16**, comme le composé **10**, porte à l'inverse du calixarène $\text{C}_8\text{OH-SH}$ **5** huit chaînes à 4 carbones terminées par un groupement thiol, sur la couronne supérieure. La couronne inférieure est quant à elle fonctionnalisée par des chaînes à trois carbones terminées par un groupement phosphonate. La présence des groupements phosphonates est de nature à améliorer la solubilité du calixarène et des nanoparticules dans les alcools. Les principales étapes de rétrosynthèse conduisant à l'obtention du composé **16** sont montrées en Figure 2.25.

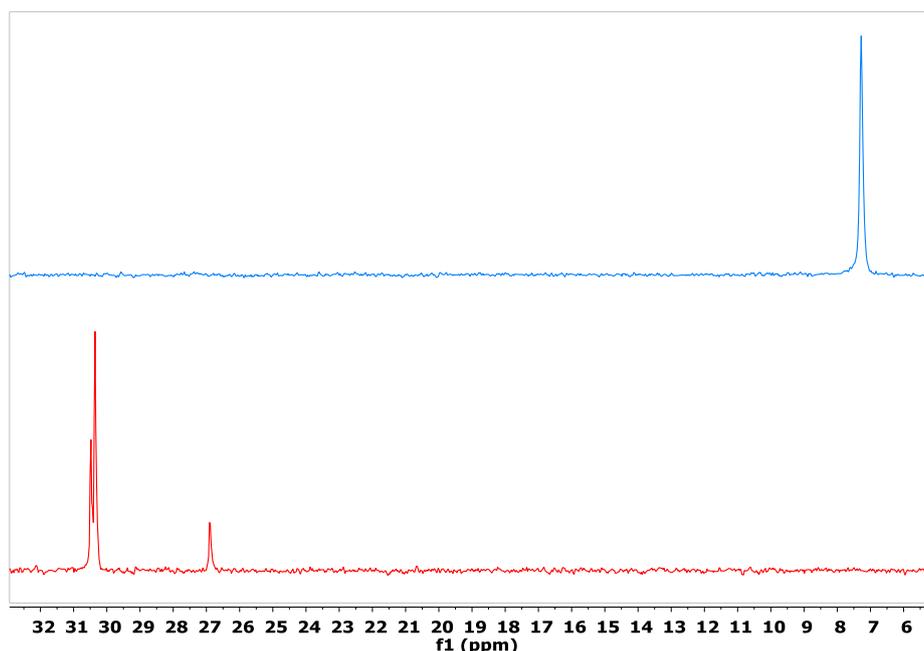

 Figure 2.25 : Étapes de rétrosynthèse conduisant au composé **16**.

Le calixarène $C_8Bn-PO(OEt)_2$ **12**, l'un des intermédiaires à la synthèse du $C_8SH-PO(OEt)_2$, a pu être préparé par deux voies de synthèse différentes. La voie **(a)**, dite « top-down », conduit au composé **12**, *via* la synthèse préalable d'une chaîne à trois carbones constituée d'un groupement phosphonate, ensuite greffée en couronne inférieure du composé **1**. La voie **(b)**, réalisée au laboratoire par Cyril Martini, conduit au composé **12** par fonctionnalisation directe de la couronne inférieure du calix[8]arène **1**, comme pour les synthèses précédentes, en passant par l'intermédiaire **2'**. N'ayant pas réalisé cette synthèse, je ne la détaillerai pas. À partir de cette molécule, la fonctionnalisation en trois étapes de la couronne supérieure a permis d'obtenir le composé **16**.

Pour la voie **(a)**, la première étape consiste en la fonctionnalisation de 1,3-dibromopropane par la diéthylphosphite. L'utilisation de 1,2 équivalents d'hydrure de sodium dans le THF anhydre permet la déprotonation de la phosphite. Le dihalogénure va ensuite subir une attaque nucléophile de la part de la diéthylphosphite déprotonée, sur le carbone en α de l'atome de brome, afin de former le composé **11** (Figure 2.26).


 Figure 2.26 : Synthèse du composé **12**.

Après 18h de réaction, la fraction brute est récoltée et analysée par RMN ^{31}P (Figure 2.27). Le spectre en bleu correspond au produit de départ engagé dans la réaction, la diéthylphosphite, présentant un signal à 7,28 ppm. Il est possible de voir sur le spectre rouge, correspondant à la fraction brute récoltée, qu'aucune trace de produit de départ n'est présente après 18h de réaction. En revanche, trois signaux sont visibles sous la forme de singulets à 26,88 ppm, 30,35 ppm et 30,48 ppm.


 Figure 2.27 : Spectre RMN ^{31}P de la diéthylphosphite (en bleu) et de la fraction brute récoltée lors de la synthèse du composé **11** (en rouge).

La fraction brute a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse GC-MS dans le but de déterminer la nature des trois produits présents. Cette analyse a en fait révélé la présence de quatre produits distincts : le dibromopropane, qui n'était pas visible en RMN du phosphore (Figure 2.27), le diéthylpropylphosphonate (**a**) présent à 32 % dans la

fraction, le tétraéthylpropane-1,3-diylbisphosphonate **(b)**, présent à 7 % dans la fraction et le composé **11**, présent à 61 % dans la fraction (Figure 2.28). Ces rendements ont été calculés en fonction du diéthylphosphite, produit limitant de la réaction.

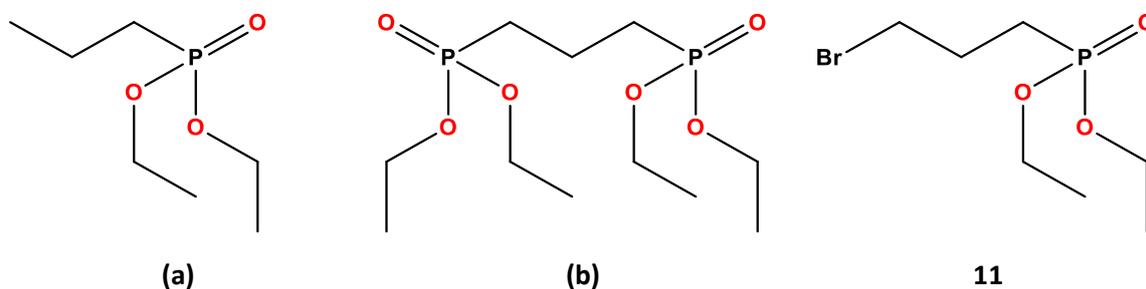


Figure 2.28 : Produits récoltés dans la fraction brute de la synthèse de composé **11**.

Le produit **(a)** correspond à une sur-réduction du composé **11**, alors que le produit **(b)** est issu d'une seconde attaque nucléophile sur le composé **11**. De manière à améliorer le rendement final de cette réaction, nous envisageons de réaliser la synthèse du composé **11** grâce à la réaction Michaëlis-Arbuzov, de manière à éviter l'introduction d'hydrure dans le milieu réactionnel et ainsi éviter une sur-réduction du produit final, comme observé précédemment.

Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **11** est obtenu sous la forme d'un poudre orange avec un rendement faible de 12 %. Ceci indique que la méthode de purification du composé **11** n'est pas adaptée, puisque le rendement chute considérablement par rapport au rendement brut obtenu ci-avant. Le spectre RMN ^1H de la fraction récoltée contenant le composé **11**, indique présente des signaux situés à 4,11 ppm et 1,33 ppm, correspondant aux protons des groupements phosphonates. Les trois signaux correspondants aux protons du 1,3-dibromopropane sont visibles à 3,46 ppm, 2,14 ppm et 1,90 ppm.

La seconde étape nécessite 16 équivalents du composé **11** en présence de 16 équivalents de NaH dans le DMF anhydre à 40 °C pendant 18 heures. Le composé **12** est alors obtenu, après purification par chromatographie sur gel de silice, sous la forme d'une poudre orangée avec un rendement de 38 %. Le spectre RMN ^1H présente dans la région des protons aromatiques deux signaux à 6,99 ppm et à 6,47 ppm, correspondant respectivement aux protons situés sur les groupements benzyles et aux protons composant la chaîne calixarénique, en ortho des cycles aromatiques.

Le composé **13** a été synthétisé par Cyril MARTINI, le protocole de synthèse est référencé en partie expérimentale, mais je ne détaillerai pas cette synthèse ici.

Le composé **14** est préparé par déprotonation des groupements -OH du composé **13**, en présence de 16 équivalents de NaH dans le diméthylformamide (Figure 2.29). Le 1,4-

bromochlorobutane ajouté au milieu réactionnel, subit alors une attaque nucléophile sur le carbone situé en α du brome.

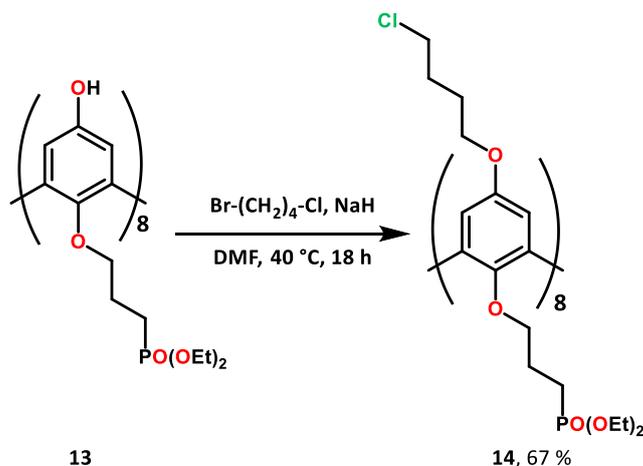


Figure 2.29 : Synthèse de composé **14**.

Le composé **14** est obtenu, après purification par chromatographie sur gel de silice, avec un rendement de 67 %, sous la forme d'une poudre blanche. Le spectre RMN ^1H montre l'apparition de quatre signaux supplémentaires, dans la gamme caractéristique des protons aliphatiques, correspondants aux protons de la chaîne carbonée.

Le composé **15** est préparé à partir du composé **14**, par addition de 14 équivalents de thioacétate de potassium dans le DMSO (Figure 2.30). Le composé **15** est obtenu par attaque nucléophile du thioacétate sur le carbone situé en α du chlore.

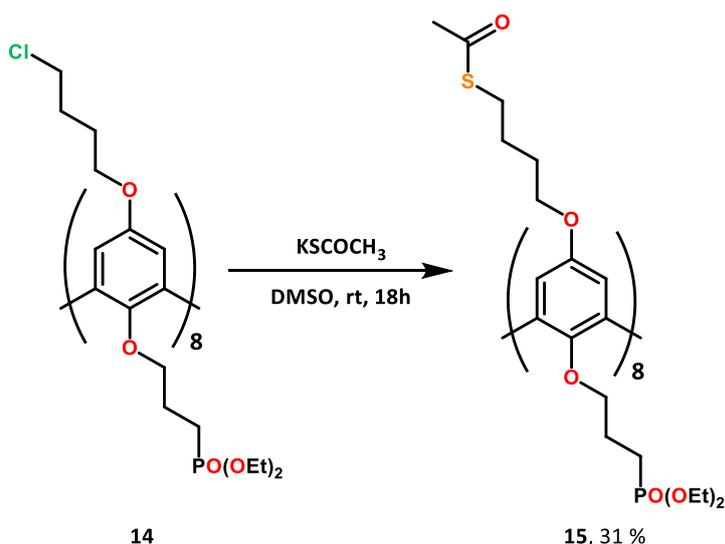
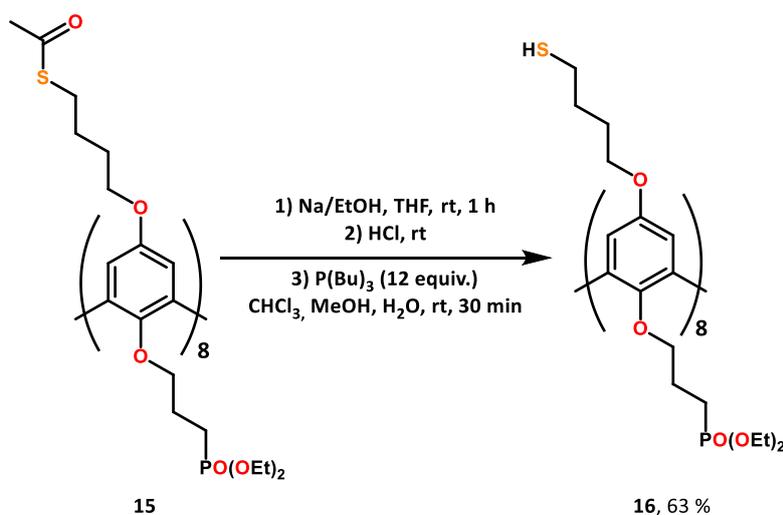


Figure 2.30 : Synthèse du composé **15**.

Le composé **15** est obtenu, après purification par chromatographie sur gel de silice, avec un rendement de 78 % sous la forme d'une poudre jaunâtre. Le spectre RMN ^1H présente un nouveau signal à 2,29 ppm, caractéristique du méthyle du motif thioacétate.

Le composé **16** est préparé à partir du composé **15** par hydrolyse en milieu basique du thioacétate. Dans un premier temps, 60 équivalents de sodium solide sont solubilisés dans de l'éthanol. La solution d'éthanoate de sodium est mise en présence du composé **15**, dans le THF pendant une heure, à température ambiante. Le pH de la solution est alors ajusté à 1, à l'aide d'une solution d'HCl à 1 M. La formation de ponts disulfures intramoléculaires est empêchée par l'ajout de 12 équivalents de tri-*n*-butylphosphine dans un mélange de chloroforme (CHCl₃), de méthanol (MeOH) et d'eau au milieu réactionnel. L'ajout de *n*-pentane dans le milieu permet la précipitation du composé **16**.

Figure 2.31 : Synthèse du composé **16**.

Le composé **16** est obtenu après filtration et séchage, sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 63 %. Le signal du proton situé sur l'atome de soufre n'est pas visible sur le spectre RMN ¹H réalisé dans le chloroforme. En revanche, tous les pics sont symétriques, ce qui prouve la pureté et la symétrie de la molécule.

5. Synthèse du *p*-octa(benzyloxy)-octa(diphénylphosphinopropyl)

calix[8]arène

La synthèse d'un calix[8]arène possédant des groupements benzyles en couronne supérieure et des chaînes carbonées à trois carbones terminées par un groupement diphénylphosphine en couronne inférieure a été tentée (Figure 2.32). Ce composé est en effet susceptible de se coordiner à la surface des nanoparticules d'argent par les groupements phosphines.

Cette réaction nécessite la préparation d'une solution de diphénylphosphure de lithium, réalisée en présence de 33 équivalents de lithium solide et 8,3 équivalents de triphénylphosphine pendant 3 heures. L'ajout de cette solution à une solution du composé **2'** dans le THF, permet la substitution nucléophile de l'atome de chlore par la diphénylphosphine.

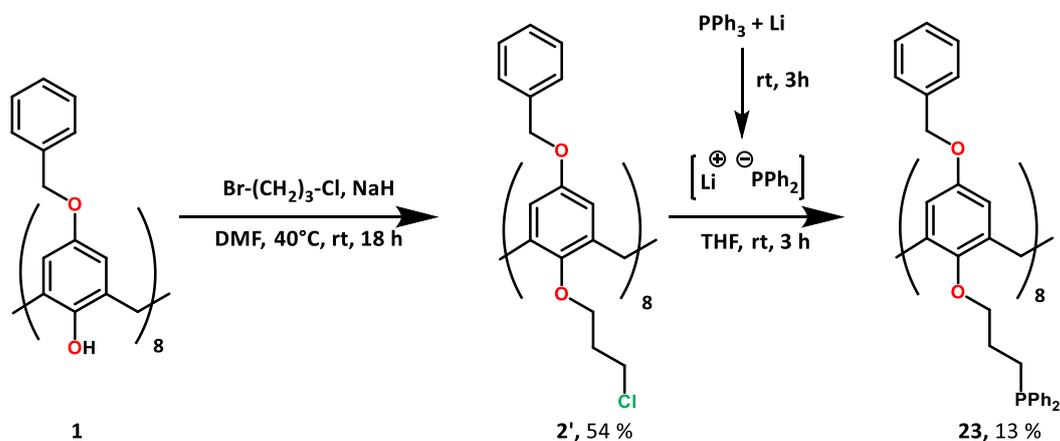


Figure 2.32 : Synthèse du composé **23**.

Cette synthèse n'a pas donné de résultats probants et le composé **23** a été obtenu avec un rendement très faible (< 20 %). La caractérisation par RMN du proton ^1H , montrant des signaux très peu résolus caractéristiques d'une conformation bloquée et de mouvements lents de la molécule, s'est révélée difficile à interpréter. En revanche, la spectrométrie de masse nous indique que le produit est bien présent, mais que de nombreux sous-produits ont aussi été formés. Par ailleurs, le phosphure de lithium est une espèce très instable et très réactive, à température ambiante, conduisant facilement au dimère bis-diphénylphosphine. Des résultats plus récents, réalisés par Ibrahim Abdellah, ont montré que cette réaction donne des résultats bien meilleurs, lorsqu'elle est réalisée à -20°C , à partir du diphénylphosphure de potassium commercial.

6. Conclusion

Ce chapitre a présenté les différents calixarènes synthétisés lors de ces travaux de thèse. La synthèse du calix[8]arène $\text{C}_8\text{OH-SH}$ de référence, déjà utilisé par Priyanka Ray au cours de sa thèse a été optimisée. Les rendements ont été améliorés et la synthèse est désormais possible à plus grande échelle. Ce calixarène sera testé dans le **chapitre 3** pour la stabilisation de nanoparticules métalliques.

La synthèse de trois autres calix[8]arènes a été développée. Bien que ces synthèses aient abouties, par manque de temps, nous n'avons pas pu tester l'efficacité du $\text{C}_8\text{SH-PO}(\text{OEt})_2$ et du $\text{C}_8\text{Bn-PPh}_2$ pour la stabilisation de nanoparticules métalliques. Ceci fait partie des perspectives.

Références bibliographiques

- (1) Ray, P., Calixarenes and nanoparticles: Synthesis, properties and applications. Université Paris-Sud, **2013**.
- (2) Liu, J.; Ong, W.; Kaifer, A. E., A "Macrocyclic Effect" on the Formation of Capped Silver Nanoparticles in DMF. *Langmuir* **2002**, *18*, 5981-5983.
- (3) Ha, J. M.; Katz, A.; Drapailo, A. B.; Kalchenko, V. I., Mercaptocalixarene-Capped Gold Nanoparticles via Postsynthetic Modification and Direct Synthesis: Effect of Calixarene Cavity-Metal Interactions. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1137-1142.
- (4) Tshikhudo, T. R.; Demuru, D.; Wang, Z.; Brust, M.; Secchi, A.; Arduini, A.; Pochini, A., Molecular recognition by calix[4]arene-modified gold nanoparticles in aqueous solution. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (19), 2913-2916.
- (5) Pescatori, L.; Boccia, A.; Ciesa, F.; Rossi, F.; Grillo, V.; Arduini, A.; Pochini, A.; Zanoni, R.; Secchi, A., The effect of ligand denticity in size-selective synthesis of calix[n]arene-stabilized gold nanoparticles: a multitechnique approach. *Chemistry* **2010**, *16* (36), 11089-11099.
- (6) Boccia, A.; Zanoni, R.; Arduini, A.; Pescatori, L.; Secchi, A., Structural electronic study via XPS and TEM of subnanometric gold particles protected by calixarenes for silicon surface anchoring. *Surface and Interface Analysis* **2012**, *44* (8), 1086-1090.
- (7) Ullman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self Assembly*, **1991**.
- (8) Hartlieb, K. J.; Martin, A. D.; Saunders, M.; Raston, C. L., Photochemical generation of small silver nanoparticles involving multi-functional phosphonated calixarenes. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34* (9), 1834.
- (9) Hartlieb, K. J.; Saunders, M.; Raston, C. L., Templating silver nanoparticle growth using phosphonated calixarenes. *Chemical Communications (Cambridge England)* **2009**, (21), 3074-3076.
- (10) Ha, J. M.; Solovyov, A.; Katz, A., Synthesis and characterization of accessible metal surfaces in calixarene-bound gold nanoparticles. *Langmuir* **2009**, *25* (18), 10548-10553.
- (11) Huc, V.; Pelzer, K., A new specifically designed calix[8]arene for the synthesis of functionalized, nanometric and subnanometric Pd, Pt and Ru nanoparticles. *Journal of Colloid & Interface Science* **2008**, *318* (1), 1-4.
- (12) Casnati, A.; Ferdani, R.; Pochini, A.; Ungaro, R., p-(Benzyloxy)calix[8]arene: One-Pot Synthesis and Functionalization. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (18), 6236-6239.
- (13) Li, H.; Zhang, Y.; Wang, X.; Xiong, D.; Bai, Y., Calixarene capped quantum dots as luminescent probes for Hg²⁺ ions. *Materials Letters* **2007**, *61* (7), 1474-1477.
- (14) Zhan, J.; Wen, L.; Miao, F.; Tian, D.; Zhu, X.; Li, H., Synthesis of a pyridyl-appended calix[4]arene and its application to the modification of silver nanoparticles as an Fe³⁺ colorimetric sensor. *New Journal of Chemistry* **2012**, *36* (3), 656-661.
- (15) Lee, J. H.; Jung, S. H.; Lee, S. S.; Kwon, K. Y.; Sakurai, K.; Jaworski, J.; Jung, J. H., Ultraviolet Patterned Calixarene-Derived Supramolecular Gels and Films with Spatially Resolved Mechanical and Fluorescent Properties. *ACS Nano* **2017**, *11* (4), 4155-4164.
- (16) Kumar, N.; Pham-Xuan, Q.; Depauw, A.; Hemadi, M.; Ha-Duong, N.-T.; Lefevre, J.-P.; Ha-Thi, M.-H.; Leray, I., New sensitive and selective calixarene-based fluorescent sensors for the detection of Cs⁺ in an organoaqueous medium. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (15), 7162-7170.
- (17) Lotfi, B.; Tarlani, A.; Akbari-Moghaddam, P.; Mirza-Aghayan, M.; Peyghan, A. A.; Muzart, J.; Zadnabad, R., Multivalent calix[4]arene-based fluorescent sensor for detecting silver ions in aqueous media and physiological environment. *Biosens Bioelectron* **2017**, *90*, 290-297.
- (18) Qazi, M. A.; Ocak, U.; Ocak, M.; Memon, S., An excellent copper selective chemosensor based on calix[4]arene framework. *Anal Chim Acta* **2013**, *761*, 157-168.

- (19) Rathod, N. V.; Joshi, K.; Jadhav, A. S.; Kalyani, V. S.; Selvaraj, K.; Malkhede, D. D., A novel interaction study of Th(IV) and Zr(IV) with 4-sulfonatocalix[6]arene: Experimental and theoretical investigation. *Polyhedron* **2017**, *137*, 207-216.
- (20) Zhou, Y.; Liu, C.; Xu, H.; Yu, H.; Lu, Q.; Wang, L., Study on the fluorescence behavior of p-sulfonated calix[4,6]arene in cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide solution and its analytical application. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2007**, *66* (4-5), 919-923.
- (21) Kim, J. S.; Quang, D. T., Calixarene-derived fluorescent probes. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (9), 3780-3799.
- (22) Valeur, B.; Leray, I., Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205* (1), 3-40.
- (23) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.
- (24) McNeillie, A.; Brown, D. H.; Smith, W. E.; Gibson, M.; Watson, L., X-ray photoelectron spectra of some gold compounds. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, (5), 767.
- (25) Shul'ga, Y. M.; Rubtsov, V. I.; Vasilets, V. N.; Lobach, A. S.; Spitsyna, N. G.; Yagubskii, E. B., EELS, XPS and IR study of C60-2S8 compound. *Synthetic Metals* **1995**, *70* (1-3), 1381-1382.

Chapitre 3 : Synthèse radiolytique de nanoparticules mono- et bimétalliques

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie radiolytique de nanoparticules mono- et bimétalliques, issues de sels métalliques précurseurs différents et stabilisées par le *p*-octa(hydroxy)-octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène **5** dans l'éthanol. Une première partie présente les principes généraux de la synthèse radiolytique des nanoparticules métalliques. Une seconde partie décrit les résultats obtenus dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'argent. Différents paramètres ont été testés : le rapport métal/calixarène, la concentration et l'influence du sel précurseur. La troisième partie s'intéresse uniquement aux nanoparticules d'or synthétisées. Les nanoparticules bimétalliques Au-Ag étant aussi utilisées en catalyse¹⁻³, leur synthèse et les résultats obtenus constitueront la quatrième partie de ce chapitre. Différents sels précurseurs ont été utilisés pour étudier l'influence du contre-ion sur la taille et la structure des nanoparticules obtenues.

Le mode opératoire général de la synthèse des nanoparticules est présenté dans la partie expérimentale. Les synthèses de nanoparticules stabilisées par d'autres calixarènes que celui utilisé dans ce chapitre, sont présentées en **Annexe 2**, du fait de leurs résultats moins intéressants.

1. Synthèse radiolytique à partir de sels métalliques

1.1. La radiolyse

La radiolyse regroupe l'ensemble des transformations chimiques provoquées dans la matière par l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant.⁴ Depuis le début des années 80, la radiolyse a connu une forte ascension dans le domaine des nanomatériaux. En effet, elle permet entre autre, la synthèse de nanoparticules mono- et bimétalliques, de métaux nobles ou non, de taille, forme et structure contrôlées.

La radiolyse est réalisable sous deux régimes différents : le régime continu et le régime impulsionnel. Le régime continu (radiolyse gamma γ) permet de connaître avec précision le bilan de l'ensemble des produits stables, les propriétés structurales des agrégats stables formés. C'est une méthode puissante et efficace permettant de former des petits clusters métalliques monodisperses en solution et de synthétiser des nano-objets métalliques de taille, forme et structure contrôlées.^{5,6} Le régime impulsionnel (radiolyse impulsionnelle aux électrons accélérés) permet d'observer les espèces

transitoires et de déterminer les étapes intermédiaires du mécanisme et dans certaines conditions les propriétés des agrégats transitoires.^{5,7}

C'est une technique très largement utilisée au Laboratoire de Chimie Physique et sur laquelle de nombreuses études ont été menées. En 1973, les premières études sur la réduction d'ions monovalents de cuivre par irradiation ont été menées. Bien que des molécules d'hydrogène ont été détectées, le métal résultant de cette réduction n'ont pu être observées.⁸ Ces résultats ont été expliqués par l'état « quasi-atomique » des nanoparticules métalliques, propriété thermodynamique spécifique par rapport à leur équivalent massif.

Depuis, les premières étapes de nucléation d'argent ont été étudiées par les équipes de A. Henglein,^{9,10} E. Janata¹¹ et J. Belloni^{12,13} grâce à la radiolyse en régime impulsif. Il a aussi été montré que la radiolyse pouvait être utilisée pour la synthèse de nanoparticules de métaux nobles (argent, or, platine, palladium) et non-nobles (cuivre) en solution aqueuse comme dans les alcools.¹⁴⁻¹⁶ Grâce à ces travaux, nous savons aujourd'hui que, du fait d'une distribution homogène des radicaux initiaux au sein de la solution, la radiolyse permet un meilleur contrôle de la coalescence des atomes métalliques en solution par rapport à une synthèse par réduction chimique classique. Cela en fait donc une très bonne méthode pour la synthèse de nanoparticules métalliques.

1.1.1. Interaction rayonnement-matière

Un rayonnement ionisant est un rayonnement de très forte énergie (rayons γ ou X, faisceaux de particules chargées) provoquant l'ionisation de la matière avec laquelle il interagit. Il en résulte, l'éjection d'un électron possédant une énergie cinétique assez grande pour ioniser à son tour la matière sur sa trajectoire. Ce phénomène est déterminé par l'interaction coulombienne entre le champ électrostatique des particules élémentaires, constituant le rayonnement ionisant (photons), et celui de la matière. Il occasionne à la fois le ralentissement des particules élémentaires incidentes et un effet radiolytique initial (ionisation et/ou excitation) sur les molécules les plus abondantes dans le milieu, c'est-à-dire souvent le solvant.

Une irradiation est caractérisée notamment par sa dose et son débit de dose. La dose D_0 est l'énergie absorbée par le milieu. Elle s'exprime en unités internationales en Joules par kilogramme ou Gray (Gy) avec $1 \text{ Gy} = 6,24 \cdot 10^{14} \text{ eV.g}^{-1}$. Le débit de dose ou intensité est la dose délivrée par unité de temps. Il s'exprime en Gray par seconde (Gy.s^{-1}). Du point de vue expérimental, les transformations radiolytiques sont généralement étudiées en fonction de la dose d'énergie cédée par le rayonnement. La grandeur à laquelle on s'intéresse le plus souvent dans les travaux de chimie sous rayonnement est le rendement radiolytique. Le rendement radiolytique G est le nombre d'espèces élémentaires

disparues ou formées dans un volume donné par Joule d'énergie apportée. Il dépend du rayonnement, de la température et de la nature du milieu irradié (solide ou solution).

1.1.2. Radiolyse d'un liquide

Le principe de la synthèse de nanoparticules métalliques par voie radiolytique consiste en l'irradiation d'une solution contenant des ions métalliques précurseurs dans un solvant polaire, en présence de ligands ou supports, ayant pour but de limiter la croissance et l'agrégation des nanoparticules synthétisées. Il s'agit d'une méthode qui implique uniquement les électrons des atomes ou molécules mis en jeu et non leurs noyaux. Les produits formés ne sont donc pas radioactifs ; les énergies mises en jeu ne dépassent pas 10 MeV.

Les synthèses de nanoparticules par voie radiolytique dans des solvants organiques ont beaucoup moins été étudiées que celles réalisées dans l'eau, toutefois plusieurs études ont montré que l'utilisation des alcools donne accès à la gamme de polarité de ces solvants, rendant l'étude des espèces insolubles dans l'eau envisageable, élargissant ainsi la gamme de ligands compatibles ainsi que les champs d'applications potentiels.

Dans un milieu liquide, la pénétration d'un rayonnement ionisant provoque principalement l'excitation et l'ionisation des molécules de solvant. Les électrons « arrachés » aux molécules de solvant lors de l'irradiation de l'échantillon vont perdre progressivement leur énergie et provoquent sur leur passage une cascade d'excitations et d'ionisations des autres molécules. Lorsque leur énergie cinétique atteint le même ordre de grandeur que l'énergie thermique contenue dans le milieu, les électrons se thermalisent et se solvatent.

Les cations primaires formés lors de l'ionisation subissent des réactions ion-molécule et donnent naissance à des radicaux. Les espèces formées (électrons solvatés, ions et radicaux) sur le passage des électrons sont initialement distribuées de façon inhomogène et regroupées dans de petits volumes appelés « grappes ». Des réactions intra-grappes ont ensuite lieu et d'autres produits sont formés par recombinaison ou dimérisation. Après une dizaine de nanosecondes, toutes ces espèces dites primaires ont diffusé dans le milieu et réagissent selon les lois de la cinétique homogène avec les solutés présents dans le milieu.¹⁷

L'ensemble des réactions mises en jeu lors de la radiolyse d'un solvant protoné est schématisé en Figure 3.1.

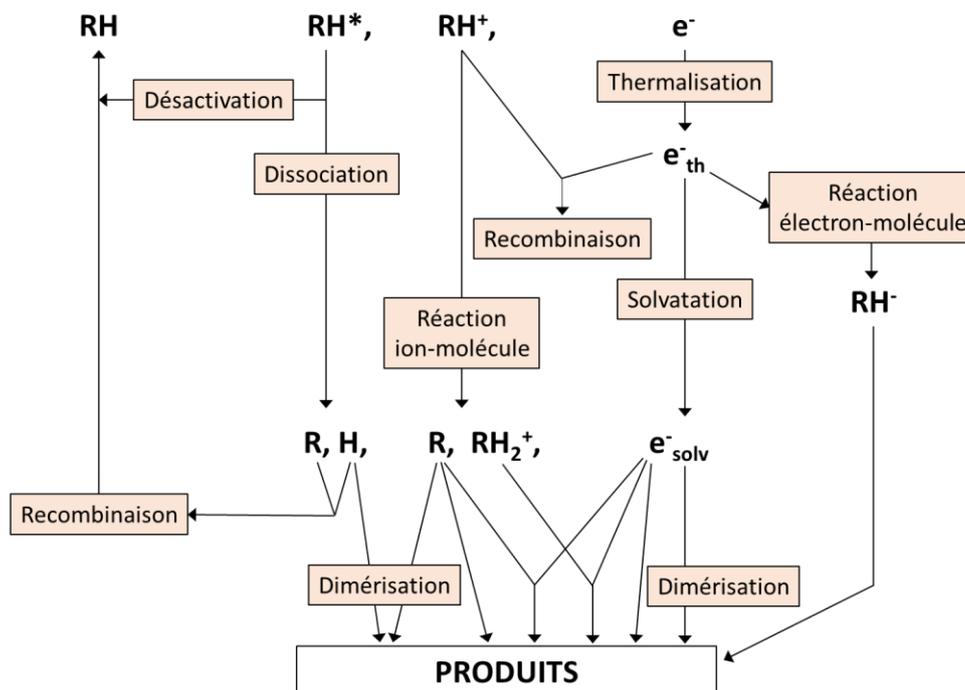


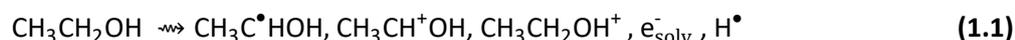
Figure 3.1: Réactions ayant lieu lors de la radiolyse d'un solvant protoné, avec R = CH₃CH₂O.¹⁸

1.1.3. Radiolyse de l'éthanol

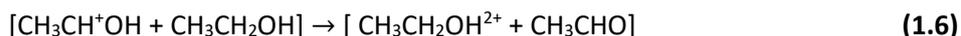
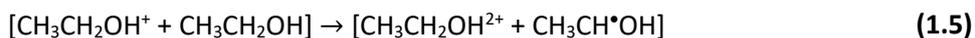
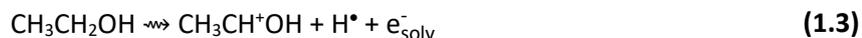
Le principal solvant utilisé au cours de cette thèse est l'éthanol. Nous allons donc en détailler la radiolyse, en nous référant aux travaux réalisés par G. Freeman dans les années 1965-70.¹⁹⁻²¹ En effet, les études précédentes ne concordant pas sur les valeurs des rendements radiolytiques des espèces produites, J. Myron et G. Freeman ont décidé en 1965 de réaliser une étude par spectrométrie de masse plus poussée des réactions ayant lieu au cours de la radiolyse de l'éthanol.¹⁹

Alors que la radiolyse de certains alcools a été revue récemment (méthanol^{22,23}, éthylène glycol²⁴), cela n'a pas été le cas pour l'éthanol. Les travaux plus récents réalisés se sont essentiellement intéressés à l'électron solvaté et pas à l'identification et la quantification des différents produits formés.^{25,26}

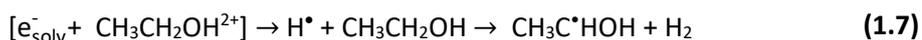
Quelques nanosecondes après le passage du rayonnement ionisant dans un échantillon d'éthanol, suite à la formation de produits moléculaires dans les grappes et à la diffusion de radicaux issus de ces grappes, les espèces primaires suivantes sont formées (équation 1.1) :



Les étapes de la radiolyse de l'éthanol se décomposent selon les différentes équations réactionnelles suivantes :



Contrairement à la radiolyse de l'eau, toutes les espèces formées lors de la radiolyse de l'éthanol sont réductrices. L'ajout d'un « scavenger » afin de neutraliser les produits oxydants formés n'est alors pas nécessaire. Les électrons qui ne s'échappent pas de la grappe (indiqués entre crochets) se recombinent avec les ions positifs (équation 1.7) :



Et les électrons solvatés libres en solution se recombinent avec le solvant pour former les radicaux hydrogènes H^\bullet :

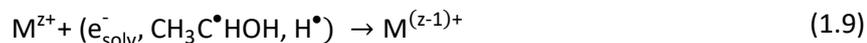


Ces espèces résultant de la radiolyse de l'éthanol, les électrons solvatés e_{solv}^- et les radicaux H^\bullet , sont des espèces très fortement réductrices. Elles réduisent avec facilité tous les ions métalliques, potentiellement complexés à un ou plusieurs ligands, jusqu'au degré d'oxydation zéro. Lorsque le rayonnement traverse l'échantillon, la réduction des molécules de solvant est amorcée au même moment partout au sein de l'échantillon, les espèces réductrices sont alors générées avec une distribution homogène dans la solution.

1.2. Réduction des ions et formation des nanoparticules métalliques

1.2.1. Mécanismes de nucléation/croissance

Les ions métalliques M^{z+} présents dans la solution irradiée réagissent avec les espèces primaires, fortement réductrices, de la radiolyse :



Le processus de formation des atomes par réductions successives des ions est suivi de la formation d'agrégats.¹⁰⁻¹³ L'énergie de liaison entre deux atomes de métaux de transition étant plus élevée que celle d'une liaison métal-solvant ou métal-ligand, on peut alors assister à la dimérisation d'espèces réduites, puis à leur croissance en clusters (**équations 1.11 et 1.12**). Il peut également y avoir des phénomènes d'association des ions M^{x+} aux atomes de métal (**équation 1.13**), et de coalescence de clusters chargés (**équation 1.14**). La réduction de ces ions M^{x+} se produit alors au niveau des clusters $[M_{(p+1)}]^{x+}$ déjà formés^{14,15,27}



Les réductions successives des cations M^{z+} jusqu'à M^0 et la coalescence des différentes entités formées conduisent finalement à la formation d'agrégats métalliques M_n . Ces étapes de réductions sont résumées en Figure 3.2. La charge à la surface d'agrégats M_q^{x+} provoque un effet de protection vis-à-vis de la coalescence en raison de la répulsion électrostatique entre agrégats de même charge et participe ainsi à la stabilisation du colloïde.

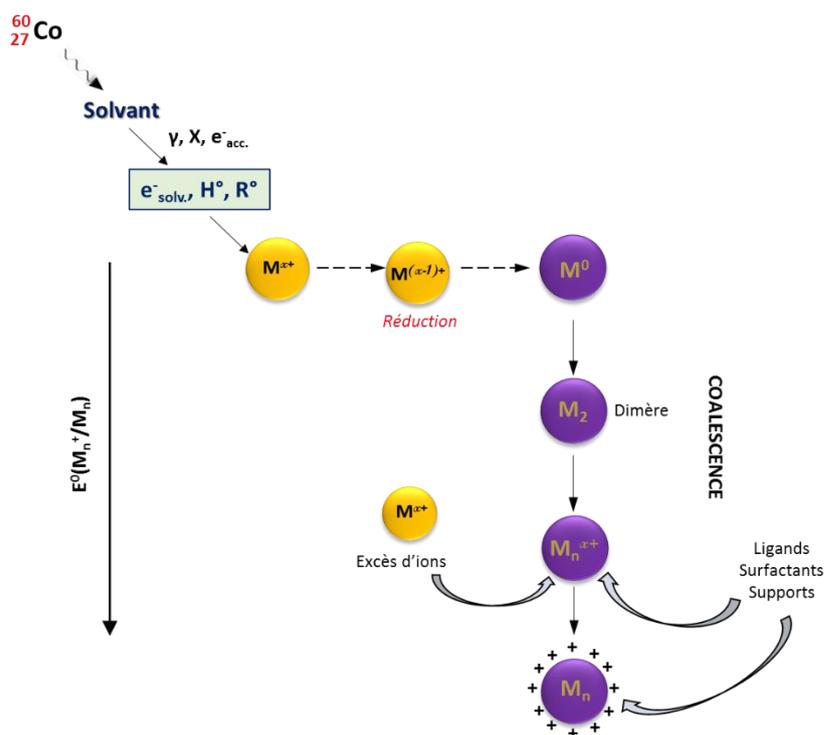


Figure 3.2: Schéma de la réduction d'ions métalliques en solution par irradiation ionisante.¹⁵

1.2.2. Effet du débit de dose

La croissance des clusters dépend du débit de dose, à savoir, la cinétique de réduction. A débit de dose élevé, la réduction des espèces est très rapide. De nombreuses espèces réduites sont produites simultanément, points de départ (germes) de nombreux clusters qui vont peu grossir lors des étapes de coalescence (Figure 3.3, **(a)**). Par contre, à faible débit de dose, la réduction est plus lente. Peu d'espèces réduites sont produites en même temps, il y a donc moins de germes qui vont donner naissance à moins de clusters qui vont grossir ; dans ce cas, l'association des ions M^+ avec les atomes métalliques est plus rapide que la vitesse de production des radicaux réducteurs (Figure 3.3 **(b)**) et la réduction des ions M^+ se produit dans la plupart des cas in situ à la surface de clusters M^{n+1} déjà formés.

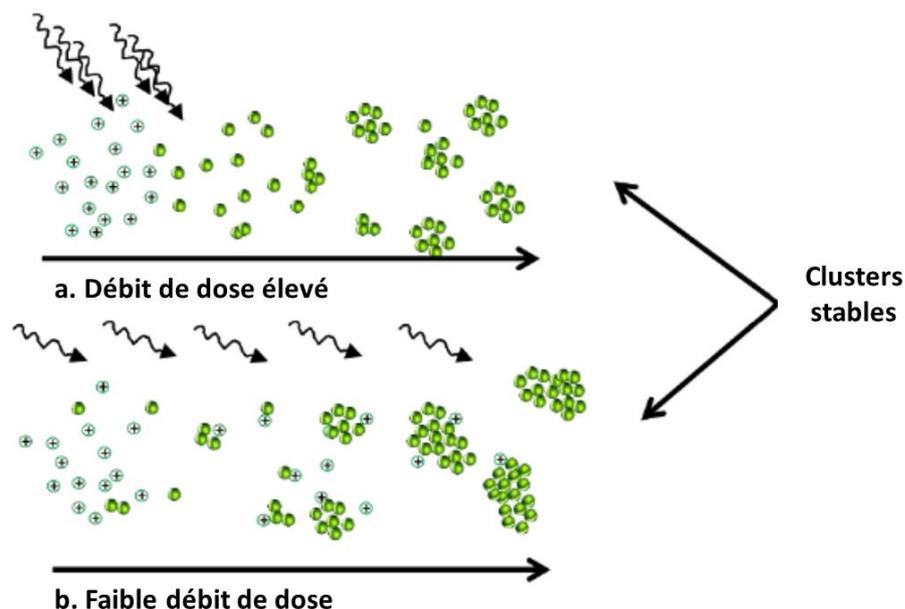


Figure 3.3 : Nucléation et croissance de clusters générés par radiolyse à débit de dose élevé (a) et à faible débit de dose (b).¹⁴

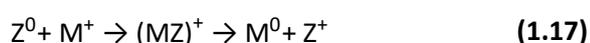
1.2.3. Synthèse de nanoparticules bimétalliques par radiolyse

En radiolyse, la réduction de deux (ou plus) ions métalliques différents conduit en général à l'arrangement des atomes métalliques selon des structures de types alliages ou cœur-coquille. La formation de telles structures dépend, d'une part, de la cinétique du transfert d'électrons des atomes de métal le moins noble, vers les ions du métal le plus noble ; et d'autre part, du débit de dose utilisé pour réduire les ions métalliques.¹⁵

Lorsque deux ions métalliques (M^+ , Z^+) sont présents en même concentration dans une solution irradiée, ils possèdent la même probabilité d'être réduits simultanément par les espèces réductrices, en particulier les électrons solvatés (**équations 1.15 et 1.16**).



Cependant, lorsque les atomes et les ions métalliques coalescent, un transfert d'électrons peut avoir lieu du métal le moins noble (Z^0) vers celui le plus noble (M^+). La réduction du métal le plus noble est alors favorisée et conduit (dans la plupart des cas) à une ségrégation des deux métaux (**équation 1.17**).



Si les précurseurs ioniques sont multivalents, un transfert d'électrons est aussi possible entre les basses valences des deux métaux, augmentant ainsi la probabilité de ségrégation entre les deux métaux. Une fois que le métal le plus noble sera totalement réduit, les ions de l'autre métal (Z^+) sont réduits à la surface de M_n . Des nanoparticules de type cœur-coquille sont alors obtenues, où le métal le plus noble M est recouverte par le second métal Z .

Pour former des nanoparticules de type alliage, le transfert d'électron intermétallique doit être supprimé, de façon à ce que M^0 et Z^0 coalescent ensemble pour former les nanoparticules bimétalliques. Pour supprimer ce transfert d'électron, il est en général nécessaire d'utiliser un débit de dose élevé, par exemple avec un faisceau d'électrons.

La Figure 3.4 illustre la compétition entre les transferts d'électrons entre les atomes de métal et le processus de coalescence ayant lieu lors de la réduction radiolytique d'ions métalliques différents en solution. Alors qu'un faible débit de dose favorise la formation de nanoparticules à structure de type cœur-coquille (« *core-shell* » en anglais), un haut débit de dose favorise la formation d'alliages.¹⁴

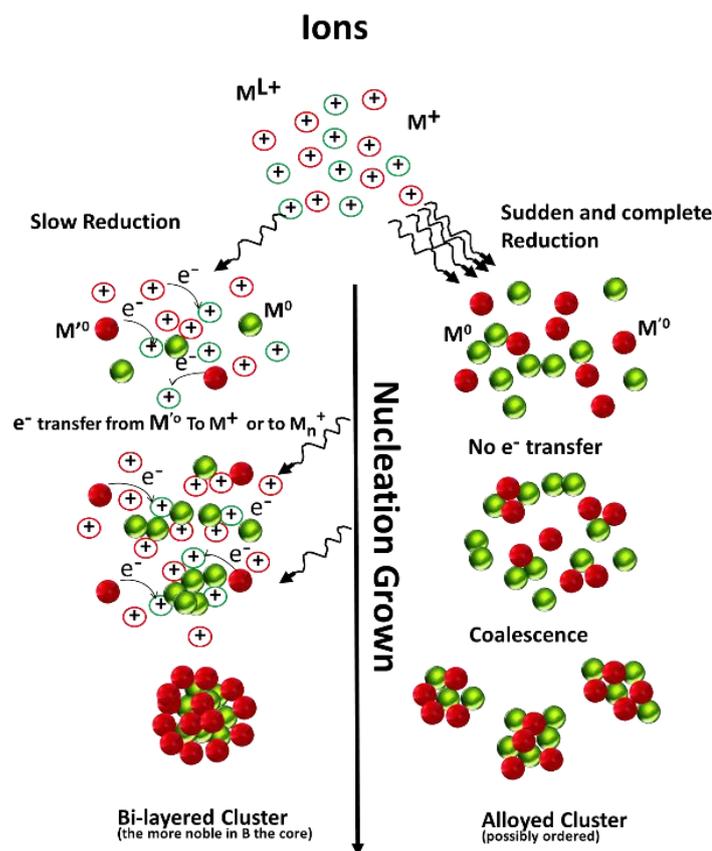


Figure 3.4 : Schéma représentant l'influence du débit de dose lors de la réduction radiolytique de deux ions métalliques différents en solution.²⁸

Pour résumer, par le procédé radiolytique, il est possible de contrôler la vitesse de réduction en faisant varier le débit de dose d'irradiation du milieu, ce qui permet la synthèse de nanoparticules

bimétalliques de structure contrôlée. Il est aussi possible de contrôler la taille finale des agrégats en freinant plus ou moins la vitesse de coalescence.

1.3. Calcul de la dose d'irradiation nécessaire en radiolyse

Il est possible de calculer la dose D nécessaire à la réduction totale d'une concentration C en sels métalliques, à partir du rendement radiolytique G des espèces produites (électrons solvatés, ions, radicaux). Pour une solution aqueuse contenant un capteur de radicaux oxydants $\text{OH}\cdot$ tel que l'isopropanol, la valeur minimale de la dose pour une réduction totale est évaluée en supposant un rendement maximal de $0,62 \mu\text{mol/J}$, soit $6,05$ réductions élémentaires par 100 eV :⁴

$$G_{\text{red max}} = G_{\text{e-aq}} + G_{\text{H}\cdot} + G_{\text{OH}\cdot} = 0,28 + 0,06 + 0,28 = 0,62 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1} \quad (1.14)$$

Pour un métal de degré d'oxydation z , la dose D nécessaire est de :

$$D (\text{Gy}) = \frac{C \times z}{G (\text{mol}\cdot\text{J}^{-1})} \quad (1.15)$$

Malheureusement, le rendement radiolytique de réduction G dans l'éthanol n'étant pas connu, la dose nécessaire à la réduction totale des ions métalliques en atomes de métal a été déterminée expérimentalement par P. Ray (Figure 3.5).

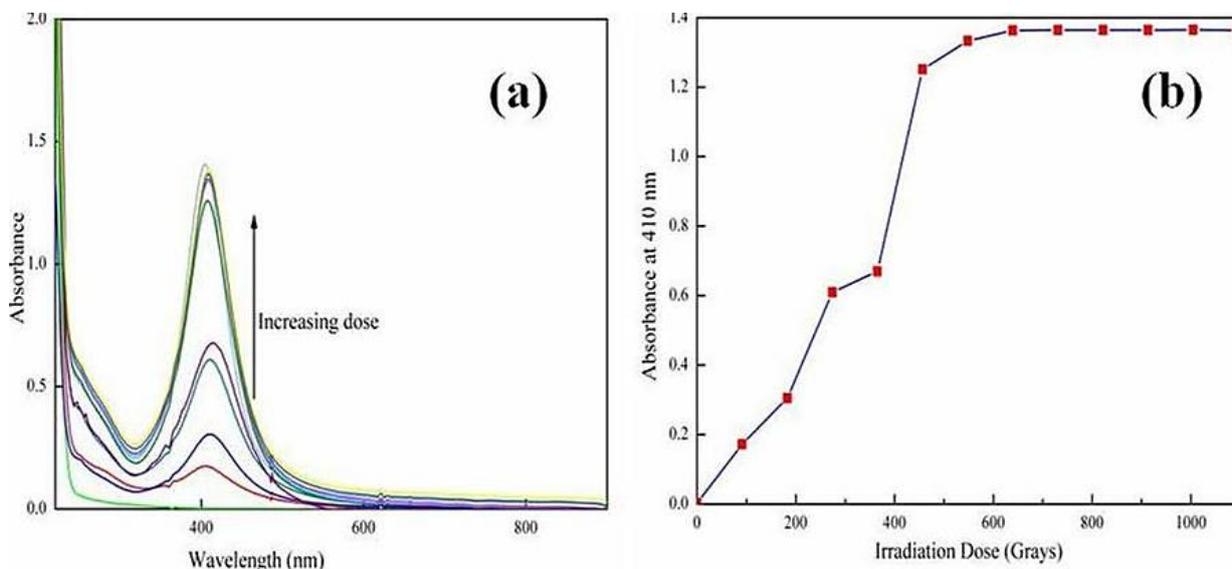


Figure 3.5 : Spectres d'absorption UV-visible de l'évolution d'une solution d' AgClO_4 à 0,5 mM and de PVP à 0,1 M dans l'EtOH exposée sous irradiation γ (à gauche) et courbe traçant l'absorbance de la solution à 410 nm en fonction de la dose absorbée (à droite) ; débit de dose $1800 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$.

Dans le cas d'irradiation d'une solution d'ions Ag^+ en présence de PVP, la bande plasmon de l'argent ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$) augmente avec la dose d'irradiation reçue. La courbe Absorbance = $f(D)$ tend vers un palier (A_{max}) à dose élevée, qui correspond à la réduction totale des ions en atomes de métal. D'après ces résultats, la dose nécessaire à la réduction totale des ions Ag^+ à une concentration de 0,5 mM a été fixée à 720 Gy pour la suite de ces travaux.

Il est à noter que la dose, énergie dispersée dans le milieu, dépend de la densité électronique du milieu. L'étalonnage des irradiations étant fait avec des solutions aqueuses, il est nécessaire d'appliquer un coefficient correctif. L'équation suivante permet d'obtenir ce coefficient de densité électronique selon le solvant utilisé :

$$C_{\text{de}} = \frac{\text{Dose (H}_2\text{O)}}{\text{Dose (Solvant)}} = \frac{1}{\rho (\text{Solvant})} \times \frac{M (\text{Solvant})}{M (\text{H}_2\text{O})} \times \frac{N e_{\text{H}_2\text{O}}}{N e_{\text{Solvant}}} \quad (1.16)$$

Où ρ représente la masse volumique, M la masse molaire et N_{e^-} le nombre d'électrons des molécules de solvants utilisés.

Dans l'éthanol, le solvant utilisé dans la majorité de mes travaux de thèse, la valeur du coefficient de densité électronique relative est de 0,8.

2. Synthèse de nanoparticules monométalliques d'argent

2.1. Stabilisation par le $\text{C}_8\text{OH-SH 5}$

Dans un premier temps, la synthèse radiolytique de nanoparticules monométallique d'argent a été réalisée à partir d'un sel de perchlorate d'argent AgClO_4 , dans le but de tester la reproductibilité des résultats obtenus par Priyanka Ray sur la synthèse de nanoparticules d'argent stabilisées par le $\text{C}_8\text{SH-OH 5}$. D'autres sels d'argent ont par la suite été testés.

2.1.1. Nanoparticules d'argent issues d' $\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-$

Les premiers essais ont porté sur la synthèse de nanoparticules d'argent issues du perchlorate d'argent $\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-$. Ce précurseur d'argent avait été utilisé lors des travaux de thèse de Priyanka Ray et avait montré des résultats prometteurs, avec l'obtention de nanoparticules d'argent stabilisées par le calixarène **5**, sphériques, bien dispersées en solution, homogènes en taille avec une taille moyenne d'environ 2 nm.²⁹ En conservant les mêmes conditions expérimentales que P. Ray (sel métallique, concentration et dose), la solution utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'argent stabilisées par

le composé **5** a été réalisée à partir d'une solution d'éthanol contenant 0,5 mM d'AgClO₄ et 0,05 mM de composé **5**. Nous avons choisi ce rapport métal/calixarène d'après l'article publié par V. Huc et K. Pelzer en 2008, dans lequel est décrite la synthèse de petites nanoparticules métalliques de Pt (taille moyenne = 1 nm) stabilisées par des calixarènes, en utilisant un rapport atomes de métal/calixarènes de 10/1.³⁰ Les spectres UV-visible avant irradiation de la solution contenant AgClO₄ et le composé **5** dans l'éthanol montrent une bande d'absorption à 254 nm correspondant à l'absorption du calixarène (Figure 3.6), ainsi que la diffusion de lumière suggérant la formation d'agrégats. Après irradiation avec une dose de 720 Gy, cette diffusion est un peu plus élevée mais le spectre UV-visible reste très similaire. Aucune bande de plasmon n'est observée dans la zone caractéristique de la SPR de l'argent (vers 400 nm), cela nous indique que les nanoparticules sont de taille très petite.

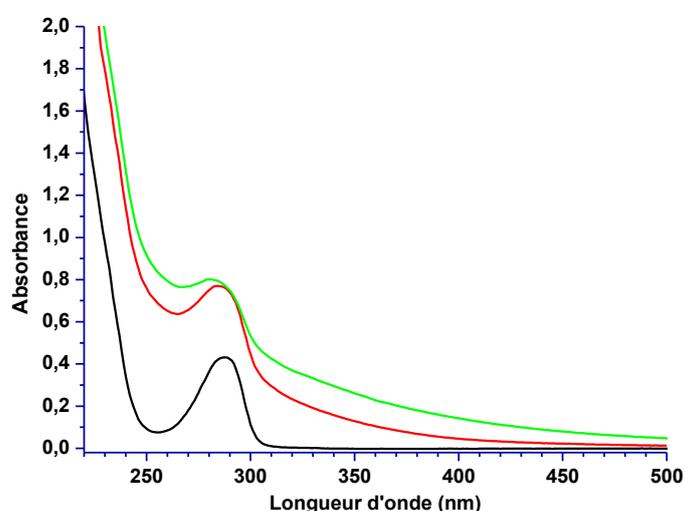


Figure 3.6 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution dans l'EtOH du composé **5** (0,05 mM) (noir), et d'une solution dans l'EtOH d'AgClO₄ (0,5 mM) et du composé **5** (0,05 mM), avant (rouge) et après (vert) réduction radiolytique totale ; dose = 720 Gy.

Les images de microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 3.7) confirment la présence de petites nanoparticules sphériques et bien dispersées en solution. La distribution en taille correspondant à l'échantillon observé (Figure 3.7, au centre), nous donne une taille moyenne de nanoparticules de 4,5 nm ± 0,8 nm. Ces résultats sont légèrement différents de ceux obtenus par Priyanka Ray, avec des tailles de nanoparticules un peu plus élevées. L'image de MET haute résolution (HR-MET) a été réalisée sur une nanoparticule d'argent isolée (Figure 3.7, à droite) montre des plans cristallographiques de la nanoparticule.

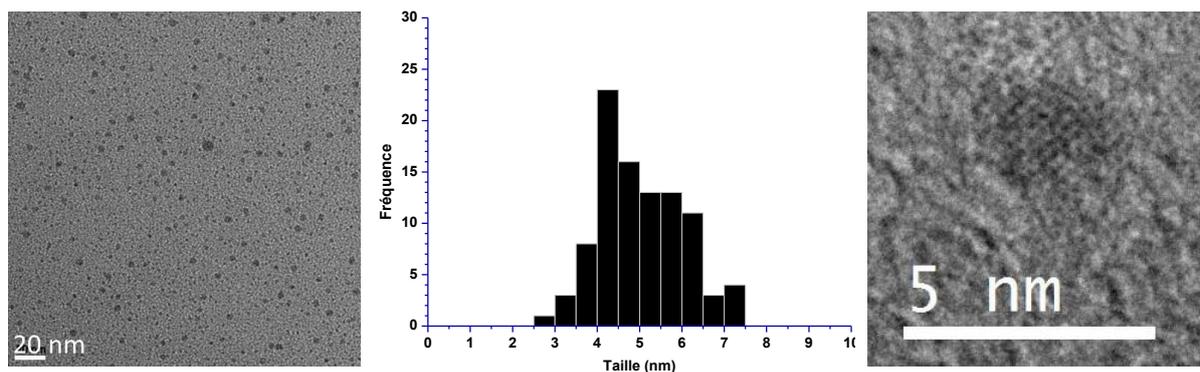


Figure 3.7 : Images MET (à gauche) de nanoparticules d'AgClO₄ (0,5 mM) stabilisées par le composé **5** (0,05 mM) dans l'EtOH après réduction radiolytique totale ; distribution en taille de cet échantillon (au centre) ; HR-MET d'une nanoparticule d'argent (à droite).

Les mesures de fluorescence réalisées sur des solutions contenant du composé **5** et du sel AgClO₄ dans l'éthanol (Figure 3.9) montrent une extinction quasi-totale de la fluorescence du calixarène. Ceci indique une forte complexation entre les ions Ag⁺ et le calixarène. La complexation d'ions Ag⁺ et de calixarène a d'ailleurs déjà été décrite dans la littérature.^{31,32} Ce phénomène d'extinction de fluorescence peut s'expliquer par la présence d'atomes lourds (Ag) qui favorise les croisements inter-systèmes par couplage spin-orbite, induisant des décalages dans les niveaux d'énergie électroniques. Ainsi, la formation de l'état triplet à partir de l'état S₁ entre en compétition avec l'émission d'un photon (c'est-à-dire avec la fluorescence) (Figure 3.8).^{33,34}

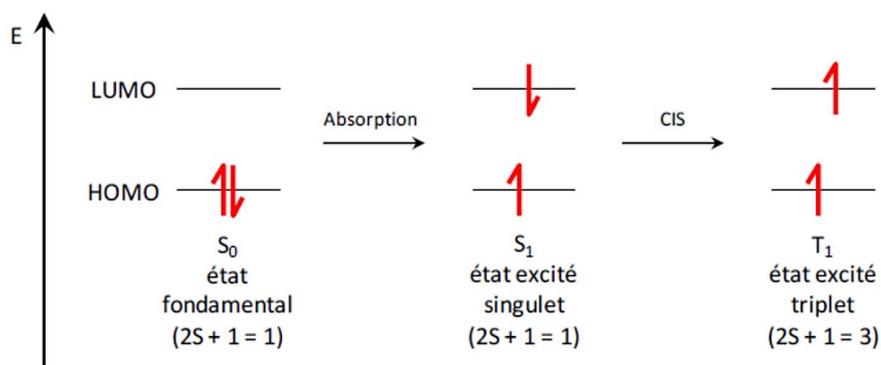


Figure 3.8 : Représentation schématique du phénomène d'absorption et du croisement inter-système.³⁵

Après irradiation, l'émission de fluorescence est retrouvée avec une intensité inférieure à celle du composé **5** seul en solution (Figure 3.9, à gauche). La solution présente une bande large à 328 nm correspondant au signal du composé **5**, d'intensité plus faible que le spectre de la solution de calixarène seul en solution. L'allure du spectre, avec un maximum décalé vers le bleu et une traîne vers le rouge, diffère du spectre du calixarène libre en solution. Ces modifications suggèrent donc une perte de flexibilité des molécules liée aux nanoparticules. Le spectre infrarouge des nanoparticules (Figure 3.9, à droite) présente les mêmes signaux que celui du composé **5**, montré dans le chapitre 2 (Figure 2.13), ce qui indique que le calixarène n'a pas été dégradé lors de l'irradiation. Il est important de noter

l'absence du signal caractéristique d'une liaison –SH située vers 2560 cm^{-1} , ce qui confirme la complexation des ions métalliques aux groupements thiols du composé **5**.

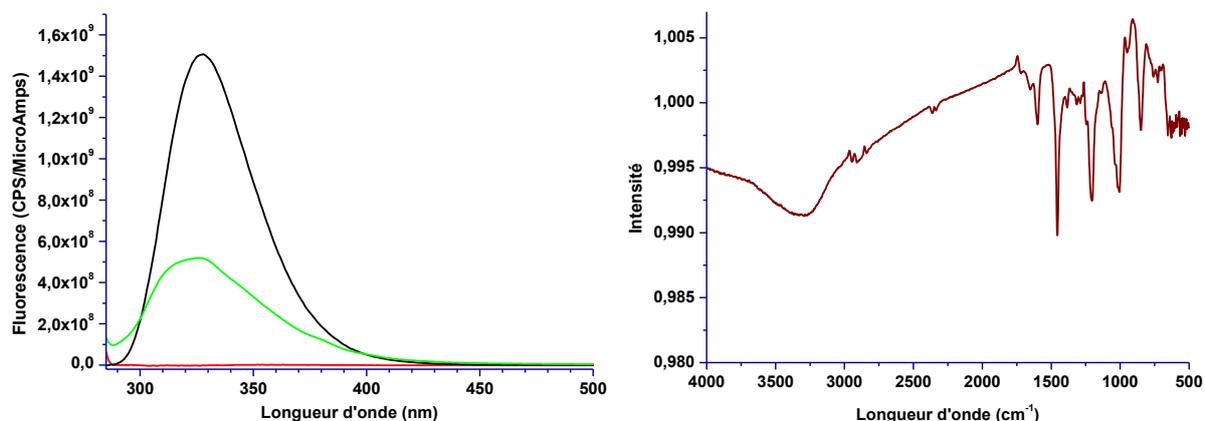


Figure 3.9 : Spectres d'émission de fluorescence du composé **5** (noir), d'une solution d' Ag^+ClO_4 et de composé **5**, avant (rouge) et après (vert) irradiation, dans l'EtOH ($\lambda_{\text{exc}} = 288\text{ nm}$) (à gauche) ; spectre infrarouge des nanoparticules obtenues sur pastille de KBr à 25°C (à droite).

2.1.2. Nanoparticules d'argent issues d' Ag^+PF_6 , Ag^+BF_4 et Ag^+OTf

Le perchlorate d'argent étant très hygroscopique et peu stable à l'air ambiant, nous avons décidé de tester d'autres sels d'argent pouvant être conservés en boîte à gants et susceptibles de donner des résultats plus reproductibles : l'hexafluorophosphate d'argent Ag^+PF_6 , le tétrafluoroborate d'argent Ag^+BF_4 et le triflate d'argent Ag^+OTf .

Le protocole de synthèse a été ajusté avec la préparation des solutions de sels d'argent à l'intérieur de la boîte à gant. Le mélange des solutions mères de calixarènes et de sels d'argent a été réalisé en dehors de la boîte à gants mais sous atmosphère d'argon. Les nanoparticules issues des trois sels différents ont été analysées par microscopie électronique à transmission (Figure 3.10). Dans les trois cas, nous pouvons observer des nanoparticules sphériques, bien dispersées et de très petites tailles. Cependant, les mesures de distributions en taille réalisées pour chaque échantillon donnent des tailles moyennes de nanoparticules qui varient selon le contre-ion : $1,9\text{ nm} \pm 0,9\text{ nm}$ pour Ag^+PF_6 , $6,1\text{ nm} \pm 1,2\text{ nm}$ pour Ag^+BF_4 et $2,7\text{ nm} \pm 0,8\text{ nm}$ pour Ag^+OTf . Dans le cas de Ag^+ClO_4 , nous avons obtenu une taille moyenne de $4,5\text{ nm} \pm 0,8\text{ nm}$. Bien que nous ayons obtenu des nanoparticules de tailles inférieures à 7 nm , ces résultats montrent que le contre-ion a une légère incidence sur les tailles des nanoparticules finales. Cette différence de taille de nanoparticules ne peut pas être reliée à la taille et la forme du contre-ion. En effet, dans leur étude sur des complexes de Fe^{II} , M. Yamada *et al.* ont estimé le volume moléculaire de différents contre-ions, dont ceux que nous avons utilisé : $53,4\text{ \AA}^3$ (BF_4^-), $54,4\text{ \AA}^3$ (ClO_4^-), $73,0\text{ \AA}^3$ (PF_6^-) et $86,9\text{ \AA}^3$ (CF_3SO_3^-).³⁶ Nous constatons que la taille des nanoparticules ne suit pas celle des contre-ions en particulier pour les nanoparticules obtenues avec Ag^+OTf , qui devraient être de tailles inférieures à celle obtenues avec Ag^+PF_6 , ce qui n'est pas le cas.

Tailles de nanoparticules	$\text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{BF}_4^-$
Tailles d'anions ³⁷	$\text{BF}_4^- \approx \text{ClO}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Par ailleurs, bien que les contre-ions utilisés soient considérés comme non ou très faiblement coordonnant, des différences ont déjà été reportées dans la littérature.³⁸ H. Mayfield et W. Bull ont montré que le contre-ion PF_6^- présentait des propriétés coordinantes moins importantes que les contre-ions ClO_4^- et BF_4^- .³⁷ Ces derniers ont des propriétés coordinantes assez similaires, même si celles de BF_4^- semblent très légèrement plus faibles. L'ordre de pouvoir coordonnant serait $\text{PF}_6^- < \text{ClO}_4^- < \text{BF}_4^-$ ³⁹, ce qui ne correspond pas à l'évolution de la taille des nanoparticules obtenues. En revanche, dans une étude sur les interactions ioniques dans les complexes π du poly(hexaméthylène)vinyle avec des sels d'argent, J. Kim *et al.* ont montré que le nombre d'ions Ag^+ coordonnés au polymère dépendait du sel et ils ont trouvé un nombre d'ions coordonnés croissant dans l'ordre $\text{AgPF}_6 < \text{AgClO}_4 < \text{AgBF}_4$. Cet ordre est en accord avec la taille des nanoparticules que nous avons obtenues. Ainsi, un nombre plus important d'ions Ag^+ complexés à un calixarène induiraient des germes initiaux légèrement plus gros (l'association atome-ion étant quasi-immédiate sans diffusion) et moins nombreux. Cette diminution du nombre de germes initiaux se traduirait par moins de nanoparticules mais plus grosses. Afin de valider cette hypothèse, il faudrait déterminer le nombre d'ions Ag^+ complexés aux calixarènes ; des expériences de spectrométrie de masse ou de spectroscopie atomique pourraient donner des informations. Mais cette étude n'a pas été entreprise car les variations de tailles de nanoparticules référencées ici concernent des nano-objets de moins de 7 nm, donc de très petites tailles.

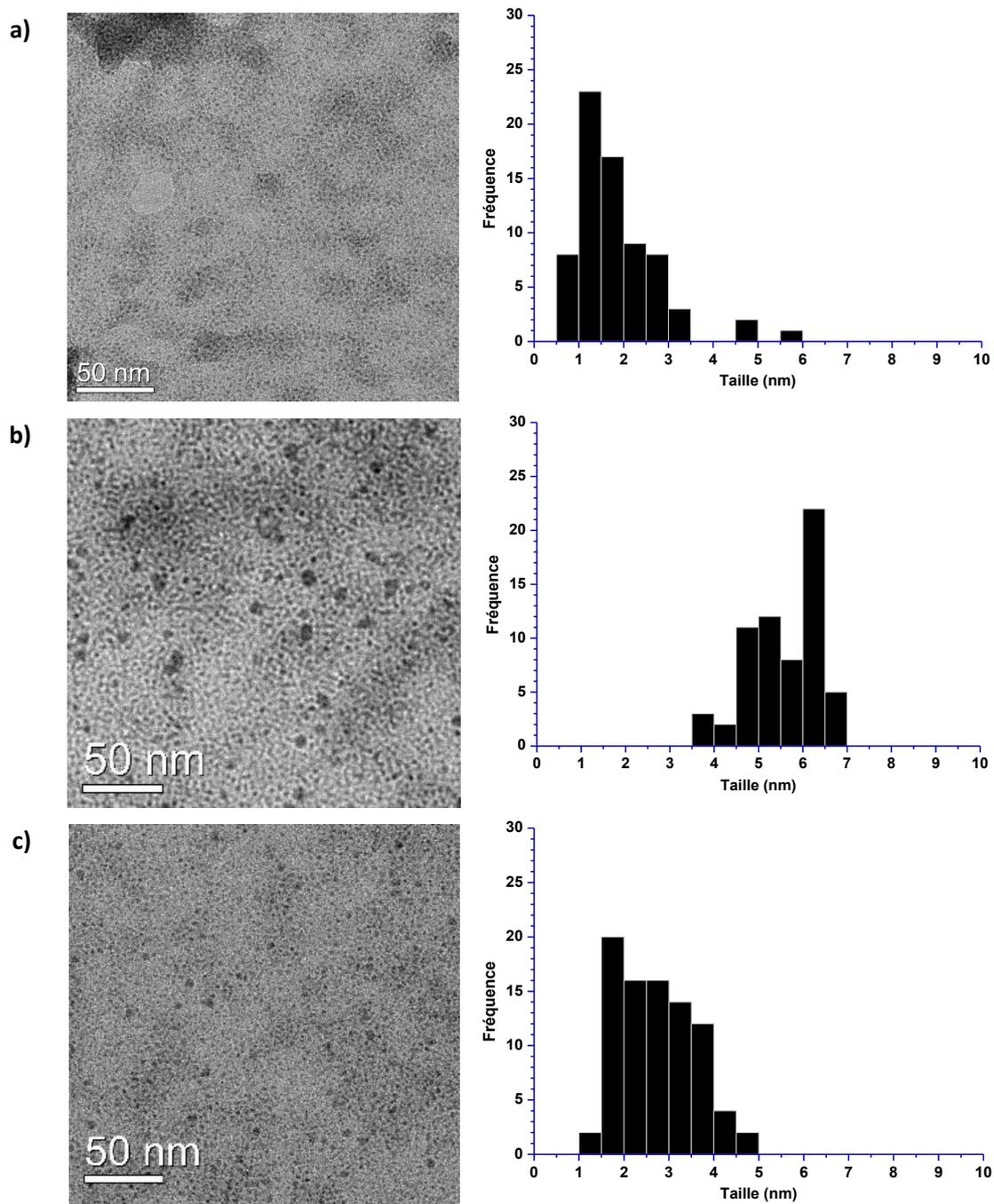


Figure 3.10 : Images MET (à gauche) et distribution en taille (à droite) de nanoparticules d'Ag⁺PF₆⁻ (0,5 mM) (a), d'Ag⁺BF₄⁻ (0,5 mM) (b) et d'Ag⁺OTf⁻ (0,5 mM) (c), stabilisées par le composé 5 (0,05 mM) dans l'EtOH après réduction radiolytique totale.

Du fait de la meilleure reproductibilité en tailles des nanoparticules d'argent issues d'Ag⁺OTf⁻, des caractérisations plus poussées ont été menées sur cet échantillon. Un cliché HR-MET d'une nanoparticule d'Ag⁺OTf⁻, ainsi que la projection FFT correspondante (Figure 3.11), montrent la cristallinité des nanoparticules obtenues. Il est en effet possible de voir, à gauche, les plans cristallographiques et, à droite, la figure de diffraction associée. Ces clichés confirment la cristallinité des nanoparticules d'argent obtenues.

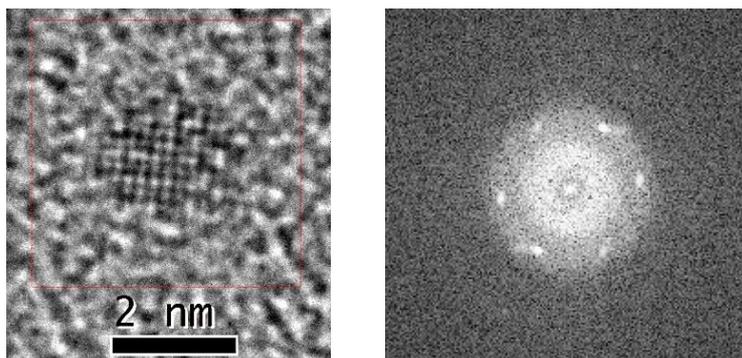


Figure 3.11 : Images HR-MET d'une nanoparticule d'Ag⁺OTf stabilisée par le composé **5** (à gauche) – projection FFT de la nanoparticule observée (à droite).

2.1.3. Effet de la concentration

Une diminution du rapport calixarène/métal a été testée, dans le but de tester les limites de la quantité de métal pouvant être stabilisée convenablement pour une même concentration en composé **5**.

a) Augmentation de la quantité d'argent par rapport au calix[8]arène

La solution d'AgClO₄ à 0,75 mM et de C₈SH-OH à 0,05 mM dans l'éthanol présente avant irradiation, la bande à 284 nm du calix[8]arène, ayant subi un déplacement hypsochrome du fait de la diffusion de la solution. L'élargissement de la bande montre la complexation avec le sel d'argent. Après irradiation, la bande de plasmon vers 400 nm est caractéristique de la présence de nanoparticules d'argent de tailles supérieures à 5 nm.¹⁵

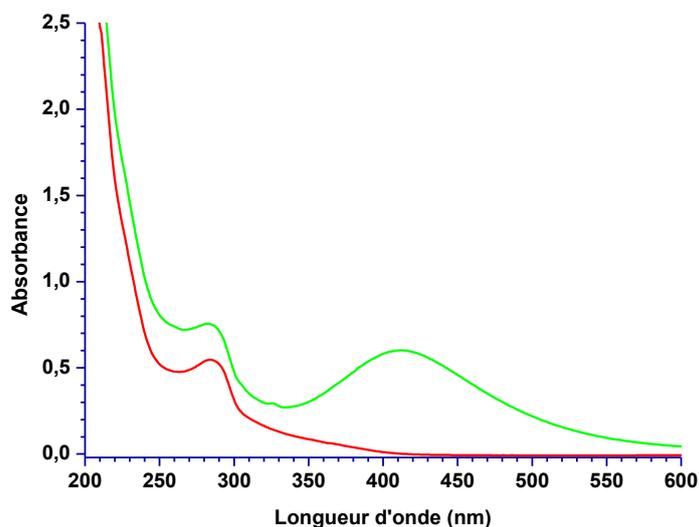


Figure 3.12 : Spectres d'absorption UV-visible de la solution d'AgClO₄ (0,75 mM) et de C₈SH-OH (0,05 mM) dans l'EtOH, avant (rouge) et après (vert) réduction radiolytique totale ; dose = 1080 Gy.

Les images réalisées par microscopie électronique à transmission montrent, dans le cas d'un rapport 1/10 – calixarène/métal (Figure 3.13, à gauche), des nanoparticules sphériques de petites tailles centrées autour de $5,1 \pm 1,1$ nm. En revanche, lorsque les nanoparticules d'argent sont

synthétisées avec une concentration initiale en métal plus élevée, des nanoparticules sphériques, mais avec une distribution en taille moins homogène allant de 1 à 14 nm, avec un pic majoritaire autour de 3 nm sont obtenues (Figure 3.13, à droite).

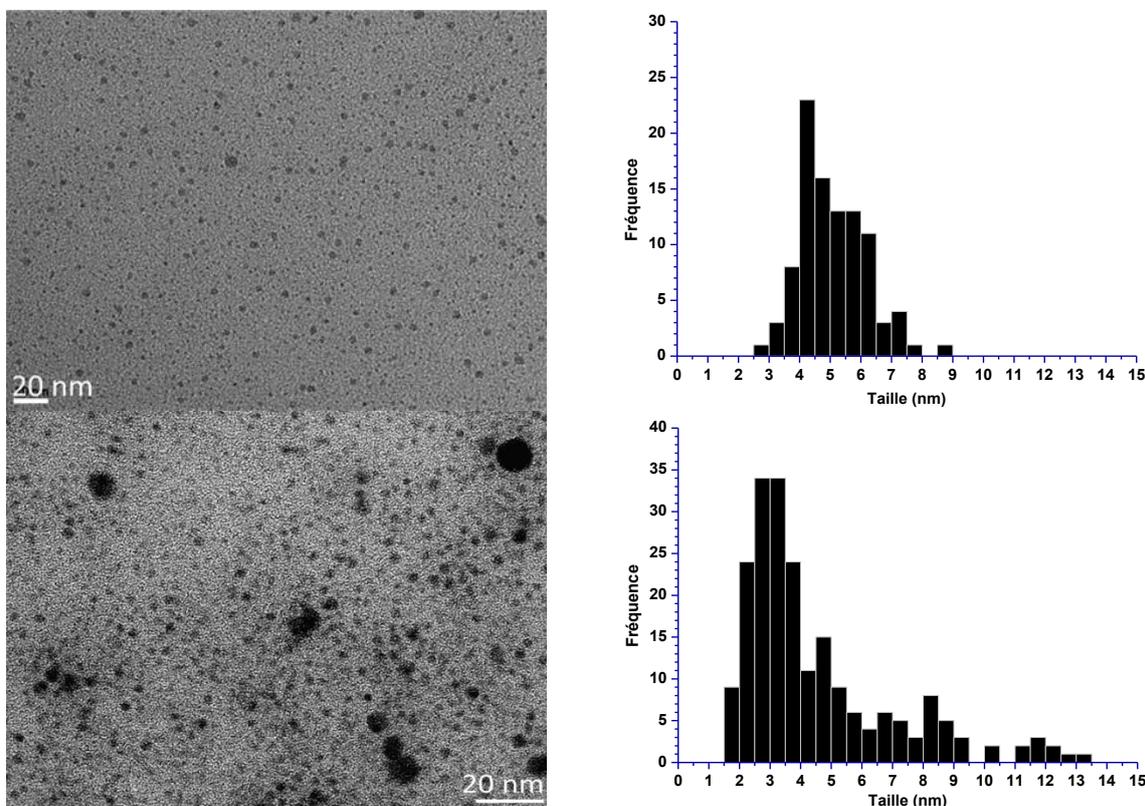


Figure 3.13 : Images MET de nanoparticules d'argent à partir de 0,5 mM (en haut) et 0,75 mM (en bas) de sel d'argent et stabilisées par 0,05 M de composé **5** et leurs distributions en taille correspondantes.

b) Augmentation des concentrations à rapport constant

D'autres essais de synthèses de nanoparticules d'argent stabilisées par le composé **5** dans l'éthanol ont été réalisés, en multipliant par 10 les concentrations en calixarène et en métal, tout en conservant un ratio 1/10. Ces essais permettent ainsi d'évaluer la faisabilité de synthèse à plus grande échelle de ces nanoparticules d'argent.

Les essais ont été réalisés dans l'éthanol à partir des sels de triflate d'argent, et d'hexafluorophosphate d'argent. Les solutions ont été préparées à une concentration finale de 5 mM en argent et de 0,5 mM en composé **5**, et irradiées par une dose de 7200 Gy. Les spectres d'absorption UV-visible avant et après irradiation, obtenus après dilution, ne présentent pas de changement notable, malgré l'augmentation des concentrations.

Les images MET ont révélé des nanoparticules sphériques de très petites tailles d'environ 2 nm et bien dispersées en solution (Figure 3.14). Bien que nous ayons augmenté les concentrations en

métal et en calixarènes, les tailles de nanoparticules sont comparables à celles obtenues avec des concentrations inférieures pour le même rapport. Ce résultat est intéressant d'un point de vue des potentielles applications qui en découlent. Ce résultat montre qu'il est donc possible de synthétiser des nanoparticules à plus grande échelle tout en conservant des tailles similaires.

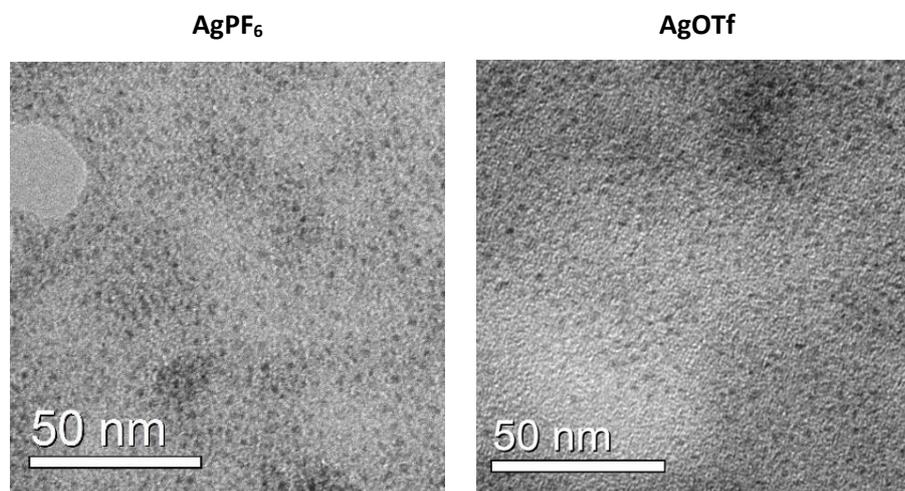


Figure 3.14 : Images MET de nanoparticules d'Ag⁺PF₆ (à gauche) et d'Ag⁺OTf (à droite) à 5 mM stabilisées par le composé 5 à 0,5 mM, dans l'EtOH après réduction radiolytique totale.

2.2. Résultats préliminaires en catalyse de réduction

L'efficacité des nanoparticules synthétisées a été testée en catalyse de réduction. La réaction de réduction du *p*-nitrothiophénol par NaBH₄ dans l'eau et catalysée par nanoparticules d'argent a été choisie pour ce test (Figure 3.15). Du fait de l'importance de la réduction du nitrobenzène pour la production industrielle de l'aniline ou bien pour le traitement des eaux usagées, il s'agit d'une réaction bien décrite dans la littérature.⁴⁰⁻⁴⁴

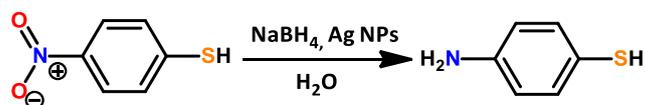


Figure 3.15 : Schéma de la réduction du *p*-nitrothiophénol par NaBH₄ dans l'eau, catalysée par nanoparticules d'argent.

Un mécanisme général de l'électro-réduction du *p*-NTP en *p*-AMTP admis a été présenté par F. Haber.⁴⁵ Deux voies sont proposées pour cette réaction. La première commence par la réduction du composé aromatique nitré en composé nitroso, puis en l'hydroxylamine correspondante. Enfin, l'hydroxylamine est réduite en dérivé aniline (voie de synthèse horizontale, Figure 3.16). La seconde proposée est la suivante : l'hydroxylamine nucléophile réagit avec le composé nitroso électrophile pour donner le composé azoxy, qui est l'une des étapes menant aux composés azo, hydrazo et enfin aniline (voie de synthèse verticale Figure 3.16).⁴⁶ Des études théoriques⁴⁷ et expérimentales⁴⁸ récentes ont montré que le *p*-NTP et le *p*-AMTP peuvent tous deux se transformer en *p*-*p*'-

dimercaptoazobenzène (DMAB) sous la lumière visible. Mais la formation de ces différents produits de réactions est encore largement controversée.

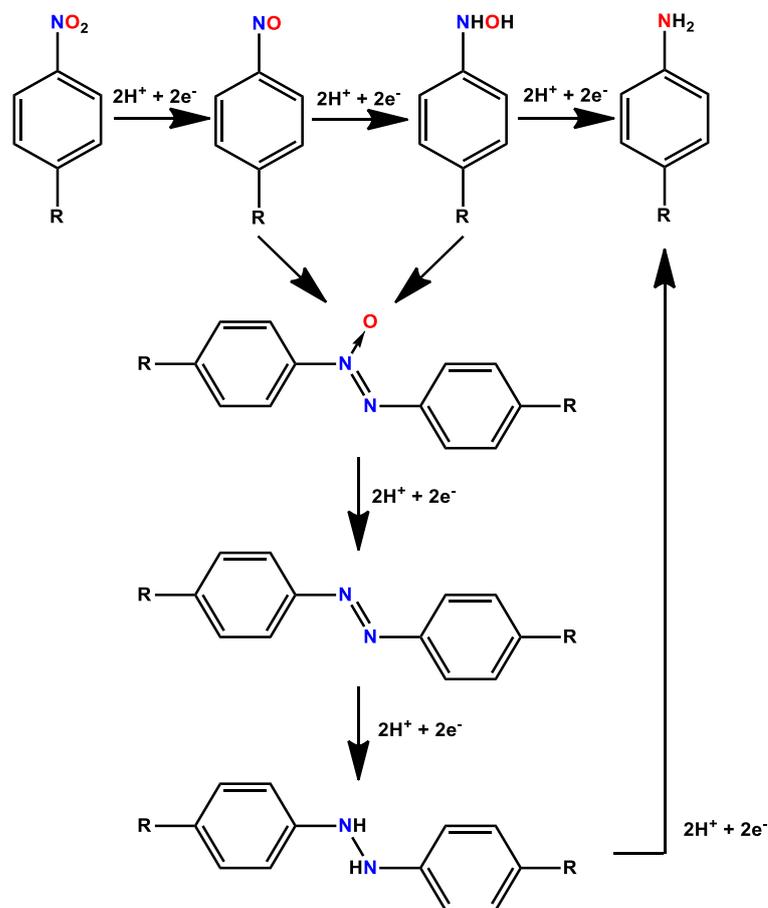


Figure 3.16 : Mécanisme d'électro-réduction d'un composé nitré aromatique en aniline correspondante.

La réaction de réduction du *p*-nitrophénol peut être facilement suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible et ne dure que quelques heures lorsque le NaBH_4 est utilisé comme agent réducteur chimique seul. Cette réaction permet donc de tester facilement (en terme de temps et de mise en œuvre) l'accessibilité à la surface des nanoparticules d'argent.

En présence de NaBH_4 , le signal du *p*-NTP présent à 410 nm décroît au profit du signal du *p*-aminothiophénol (*p*-AMTP) apparaissant à 267 nm. Lorsqu'elle n'est pas catalysée par des nanoparticules d'argent, le signal du *p*-NTP disparaît complètement en plus de deux heures (Figure 3.17, à gauche). En revanche, en présence de nanoparticules d'argent stabilisées par le composé **5**, on observe une accélération de la cinétique de réaction, puisque quinze minutes suffisent à la disparition totale du signal du *p*-NTP (Figure 3.17, à droite). Ces tests préliminaires ont été réalisés dans l'eau, solvant dans lequel les nanoparticules ne sont pas très solubles ce qui explique la forte diffusion visible sur le spectre. Il doit être noté que des essais effectués sur la réduction du *p*-nitrophénol n'ont montré

aucun effet catalytique des nanoparticules. Une adsorption des molécules à la surface des nanoparticules semble donc nécessaire pour avoir la réaction.

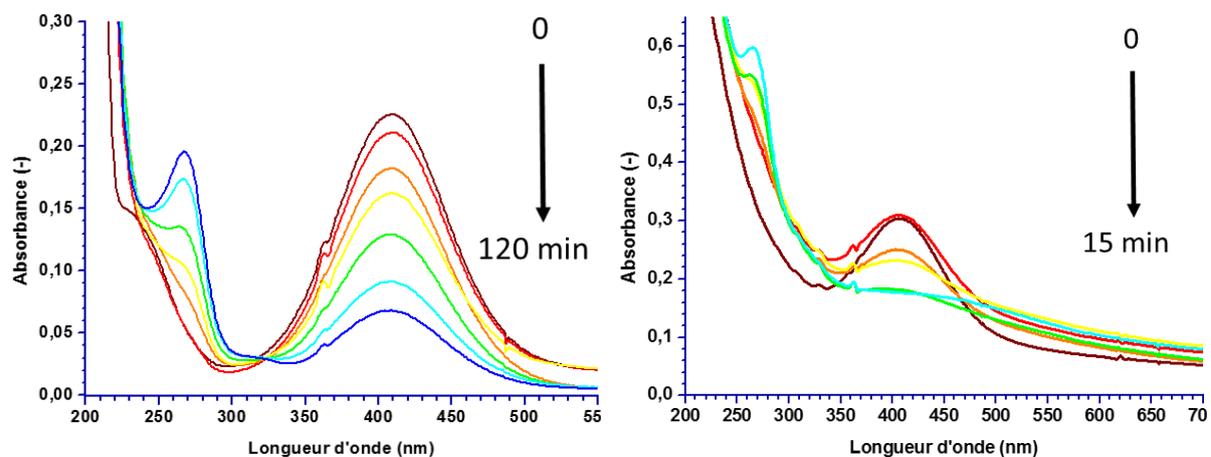


Figure 3.17 : Spectres UV-visible de la réaction de réduction du *p*-NTP par NaBH_4 seul (à gauche) et catalysée par nanoparticules d'argent (à droite) dans l'eau.

Deux choses sont à déduire de ces résultats. Bien que la surface des nanoparticules soient couvertes d'atomes de soufre, bien connus pour empoisonner les surfaces métalliques, les nanoparticules métalliques gardent leur efficacité catalytique. De plus, les molécules de calixarènes, bien qu'encombrantes, permettent l'accès au site métalliques des nanoparticules et ce probablement grâce à leur cavité.

3. Synthèse de nanoparticules d'or

La synthèse de nanoparticules monométalliques d'or stabilisées par le composé **5** a été réalisée à partir de l'acide chloroaurique $\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$, utilisé dans les travaux de Priyanka Ray.

La Figure 3.18 montre les spectres d'absorption UV-visible d'une solution de composé **5** seule à 0,05 mM, d' $\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ seule à 0,5 mM et une solution d' $\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ à 0,5 mM et du composé **5** à 0,05 mM dans l'éthanol, avant irradiation. La solution de mélange présente deux bandes d'absorption à 291 nm et à 321 nm. La bande à 291 nm correspond au calixarène, alors que celle à 321 nm est caractéristique de Au^{III} dans l'éthanol.

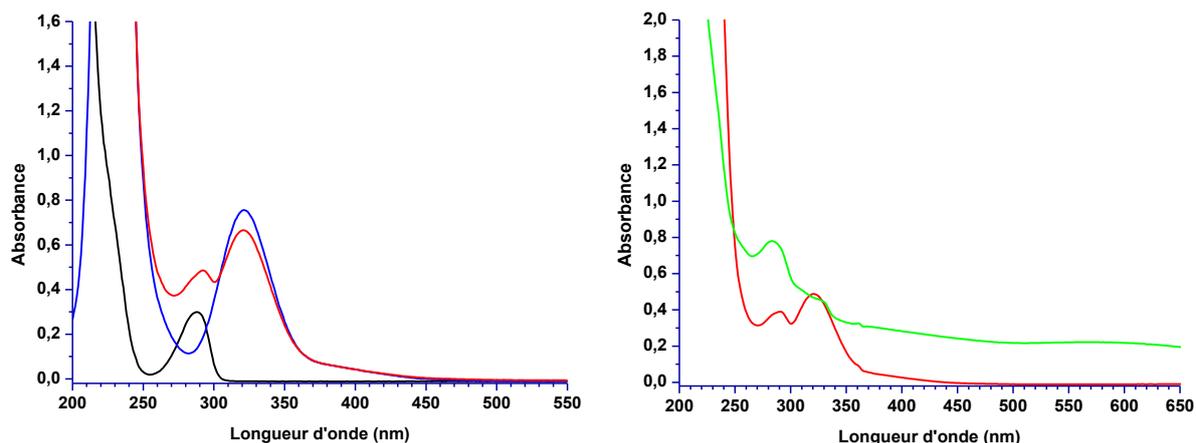


Figure 3.18 : Spectres d'absorption UV-visible du composé **5** à 0,05 mM (noir), HAU^{III}Cl₄ à 0,5 mM (bleu) et du mélange composé **5** - HAU^{III}Cl₄ aux mêmes concentrations (rouge), dans l'EtOH à 25 °C (**à gauche**) ; spectres d'absorption UV-visible d'une solution d'HAU^{III}Cl₄ (0,5 mM) et de composé **5** (0,05 mM) dans l'EtOH, avant (rouge) et après (vert) réduction radiolytique totale ; dose = 2160 Gy.

Le spectre après irradiation de la solution d'HAU^{III}Cl₄ à 0,5 mM et du composé **5** à 0,05 mM dans l'éthanol est montré en Figure 3.18. Après irradiation, une forte diffusion est visible sur le spectre, la bande précédemment attribuée au composé **5** est visible à 283 nm. La bande à 321 nm a disparue et une bande très large vers 550 nm est apparue. Cette bande correspond à la résonance de plasmon de surface des clusters et des nanoparticules d'or.¹⁵

Les images MET des nanoparticules obtenues (Figure 3.19, à gauche) révèlent des nanoparticules sphériques de petites tailles ; elles semblent être rassemblées par petits groupes et contenues dans un film, probablement formé par les calixarènes. La distribution en taille sur cet échantillon nous indique une taille moyenne des nanoparticules de 4,3 nm ± 1,6 nm (Figure 3.19, à droite). Ces agglomérats de petites nanoparticules permettent d'expliquer la diffusion observée et la faible intensité de la bande de plasmon.

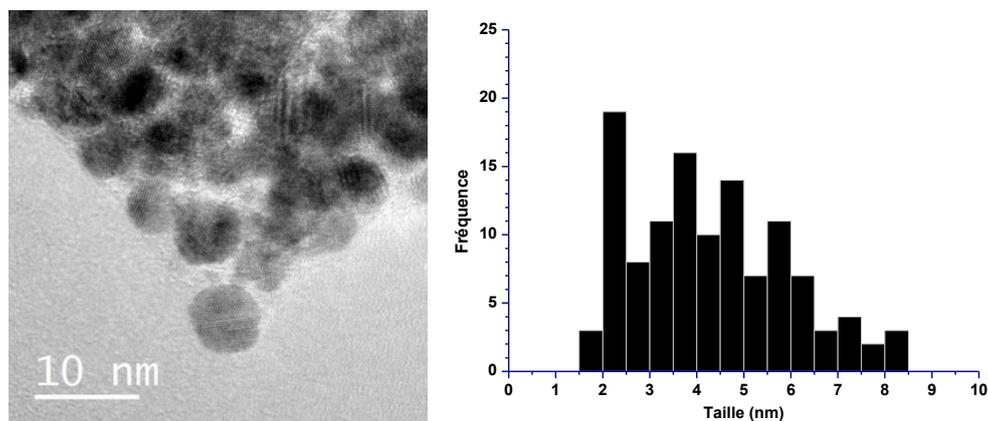


Figure 3.19 : **À gauche** : Images MET de nanoparticules d'HAU^{III}Cl₄ (0,5 mM) stabilisées par le composé **5** (0,05 mM) dans l'EtOH ; **à droite** : distribution en taille de l'échantillon observé.

La microscopie haute résolution sur ces échantillons a permis d'obtenir des images de nanoparticules isolées dont les plans cristallographiques sont visibles (Figure 3.20, à gauche). La projection FFT associée est caractéristique d'une symétrie cfc.

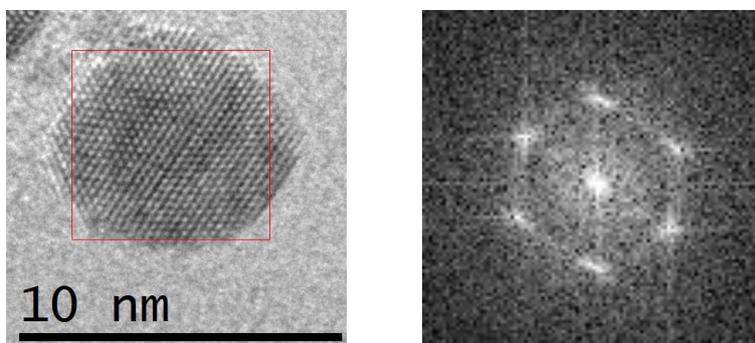


Figure 3.20 : Image HR-MET d'une nanoparticule d'or stabilisée par le composé **5** (à gauche) ; projection FFT de la nanoparticule observée (à droite).

4. Synthèse de nanoparticules bimétalliques d'or et d'argent

Des nanoparticules bimétalliques d'Au-Ag en solution et de tailles inférieures à 3 nm, ont déjà été synthétisées au LCP par irradiation- γ à partir de solutions aqueuses équimolaires d'ions métalliques d' Au^{III} et d' Ag^{I} , en utilisant $\text{KAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ et Ag_2SO_4 comme précurseurs métalliques et l'alcool polyvinylique comme agents stabilisants.⁴⁹

A l'instar des nanoparticules d'argents étudiées au début de ce chapitre, différentes nanoparticules bimétalliques ont été synthétisées à partir de différents sels précurseurs d'argent, mais en conservant le même sel précurseur d'or. Ainsi il a été possible de synthétiser des nanoparticules bimétalliques à partir des mélanges de sels suivants : $\text{Ag}^{\text{I}}\text{ClO}_4/\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$, $\text{Ag}^{\text{I}}\text{PF}_6/\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ et $\text{Ag}^{\text{I}}\text{OTf}/\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$.

Quel que soit le sel d'argent utilisé, les spectres d'absorption UV-visible, avant et après irradiation, sont similaires. Les spectres après irradiation ressemblent à ceux obtenus dans le cas des nanoparticules monométalliques d'or (cf. Figure 3.18, à droite).

Les images MET présentées en Figure 3.21 montrent que des nanoparticules sphériques ont été obtenues dans les trois cas.

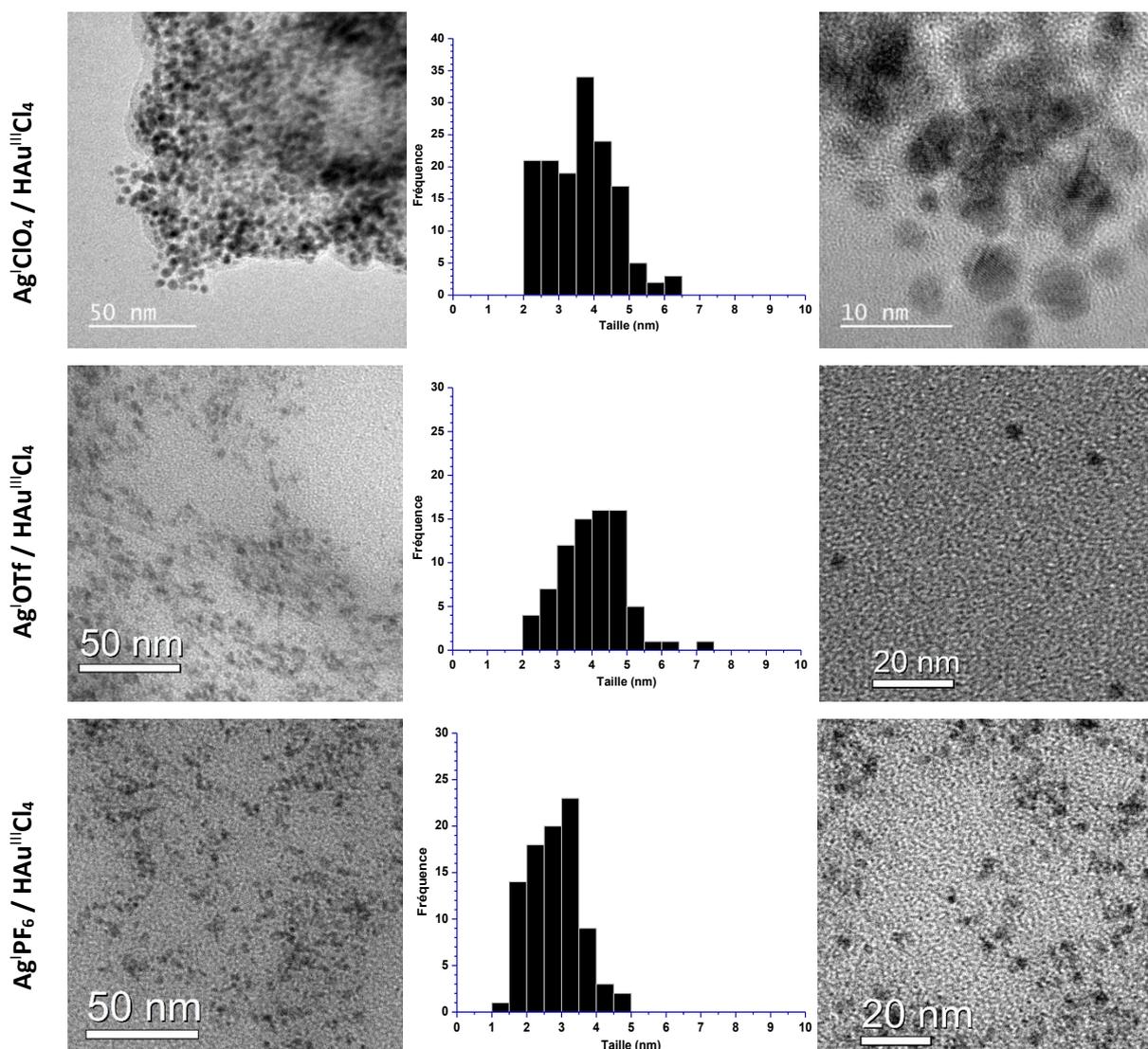


Figure 3.21 : Images MET de nanoparticules bimétalliques d'or et d'argent stabilisées par le composé 5 dans l'EtOH (à gauche et à droite) ; distribution en taille des échantillons observés (au centre).

Les tailles obtenues sont similaires quel que soit le sel d'argent utilisé. Les images HR-MET ont révélé des plans cristallographiques bien visibles (Figure 3.22). Plusieurs taches de diffraction sont visibles sur la projection FFT, laissant supposer qu'il s'agit d'une nanoparticule composée de deux métaux différents. Bien que le cliché de diffraction dépend fortement de l'angle auquel il a été réalisé, on peut tout de même supposer ici la présence de deux nanoparticules collées l'une à l'autre, justifiant l'obtention d'un cliché de diffraction composé de plus de six taches, contrairement à ce qui est généralement obtenu dans le cas de nanoparticules d'or et/ou d'argent. Néanmoins, les paramètres de mailles de l'or et de l'argent ayant une valeur très proche ($a_{Ag} = 4,08 \text{ \AA}$ et $a_{Au} = 4,07 \text{ \AA}$), la distinction des différentes phases au sein d'une même nanoparticule n'est pas évidente.

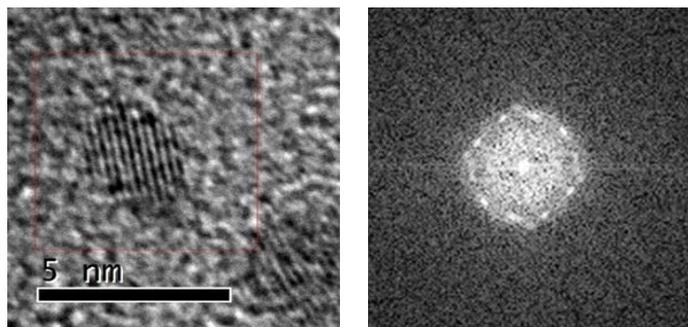


Figure 3.22 : Image HR-MET d'une nanoparticule synthétisées à partir d'une solution équimolaire d'Ag^I et d'Au^{III} en présence du composé **5** (à gauche) ; projection FFT correspondante (à droite).

Afin de s'assurer de la présence d'or et d'argent au sein des nanoparticules, elles ont été déposées sur une surface de cuivre (se référer au protocole en partie expérimentale) et ont été caractérisées par XPS. Ces caractérisations ont été réalisées à l'IPICT de San Luis Potosi, par le Dr. Mariela Bravo Sanchez. Le spectre montré en Figure 3.23, indique la présence d'or, d'argent à la surface des nanoparticules, confirmant la synthèse de nanoparticules bimétalliques Au/Ag. La présence de carbone, d'oxygène et de soufre a aussi été détectée, montrant la présence des calixarènes à la surface des nanoparticules. Les échantillons ayant été déposés et analysés sur une surface de cuivre, la présence d'un signal correspondant au cuivre n'est pas surprenante ici.

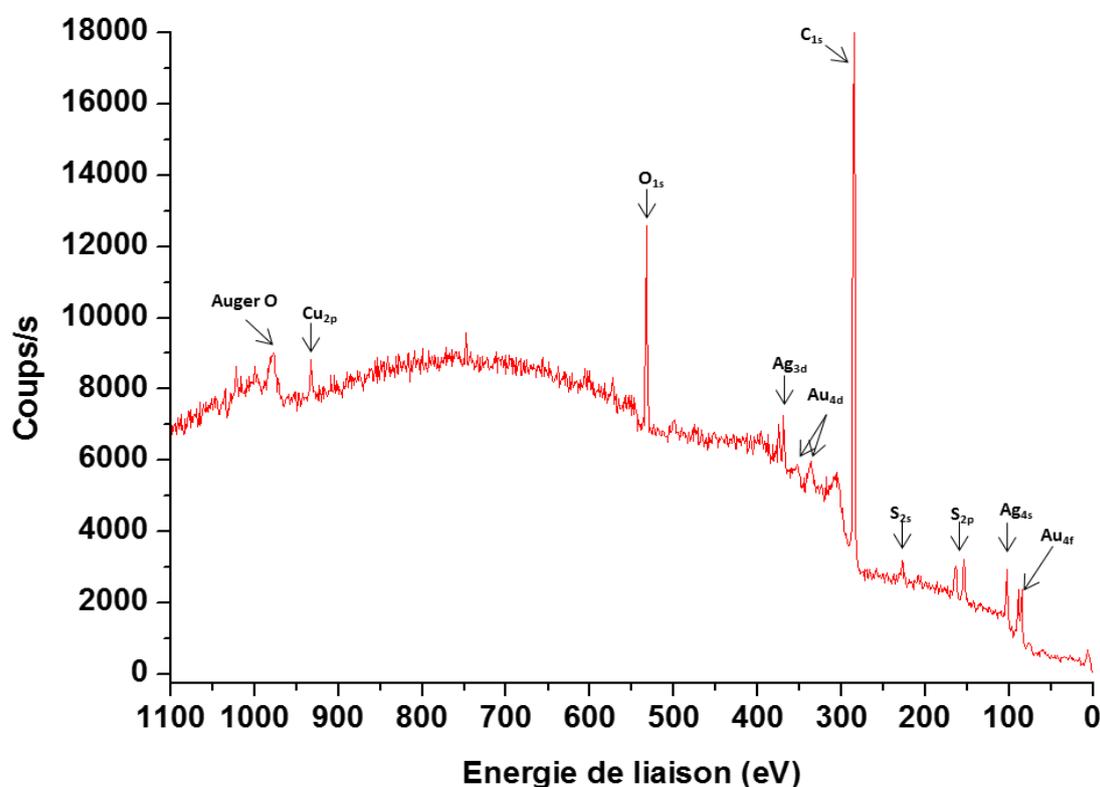


Figure 3.23 : Spectre XPS des nanoparticules bimétalliques préparées à partir d'une solution équimolaire d'Ag^I et d'Au^{III} en présence du composé **5** dans l'EtOH.

Dans le but d’obtenir une meilleure caractérisation de l’état de surface des nanoparticules bimétalliques obtenues, les déconvolutions des signaux du carbone, de l’oxygène, du soufre, de l’argent et de l’or ont été réalisées et sont détaillées ci-après. Cette analyse a été faite sur un ensemble de nanoparticules. Pour chaque élément observé à la surface des nanoparticules, les différents signaux obtenus lors des déconvolutions ont été comparés avec les données obtenues dans la littérature.

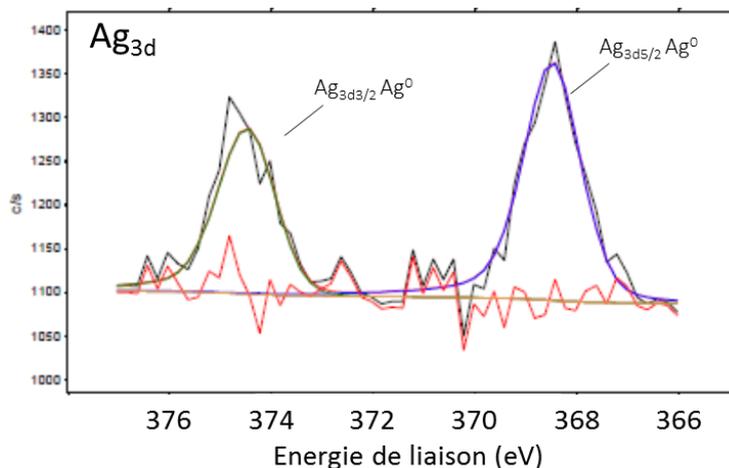
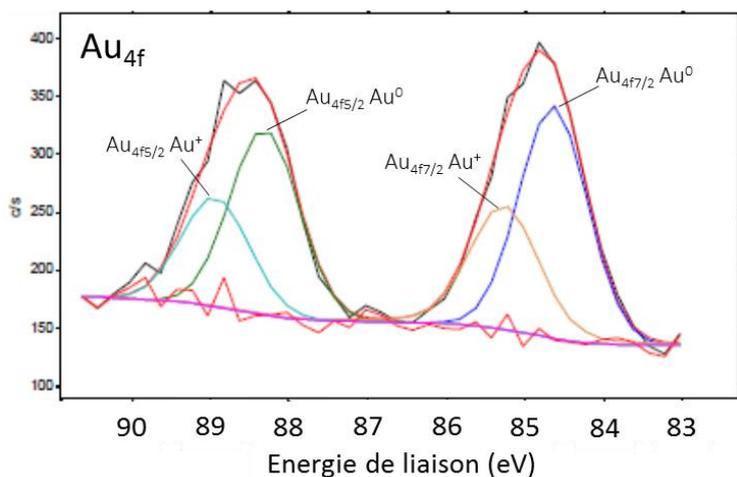


Figure 3.24 : Déconvolution et détails des signaux XPS observés pour l’argent Ag_{3d} .

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
$Ag_{3d\ 5/2}\ Ag^0$	368,43	$368,30^{50}\ (Ag^0) - 368,40^{50}\ (Ag_2O) - 368,20^{51}\ (Ag_2S)$	1,28
$Ag_{3d\ 3/2}\ Ag^0$	374,43	$374,27^{52}\ (Ag^0) - 373,90^{53}\ (Ag_2O)$	1,28

Tableau 3-1 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS de l’argent Ag_{3d} .

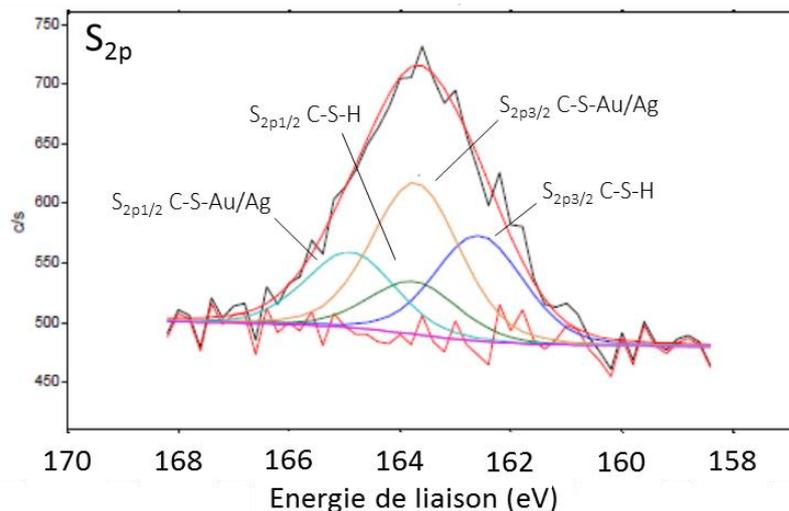
Le signal correspondant à l’argent Ag_{3d} est présent sous la forme d’un doublet de pic à 368,34 eV et à 374,36 eV correspondants respectivement aux contributions $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ (Figure 3.24, Tableau 3-1). La déconvolution de ce signal indique la présence d’un seul type d’argent, que nous attribuons à de l’argent au degré d’oxydation 0. Néanmoins, dans la littérature, Ag_2S et Ag_2O ont été référencé dans la même gamme d’énergie de liaison (cf. Tableau 3-1), il n’est donc pas exclu que l’argent ne soit pas présent à la surface des nanoparticules à un degré d’oxydation plus élevé.


 Figure 3.25 : Déconvolution et détails des signaux XPS observés pour l'or Au_{4f} .

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
$Au_{4f\ 7/2}\ Au^0$	84,64	84,25⁵⁴ (Au^0)	1,02
$Au_{4f\ 5/2}\ Au^0$	88,31	87,88⁵⁴ (Au^0) - 88,30⁵⁵ ($Au-Cl$)	1,02
$Au_{4f\ 7/2}\ Au^{1+}$	85,27	85,6⁵⁶ (Au^{1+})	1,02
$Au_{4f\ 5/2}\ Au^{1+}$	88,94	89,4⁵⁷ (Au^{1+})	1,02

 Tableau 3-2 : Détails des déconvolutions observées pour le signal XPS pour l'or Au_{4f} .

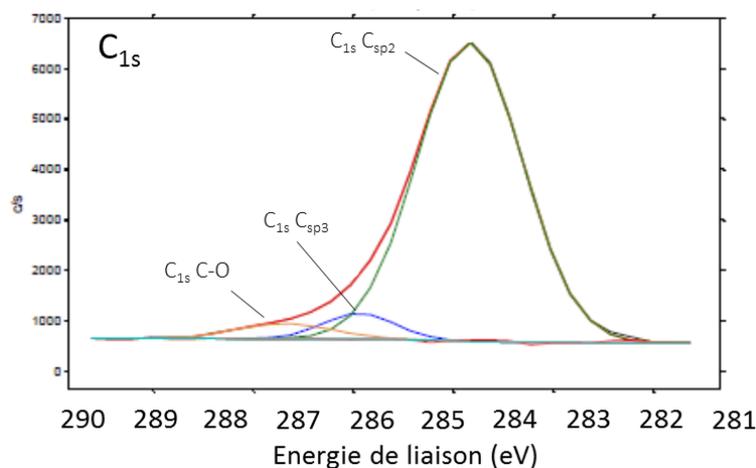
Le signal correspondant à l'or Au_{4f} est présent sous la forme d'un doublet de pics visibles à 85,04 eV et à 88,42 eV, correspondants respectivement aux contributions $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ (Figure 3.25). La déconvolution de ces pics indique la présence de deux degrés d'oxydation 0 et +1, d'après les données référencées dans la littérature (cf. Tableau 3-2). Ces atomes chargés positivement correspondent aux atomes de surface liés de façon covalente aux atomes de soufre comme cela a déjà été attribué dans la littérature.^{56,58,59}


 Figure 3.26 : Déconvolution du signal XPS observé pour le soufre S_{2p} .

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique (eV)	FWHM (eV)
$S_{2p\ 3/2}$ C-S-H	163,72	163,70⁶⁰	1,40
$S_{2p\ 1/2}$ C-S-H	164,90	164,0⁶¹	1,40
$S_{2p\ 3/2}$ C-S-M	162,57	162,2⁶² (S-Au) – 161,5⁶³ (S-Ag)	1,40
$S_{2p\ 1/2}$ C-S-M	163,75	163,6⁶⁴ (S-Au)	1,40

 Tableau 3-3 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS du soufre S_{2p} .

Le signal correspondant au soufre S_{2p} est présent sous la forme d'un pic légèrement asymétrique et assez large à 163,7 eV (Figure 3.26). Ce signal peut être décomposé en quatre signaux différents (deux doublets) indiquant la présence de deux types de soufre différent, correspondant à du soufre sous forme de thiol –SH et du soufre coordonné à un métal (Au ou Ag). Les deux signaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ correspondant au soufre –SH sont visibles à 163,72 eV et 164,90 eV, les deux signaux correspondant au soufre –S-M sont visibles à 162,57 eV et 163,75 eV (Tableau 3-3). Ces résultats confirment la coordination des calixarènes à la surface des nanoparticules, mais indiquent aussi la présence de soufre non coordonné à des atomes de métal, pouvant coïncider à des calixarènes labiles et non entièrement coordonnés à la surface des nanoparticules, comme déjà répertorié dans la littérature.⁶⁰⁻⁶⁴


 Figure 3.27 : Déconvolution du signal XPS observé pour C_{1s} .

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
C_{1sp2} C=C	284,83	284,6⁶⁵	1,25
C_{1sp3} C-C	285,94	284,8⁶⁵	0,84
C_{1sp2} C-O	286,69	286,4⁶⁵	1,13

 Tableau 3-4 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS de l'oxygène O_{1s} .

Le signal correspondant au carbone C_{1s} est présent sous la forme d'un pic asymétrique observé à 285,83 eV (Figure 3.27). Ce signal, après déconvolution, peut être décomposé en 3 signaux présents à 284,83 eV, 285,94 eV et 286,69 eV, pouvant être respectivement attribués aux carbones C_{1sp2} des cycles aromatiques des calixarènes, aux carbones C_{1sp3} des chaînes carbonées des calixarènes et aux carbones C_{1sp2} liés à un atome d'oxygène. Ces données expérimentales correspondent aux données présentes dans la littérature et référencées dans le Tableau 3-4. Les signaux déconvolués n'ayant pas des largeurs similaires et des intensités en accord avec les pourcentages des différents carbones présents au sein du calixarène, le fit réalisé sur ce signal pourrait être amélioré. C'est pourquoi il est prévu de répéter cette analyse pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus ici.

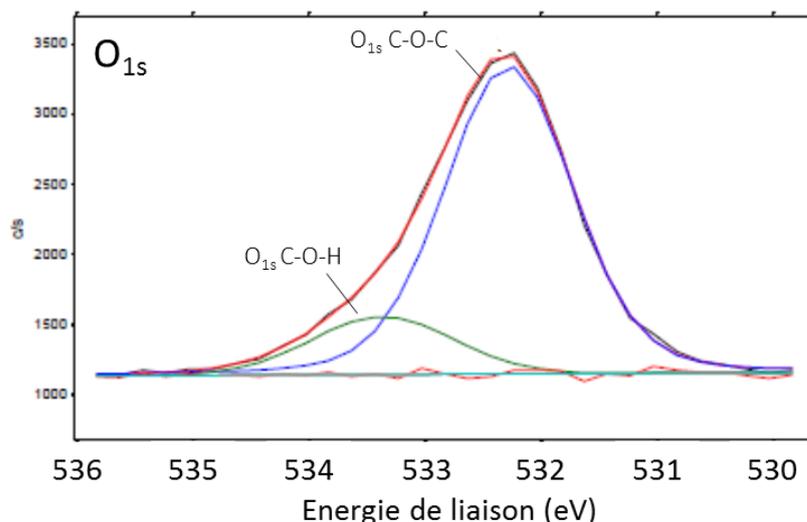


Figure 3.28 : Déconvolution du signal XPS observé pour l'oxygène O_{1s}.

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
O _{1s} C-O	532,28	532,98 ⁶⁵	1,37
O _{1s} C _{sp2} -O-H	533,36	533,5 ⁶⁵	1,37

Tableau 3-5 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS de l'oxygène O_{1s}.

Le signal de l'oxygène est présent sur le spectre XPS sous la forme d'un pic asymétrique à 532,30 eV (Figure 3.28), dont la déconvolution en deux pics a des énergies de liaisons correspondant à des liaisons C-O et C-O-H (Tableau 3-5).

Les caractérisations de surface, obtenues pour les nanoparticules bimétalliques Au/Ag, ont permis de confirmer la présence d'au et d'ag au degré d'oxydation 0, ainsi que le greffage des calixarènes, par la présence de signaux caractéristiques des liaisons S-M et Au-S. Néanmoins la présence de signaux caractéristiques de liaisons -SH nous indique qu'il reste des unités monomériques de calixarènes qui ne sont pas coordonnés à des atomes métalliques.

Dans le but de montrer le caractère bimétallique des nanoparticules formées, des images STEM HAADF (acronyme anglais pour *High Angle Annular Dark Field*) ont été réalisées. La Figure 3.29 montre pour le même échantillon, plusieurs images HAADF-STEM, des cartographies élémentaires de l'or, de l'argent et du soufre ainsi que la cartographie relative obtenue lors de la superposition des deux métaux. Ces cartographies confirment la présence des deux métaux au sein de chaque nanoparticule dans la zone analysée et indiquent la formation de nanoparticules bimétalliques de type alliage mais non homogène. La cartographie du soufre nous montre aussi la présence d'une grande quantité de soufre à la surface des nanoparticules, confirmant ainsi la présence des calixarènes stabilisant les nanoparticules. Ces images révèlent aussi la présence de tout petits agrégats (de taille inférieure à 1 nm) d'or, d'argent ou bien mixtes.

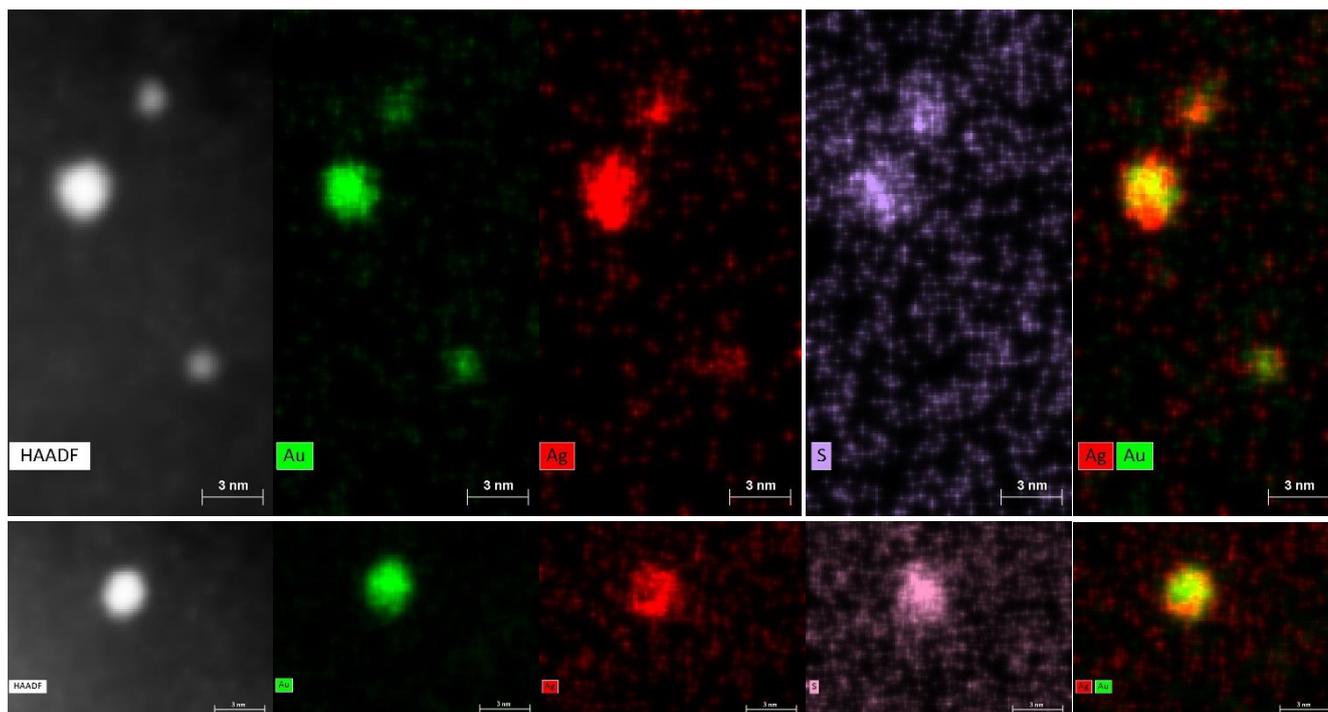


Figure 3.29 : Images HAADF-STEM et cartographie chimique EDX-STEM de nanoparticules bimétalliques Au^{III}/Ag^I. Pour chaque image, la barre d'échelle est de 3 nm.

Le spectre EDX global des deux zones observées en Figure 3.29, nous indique la présence de cuivre, d'oxygène, de silicium, de soufre, d'or et d'argent (Figure 3.30). Le signal du cuivre est dû à la grille MET, qui sert de support à cette analyse. La présence de silicium peut être attribuée à des contaminations de silice, dues aux purifications par chromatographie sur gel de silice, lors de la synthèse du composé **5**. Enfin, l'oxygène, le soufre, l'or et l'argent sont attribués aux nanoparticules bimétalliques stabilisées par le composé **5**.

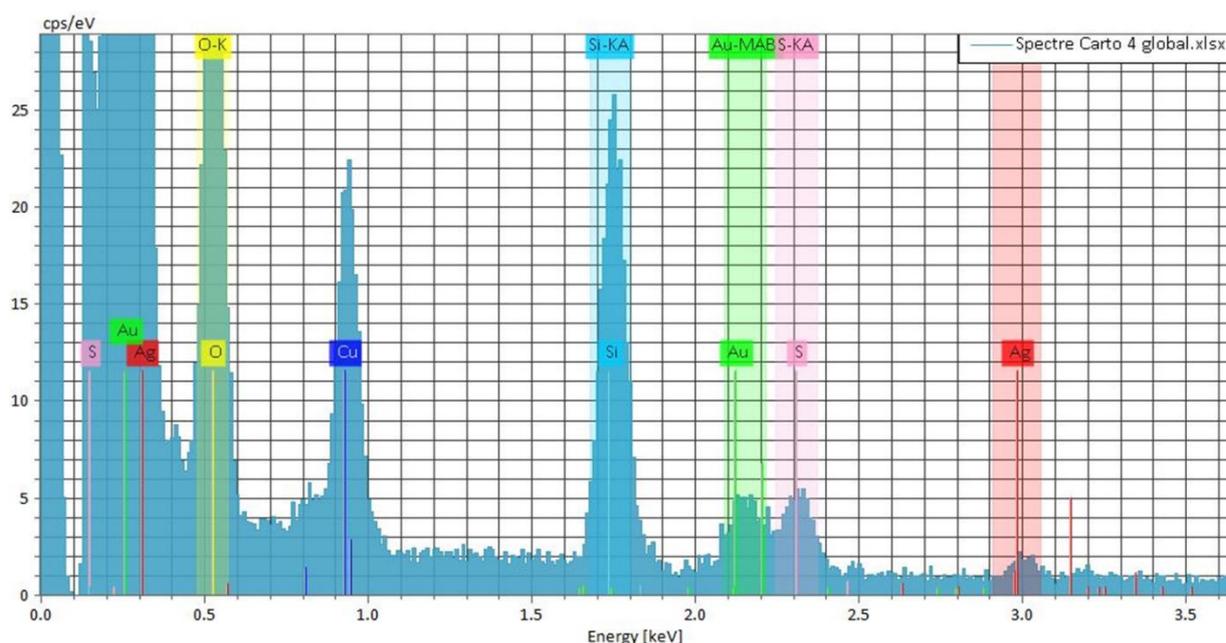


Figure 3.30 : Spectre EDX des zones observées en Figure 3.29.

La Figure 3.31 présente le zoom du spectre EDX réalisé sur particule unique. La zone analysée est visible dans l’encart en haut à gauche pour chaque spectre. Cette caractérisation a permis d’obtenir une analyse plus fine de la composition des nanoparticules bimétalliques formées. Bien que les cartographies de chaque élément pour les nanoparticules observées indiquent la présence d’or et d’argent au sein de la nanoparticule, les spectres EDX correspondant révèlent une proportion en or et en argent différente selon les nanoparticules analysées.

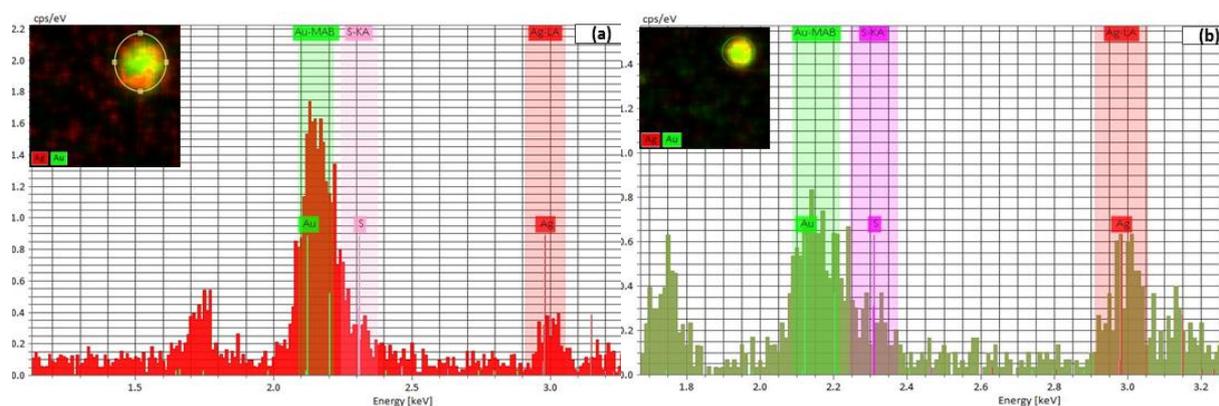


Figure 3.31 : Spectres EDX de nanoparticules bimétalliques d'Ag^IBF₄ (0,25 mM), HAu^{III}Cl₄ (0,25 mM) stabilisées par le composé **5** (0,05 mM) dans l'EtOH, après réduction radiolytique totale ; encart : image HAADF/STEM-EDX de la nanoparticule observée.

Les quantifications réalisées sur les zones **(a)** et **(b)** montrent des pourcentages en or et en argent variant selon les nanoparticules observées, néanmoins la proportion en soufre semble rester constante (Tableau 3-6).

Éléments	(a)	(b)
	Pourcentage atomique	
Soufre	22,08	29,41
Or	57,18	22,02
Argent	20,74	48,57

Tableau 3-6 : Quantifications par éléments des nanoparticules **(a)** et **(b)** observées en Figure 1.35.

Ces résultats mettent en évidence un faible contrôle de la proportion en métal au sein des nanoparticules synthétisées. De plus, la zone analysée semble légèrement sous-estimée, ce qui aurait tendance à minimiser la présence d’argent et de soufre. Ces analyses nécessitent d’être poursuivies pour obtenir des résultats fiables.

Ces analyses HAADF/STEM-EDX ont révélé la présence de très petits agrégats métalliques (inférieurs à 1 nm), en particulier d’argent, non visibles en MET. Nous pourrions nous demander si de tels petits agrégats étaient également présents dans le cas des nanoparticules monométalliques.

5. Conclusion

Les synthèses de nanoparticules monométalliques d'argent ont montré des résultats très prometteurs, avec des nanoparticules sphériques de très petites tailles (inférieures à 7 nm), en particulier dans le cas des nanoparticules issues du sel de triflate d'argent Ag^IOTf (diamètre moyen : 2,7 nm). L'utilisation d'un contre-ion différent ne semble pas avoir un impact important sur les tailles des nanoparticules obtenues. En revanche, l'augmentation de la quantité d'argent par rapport à la quantité de calixarène présents lors de la synthèse, induit une augmentation générale des tailles de nanoparticules obtenues. Bien que des nanoparticules de très petites tailles, de l'ordre de 2-3 nm soient tout de même obtenues, l'inhomogénéité en taille des nanoparticules montre l'importance du ratio 1/10 – calixarène/métal, et ce quel que soit les concentrations de départ.

L'étude préliminaire sur l'efficacité catalytique des nanoparticules d'argent a montré une accélération de la cinétique de réaction de réduction du *p*-NTP par NaBH₄ dans l'eau. Cela indique que les sites métalliques des nanoparticules sont toujours accessibles et actifs, malgré la présence des calixarènes greffés par des atomes de soufre à leur surface.

Les nanoparticules d'or synthétisées à partir de HAu^{III}Cl₄ se sont avérées être également de petite taille (4-5 nm), mais sous forme d'amas. Dans le cas des nanoparticules bimétalliques or/argent, des tailles moyennes de l'ordre de 3 à 4 nm ont été obtenues, quel que soit le sel précurseur d'argent utilisé. La caractérisation de ces nanoparticules par HAADF/STEM-EDX a mis en évidence la formation de nanoparticules bimétalliques or-argent de type alliage. Cependant, la répartition de l'argent et de l'or au sein des nanoparticules ne semble pas être homogène.

Une étude plus axée sur les préparations des solutions lors des synthèses de nanoparticules devra être menée. Il s'agirait de déterminer l'influence de l'ordre d'ajout des composés lors de la synthèse et d'en déduire l'ordre de complexation des métaux sur le calixarène et son influence sur l'agrégation ultérieure.

Références bibliographiques

- (1) Wang, A.; Liu, J.; Lin, S.; Lin, T.; Mou, C., A novel efficient Au–Ag alloy catalyst system: preparation, activity, and characterization. *Journal of Catalysis* **2005**, *233* (1), 186-197.
- (2) Wang, A.; Hsieh, Y.; Chen, Y.; Mou, C., Au–Ag alloy nanoparticle as catalyst for CO oxidation: Effect of Si/Al ratio of mesoporous support. *Journal of Catalysis* **2006**, *237* (1), 197-206.
- (3) Jiang, H. L.; Akita, T.; Ishida, T.; Haruta, M.; Xu, Q., Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (5), 1304-1306.
- (4) Ferradini, C.; Pucheault, J. *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*, **1983**.
- (5) Henglein, A., Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews* **1989**, *89* (8), 1861-1873.
- (6) Remita, S.; Fontaine, P.; Lacaze, E.; Borensztein, Y.; Sellame, H.; Farha, R.; Rochas, C.; Goldmann, M., X-ray radiolysis induced formation of silver nano-particles: A SAXS and UV–visible absorption spectroscopy study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2007**, *263* (2), 436-440.
- (7) Henglein, A., Electronics of Colloidal Nanometer Particles. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1995**, *99* (7), 903-913.
- (8) Delcourt, M.-O.; Belloni, J., Capture de précurseurs de l'hydrazine par les ions Cu⁺ au cours de la radiolyse de l'ammoniac liquide. *Radiochemical and Radioanalytical Letters* **1973**, *13*, 329.
- (9) Janata, E.; Henglein, A.; Ershov, B. G., First Clusters of Ag⁺ Ion Reduction in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 10888-10890.
- (10) Ershov, B. G.; Janata, E.; Henglein, A.; Fojtik, A., Silver Atoms and Clusters in Aqueous Solution: Absorption Spectra and the Particle Growth in the Absence of Stabilizing Ag⁺ Ions *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 4589-4594.
- (11) Janata, E., Structure of the Trimer Silver Cluster Ag₃²⁺. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (30), 7334-7336.
- (12) Amblard, J.; Platzer, O.; Ricard, J.; Belloni, J., Computerized Simulation of Silver Aggregation and Corrosion in Polymeric Membranes. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 2341-2344.
- (13) Platzer, O.; Amblard, J.; Marignier, J.-L.; Belloni, J., Nanosecond Pulse Radiolysis Study of Metal Aggregation in Polymeric Membranes. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 2334-2340.
- (14) Belloni, J., Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry. *Catalysis Today* **2006**, *113* (3-4), 141-156.
- (15) Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J.-L.; Delcourt, M.-O., Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22* (11), 1239-1255.
- (16) Marignier, J. L.; Belloni, J.; Delcourt, M. O.; Chevalier, J. P., Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction. *Nature* **1985**, *317* (6035), 344-345.
- (17) Belloni, J.; Marignier, J. L., Electron-solvent interaction: Attachment solvation competition. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **1989**, *34* (1), 157-171.
- (18) Belloni, J.; Delcourt, M. O. In *Actions Biologiques et Chimiques des Rayonnements Ionisants*, **2001**.
- (19) Myron, J. J. J.; Freeman, G. R., The Radiolysis of Ethanol III Liquid Phase. *Canadian Journal of Chemistry* **1965**, *43*, 381-394.
- (20) Russell, J. C.; Freeman, G. R., Radiolysis of ethanol. V. Reactions of the primary reducing species in the liquid phase. *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71* (3), 755-762.
- (21) Jou, F.-Y.; Freeman, G. R., Shapes of optical spectra of solvated electrons. Effect of pressure. *The Journal of Physical Chemistry* **1977**, *81* (9), 909-915.

- (22) Ferradini, C.; Jay-Gerin, J. P., Quelques aspects actuels de la radiolyse du méthanol liquide: Une revue. *Radiation Physics and Chemistry* **1996**, *48* (4), 473-480.
- (23) Mostafavi, M.; Dey, G. R.; François, L.; Belloni, J., Transient and Stable Silver Clusters Induced by Radiolysis in Methanol. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106* (43), 10184-10194.
- (24) Soroushian, B.; Lampre, I.; Belloni, J.; Mostafavi, M., Radiolysis of silver ion solutions in ethylene glycol: solvated electron and radical scavenging yields. *Radiation Physics and Chemistry* **2005**, *72* (2-3), 111-118.
- (25) Hunt, J. W.; Chase, W. J., Temperature and solvent dependence of electron scavenging efficiency in polar liquids: water and alcohols. *Canadian Journal of Chemistry* **1977**, *55* (11), 2080-2087.
- (26) Kalachandra, S.; Farhataziz; Foyt, D. C., Yields and decay kinetics of the solvated electron in pulse radiolysis of 1-alkanols. *Radiation Physics and Chemistry (1977)* **1983**, *21* (6), 509-518.
- (27) Belloni, J., Contribution of Radiation Chemistry to the Study of Metal Clusters. *Radiation Research* **1998**, *150* (5), S9.
- (28) Floresyona, D., Synthèse de nanostructures métalliques et de polymères conducteurs dans des mésophases hexagonales pour des applications dans les piles à combustible et le traitement de l'eau. Université Paris-Saclay, **2017**.
- (29) Ray, P., Calixarenes and nanoparticules: Synthesis, properties and applications. Université Paris-Sud, **2013**.
- (30) Huc, V.; Pelzer, K., A new specifically designed calix[8]arene for the synthesis of functionalized, nanometric and subnanometric Pd, Pt and Ru nanoparticles. *Journal of Colloid & Interface Science* **2008**, *318* (1), 1-4.
- (31) Ikeda, A.; Shinkai, S., On the Origin of High Ionophoricity of 1,3-Alternate Calix[4]arenes: π -donor Participation in Complexation of Cations and Evidence for Metal-Tunneling through the Calix[4]arene Cavity. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (7), 3102-3110.
- (32) Sliwa, W.; Deska, M., Calixarenes complexes with soft metal ions. *ARKIVOC* **2008**, *i*, 87-127.
- (33) Coskun, A.; Akkaya, E. U., Ion sensing coupled to resonance energy transfer: a highly selective and sensitive ratiometric fluorescent chemosensor for Ag(I) by a modular approach. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (30), 10464-10465.
- (34) Poirel, A., Synthèse et étude d'une nouvelle génération de colorants borondipyrométhènes (BODIPYs) émettant dans le rouge et le proche infrarouge pour des applications biologiques. Université de Strasbourg, **2014**.
- (35) Valeur, B. *Invitations à la fluorescence moléculaire*; 1ère Edition ed., **2008**.
- (36) Yamada, M.; Hagiwara, H.; Torigoe, H.; Matsumoto, N.; Kojima, M.; Dahan, F.; Tuchagues, J. P.; Re, N.; Iijima, S., A variety of spin-crossover behaviors depending on the counter anion: two-dimensional complexes constructed by NH...Cl- hydrogen bonds, [FeIIH3LMe]Cl.X (X = PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, CF₃SO₃⁻; H3L(Me) = Tris[2-[(2-methylimidazol-4-yl)methylidene]amino]ethylamine). *Chemistry* **2006**, *12* (17), 4536-4549.
- (37) Mayfield, H. G.; Bull, W. E., Co-ordinating tendencies of the hexafluorophosphate ion. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1971**, 2279.
- (38) Beck, W.; Suenkel, K., Metal complexes of weakly coordinating anions. Precursors of strong cationic organometallic Lewis acids. *Chemical Reviews* **1988**, *88* (7), 1405-1421.
- (39) Rosenthal, M. R., The myth of the non-coordinating anion. *Journal of Chemical Education* **1973**, *50* (5), 331.
- (40) Ansar, S. M.; Kitchens, C. L., Impact of Gold Nanoparticle Stabilizing Ligands on the Colloidal Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (8), 5553-5560.
- (41) Lin, C.; Tao, K.; Hua, D.; Ma, Z.; Zhou, S., Size effect of gold nanoparticles in catalytic reduction of p-nitrophenol with NaBH₄. *Molecules* **2013**, *18* (10), 12609-12620.
- (42) Gu, S.; Wunder, S.; Lu, Y.; Ballauff, M.; Fenger, R.; Rademann, K.; Jaquet, B.; Zacccone, A., Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (32), 18618-18625.

- (43) Wunder, S.; Polzer, F.; Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M., Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8814-8820.
- (44) Nigra, M. M.; Ha, J.-M.; Katz, A., Identification of site requirements for reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticle catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3* (11), 2976-2983.
- (45) Haber, F.; Schmidt, C., The reduction procedure with electrical reduction of the nitrobenzene. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie* **1900**, *32*, 271-287.
- (46) Corma, A.; Concepción, P.; Serna, P., A Different Reaction Pathway for the Reduction of Aromatic Nitro Compounds on Gold Catalysts. *Angewandte Chemie* **2007**, *119* (38), 7404-7407.
- (47) Zhao, L. B.; Zhang, M.; Huang, Y. F.; Williams, C. T.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q., Theoretical Study of Plasmon-Enhanced Surface Catalytic Coupling Reactions of Aromatic Amines and Nitro Compounds. *J Phys Chem Lett* **2014**, *5* (7), 1259-1266.
- (48) Huang, Y. F.; Zhang, M.; Zhao, L. B.; Feng, J. M.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q., Activation of oxygen on gold and silver nanoparticles assisted by surface plasmon resonances. *Angew Chem Int Ed Engl* **2014**, *53* (9), 2353-2357.
- (49) Treguer, M.; de Cointet, C.; Remita, H.; Khatouri, J.; Mostafavi, M.; Amblard, J.; Belloni, J.; de Keyzer, R., Dose Rate Effects on Radiolytic Synthesis of Gold-Silver Bimetallic Clusters in Solution. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (22), 4310-4321.
- (50) Romand, M.; Roubin, M.; Deloume, J. P., ESCA studies of some copper and silver selenides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1978**, *13* (3), 229-242.
- (51) Chowdari, B. V. R.; Mok, K. F.; Xie, J. M.; Gopalakrishnan, R., Spectroscopic and electrical studies of silver sulfophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, *160* (1-2), 73-81.
- (52) Liu, Y.; Jordan, R. G.; Qiu, S. L., Electronic structures of ordered Ag-Mg alloys. *Physical Review B* **1994**, *49* (7), 4478-4484.
- (53) Tjeng, L. H.; Meinders, M. B. J.; van Elp, J.; Ghijsen, J.; Sawatzky, G. A.; Johnson, R. L., Electronic structure of Ag₂O. *Physical Review B* **1990**, *41* (5), 3190-3199.
- (54) Turner, N. H.; Single, A. M., Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra. *Surface and Interface Analysis* **1990**, *15* (3), 215-222.
- (55) Kitagawa, H.; Kojima, N.; Nakajima, T., Studies of the Mixed-Valence States in Three-Dimensional Halogen-Bridged Mixed-Valence Gold Compounds, Cs₂Au^IAu^{III}I₆ (X= Cl, Br, and I). Part 2. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Au Compounds. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1991**, 3121-3125.
- (56) Casaletto, M. P.; Longo, A.; Martorana, A.; Prestianni, A.; Venezia, A. M., XPS study of supported gold catalysts: the role of Au⁰ and Au^{+δ} species as active sites. *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38* (4), 215-218.
- (57) Venezia, A. M.; Pantaleo, G.; Longo, A.; Di Carlo, G.; Casaletto, M. P.; Liotta, F. L.; Deganello, G., Relationship between structure and CO oxidation activity of ceria-supported gold catalysts. *J Phys Chem B* **2005**, *109* (7), 2821-2827.
- (58) Carlini, L.; Fasolato, C.; Postorino, P.; Fratoddi, I.; Venditti, I.; Testa, G.; Battocchio, C., Comparison between silver and gold nanoparticles stabilized with negatively charged hydrophilic thiols: SR-XPS and SERS as probes for structural differences and similarities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *532*, 183-188.
- (59) Venditti, I.; Fontana, L.; Fratoddi, I.; Battocchio, C.; Cametti, C.; Sennato, S.; Mura, F.; Sciubba, F.; Delfini, M.; Russo, M. V., Direct interaction of hydrophilic gold nanoparticles with dexamethasone drug: loading and release study. *J Colloid Interface Sci* **2014**, *418*, 52-60.
- (60) McNeillie, A.; Brown, D. H.; Smith, W. E.; Gibson, M.; Watson, L., X-ray photoelectron spectra of some gold compounds. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, (5), 767.
- (61) Shul'ga, Y. M.; Rubtsov, V. I.; Vasilets, V. N.; Lobach, A. S.; Spitsyna, N. G.; Yagubskii, E. B., EELS, XPS and IR study of C₆₀-2S₈ compound. *Synthetic Metals* **1995**, *70* (1-3), 1381-1382.

- (62) Leavitt, A. J.; Beebe, T. P., Chemical reactivity studies of hydrogen sulfide on Au(111). *Surface Science* **1994**, *314* (1), 23-33.
- (63) Xue, G.; Ma, M.; Zhang, J.; Lu, Y.; Carron, K. T., SERS and XPS studies of the molecular orientation of thiophenols from the gaseous state onto silver. *J Colloid Interface Sci* **1992**, *150* (1), 1-6.
- (64) Peisert, H.; Chassé, T.; Streubel, P.; Meisel, A.; Szargan, R., Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1994**, *68*, 321-328.
- (65) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.

Chapitre 4 : Synthèse de complexes calixaréniques mono- et bimétalliques pour la synthèse de nanoparticules

Les nanoparticules métalliques présentées dans le chapitre précédent ont été synthétisées à partir de sels métalliques comme précurseurs de métal. Cette voie de synthèse, dite « ionique », permet l'obtention de nanoparticules sphériques de petites tailles, bien dispersées en solution et stables dans le temps. Cependant, le contrôle de leur croissance pourrait être optimisé. En effet, les solutions avant irradiation ont été caractérisées par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence, mais ces techniques de caractérisations ne nous permettent pas d'avoir une bonne connaissance des espèces formées en solution lors du mélange entre le calixarènes et le sel métallique, avant leur irradiation. Impossible donc de savoir avec précision si les groupements thiols du calixarènes sont coordonnés à un ou plusieurs ions/atomes de métal, si oui combien ? Est-ce que les ions métalliques sont dans la cavité du calixarène ? Si oui, combien ?

Pour cette raison, nous avons élaboré une autre voie de synthèse dite « covalente », à partir de complexes métalliques déjà formés, qui peuvent être isolés et complètement caractérisés. Par cette méthode, tous les atomes métalliques sont assurément greffés sur la couronne inférieure du C₈OH-SH 5. De ce fait, il est possible de créer un certain effet de confinement des atomes métalliques, au sein de la molécule lors de l'irradiation. Cet effet de confinement pourrait aboutir à un meilleur contrôle de la croissance des nanoparticules et *in fine*, de leur taille.

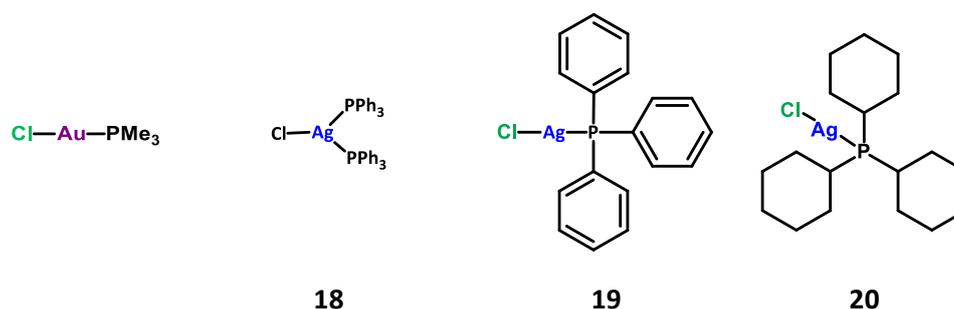


Figure 4.1 : Schéma des complexes précurseurs d'or et d'argent utilisés dans ce chapitre.

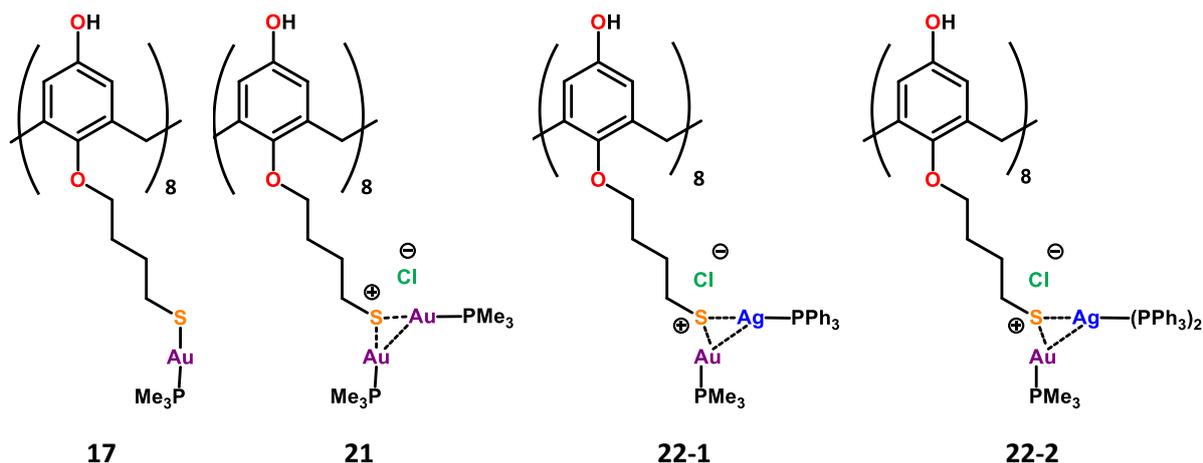


Figure 4.2 : Schéma des complexes mono- et bimétalliques correspondants.

Dans cette optique, j'ai synthétisé les complexes précurseurs d'argent présentés en Figure 4.1 et les complexes calixaréniques présentés en Figure 4.2. Le complexe précurseur chloro(triméthylphosphine) Au^I Cl-Au-PMe₃ est commercial (Figure 4.1). Ce chapitre décrit les synthèses des complexes montrés ci-dessus ainsi que leur caractérisation. Les résultats concernant les nanoparticules monométalliques d'or et bimétalliques or/argent synthétisées à l'aide de ces complexes seront aussi présentés dans ce chapitre. Les détails des synthèses des ligands et des complexes ainsi que les protocoles de synthèse des nanoparticules sont donnés dans la partie expérimentale.

1. Synthèse et caractérisation du complexe *p*-octa(hydroxy)-

octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène Au^I (8 équiv. métalliques) 17

Dans un premier temps, l'objectif était de synthétiser un complexe comportant un atome d'or par atome de soufre, soit 8 équivalents d'or par calix[8]arène, dans le but final de l'utiliser comme précurseur à la synthèse de nanoparticules monométalliques d'or. Ce complexe, déjà synthétisé *in situ* dans le DMSO deutéré et caractérisé par RMN par Cyril MARTINI, n'avait jamais été isolé jusqu'à présent. Avec l'aide d'Ibrahim Abdellah, une méthode de synthèse simple et rapide, permettant d'isoler le complexe **17**, a été développée.

1.1. Synthèse du complexe **17**

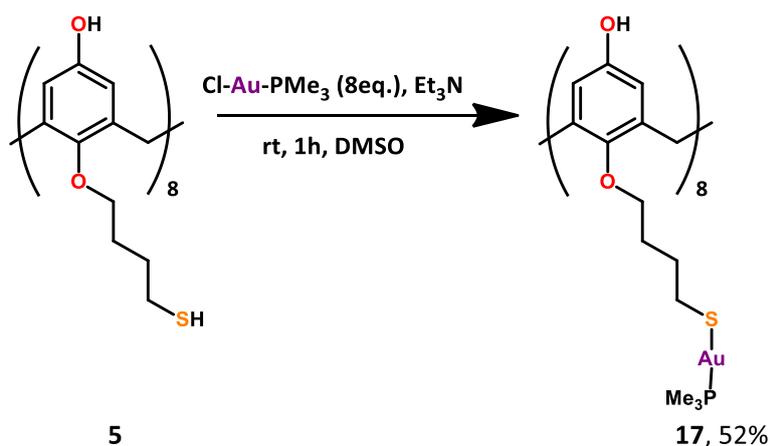


Figure 4.3 : Synthèse du composé **17**.

Le complexe **17** est préparé à partir du composé **5** par substitution nucléophile des chlorures des 8 équivalents du précurseur d'or (I), le Cl-Au^I-PMe₃, par les huit atomes de soufre situés en couronne inférieure. L'utilisation de triéthylamine permet la déprotonation des groupements thiols afin de faciliter la coordination des atomes d'or. Le composé **17** précipite lors de la réaction sous la forme d'une poudre blanche. Il est obtenu après filtration et séchage avec un rendement de 52 %.

Ce produit a été entièrement caractérisé par spectroscopies RMN (¹H, ¹³C, ³¹P, COSY, DOSY, NOESY, HSQC, HMBC et RMN en phase solide). Le spectre RMN du proton enregistré dans le DMSO deutéré est présenté ci-dessous, en Figure 4.4. Ce spectre est comparé à celui du calix[8]arène **5** en Figure 4.5.

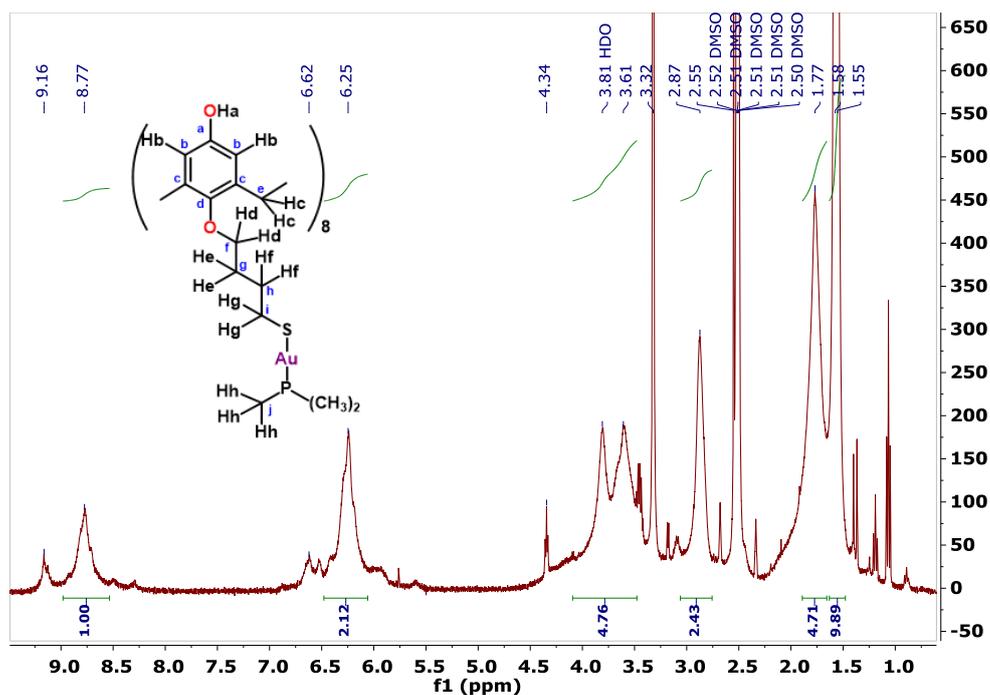


Figure 4.4 : Spectre RMN ^1H du composé **17** dans le DMSO-d_6 , enregistré à 25 °C.

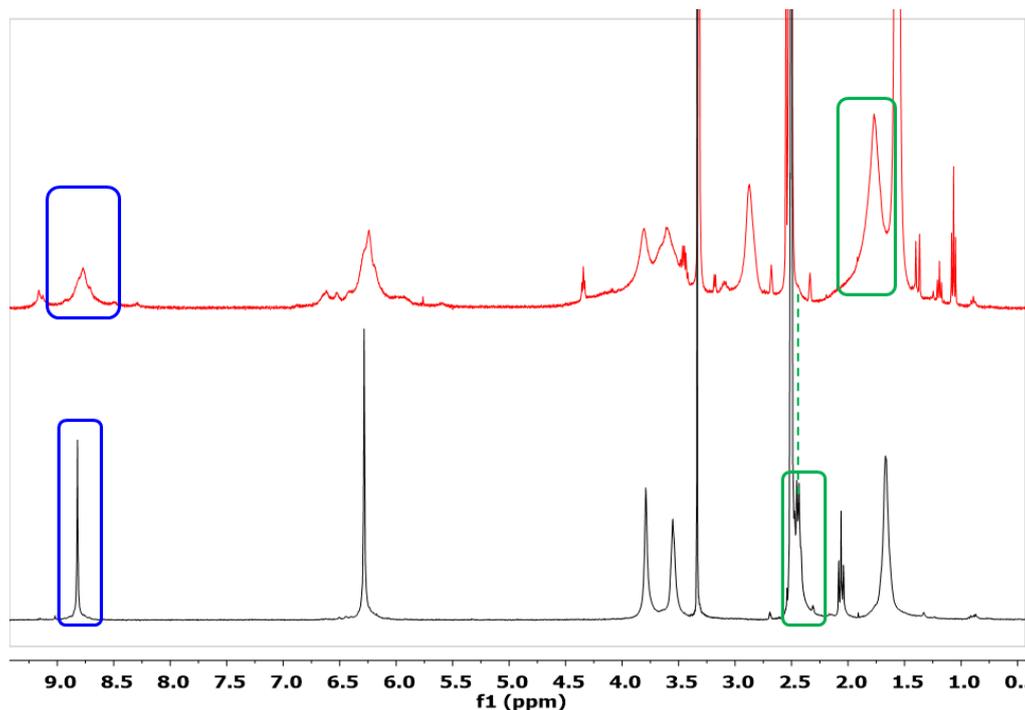


Figure 4.5 : Comparaison des spectres RMN ^1H du composé **5** (noir) et du complexe **17** (rouge), enregistrés dans le DMSO-d_6 à 360 MHz à 25 °C.

Nous pouvons noter l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de tous les signaux du composé **17** par rapport aux signaux du spectre du composé **5** (cadres bleu). Ce phénomène est caractéristique d'une réduction de la flexibilité de la molécule, expliquée par la coordination aux atomes d'or. Nous

observons aussi un déplacement du pic caractéristique des protons situés sur le carbone en α du soufre (cadres vert), signe que leur environnement chimique a été modifié. Ceci confirme la coordination des ligands Au-PMe₃ au niveau des fonctions thiols du composé **17**.

Le spectre RMN ³¹P du phosphore du composé **17** en Figure 4.6, montre l'absence de signal à -8 ppm, caractéristique du Cl-Au-PMe₃ en solution. Seul un pic à -1,2 ppm est visible, attribué à l'unique phosphore présent sur le complexe calixarénique.

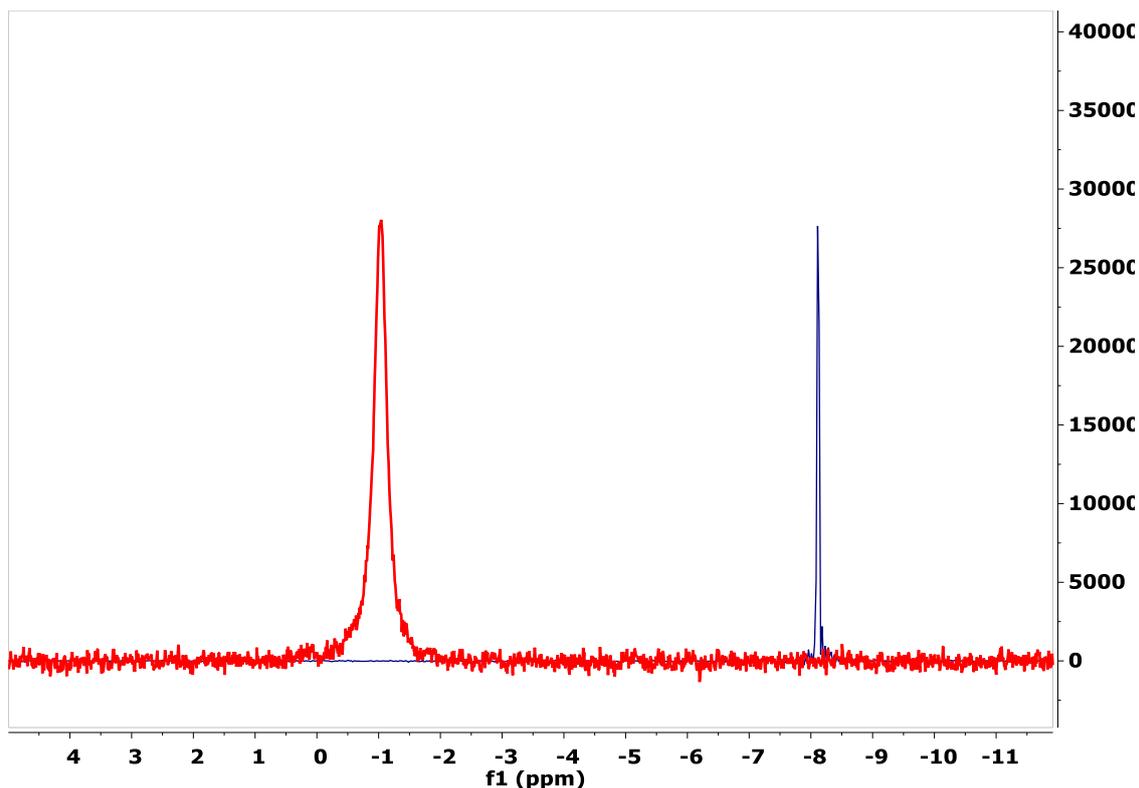


Figure 4.6 : Superposition des spectres RMN ³¹P du complexe **17** (rouge) et de Cl-Au-PMe₃ (bleu), enregistrés dans le DMSO-d₆ à 300 MHz à 25 °C.

Les analyses élémentaires en carbone, soufre et hydrogène réalisées sur le composé **17** donnent des résultats très proches des valeurs théoriques attendues, avec des marges d'erreur relativement faibles. (Tableau 4-1). Ces résultats diffèrent des données de micro-analyses recueillies pour le composé **5** (Tableau 2-1, chapitre 2), confirmant l'obtention du composé **17**.

		Théorique (%)	Expérimental (%)	Erreur
Complexe 17	C	34,86	35,4	0,02
	H	4,60	4,39	0,05
	S	6,65	6,87	0,03

Tableau 4-1 : Résultats d'analyses et des données théoriques de micro-analyse du composé **17**.

1.2. Caractérisations spectroscopiques

1.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge

Le complexe **17** n'étant pas soluble dans l'éthanol, il a d'abord été dissous dans un volume minimum de DMSO et resolubilisé dans l'éthanol. Le spectre UV-visible du composé **17** dans l'éthanol présente une bande d'absorption à 286 nm caractéristique des molécules comportant des groupements aromatiques, avec un coefficient d'absorption de $37000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Nous pouvons observer un pied de bande sur le spectre du composé **17** entre 310 nm et 350 nm. L'allure de ce pied de bande ressemble au spectre d'une solution d' Au^{III} présentée dans le **chapitre 3**, ce qui laisse supposer la présence d' Au^{III} dans la solution du complexe **17** analysée. Ceci pourrait être expliqué par une dismutation d'ions Au^{I} libres en solution, générant ainsi de l'or Au^{III} . Ce mélange d'espèces en solution expliquerait aussi la valeur élevée du coefficient d'absorption molaire.

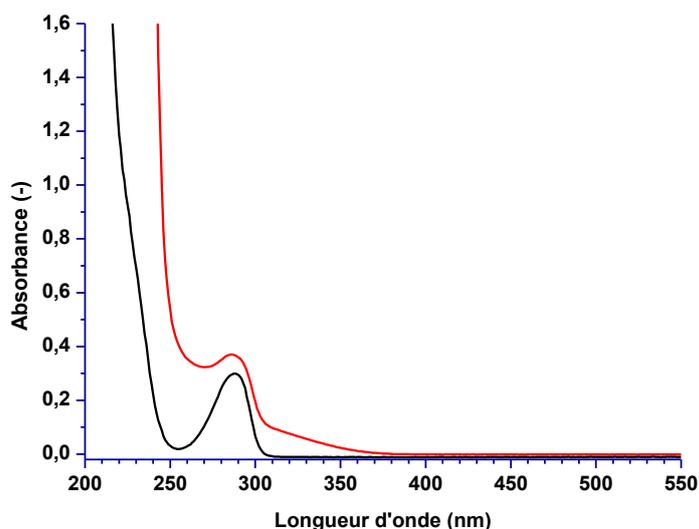


Figure 4.7 : Spectre d'absorption UV-visible du composé **5** (noir) et du composé **17** (rouge), à 0,05 mM dans l'EtOH à 25 °C.

On retrouve dans le spectre infrarouge du composé **17**, les bandes caractéristiques du composé **5**, confirmant que la structure calixarénique a été conservée (Figure 4.8). Seule la bande de vibration S-H à 2561 cm^{-1} n'est pas présente, ce qui prouve la coordination de tous les atomes de soufre du calixarène aux atomes d'or.

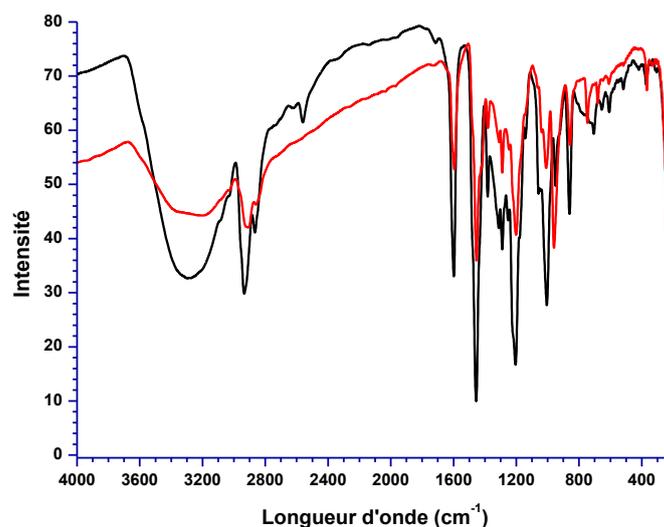


Figure 4.8 : Spectre infrarouge du composé **5** (noir) et du composé **17** (rouge), enregistrés sur pastille de KBr, à 25 °C.

1.2.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Le composé **17** a été analysé par spectroscopie XPS. Deux méthodes de dépôts ont été réalisées. La première consiste simplement en un dépôt du composé **17** sous forme de poudre sur du scotch de cuivre métallique. La seconde méthode comprend la dissolution du composé **17** dans un minimum de DMSO, le dépôt d'une goutte à la surface d'un wafer de silice, puis le séchage sous vide pendant 6 heures. Les spectres obtenus avec les deux dépôts différents sont présentés en Figure 4.9.

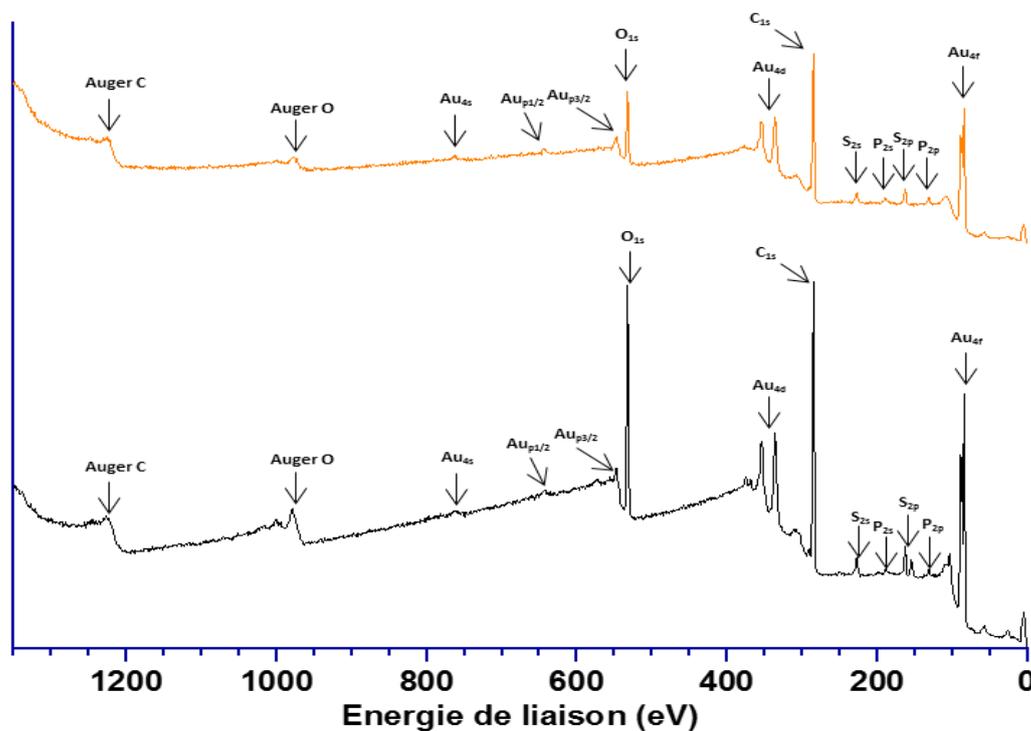


Figure 4.9 : Spectre XPS du composé **17**, enregistré sous forme de poudre (orange) et séché sur wafer de silice (noir).

Bien que les spectres XPS présentés ci-avant ne montrent pas de différences flagrantes, les quantifications des pourcentages atomiques issues de ces analyses (Tableau 4-2) indiquent que les analyses réalisées sous forme de poudre sont plus en adéquation avec les résultats théoriques, que lorsque les analyses sont effectuées avec un dépôt sur wafer de SiO₂.

	Théorique (%)	Expérimental (%) Poudre	Erreur	Expérimental (%) Wafer	Erreur
C_{1s}	73,7	72,7	0,014	68,9	0,065
O_{1s}	10,5	12,6	-0,2	21,1	-1,01
Au_{4f}	5,3	5,5	-0,038	4,6	0,132
P_{2p}	5,3	3,3	0,415	1,2	0,774
S_{2p}	5,3	6,0	-0,132	4,29	0,191

Tableau 4-2 : Comparaison des quantifications expérimentales et théoriques des signaux XPS du composé **17** obtenus sur poudre et sur wafer de SiO₂.

L'accumulation de spectres centrés sur les différentes énergies du soufre et de l'or, pour l'analyse sur poudre, ont permis de déterminer la nature des liaisons chimiques dans lesquelles sont engagés ces deux éléments au sein du complexe (Figure 4.10).

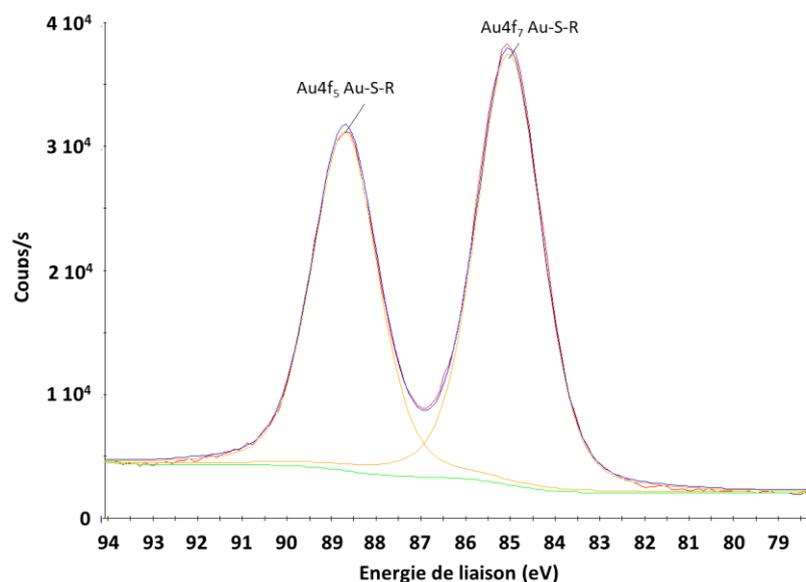


Figure 4.10 : Déconvolution et détails des signaux XPS observés pour l'Au_{4f}.

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique (eV)	FWHM (eV)
Au_{4f} 7/2 Au¹⁺-S	85,04	85,6¹ (Au¹⁺)	1,02
Au_{4f} 5/2 Au¹⁺-S	88,7	89,4² (Au¹⁺)	1,02

Tableau 4-3 : Détails des déconvolutions observées pour le signal XPS pour l'or Au_{4f}.

Le signal correspondant à l'or Au4f se présente sous la forme d'un unique doublet lié aux contributions Au4f_{5/2} et Au4f_{7/2}. Les énergies indiquent que l'on est en présence d'un seul type d'or au degré d'oxydation +1 et lié à des atomes de soufre.

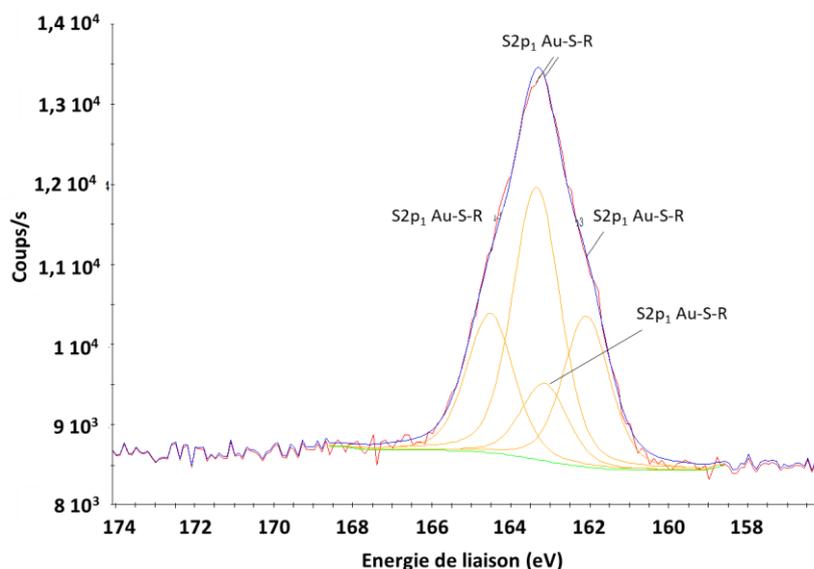


Figure 4.11 : Déconvolution et détails des signaux XPS observés pour le soufre S_{2p}.

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique (eV)	FWHM (eV)
S_{2p 3/2} Au-S-R	163,35	162,2³ (S-Au)	1,40
	162,08		
S_{2p 1/2} Au-S-R	164,52	163,6⁴ (S-Au)	1,40
	163,14		

Tableau 4-4 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS du soufre S_{2p}.

Le signal 2p du soufre dans le complexe se présente sous la forme d'un pic asymétrique à 163,1 eV avec un épaulement de chaque côté. Sa déconvolution nécessite deux doublets (S_{2p1/2} et S_{2p3/2}) et indique la présence de deux types de soufre liés à des atomes d'or (Figure 4.11). Il pourrait s'agir dans un cas d'atomes de soufre liés à un unique atome d'or et dans l'autre cas, d'atomes de soufre pontant deux atomes d'or. Nous expliciterons cette structure plus tard dans ce chapitre.

1.2.3. Spectroscopie RMN

a) Etude en température par RMN ¹H du complexe **17**

Le spectre RMN ¹H du complexe **17** enregistré à température ambiante (Figure 4.12, rouge) montre, outre des signaux symétriques, des signaux dits « satellites » plus complexes, pouvant correspondre à l'existence de conformations bloquées. Cette hypothèse peut être explorée grâce à une caractérisation du complexe **17** par RMN ¹H à haute température. En effet, il est démontré qu'un

apport d'énergie permet de restaurer une flexibilité conformationnelle aux calixarènes.⁵ Dans le but d'affiner les signaux obtenus en RMN, nous avons donc réalisé une étude en température sur le complexe **17** par RMN ^1H et ^{31}P , enregistrées de 300 K à 340 K par paliers de 5 K.

Comme attendu, une évolution de température conduit effectivement à un affinement de la structure du spectre RMN ^1H (Figure 4.12, vert). Par contre, on constate que le spectre obtenu après retour à température ambiante (Figure 4.12, bleu) présente des différences significatives par rapport au spectre initial. On observe en particulier une augmentation significative de l'intensité des signaux satellites. Cette expérience semble donc indiquer que le complexe **17** existe à température ambiante sous la forme d'un mélange d'au moins deux conformations.

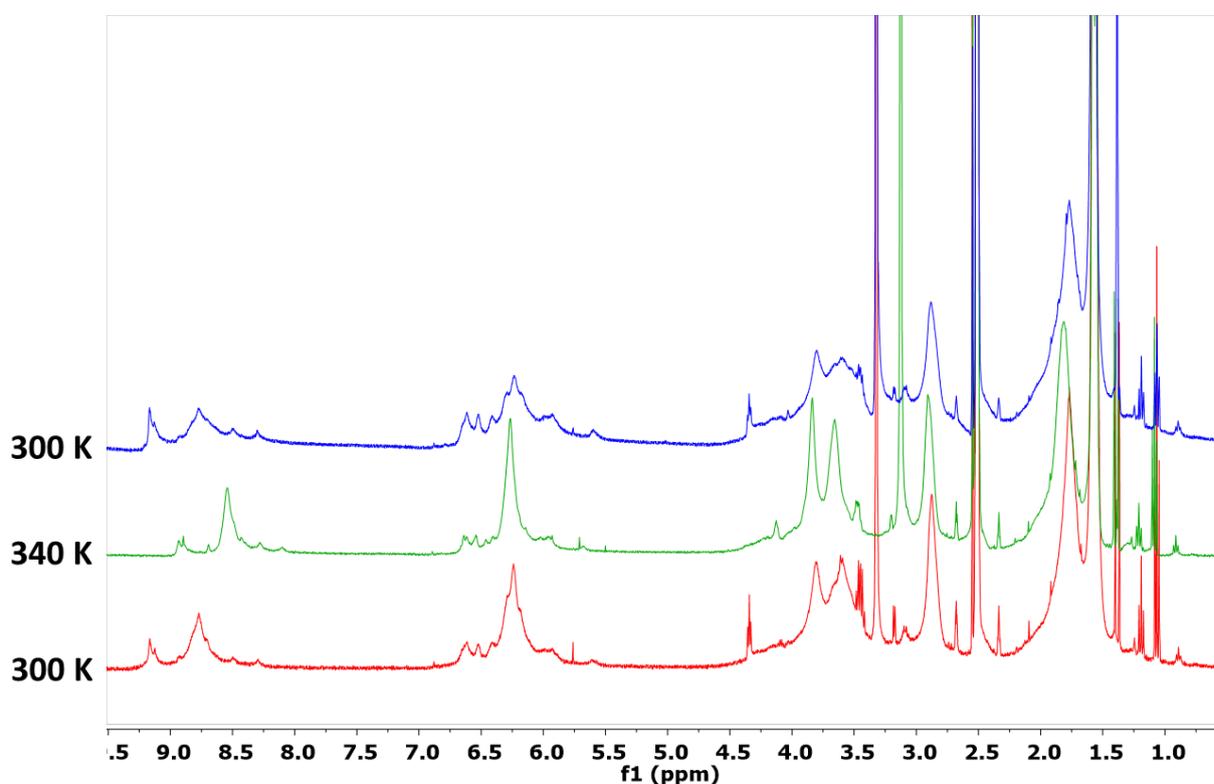


Figure 4.12 : Spectres RMN ^1H du complexe **17** dans le DMSO- d_6 , initialement à 300 K (en rouge), à 340 K (en vert) et après retour à 300 K (en bleu).

Par contre en RMN du phosphore (Figure 4.13), l'élévation de la température ne montre pas de changement considérable de la structure des spectres. Ceci indique que l'environnement immédiat du phosphore n'est pas modifié, ceci montre la stabilité chimique des groupement $-\text{S}-\text{Au}-\text{PMe}_3$ même à température élevée.

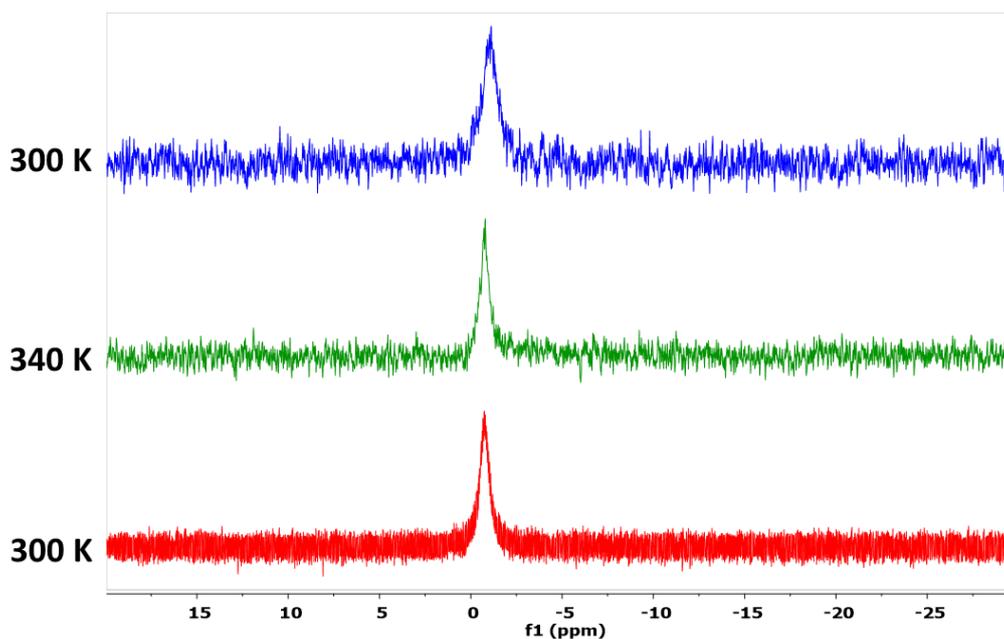


Figure 4.13 : Spectres RMN ^{31}P du complexe **17** dans le DMSO- d_6 , initialement à 300 K (en rouge), à 340 K (en vert) et après retour à 300 K (en bleu).

Une étude du complexe **17** par RMN ^1H et ^{31}P à basse température serait judicieuse et permettrait de mieux comprendre la structure de ce complexe. Cependant, le complexe **17** n'étant soluble uniquement dans le DMSO, dont le point de fusion est faible (T_f DMSO = 18,5 °C), il est très difficile d'effectuer une telle analyse dans ce solvant. Différents essais de solubilisation du complexe **17** dans des solvants à point de fusion plus élevé ont été réalisés sans succès.

b) Etude de diffusion du composé **17** par RMN DOSY

La caractérisation par RMN DOSY du composé **5** et du complexe **17**, présentés en Figure 4.14, a été réalisée par le Dr. Yannick Coppel au LCC de Toulouse.

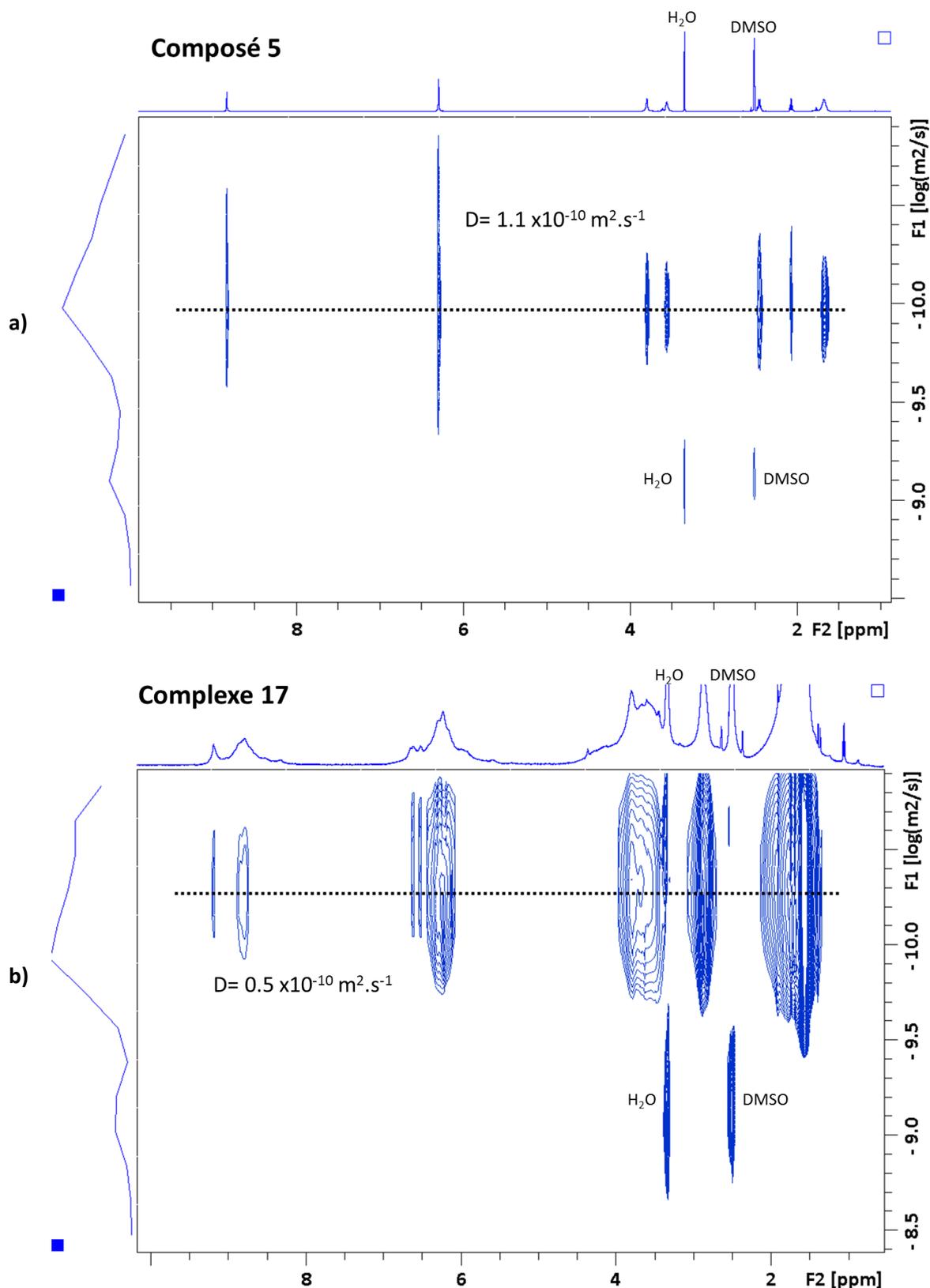


Figure 4.14 : Spectres RMN 2D DOSY du composé **5** (a) et du composé **17** (b) enregistrés dans le DMSO-d_6 , à 500 MHz à 25 °C.

Les coefficients de diffusion issus de ces deux analyses indiquent une valeur de $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le composé **5** et une valeur de $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le complexe **17**. La différence

de valeur entre le coefficient de diffusion des composés **5** et **17** suggère une augmentation de la taille, c'est-à-dire du volume, de la molécule jusqu'à un facteur 2 en terme de rayon hydrodynamique. La diminution de la mobilité moléculaire et la présence d'échanges chimiques entre différentes espèces ou différentes conformations peuvent aussi expliquer ce résultat.

c) Étude par RMN NOESY sur le complexe **17**

L'expérience RMN 2D NOESY en Figure 4.15 montre une symétrie presque parfaite avec des signaux corrélant tous les protons les uns avec les autres. D'ordinaire, les signaux en RMN 2D NOESY sont de faible intensité, comme on peut le voir sur le spectre du composé **5** (Figure 4.15, à gauche). L'importante intensité des signaux visibles sur le spectre NOESY du complexe **17** laisse supposer des échanges lents entre les différentes conformations des molécules présentes en solution. En effet, la flexibilité moléculaire des calixarènes étant réduite de par la présence des groupements Au-PMe₃, les protons peuvent corrélérer les uns avec les autres et donnent par conséquent les signaux caractéristiques visibles en Figure 4.15. Ce type d'échanges, visibles par RMN NOESY, a déjà été observé lors des travaux sur des échanges entre dérivés amido-zinciques/d'amines avec des atomes de zinc.⁶⁻⁸

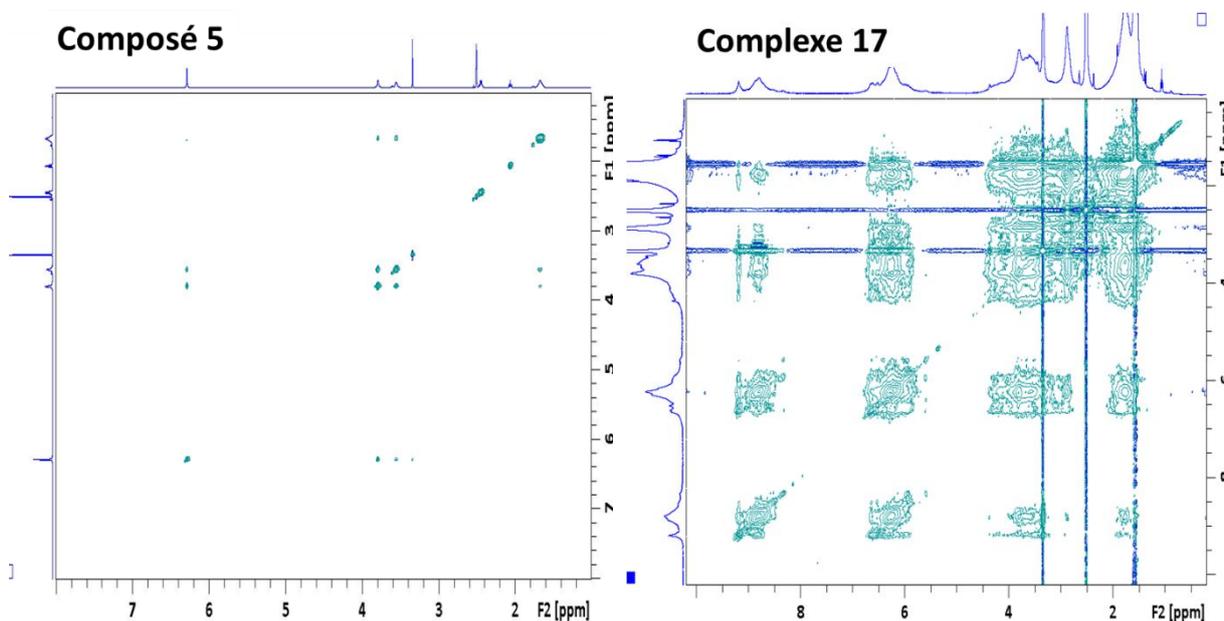


Figure 4.15 : Spectre RMN 2D NOESY du composé **5** (à gauche) et du complexe **17** (à droite) enregistré dans le DMSO-d₆, à 500 MHz et à 25 °C.

d) Étude par RMN en phase solide

Afin d’obtenir plus d’informations, une caractérisation par RMN en phase solide a été réalisée par le Dr. Yannick Coppel.

Les spectres RMN ^{31}P et ^{13}C réalisés en phase solide montrent des signaux larges peu résolus caractéristiques d’une hétérogénéité structurale ou conformationnelle du système (Figure 4.16). La valeur du déplacement chimique du signal du RMN du phosphore diffère de celle du complexe précurseur d’or Cl-Au-PMe₃, qui se situe à -9,6 ppm dans la littérature⁹, indiquant que la coordination de ces groupements sur les calixarènes a bien eu lieu.

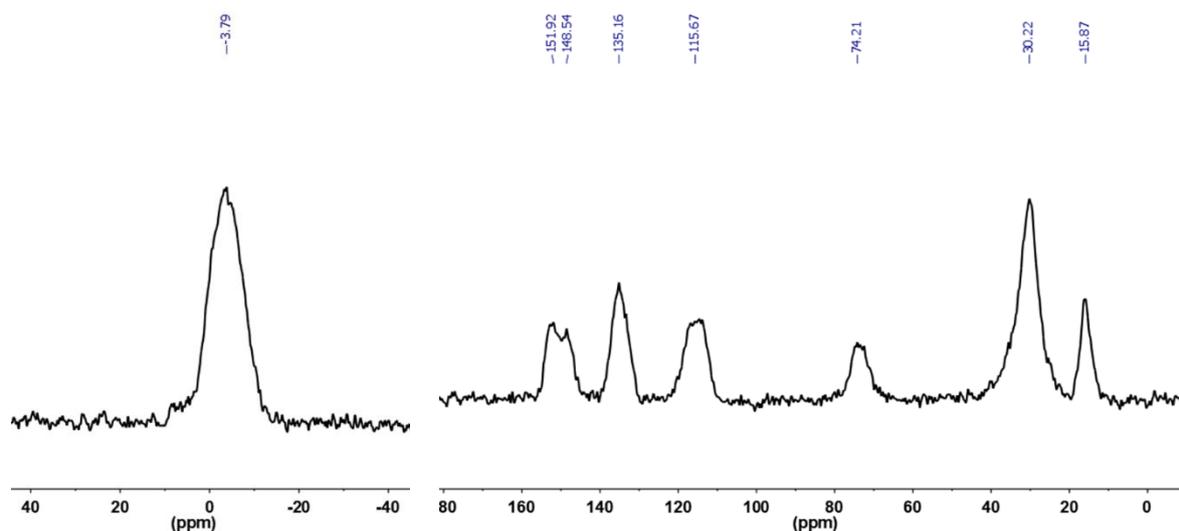


Figure 4.16 : Spectre RMN CP MAS ^{31}P et ^{13}C du complexe **17** ; sonde = 3,2 mm, vitesse de rotation $V_r = 16$ kHz.

Une analyse FBCP MAS à double transfert $^1\text{H}/^{31}\text{P}/^1\text{H}$ a été réalisée sur le complexe **17** (Figure 4.17) en faisant varier le temps de contact du second transfert (Figure 4.17, spectres vert et rouge). Un temps de contact court permet d’avoir accès aux signaux des protons les plus proches du phosphore, alors qu’un temps de contact plus long donne accès aux signaux des protons plus éloignés. Le spectre vert de la Figure 4.17 (temps de contact = 0,05 ms) présente un signal vers 2 ppm correspondant aux protons situés sur la phosphine. Par contre, le spectre rouge (temps de contact = 2 ms) présente un signal vers 2 ppm et un autre signal vers 7 ppm, correspondant aux protons aromatiques.

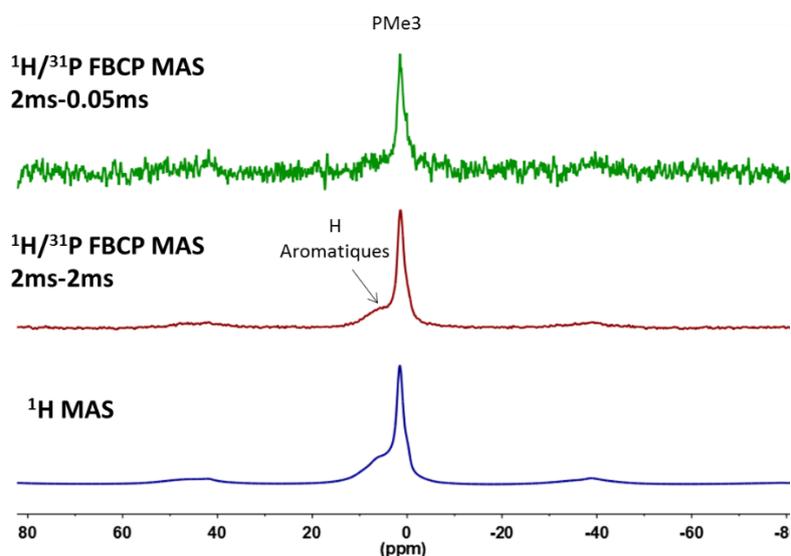


Figure 4.17 : Spectres RMN CP/MAS ^1H MAS (bleu) et FBCP $^1\text{H}/^{31}\text{P}/^1\text{H}$ (rouge et vert) du composé **17** réalisés en phase solide.

L'expérience RMN 2D HETCOR $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ montrée en Figure 4.18 présente quatre types de signaux différents. L'intensité des corrélations est dépendante de la distance entre les protons et les phosphores du complexe **17**. La première tache de corrélation située à 1,7 ppm correspond aux protons situés sur les groupements méthyles de la phosphine ainsi qu'aux protons aliphatiques de la chaîne carbonée. La tache de corrélation à 3,0 ppm est attribuée aux protons du carbone situé en α du soufre, celle à 4,2 ppm au $-\text{CH}_2$ en α de l'oxygène et le signal à 6,6 ppm correspond aux protons aromatiques. Tous ces signaux confirment à nouveau la coordination des groupements $-\text{Au}-\text{PMe}_3$ aux atomes de soufre du calixarène.

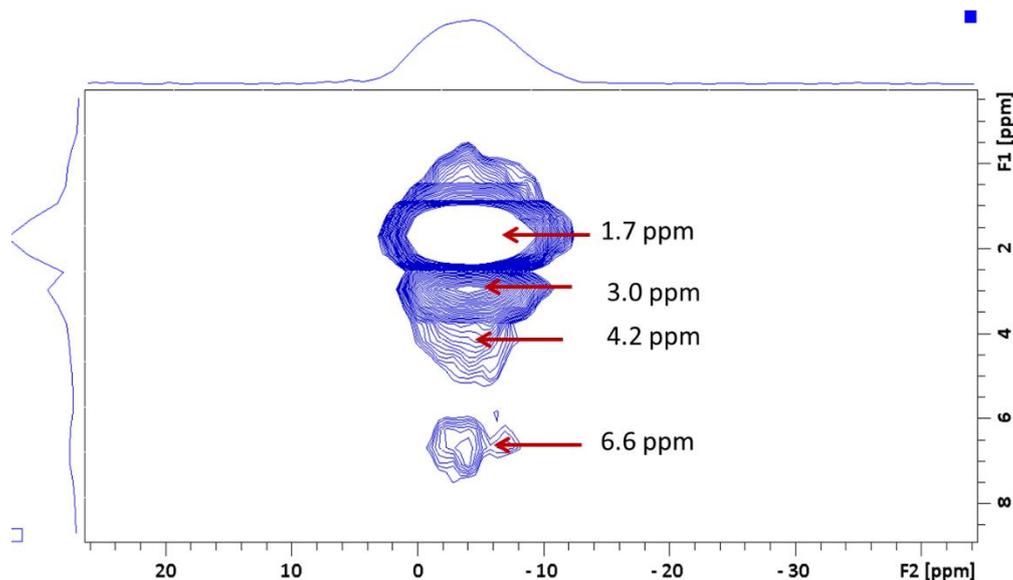


Figure 4.18 : Spectre RMN 2D HETCOR $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ en phase solide du complexe **17**.

Par ces analyses RMN en phase solide, nous espérons distinguer les différentes conformations présentes au sein du complexe **17** en solution. Ces résultats ont appuyé ces hypothèses mettant en évidence un système hétérogène, tout en confirmant la coordination des groupements précurseurs d'or sur les calixarènes. Des analyses en RMN 2D EXSY $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}$ sont en cours de réalisation dans le but d'obtenir plus d'informations sur les clusters polynucléaires possibles au sein du complexe **17**.

2. Synthèse et caractérisation du complexe *p*-octa(hydroxy)-octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène Au^I (16 équiv. métalliques) **21**

2.1. Synthèse du complexe **21**

Deux voies de synthèse différentes ont été testées pour la synthèse du complexe **21** (Figure 4.19), l'une à partir du C₈OH-SH **5** et l'autre à partir du complexe C₈OH-S-Au-PMe₃ (8 équiv.) **17**. Dans les deux cas, le complexe **21** n'a pas pu être isolé et donc caractérisé autrement que par spectroscopie RMN. Les protocoles des deux voies de synthèse sont détaillés en partie expérimentale.

Il est possible de trouver dans la littérature de travaux montrant des exemples de complexes présentant dans leur structure des atomes de soufre pontants, reliés à deux atomes d'or.^{10,11} En se basant sur ses travaux, nous avons imaginé la structure du complexe **21** comme indiqué sur la Figure 4.19, c'est-à-dire avec deux atomes d'or coordonnés par atome de soufre.

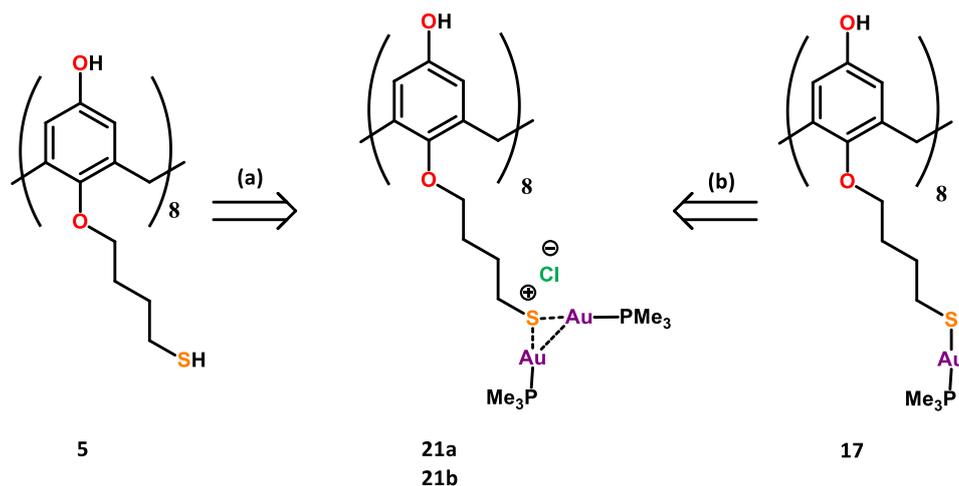


Figure 4.19 : Schéma de rétrosynthèse des deux voies réactionnelles conduisant au composé **21**.

La numérotation du complexe a été attribuée comme suit : les produits **21a** et **21b** sont les complexes issus respectivement des voies de synthèse (a) et (b).

Néanmoins, d'autres structures plus complexes sont possibles, du fait de la tendance des complexes Au-S à former des espèces polynucléaires (Figure 4.20).^{12,13}

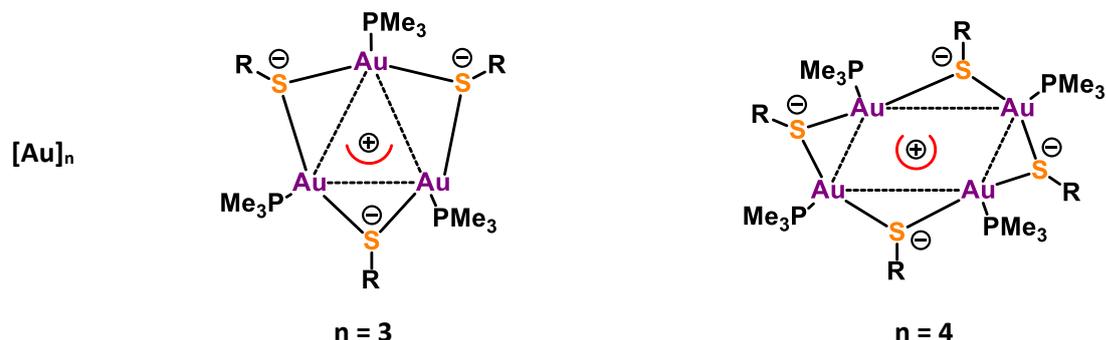


Figure 4.20 : Schéma des différentes conformations polynucléaires possibles pour Au-S au sein du complexe **21**.

Les complexes **21a** et **21b** ont été synthétisés *in situ* en tube RMN et n'ont pas pu être isolés. Le complexe **21a** a été synthétisé par l'addition de 16 équivalents de Cl-Au-PMe₃ par molécules de calixarène à une solution de composé **5** dans le DMSO, en présence de triéthylamine. Le complexe **21b** a été synthétisé à partir du composé **17** auquel 8 équivalents de Cl-Au-PMe₃ ont été ajoutés. Les protocoles de synthèse sont détaillés dans la partie expérimentale.

2.1.1. Caractérisations par RMN classique

Les spectres RMN ¹H du proton des produits obtenus par les deux voies de synthèse sont montrés en Figure 4.21. En comparaison avec les spectres ¹H proton du composé **5** et du complexe **17**, il est possible de retrouver les pics caractéristiques de la structure calixarénique de base. Tout comme pour le complexe **17**, le signal correspondant aux fonctions thiols est absent sur les spectres des composés **21a** et **21b**, confirmant la coordination des atomes d'or aux atomes de soufre du calixarène.

Néanmoins, de même que pour les spectres protons du complexe **17** montrés ci-avant, l'intensité des signaux satellites entre 6 et 6,5 ppm varie entre les complexes **21a** et **21b**. Ceci indique que ces complexes comportent les mêmes produits, mais avec des conformations différentes, qui sont présentes en proportions différentes au sein de l'échantillon. Ces proportions dépendent de la voie de synthèse utilisée.

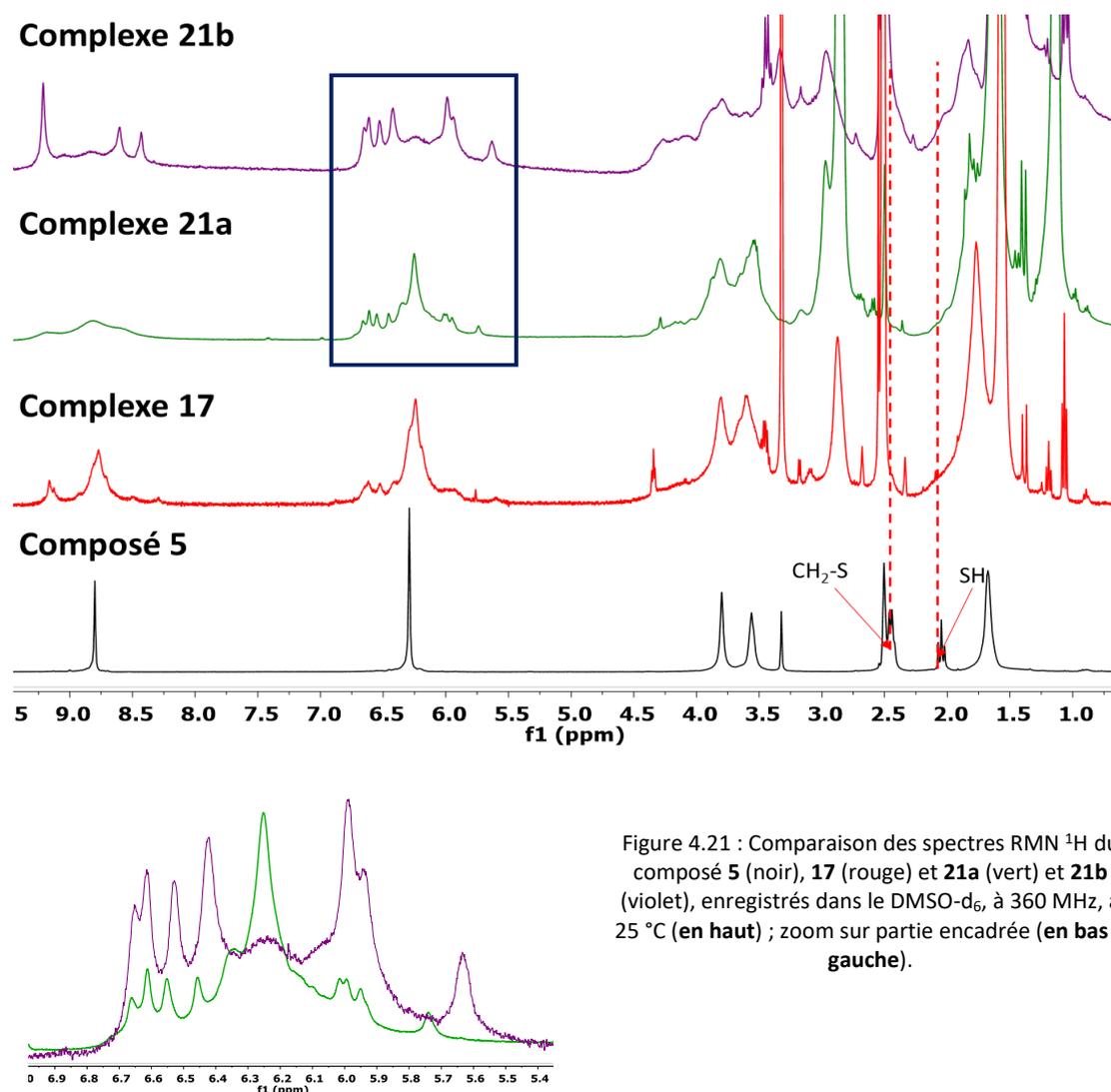


Figure 4.21 : Comparaison des spectres RMN ¹H du composé **5** (noir), **17** (rouge) et **21a** (vert) et **21b** (violet), enregistrés dans le DMSO-d₆, à 360 MHz, à 25 °C (**en haut**) ; zoom sur partie encadrée (**en bas à gauche**).

Les spectres RMN ³¹P du phosphore des complexes **21a** et **21b** ne montrent qu'un seul signal assez large quelle que soit la voie de synthèse employée. La position du pic diffère entre celle du complexe précurseur Cl-Au-PMe₃ et du complexe **17** (Figure 4.22). Dans le cas de la voie de synthèse (**a**), on obtient un produit dont le signal se situe à -3,67 ppm. En revanche, dans le cas de la voie de synthèse (**b**), le produit obtenu a un signal situé à -4,52 ppm. Nous estimons cet écart entre les deux déplacements chimiques trop faible pour être caractéristique de deux espèces foncièrement différentes. On peut donc conclure que le type de complexe formé est proche dans les deux cas. Dans le cas du complexe **21b**, la présence d'un deuxième signal très faible vers 7,32 ppm peut être attribué à différentes conformations présentes au sein du complexe, en accord avec les pics satellites observés en RMN ¹H en Figure 4.21. À noter que les spectres RMN ³¹P n'ont pas été enregistrés avec les mêmes temps d'acquisition, ni dans les mêmes concentrations, expliquant un rapport signal/bruit plus faible pour certains.

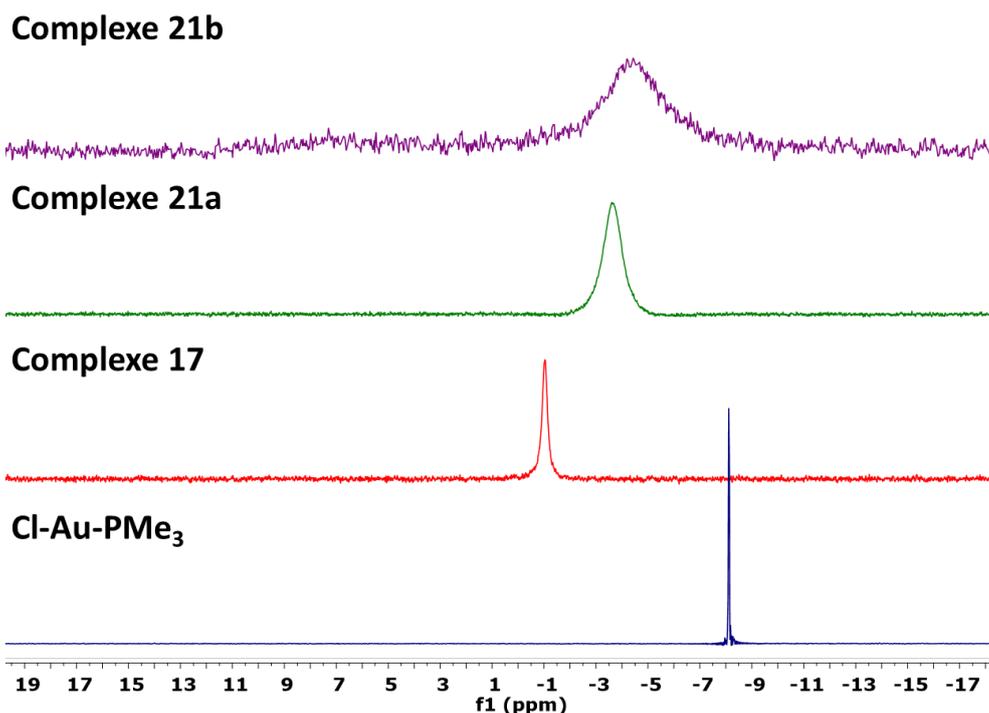


Figure 4.22 : Comparaison des spectres RMN ³¹P du Cl-Au-PMe₃ (bleu), du composé **17** (rouge) et du complexe **21a** (vert) et **21b** (violet), enregistrés dans le DMSO-d₆ à 300 MHz à 25 °C.

2.1.2. Caractérisations par RMN DOSY

Dans le but d’obtenir une meilleure caractérisation de ces espèces, le composé **21b** a été analysé par RMN 2D DOSY et NOESY par le Dr. Yannick Coppel au LCC de Toulouse.

Le spectre RMN 2D DOSY montré en Figure 4.23 a été réalisé sur le produit **21b**. Ce spectre indique la présence d’une population de complexes métalliques de différents types par rapport au complexe **17**. La diffusion moyenne du complexe **21b** étant plus élevée ($0,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que celle du complexe **17** ($0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ce résultat indique que l’on déplace l’équilibre vers des complexes de plus petite taille que dans le cas du complexe **17**. Enfin, on observe également la présence de groupes Au-PMe₃ libres, ou bien en équilibre rapide entre une forme libre et complexée avec le calixarène. Ces signaux caractéristiques ont déjà été observés par le Dr. Y. Coppel.⁶ Ceci pourrait être expliqué par la présence de pontages intramoléculaires réalisés par les atomes de soufre reliant plusieurs atomes d’Au^I.

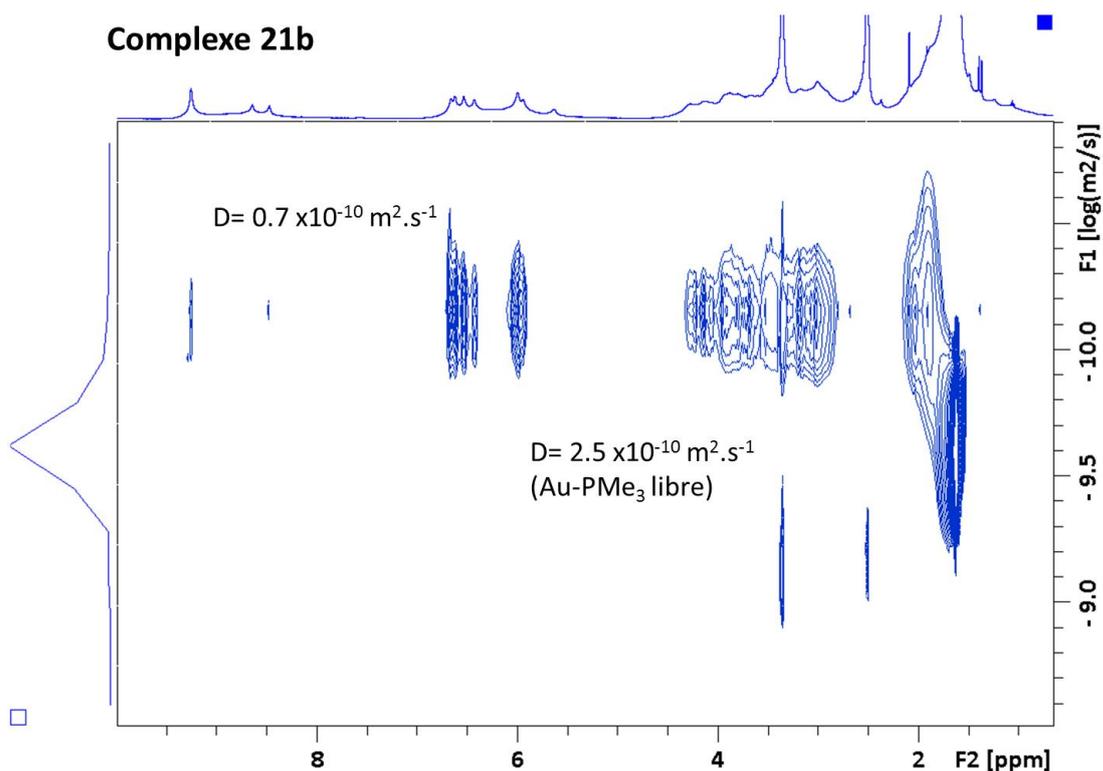


Figure 4.23 : Spectre RMN 2D DOSY du complexe **21b** enregistré dans le DMSO- d_6 à 500 MHz, à 25°C.

De même que pour le complexe **17**, une étude en RMN du solide permettrait de mettre en évidence ces phénomènes d'échanges. Ces expériences sont actuellement en cours. Par ailleurs, une étude à basse température serait très utile, toutefois des tests de solubilisation du complexe **21** dans des solvants autres que le DMSO, et liquides à basses températures, doivent être réalisés.

L'expérience en RMN NOESY sur le complexe **21b** (Figure 4.24, en bas) montre une forte diminution des corrélations NOESY hors diagonale. Ceci est cohérent avec les informations obtenues en RMN ^1H , montrant un blocage des conformations, aboutissant sur une structure conformationnelle plus rigide.

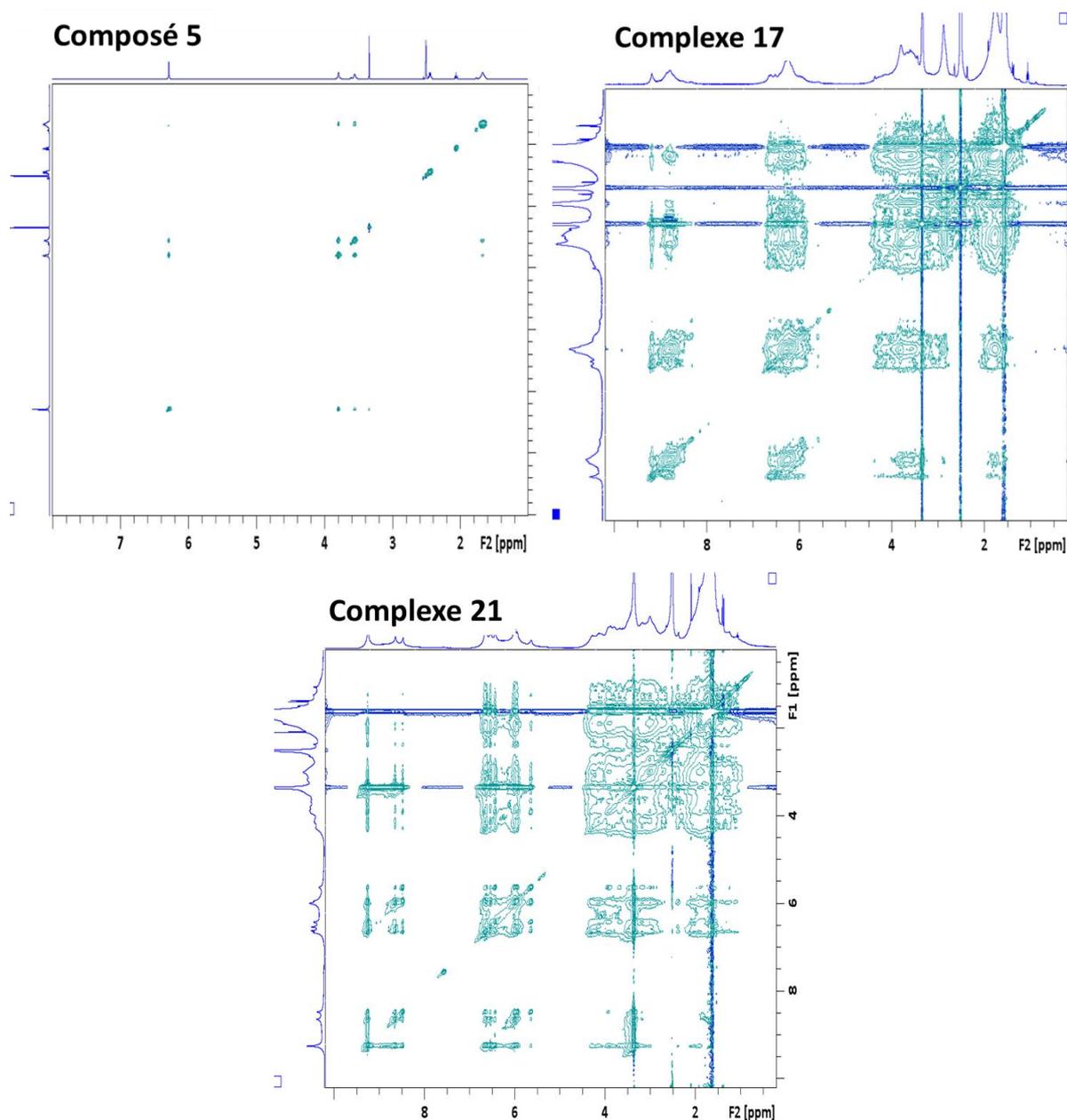


Figure 4.24 : Spectre RMN 2D NOESY du composé **5** (en haut à gauche), du complexe **17** (en haut à droite) et du complexe **21** (en bas), enregistré dans le DMSO- d_6 , à 500 MHz et à 25 °C.

Les analyses EXSY permettent de déterminer des couplages spatiaux pour des noyaux autres que le proton. Le spectre RMN ^{31}P du complexe **21b** montré en Figure 4.22 présentait deux signaux distincts, des analyses EXSY ont donc été réalisées par Yannick COPPEL au LCC de Toulouse, dans le but de déterminer si ces signaux présentaient un couplage au sein du complexe **21b**. Le spectre RMN 2D en Figure 4.25 montre un signal de corrélation entre les deux signaux des phosphores présents sur le spectre RMN ^{31}P correspondant. Ce signal de corrélation confirme que les deux types de phosphore observés appartiennent bien au complexe **21b**.

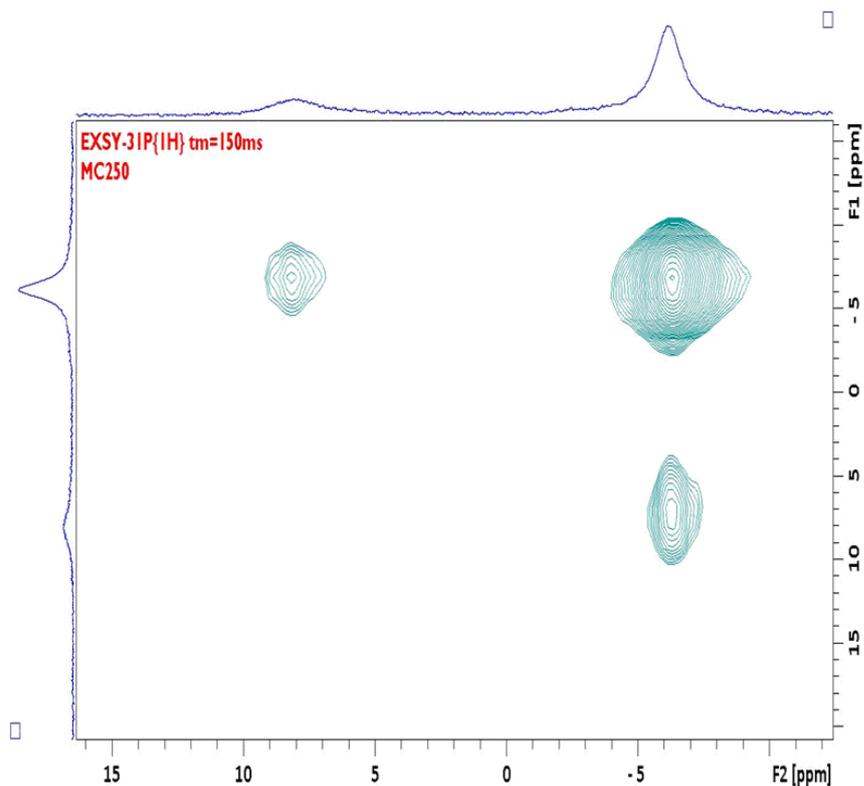


Figure 4.25 : Spectre RMN 2D EXSY ^{31}P - ^{31}P du complexe **21b** enregistré dans le DMSO- d_6 à 500 MHz et à 25 °C.

L'ensemble des études montre que les complexes **21**, en particulier **21b**, existent sous différentes conformations comportant des associations polynucléaires telles que celles représentées sur la Figure 4.26. Il n'est pour l'instant pas possible de déterminer avec précision leurs structures. Néanmoins, une analyse simplifiée des signaux extraits du spectre RMN ^1H (Figure 4.21) suggère qu'une conformation prédominante pourrait être proche de celle présentée schématiquement en Figure 4.27.

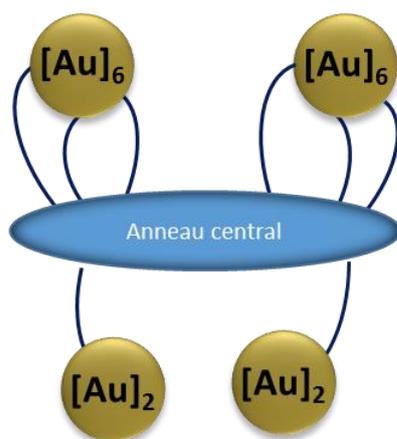


Figure 4.26 : Schéma représentant une conformation possible du complexe **21b**.

En effet, cette structure simplifiée des pics ^1H peut être reliée à une conformation symétrique dans laquelle à partir de la conformation « cône », deux unités monomériques opposées ont été retournées (Figure 4.27 (b)).

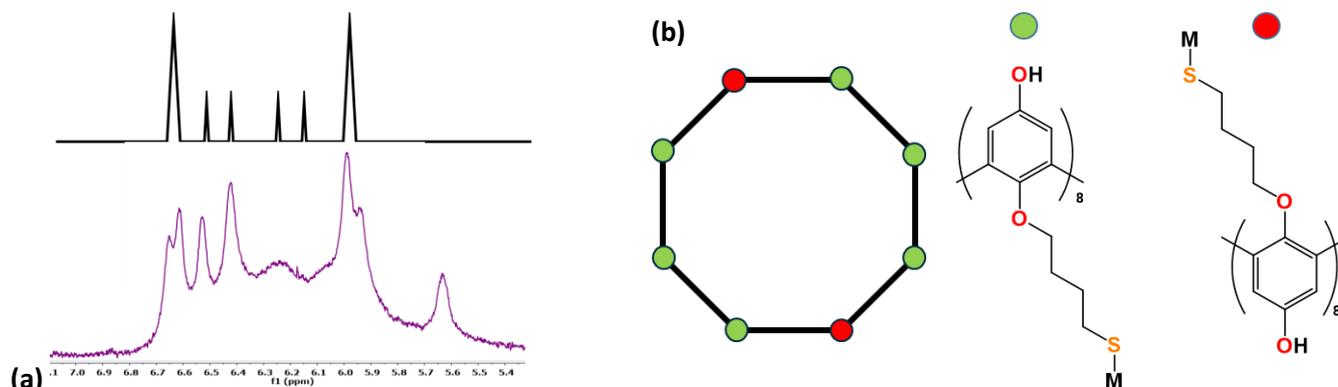


Figure 4.27 : Zoom et schéma simplifié du spectre RMN ^1H du complexe **21b** (a) ; schéma représentant une conformation du complexe **21b** vue du dessus et les orientations correspondantes des unités monomériques (b).

2.2. Nanoparticules métalliques issues des complexes **17** et **21a**

Les complexes **17** et **21a** synthétisés *in situ* ont été utilisés pour la synthèse de nanoparticules d'or. Les complexes une fois caractérisés par RMN sont dilués dans l'éthanol de façon à se placer à une concentration en or, similaire aux concentrations utilisées pour la synthèse de nanoparticules d'or présentée dans le **chapitre 3**, soit une concentration en or $C_{\text{Au}} = 0,4 \text{ mM}$, ce qui correspond à une concentration en complexe $C_{17} = 0,05 \text{ mM}$ et $C_{21} = 0,025 \text{ mM}$. Les solutions obtenues ont alors été irradiées par rayonnement γ avec une dose permettant d'atteindre la réduction totale des ions Au^{I} .

Les images de microscopie électronique réalisées (Figure 4.28, à gauche) confirment la présence de très petites nanoparticules sphériques, monodisperses et bien dispersées en solution. La distribution en taille correspondante (Figure 4.28, à droite), nous indique une taille moyenne des nanoparticules bien définie centrée autour de $2,9 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$.

Du fait d'une quantité de matière organique trop importante présente en solution, probablement due aux calixarènes libres en solution, les dépôts de nanoparticules sur grilles de cuivre ont été réalisés après centrifugation et redispersion des nanoparticules récoltées dans de l'isopropanol. Cette procédure de dépôt laisse supposer que seules les nanoparticules les plus grosses ont été récupérées et déposées sur les grilles. Les nanoparticules les plus petites n'ont donc pas pu être analysées de cette manière et ceci expliquerait les distributions de taille similaires entre les deux échantillons, bien que 8 équivalents d'or supplémentaires aient été utilisés pour les nanoparticules issues du complexe **21a**.

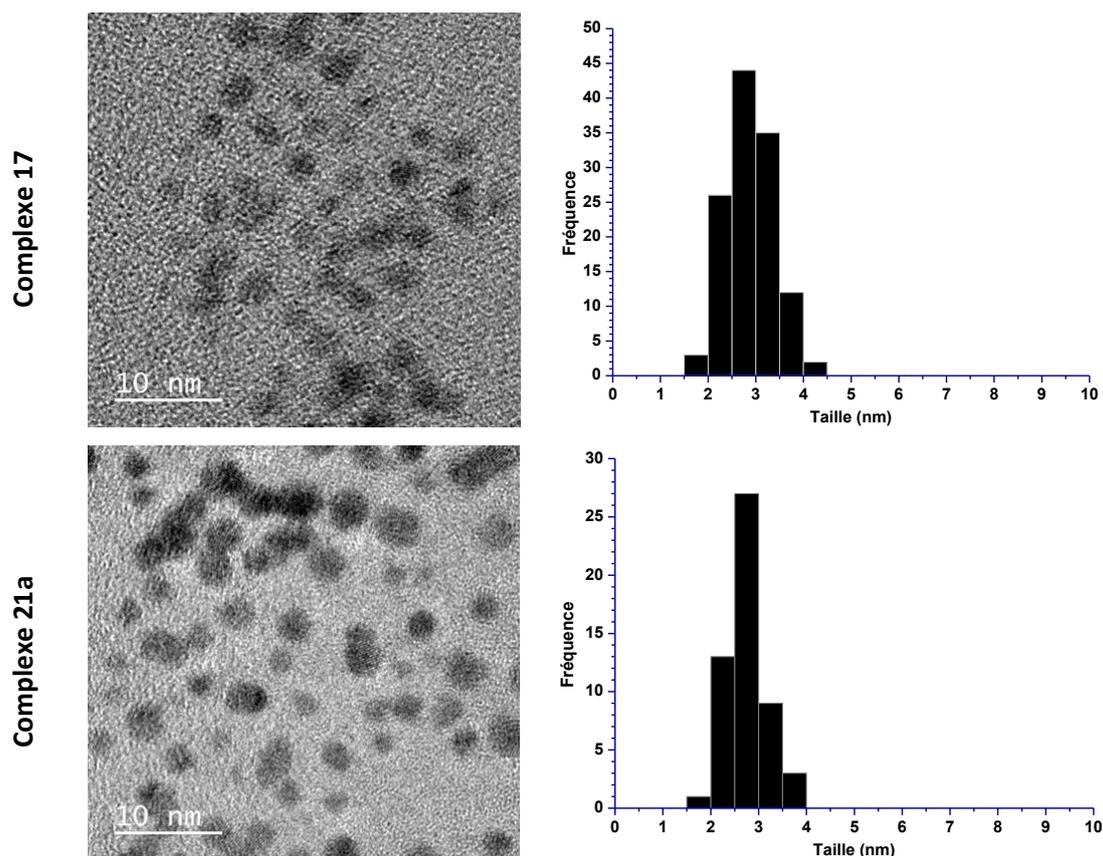


Figure 4.28 : Images MET -HR (à gauche) et distribution en taille (à droite) de nanoparticules d'or issue des complexes **17** et **21a** (0,05 mM) dans l'EtOH après réduction radiolytique totale.

Les solutions après irradiation sont peu colorées, ceci renforce l'hypothèse que les nanoparticules synthétisées sont très petites et que seules les nanoparticules les plus grosses sont visibles en MET. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser une analyse par électrospray ESI/ORBITRAP du surnageant récolté après centrifugation, car on semble avoir franchi la frontière entre nanoparticules et clusters moléculaires. De plus, il serait intéressant de réaliser ces synthèses en augmentant la quantité de métal introduit dans les complexes **17** et **21**, afin de vérifier l'obtention de nanoparticules de plus grosses tailles.

Les solutions de nanoparticules issues des complexes **17** et **21a** ont été déposées et séchées sur des surfaces de cuivre. Les analyses XPS réalisées sur ces échantillons, à San Luis Potosi au Mexique, montrent des spectres très similaires. Les zooms sur les signaux caractéristiques du soufre S_{2p} et de l'or Au_{4f} ont, de même, des allures et des valeurs identiques. Les signaux de carbone, d'oxygène et de soufre, confirment la présence des calixarènes à la surface des nanoparticules. Les déconvolutions des signaux XPS observés n'ont pas été réalisées, en raison du faible rapport signal/bruit.

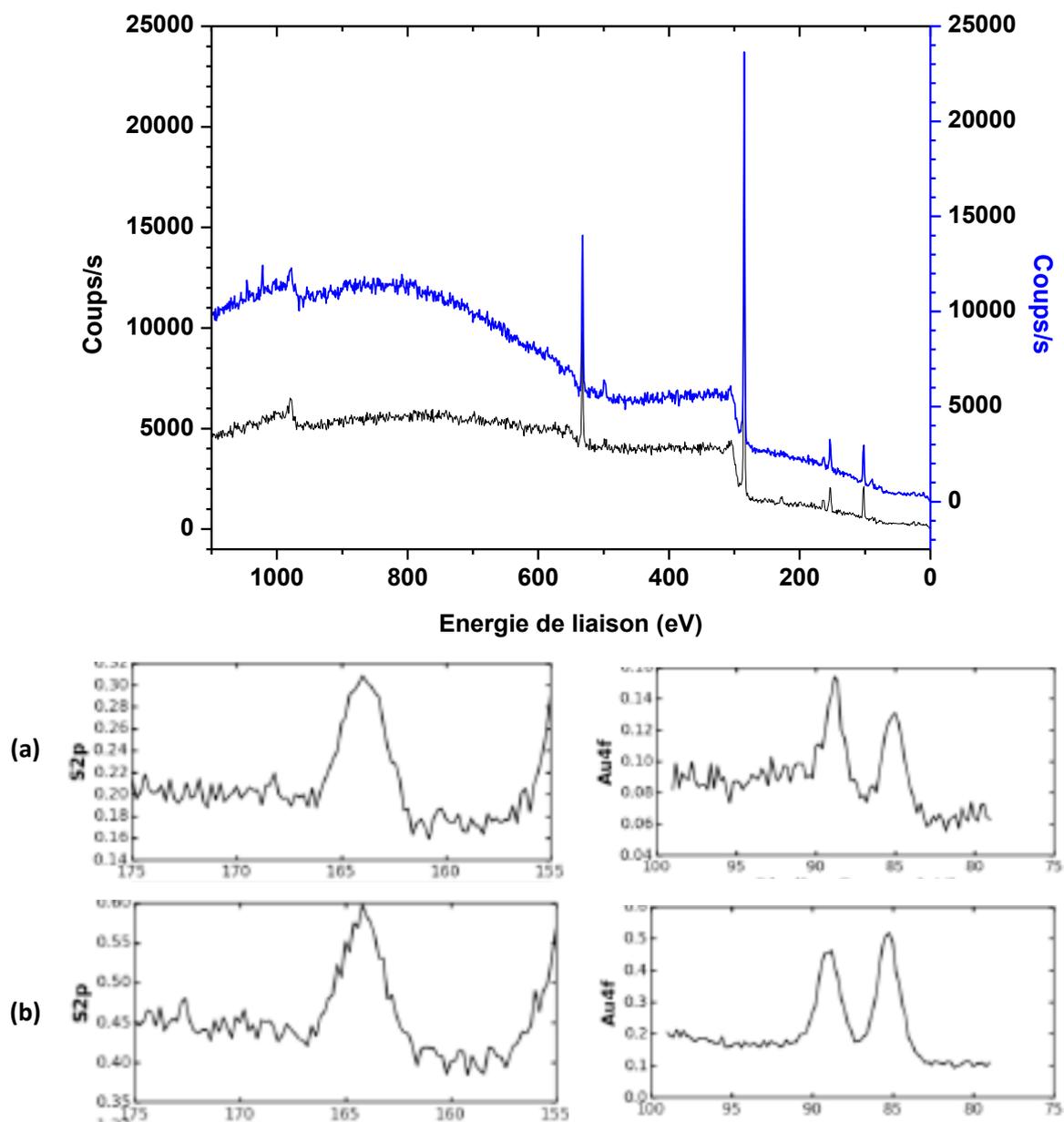


Figure 4.29 : Spectres XPS des nanoparticules obtenues à partir du complexe **17** (noir) et **21** (bleu) – zoom sur les signaux du soufre S_{2p} et de l'or Au_{4f} pour les nanoparticules issues du complexe **17** (a) et du complexe **21** (b).

3. Synthèse et caractérisation des complexes bimétalliques *p*-octa(hydroxy)-octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène Au^I-Ag^I (16 équiv. métalliques) **22**

Dans le but de synthétiser des complexes calixaréniques bimétalliques Au-Ag, j'ai synthétisé les précurseurs d'argent chloro(triphénylphosphine)Ag^I **19** et chloro(bis-triphénylphosphine)Ag^I **18**. Leurs protocoles de synthèse sont détaillés en partie expérimentale. Dans les deux cas, de même que pour le complexe **21**, deux voies de synthèse ont été testées : l'une à partir du composé **5**, voie **(a)** et l'autre à partir du complexe **17**, voie **(b)** (Figure 4.30).

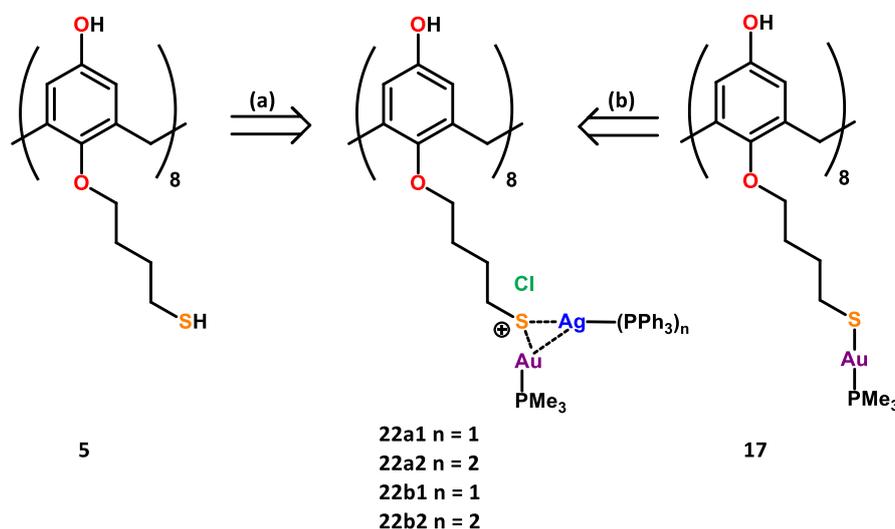


Figure 4.30 : Schéma général des voies de rétrosynthèse conduisant à l'obtention du complexe **22**.

La numérotation du complexe a été attribuée comme suit : les produits **22a1** et **22a2** sont les complexes issus de la voie de synthèse **(a)** et les produits **22b1** et **22b2** sont les complexes issus de la voie de synthèse **(b)**. Les chiffres 1 et 2 en fin de numérotation indiquent si le produit comporte un ou deux groupement(s) triphénylphosphine coordonné(s) à un même atome d'argent.

3.1. Synthèse et caractérisations des complexes bimétalliques Au-Ag

3.1.1. Synthèse

Les complexes **22a1**, **22a2**, **22b1** et **22b2** ont été synthétisés *in situ* dans des tubes RMN. Ces complexes n'ont pas pu être isolés et ont donc été caractérisés par spectroscopie RMN uniquement. La synthèse des complexes **22a1** et **22a2** est réalisée à partir du composé **5** dans le DMSO-d₆, auquel

sont ajoutés 8 équivalents de Cl-Au-PMe₃ par molécule de calixarène. Huit équivalents de complexe précurseur **18** ou **19** y sont ensuite ajoutés et la triéthylamine est introduite en dernier afin d'éviter la formation prématurée de phénolates et leur oxydation avant l'ajout des complexes précurseurs. La synthèse des complexes **22b1** et **22b2** est réalisée à partir du composé **17** dans le DMSO-d₆. Huit équivalents de composé **18** ou **19** sont ajoutés et la triéthylamine dans ce cas n'est pas utilisée.

3.1.2. Caractérisation par spectroscopie RMN

Les spectres RMN ¹H et ³¹P des composés **22a1**, **22a2**, **22b1** et **22b2** sont présentés en Figure 4.32. Pour rendre la comparaison entre les différents spectres plus aisée, les résultats des composés synthétisés par la voie **(a)** sont présentés sur un même spectre et de même pour ceux synthétisés par la voie **(b)**.

L'interprétation de ces spectres est difficile mais, de prime abord, les spectres RMN ¹H de tous les composés, issus de la voie **(a)** ou **(b)**, ou bien synthétisés à partir du composé **18** ou **19**, semblent comparables (Figure 4.32, à gauche). Nous y observons de larges pics dont les déplacements chimiques sont proches. Néanmoins, le spectre du composé **22a2** présente des pics plus résolus, caractéristiques de conformations figées de la molécule, qui ne sont pas visibles sur les autres spectres RMN ¹H. En effet, bien que les spectres RMN ¹H des composés issus de la voie **(b)** sont très similaires, l'ajout de triéthylamine dans le cas de la voie **(a)** semble avoir un effet sur tous les composés **22** du point de vue de leurs spectres RMN ³¹P (Figure 4.32, à droite). La Et₃N, étant ajoutée en excès par rapport au calixarène (9 équivalents), la triéthylamine restant libre en solution semble avoir un effet sur les liaisons hydrogènes intra- et/ou intermoléculaires des calixarènes. En revanche, les composés issus de la voie **(b)**, n'étant pas en présence d'Et₃N, conserveraient ces interactions, rendant ces molécules plus rigides. La présence de pics fins bien résolus sur le spectre du complexe **22a2** par rapport à celui du complexe **22b2**, montre que l'effet de rigidification observé implique à la fois les groupements triphénylphosphine et le couple Et₃N / Et₃NH⁺Cl. En effet, les deux larges pics sur le spectre RMN ³¹P du composé **22a1** laissent supposer un échange entre les phosphines coordonnées au métal et les molécules de triéthylamine (Figure 4.31, **(a)**), la triéthylamine jouant le rôle de co-ligand dans ce système. La formation de chlorhydrate de triéthylamonium Et₃NH⁺Cl conduirait à une différence de sphère de solvation des molécules, donnant ainsi des spectres RMN ³¹P différents (Figure 4.31, **(b)**). Toutefois, nous n'avons pas assez d'éléments pour interpréter ces données de façon certaine.

(a)

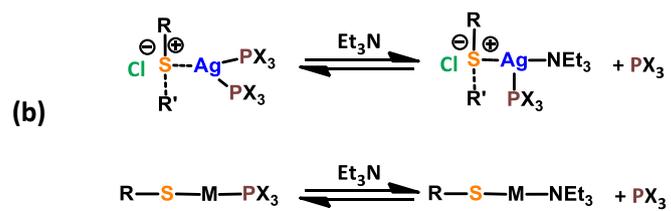


Figure 4.31 : Schéma des échanges possibles en solution lors de l'ajout de la Et₃N.

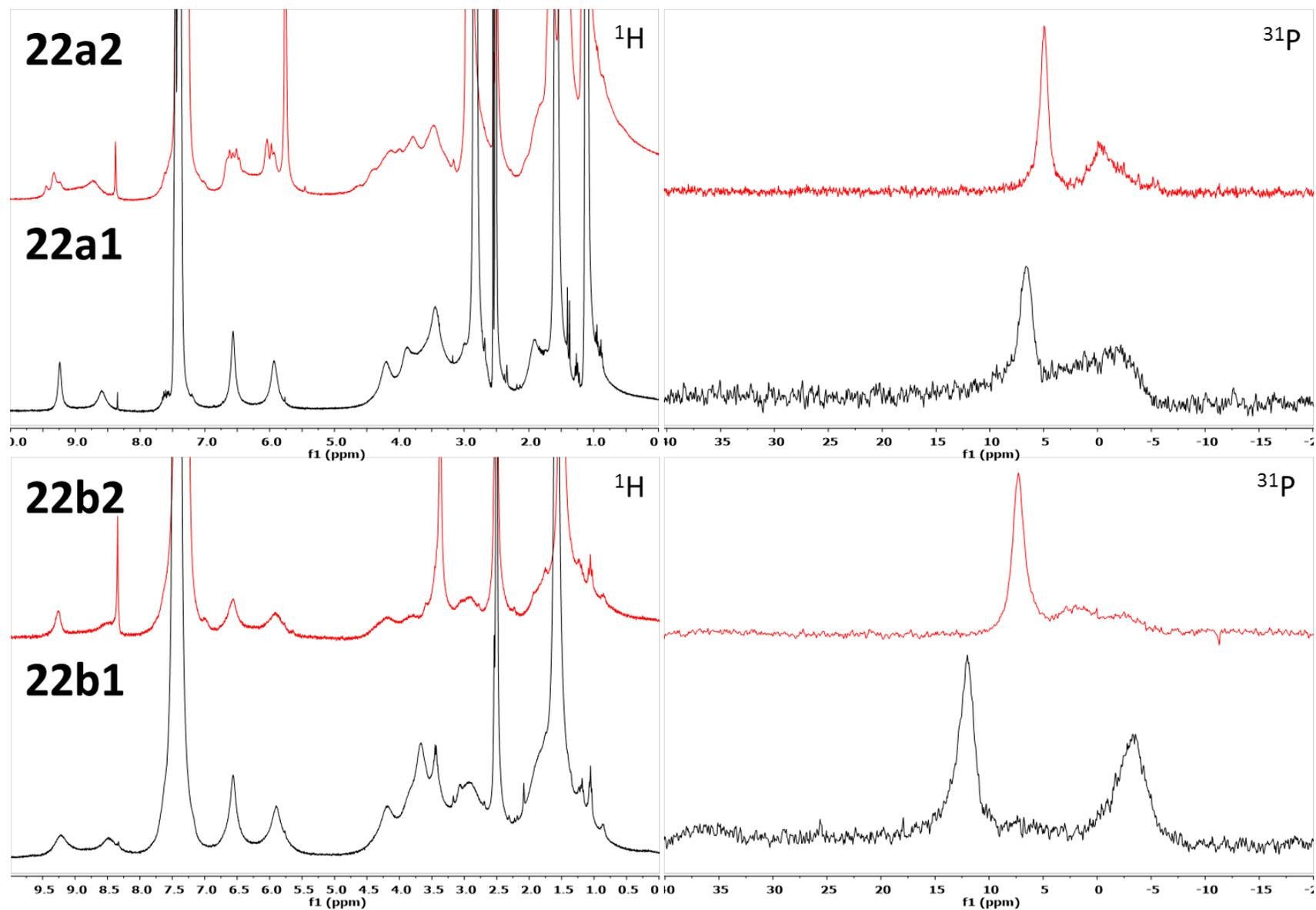


Figure 4.32 : Spectres RMN ^1H (à gauche) et ^{31}P (à droite) des composés **22a1**, **22a2**, **22b1** et **22b2** enregistrés dans le DMSO- d_6 à 250 MHz.

Pour confirmer ces hypothèses, il serait judicieux de synthétiser le composé **22b2**, d'y ajouter un excès de triéthylamine et de $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}$ et de vérifier l'évolution des spectres RMN du proton et du phosphore.

3.2. Nanoparticules bimétalliques Au-Ag issues du complexe **22a2**

De même que pour les complexes **17** et **21**, le complexe **22a2**, une fois synthétisé *in situ*, a été utilisé pour la synthèse radiolytique des nanoparticules bimétalliques Au-Ag correspondantes. La procédure reste inchangée et figure en partie expérimentale.

Les images MET haute résolution réalisées sur cet échantillon (Figure 4.33) montrent des nanoparticules sphériques, bien dispersées en solution et de petites tailles. En effet, la distribution en taille correspondante indique une taille moyenne de $3,5 \text{ nm} \pm 0,6 \text{ nm}$, ce qui est légèrement plus gros que les nanoparticules préparées à partir du complexe **21**, contenant lui aussi 16 équivalents d'atomes métalliques par molécule de complexe.

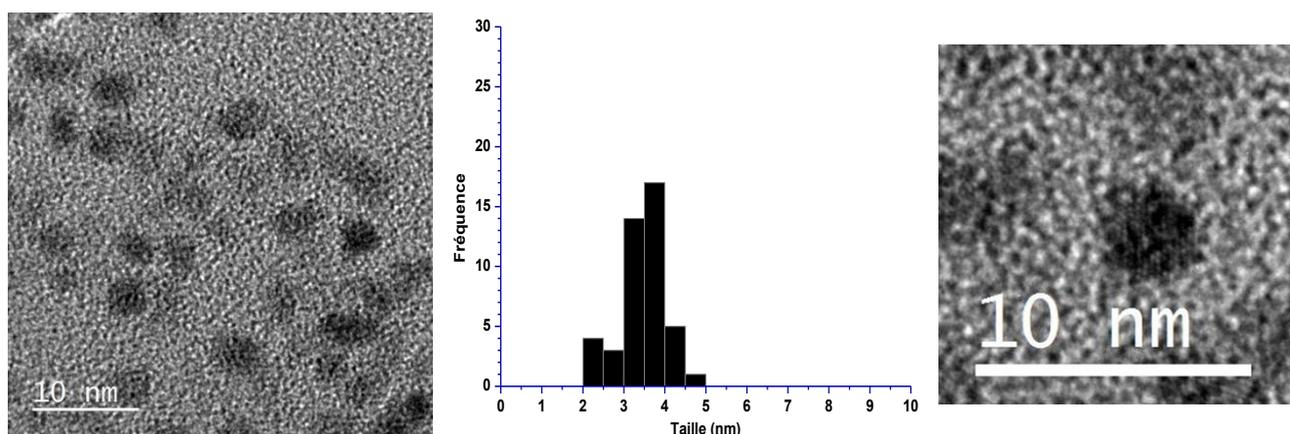


Figure 4.33 : Images MET-HR (à gauche) et distribution en taille (au centre) de nanoparticules bimétalliques Au-Ag issue du complexe calixarénique **22a2** après réduction radiolytique totale ; image MET-HR d'une nanoparticule isolée (à droite).

Les nanoparticules bimétalliques obtenues à partir de la réduction radiolytique du complexe **22a2** ont été caractérisées par spectroscopie XPS (Figure 4.34) par Diana Dragoë à l'ICMMO. Le spectre complet présente les pics caractéristiques de la présence de carbone, d'oxygène, de soufre, de silicium, d'or et d'argent. La présence de silicium provient du support en verre sur lequel l'échantillon a été déposé pour réaliser l'analyse. La présence du carbone, de l'oxygène et du soufre indiquent la présence de molécules organiques telles que les calixarènes à la surface des nanoparticules.

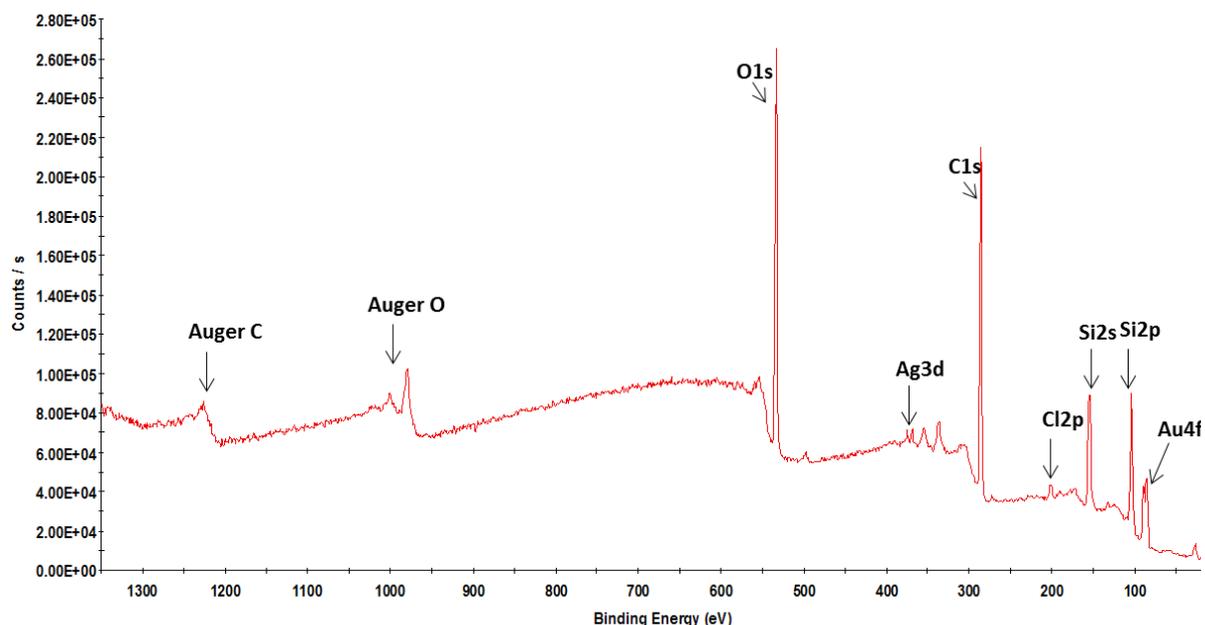


Figure 4.34 : Spectres XPS des nanoparticules bimétalliques préparées à partir du complexe **22a2**.

Dans le but d’obtenir une meilleure caractérisation de l’état de surface des nanoparticules bimétalliques obtenues, les déconvolutions des signaux du carbone, du soufre, de l’argent et de l’or ont été réalisées et sont détaillées ci-après. Les contributions de l’oxygène présent dans le SiO₂ en surabondance dans le support de l’échantillon masquent les contributions des oxygènes présents dans les molécules de calixarènes. Pour cette raison, les déconvolutions sur le signal de l’oxygène n’ont pas été réalisées. Cette analyse a été faite sur un ensemble de nanoparticules. Pour chaque élément observé à la surface des nanoparticules, les différents signaux obtenus lors des déconvolutions ont été comparés avec les données de la littérature.

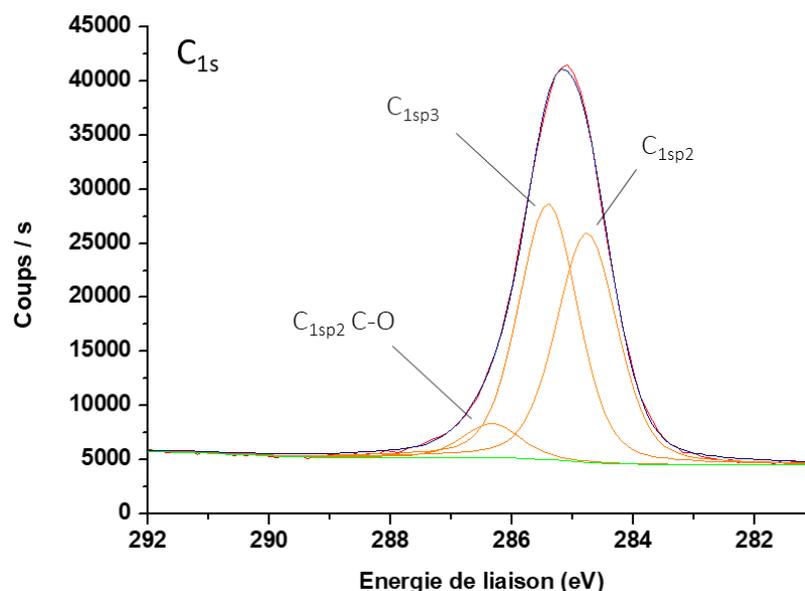
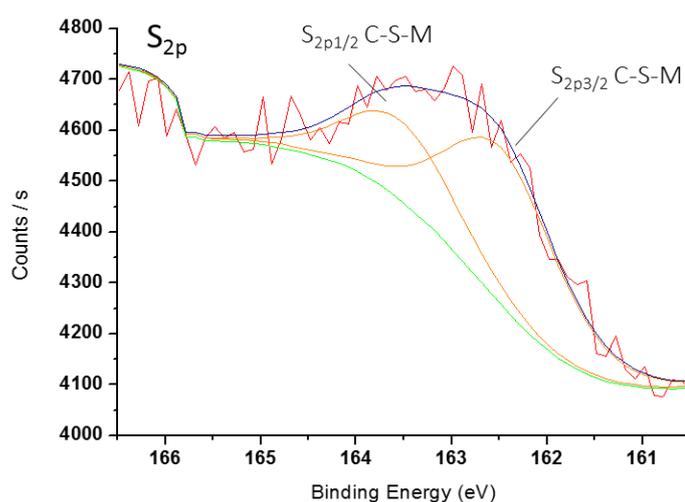


Figure 4.35 : Déconvolution du signal XPS observés pour le carbone C_{1s}.

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
C_{1sp2} C=C	284,76	284,6¹⁴	1,18
C_{1sp3} C-C	285,4	284,8¹⁴	1,15
C_{1sp2} C-O	286,33	286,4¹⁴	1,12

 Tableau 4-5 : Détails des signaux obtenus pour le signal XPS du carbone C_{1s}.

Le signal correspondant au carbone C_{1s} est présent sous la forme d'un pic asymétrique observé à 285,18 eV (Figure 4.35). Ce signal, après déconvolution, peut être décomposé en 3 signaux présents à 284,76 eV, 285,4 eV et 286,33 eV pouvant être attribués d'après les données de la littérature, respectivement, aux carbones C_{1sp2} des cycles aromatiques des calixarènes, aux carbones C_{1sp3} des chaînes carbonées des calixarènes et aux carbones C_{1sp2} liés à un atome d'oxygène (Tableau 4-5). Le rapport des aires sous les courbes de déconvolutions des carbones sp³ (1) et sp² (0,92) est proche du rapport du nombre de carbone sp³ (64) et sp² (48) au sein du complexe, ce qui permet de valider la qualité du fit.


 Figure 4.36 : Déconvolution du signal XPS observé pour le soufre S_{2p}.

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
S_{2p 3/2} C-S-M	162,47	162,2³ (S-Au) – 161,5¹⁵ (S-Ag)	1,37
S_{2p 1/2} C-S-M	163,53	163,6⁴ (S-Au)	1,37

 Tableau 4-6 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS du soufre S_{2p}.

Le signal correspondant au soufre S_{2p} peut être déconvolué en deux signaux présents à 162,47 eV et à 163,3 eV correspondants aux contributions S_{2p3/2} et S_{2p1/2} (Figure 4.36). Ces signaux peuvent être attribués à un seul type de S, lié à un métal. L'énergie S_{2p3/2} est référencée à 161,5 eV¹⁵ pour un atome de S coordonné à un atome d'argent, et à 162,2 eV³ pour un atome de soufre coordonné à un atome d'or. Le signal global du S_{2p} ici étant assez large, il n'est pas possible de déterminer de quel métal il s'agit, or ou argent.

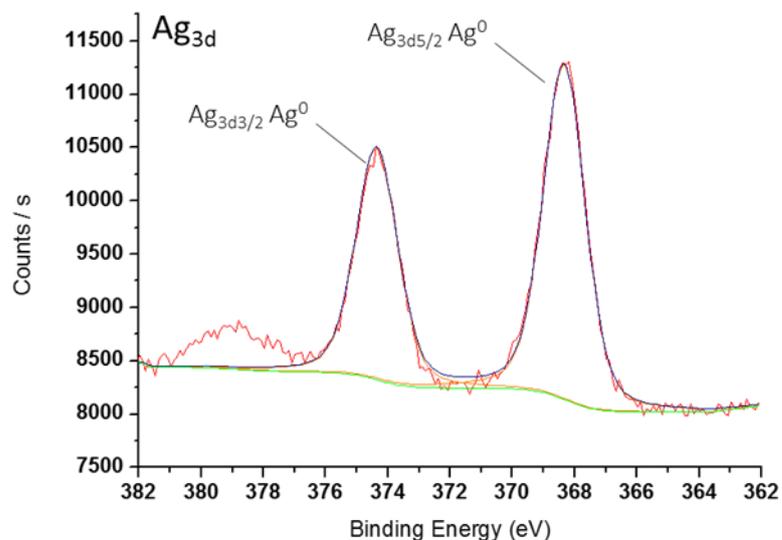


Figure 4.37 : Déconvolution du signal XPS observé pour l'argent Ag_{3d} .

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique) (eV)	FWHM (eV)
$Ag_{3d\ 5/2}\ Ag^0$	368,34	$368,30^{16}\ (Ag^0) - 368,40^{16}\ (Ag_2O) - 368,20^{17}\ (Ag_2S)$	1,59
$Ag_{3d\ 3/2}\ Ag^0$	374,36	$374,27^{18}\ (Ag^0) - 373,90^{19}\ (Ag_2O)$	1,59

Tableau 4-7 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS de l'argent Ag_{3d} .

Le signal correspondant à l'argent Ag_{3d} est présent sous la forme d'un doublet de pics symétriques à 368,34 V et à 374,36 eV correspondants respectivement aux contributions $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ de l'argent (Figure 4.37). La déconvolution de ce signal indique la présence d'un seul type d'argent, correspondant à de l'argent au degré d'oxydation 0. Néanmoins, dans la littérature, Ag_2S et Ag_2O ont été référencé dans la même gamme d'énergie de liaison (Tableau 4-7), il n'est donc pas exclu qu'un état d'oxydation plus élevé de l'argent ne soit pas présent à la surface des nanoparticules.

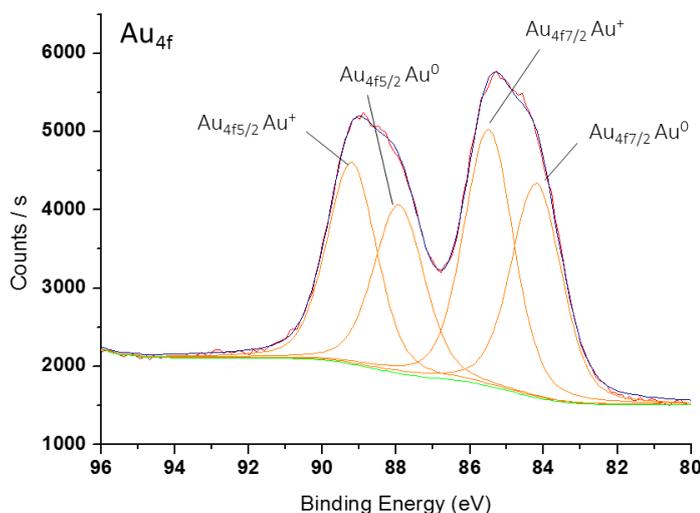


Figure 4.38 : Déconvolution du signal XPS observé pour l'or Au_{4f} .

Nom	Position expérimentale (eV)	Position théorique (eV)	FWHM (eV)
Au_{4f 7/2} Au⁰	84,2	84,25²⁰ (Au⁰)	1,62
Au_{4f 5/2} Au⁰	87,92	87,88²⁰ (Au⁰)	1,62
Au_{4f 7/2} Au¹	85,49	85,6¹ (Au¹⁺)	1,59
Au_{4f 5/2} Au¹	89,21	89,4² (Au¹⁺)	1,59

Tableau 4-8 : Détails des signaux déconvolués obtenus pour le signal XPS de l'or Au_{4f}.

Le signal correspondant à l'or Au_{4f} est présent sous la forme d'un doublet de pics asymétriques visibles à 85,28 eV et à 88,98 eV correspondants respectivement aux contributions 4f_{7/2} et 4f_{5/2} de l'or (Figure 4.38). La déconvolution de ce signal en deux doublets indique la présence de deux types d'or, correspondant à de l'or aux degrés d'oxydation 0 et +1 (Tableau 4-8). Le degré d'oxydation +1 correspond à des atomes d'or en surface des nanoparticules et liés aux atomes de soufre, comme cela a déjà été reporté dans les littératures.^{1,21,22}

Les caractérisations de surface, obtenues pour les nanoparticules bimétalliques Au/Ag réalisées à partir du complexe **22a2**, ont permis de confirmer la présence d'au et d'Ag au degré d'oxydation 0, ainsi que la présence de liaisons S-Au/Ag, confirmant le greffage des calixarènes à la surface nanoparticules.

Dans le but de montrer le caractère bimétallique des nanoparticules formées à partir du complexe **22a2**, des images STEM HAADF ont été réalisées par le Dr. Frédéric Fossard à l'ONERA. La Figure 4.39, **(a)** montre une image HAADF d'une unique nanoparticule dont les plans cristallographiques sont visibles et confirment la cristallinité de la nanoparticule. Cette image révèle la présence de tous petits agrégats (de taille inférieure à 1 nm). Nous avons volontairement choisi une nanoparticule relativement grosse pour mieux mettre en évidence le caractère homogène de l'alliage observé. La Figure 4.39, **(b)** montre de gauche à droite les cartographies chimiques superposées de l'or et de l'argent, puis les cartographies chimiques seules de l'or, de l'argent et du soufre au sein de nanoparticules d'un même échantillon. Ces cartographies confirment la présence des deux métaux au sein de chaque nanoparticule dans la zone analysée et indiquent clairement la formation de nanoparticules bimétalliques or/argent de type alliage homogène. La cartographie du soufre indique la présence préférentielle des atomes de soufre à la surface des nanoparticules. Ce résultat coïncide avec les résultats XPS confirmant la présence des calixarènes à la surface des nanoparticules après irradiation des complexes. La composition des petits agrégats visibles en HAADF est cependant difficilement quantifiable, mais il semblerait que ces agrégats soient néanmoins composés d'or et d'argent.

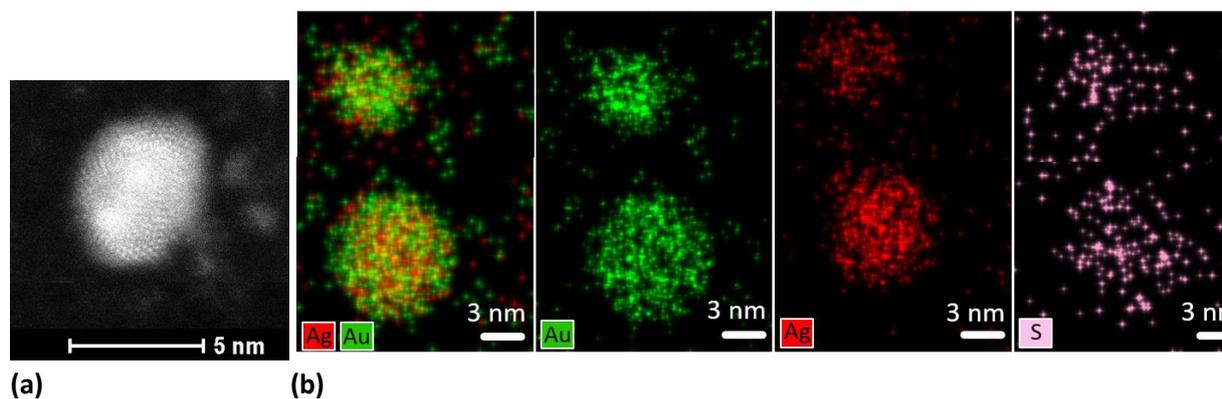


Figure 4.39 : Image HAADF-STEM et cartographies chimiques EDX-STEM de nanoparticules bimétalliques Au/Ag^I.

4. Conclusion

Ce chapitre a présenté la synthèse de complexes calixaréniques mono- ou bimétalliques. Les complexes avec 16 atomes métalliques par molécule de calixarènes, ont pu être synthétisés à partir de deux voies de synthèse différentes : d'une part, à partir du calixarène de référence **5**, et d'autre part, à partir du complexe calixarène d'or isolé **17** avec 8 atomes de métal par molécule.

La caractérisation par RMN classique ¹H et ³¹P montre que, quel que soit la voie de synthèse utilisée, les produits obtenus sont proches. La caractérisation des complexe d'or par RMN DOSY laisse supposer la présence d'échanges conformationnels lents des complexes calixaréniques. Ces complexes semblent être plus ou moins petits selon la proportion d'or introduite dans le milieu. Les études RMN ³¹P et ¹³C en phase solide ont confirmé l'hétérogénéité conformationnelle du système étudié, sans réussir à distinguer les différentes conformations présentes au sein du complexe **17**. Néanmoins, les caractérisations par FBCP MAS ¹H/³¹P/¹H et HETCOR ¹H/³¹P ont confirmé la coordination des groupements –Au-PMe₃ sur les calixarènes, éliminant les hypothèses d'échanges chimiques évoquées dans les expériences DOSY.

Dans le cas des complexes bimétalliques Au-Ag, la présence de triéthylamine lors de la synthèse semble conduire à la formation de différentes espèces. Des échanges de ligands entre les phosphines des précurseurs métalliques et la triéthylamine restent à confirmer. De même que pour les complexes **17** et **21**, une étude RMN du phosphore à basse température faciliterait l'interprétation des spectres obtenus jusqu'à présent.

Des nanoparticules mono- et bimétalliques ont été obtenues à partir de ces complexes. Elles possèdent des tailles similaires de l'ordre de 3 nm, qu'elles soient issues d'un complexe à 8 ou 16 équivalents métalliques, d'or ou d'argent, ce qui indique qu'un effet de confinement dû au calixarène

est présent. Cela laisse aussi supposer la présence de clusters de très petites tailles, que la méthode de dépôt et les limites techniques des appareils de microscopies actuels ne permettent pas d'observer. Les caractérisations XPS réalisées sur ces nanoparticules confirment la présence des molécules de calixarènes greffées à la surface des nanoparticules. Une caractérisation plus poussée par HAADF/STEM-EDX réalisée pour les nanoparticules bimétalliques a révélé la présence de petits clusters et a montré la formation de nanoparticules de type alliage.

En comparaison avec les nanoparticules obtenues dans le **chapitre 3** à partir de la réduction de sels métalliques précurseurs, les tailles de nanoparticules obtenues ici sont beaucoup plus petites et présentent une structure d'alliage plus homogène. Les complexes calixaréniques représentent donc un vrai intérêt pour la synthèse de nanoparticules métalliques (Figure 4.40).

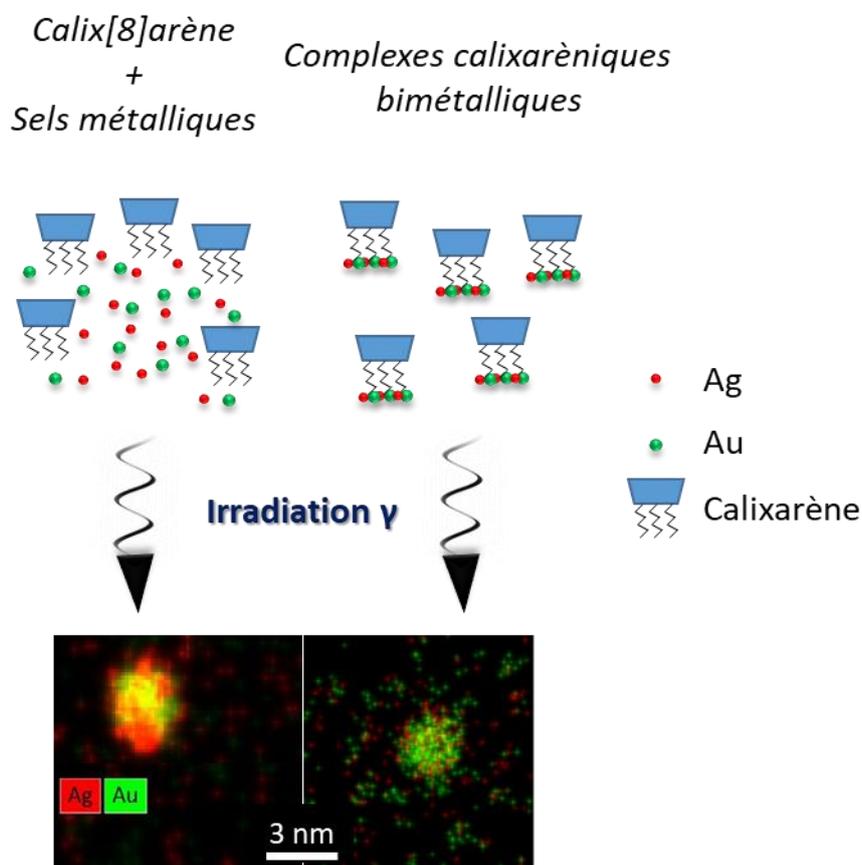


Figure 4.40 : Schéma récapitulant les résultats obtenus pour la synthèse de nanoparticules bimétalliques Au-Ag.

Références bibliographiques

- (1) Casaletto, M. P.; Longo, A.; Martorana, A.; Prestianni, A.; Venezia, A. M., XPS study of supported gold catalysts: the role of Au⁰ and Au^{+δ} species as active sites. *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38* (4), 215-218.
- (2) Venezia, A. M.; Pantaleo, G.; Longo, A.; Di Carlo, G.; Casaletto, M. P.; Liotta, F. L.; Deganello, G., Relationship between structure and CO oxidation activity of ceria-supported gold catalysts. *J Phys Chem B* **2005**, *109* (7), 2821-2827.
- (3) Leavitt, A. J.; Beebe, T. P., Chemical reactivity studies of hydrogen sulfide on Au(111). *Surface Science* **1994**, *314* (1), 23-33.
- (4) Peisert, H.; Chassé, T.; Streubel, P.; Meisel, A.; Szargan, R., Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1994**, *68*, 321-328.
- (5) Gutsche, C. D. *Calixarenes: An introduction*, **2008**.
- (6) Coppel, Y.; Spataro, G.; Pages, C.; Chaudret, B.; Maisonnat, A.; Kahn, M. L., Full characterization of colloidal solutions of long-alkyl-chain-amine-stabilized ZnO nanoparticles by NMR spectroscopy: surface state, equilibria, and affinity. *Chemistry* **2012**, *18* (17), 5384-5393.
- (7) Westerhausen, M.; Bollwein, T.; Pfitzner, A.; Nilges, T.; Deiseroth, H.-J., Zincation of primary amines: synthesis and structures of dimeric alkylzinc amides. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *312* (1-2), 239-244.
- (8) Cosham, S. D.; Hill, M. S.; Johnson, A. L.; Molloy, K. C., New organo- and amidozinc derivatives of primary amines. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (2), 859-864.
- (9) de Silva, E. N.; Bowmaker, G. A.; Healy, P. C., Vibrational and solid state (CP/MAS) ³¹P NMR spectroscopic studies of bis(trimethylphosphine)gold(I) halides. *Journal of Molecular Structure* **2000**, *516* (2-3), 263-272.
- (10) Balzano, F.; Cuzzola, A.; Diversi, P.; Ghiotto, F.; Uccello-Barretta, G., Cationic Gold(I) Phosphanyl Thiolates: Auophilic Interactions in the Solid State and in Solution. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007* (35), 5556-5562.
- (11) Diversi, P.; Cuzzola, A.; Ghiotto, F., Chemistry of Polynuclear Cationic Gold(I) Thiolates of Formula [Au₂(StBu)(L₂)] [BF₄]. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009* (4), 545-553.
- (12) Wang, Y.; Monfredini, A.; Deyris, P.-A.; Blanchard, F.; Derat, E.; Maestri, G.; Malacria, M., All-metal aromatic cationic palladium triangles can mimic aromatic donor ligands with Lewis acidic cations. *Chemical Science* **2017**.
- (13) Sladek, A.; Schneider, W.; Angermaier, K.; Bauer, A.; Schmidbaur, H., Polynuclear Gold(I) Complexes of Mercaptocarboxylic Acids. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1996**, *51* (6).
- (14) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.
- (15) Xue, G.; Ma, M.; Zhang, J.; Lu, Y.; Carron, K. T., SERS and XPS studies of the molecular orientation of thiophenols from the gaseous state onto silver. *J Colloid Interface Sci* **1992**, *150* (1), 1-6.
- (16) Romand, M.; Roubin, M.; Deloume, J. P., ESCA studies of some copper and silver selenides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1978**, *13* (3), 229-242.
- (17) Chowdari, B. V. R.; Mok, K. F.; Xie, J. M.; Gopalakrishnan, R., Spectroscopic and electrical studies of silver sulfophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, *160* (1-2), 73-81.
- (18) Liu, Y.; Jordan, R. G.; Qiu, S. L., Electronic structures of ordered Ag-Mg alloys. *Physical Review B* **1994**, *49* (7), 4478-4484.
- (19) Tjeng, L. H.; Meinders, M. B. J.; van Elp, J.; Ghijsen, J.; Sawatzky, G. A.; Johnson, R. L., Electronic structure of Ag₂O. *Physical Review B* **1990**, *41* (5), 3190-3199.

- (20) Turner, N. H.; Single, A. M., Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra. *Surface and Interface Analysis* **1990**, *15* (3), 215-222.
- (21) Carlini, L.; Fasolato, C.; Postorino, P.; Fratoddi, I.; Venditti, I.; Testa, G.; Battocchio, C., Comparison between silver and gold nanoparticles stabilized with negatively charged hydrophilic thiols: SR-XPS and SERS as probes for structural differences and similarities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *532*, 183-188.
- (22) Venditti, I.; Fontana, L.; Fratoddi, I.; Battocchio, C.; Cametti, C.; Sennato, S.; Mura, F.; Sciubba, F.; Delfini, M.; Russo, M. V., Direct interaction of hydrophilic gold nanoparticles with dexamethasone drug: loading and release study. *J Colloid Interface Sci* **2014**, *418*, 52-60.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était de synthétiser des calixarènes, de les utiliser pour stabiliser des nanoparticules métalliques générées par radiolyse et d'étudier l'influence de la fonctionnalisation de leurs couronnes inférieures et supérieures sur la taille, la dispersion et l'accessibilité à la surface des nanoparticules obtenues.

Différents calix[8]arènes ont donc été synthétisés au cours de cette thèse. La synthèse du calixarène C₈OH-SH **5**, précédemment utilisé par Priyanka Ray et calixarène de référence dans ces travaux, a été optimisée de façon à augmenter les rendements de synthèse et à pouvoir le synthétiser à plus grande échelle. Deux autres calix[8]arènes ont été synthétisés sur la base du C₈Bn-OH **1** : le C₈SH-MeO **10** et le C₈SH-PO(OEt)₂ **16**, dont les couronnes ont été inversées, dans le but d'étudier l'influence de la position des groupements thiols sur la stabilisation de nanoparticules métalliques. Afin de tester d'autres groupements d'ancrage à la surface des nanoparticules, le calixarène C₈Bn-PPh₂ a été préparé. Malheureusement, tous ces calixarènes n'ont pas pu être utilisés pour la synthèse de nanoparticules métalliques et donc l'influence des différentes fonctionnalisations n'a pas pu être étudiée. Ce travail est à poursuivre.

La synthèse d'un calix[7]arène, possédant des groupements benzyles situés en couronne supérieure, et fonctionnalisé en couronne inférieure par une seule chaîne carbonée terminée par un groupement constitué de trois groupement thiols, a été commencée au cours de cette thèse. Le but était de voir si l'utilisation d'une unique chaîne, comportant plusieurs groupements d'ancrage, pouvait être aussi efficace que l'effet coopératif de plusieurs chaînes avec un groupement thiol, sur la taille et la dispersion des nanoparticules synthétisées. Cette synthèse reste à améliorer afin d'obtenir un rendement suffisant pour pouvoir tester le composé.

Par ailleurs, des complexes calixaréniques mono- et bimétalliques, ont pu être synthétisés afin de servir de précurseurs pour la synthèse de nanoparticules métalliques par voie radiolytique. La synthèse de ces complexes calixaréniques a été réalisée par une voie de synthèse dite *in situ*, ne permettant qu'une caractérisation par spectroscopie RMN. Néanmoins, dans le cas des complexes d'or **17** et **21**, à 8 et 16 équivalents métalliques par molécule de calixarène, les études avant irradiation par RMN DOSY, laissent supposer la formation de clusters constitués de plusieurs Au^I-PMe₃ coordonnés par équilibres lents aux molécules de calixarène et suggèrent la présence de phénomènes d'échanges rapides entre ces clusters d'or. Une caractérisation par RMN EXSY du composé **21** a confirmé cette hypothèse révélant le couple scalaire des deux types de phosphore présent dans le complexe. Des études en RMN solide et à basse température devront être menées pour mieux comprendre la

Conclusion et perspectives

structure de ces complexes. Grâce à l'élaboration d'une méthode de synthèse conduisant au complexe $C_8OH-S-(Au-PMe_3)$ (8 équiv.) **17** isolé, la caractérisation plus poussée de ce complexe calixarénique a été possible. La coordination des atomes de d'or aux molécules de calixarènes **17** a pu être mise en évidence par infrarouge, où la bande de vibration des thiols du C_8OH-SH n'est plus visible, et par XPS, où des liaisons S-Au ont été détectées. Différentes conditions de solubilisation sont actuellement testées dans l'espoir d'obtenir une structure cristallographique de ce complexe.

Trois complexes précurseurs d'argent ont été préparés pour la synthèse de complexes calixaréniques bimétalliques Au-Ag. Ces complexes calixaréniques ont pu être synthétisés *in situ* et ont été caractérisés par spectroscopie RMN. Nous travaillons encore sur l'élaboration d'une méthode de synthèse permettant d'isoler ces complexes calixaréniques et de mieux les caractériser. Ces complexes calixaréniques ont pu être préparés, soit à partir du calixarènes **5**, soit à partir du complexe **17** et ont donné des résultats très similaires en RMN du proton, que nous tentons encore de comprendre parfaitement. Nous supposons la présence d'échanges de ligands coordonnés aux atomes métalliques, lorsque les synthèses sont réalisées en présence de triéthylamine. Ces phénomènes d'échanges, visibles plus particulièrement en RMN du phosphore, doivent être vérifiés, en particulier en réalisant d'autres expériences en RMN à basse température.

Dans la continuité des travaux de Priyanka Ray, il a été possible de synthétiser des nanoparticules mono- et bimétalliques par voie radiolytique, à partir de sels métalliques précurseurs et du calixarène C_8OH-SH **5**. Ce calixarène, utilisé comme ligand pour la stabilisation de nanoparticules, a permis d'obtenir des nanoparticules monométalliques d'argent bien dispersées en solution, de très petites tailles, allant de 2 nm à 5 nm, à partir de différents sels d'argents. Des résultats préliminaires d'activité catalytique des nanoparticules d'argent ont été obtenus, avec la réaction de réduction par $NaBH_4$ du *p*-nitrothiophénol en *p*-aminothiophénol dans l'eau, à température ambiante. Le suivi par UV-visible de cette réaction a montré une accélération notable de la cinétique de réaction, mais une étude plus poussée de cette réaction mérite d'être menée. Dans la suite de ce projet, il serait aussi intéressant d'étudier plus spécifiquement les propriétés de fluorescence des calixarènes avant et après synthèse des nanoparticules, de manière à envisager l'application de ces nano-objets en reconnaissance moléculaire ou bien en sonde de fluorescence.

À partir du sel $HAuCl_4$ et du calixarène C_8OH-SH **5**, des nanoparticules monométalliques d'or ont pu être obtenues, avec des tailles avoisinant les 4 nm. Le greffage des calixarènes à la surface des nanoparticules a pu être mis en évidence avec la formation de liaison S-Au^I qui ont été détectées par XPS. Ces nanoparticules caractérisées par microscopie haute résolution et XPS, n'ont toutefois pas pu être testées en catalyse par manque de temps.

À partir du sel HAuCl_4 et différents sels d'argent, des nanoparticules bimétalliques Au-Ag stabilisées par le calixarène $\text{C}_8\text{OH-SH}$ **5** ont aussi été synthétisées. Les nanoparticules obtenues sont de très petites tailles (de 3 nm à 5 nm) et bien dispersées en solution, quel que soit le sel d'argent précurseur. Les caractérisations par XPS et HAADF/STEM-EDX ont permis de mettre en évidence le caractère bimétallique de ces nanoparticules de type alliage. Elles ont aussi révélé la présence de petits clusters qu'il faudrait analyser plus spécifiquement. De même, les nanoparticules bimétalliques méritent des caractérisations plus poussées, notamment dans le but d'étudier leurs propriétés catalytiques. Différentes proportions en sels précurseurs Ag/Au pourraient aussi être testées.

La voie de synthèse des nanoparticules métalliques à partir des complexes calixaréniques a donné des résultats intéressants. En particulier dans les cas des complexes d'or **17** et **21**, comportant respectivement 8 et 16 équivalents d'atomes d'or par calixarène, des nanoparticules d'or de même gamme de taille (2,5 nm à 3 nm) ont été obtenues. Ce résultat diffère de celui obtenu dans le cas de la synthèse des nanoparticules d'argent à partir de sels précurseurs où une augmentation de la quantité d'argent par rapport au calixarène avait induit une augmentation de la taille des nanoparticules. Ceci indique un effet de confinement lié au complexe calixarénique mais, comme observé dans le cas de la synthèse à partir de sels, nous supposons l'existence de clusters plus petits, non détectables en microscopie haute résolution. D'autres techniques sont à mettre en œuvre pour confirmer cette hypothèse.

Les nanoparticules bimétalliques obtenues à partir des complexes bimétalliques, possèdent également des tailles avoisinant les 3,5 nm. Les résultats de la caractérisation par XPS de ces nanoparticules ont confirmé la présence d'or et d'argent, ainsi que la présence de liaisons S-Au. La caractérisation par HAADF/STEM-EDX a révélé la présence de nanoparticules bimétalliques de type alliage et aussi la présence de petits clusters (inférieurs à 1 nm). Nous pouvons envisager une analyse par électrospray ESI/ORBITRAP du surnageant récolté après centrifugation, car il semble que nous soyons à la frontière entre nanoparticules et clusters moléculaires.

Finalement, ces travaux de thèse ont permis de montrer la capacité des calixarènes à stabiliser des nanoparticules mono- et bimétalliques sphériques de petites tailles, homogènes et bien dispersées en solution. Cependant, il reste encore du travail pour avoir une caractérisation complète de ces nanoparticules et clusters produits par voie radiolytique et les tester pour différentes applications, en particulier en catalyse.

Experimental part

1. General methods

1.1. UV-Visible spectroscopy

UV-spectra were recorded at room temperature using a Hewlett Packard 8453 spectrophotometer at LCP and a Cary 60, Cary 50 and Varian Cary 5000 spectrophotometers at LCI with a 2 mm quartz cell. Catalytic tests were recorded by an immersion optic probe Hellma with argon flow and equipped with two optic fibers linked to the spectrophotometer. The scanning rate used to record the spectra with Cary WinUv (« scan » or « scanning kinetics » modes) is 2016 nm.min⁻¹.

1.2. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

¹H NMR (250 MHz, 300 MHz, 360 MHz, 400 MHz), ¹³C NMR (300 MHz, 400 MHz) and ³¹P NMR (300 MHz, 400 MHz) spectra were recorded on Brüker Avance spectrometers at 298 K unless otherwise stated. Chemical shifts (δ) were given in parts per million (ppm), using solvent residual signals as references for proton and carbon NMR (¹H NMR: 7.26 ppm for CHCl₃ in CDCl₃; ¹³C NMR: 77.16 ppm for CHCl₃ in CDCl₃).¹⁷⁰ Multiplicities are declared as followed: *s* (singlet), *brs* (broad singlet), *d* (doublet), *t* (triplet), *dt* (doublet of triplet), *q* (quartet), *qt* (quintuplet), *m* (multiplet). Coupling constants *J* are given in Hz. Diagnostic correlations were obtained by two-dimensional COSY, HSQC, HMBC and NOESY experiments. DOSY, EXSY and solid state experiments have been performed by Yannick Coppel at LCC, Toulouse on Brüker Avance 500 MHz spectrometer.

1.3. Infrared spectroscopy (IR)

IR spectra were recorded using a Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer and the data are reported in reciprocal centimeters (cm⁻¹). Organic compound pellets were prepared using oven dried KBr powder. Peaks intensities are declared as followed: *Vs* (very strong), *s* (strong), *w* (weak).

1.4. High resolution masse spectroscopy (HRMS)

Mass spectra were recorded using a Brüker 2009 spectrometer and were determined by electrospray ionization (ESI).

1.5. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS spectra were recorded at ICMMO, by Diana Dragöe on a K Alpha (Thermo Fisher) spectrometer, equipped with a monochromatic Aluminum source (Al, K_{α} = 1486.6 eV). Beam size: 200 μm .

All wafers used in this study are 300 nm thermal SiO_2 coated silicon wafers purchased from SiMat. Samples have been introduced, without prior surface cleaning, on wafers or on copper tape. Analysis chamber pressure is $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Hemispherical analyzer is used in CAE mode (Constant Analyzer Energy). Pass energy are 200 eV for the surveys acquisition and 50 eV for the narrow scans. Energies are recorded with a 1 eV path for the survey and 0.1 eV for narrow scans. Charge neutralization is performed by irradiation of the surface with low energy electrons (5 eV maximum)

Others XPS spectra were recorded at IPICYT, San Luis Potosi, Mexico by Mariela Bravo Sánchez on a PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics) equipped with a monochromatic Aluminum source (Al, K_{α} = 1486.6 eV). Beam size: 100 μm ; X-ray voltage: 15 kV; power: 25 W.

Samples have been introduced, without prior surface cleaning, on copper tape. Pass energy are 117.3 eV for the surveys acquisition and 23.5 eV for narrow scans. Energies are recorded with a 1 eV path for surveys and 0.2 eV for narrow scans. Charge neutralization is performed by irradiation of the surface with low energy electrons (5 eV maximum).

1.6. Fluorescence spectroscopy

Steady-state emission and excitation spectra were recorded on a Horiba Jobin-Yvon fluoromax 4P spectrofluorometer with a 1 cm quartz cell. Before analysis, all the solutions absorbance was adjusted between 0.05 and 0.1. All fluorescence spectra were corrected according to the solvent.

1.7. Transmission electronic microscopy (TEM)

The nanoparticles were deposited onto Cu grids coated with an amorphous carbon membrane. A droplet of the nanoparticles dispersed solution was deposited onto the grid and dried at rt for 20 minutes. The TEM images were performed in three different places:

- by Patricia Beaunier from LRS team at UPMC, on a JEM 100CX microscope equipped with a SIS CDD Keenview digital camera.
- by Hector Silva from IPICYT, San Luis Potosi, Mexico, on a FEI TECNAI F30 (FEG-TEM 300 kV) microscope with HAADF (Z-contrast) detector.

- by myself at IMA'GIF, Gif-Sur-Yvette, on a TEM JEOL1400 (120 kV) with CCD Orius (Gatan) digital camera.

1.8. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

The scanning TEM and energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDX) analysis was performed on a probe corrected FEI TITAN microscope operating at 200 kV, by Frederic Fossard.

1.9. Elemental analysis (EA)

Synthesized powder elemental analysis were performed by the microanalysis service at Gif-Sur-Yvette, on a CHN 2400 Perkinelmer analyzer.

1.10. High performance liquid phase chromatography (HPLC) conditions

HPLC analysis were performed by Florence Charnay-Pouget and conducted on U3000 (Thermo-Dionex) chain with a diode array detector (UV) and with a Corona detector. Separations were developed on a Zorbax C18 Eclipse plus column (L: 100 mm; id: 4.6 mm; pd: 3.5 μ m) using an acetonitrile/water – 90/10 eluent at 25°C with a 0,8 mL/min flowrate.

1.11. Column chromatography

Unless specially stated, purification by column chromatography was performed on silica gel Gerudan Si 60 (Merck: particle size 63-200 μ m).

1.12. Atomic force microscopy (AFM)

The AFM analysis of mono- and bimetallic were performed by Sandra Mazerat using di Innova AFM Bruker with NanoDrive v8.02 software. The solutions were deposited on Au substrates, previously rinsed with acetone, CH_2Cl_2 , methanol and isopropanol successively and dried under vacuum. Once the solution deposited, the gold substrates were dried at rt, rinsed successively with EtOH and MeOH and finally dried under vacuum. Tapping mode images were acquired using silicon tips from Nanosensors (PPP NCSTR), with a resonance frequency ranging between 76 to 263 kHz. Images were processed using WsXM software.

2. Material and reagents

Anhydrous solvents were obtained by distillation: anhydrous CH_2Cl_2 over CaH_2 , anhydrous THF over sodium and benzophenone, anhydrous MeOH over sodium and hexane over sodium.

Acetic acid, acetone, 1,4-bromochlorobutane, 1-bromo-2-methoxyethane, benzyloxyphenol, cesium hydroxyde, chloroauric acid, chloro(trimethylphosphine)gold (I), CH_2Cl_2 , CHCl_3 , cyclohexane, cyclohexene, DABCO, dibromopropane, diethyl(3-bromopropyl)phosphonate, diethylphosphite, dioxane, DMF, DMSO, ethyl acetate, EtOH, Et_2O , hydrochloric acid, KCl, lithium, MeOH, MgSO_4 , NaBH_4 , NaCl, NH_3BH_3 , nitrophenol, nitrothiophenol, palladium (II) hydroxyde on carbon, *p*-formaldehyde, pentane, pentaerythritoltetrabromide, potassium iodide, potassium tert-butoxide, potassium thioacetate, silver hexafluorophosphate, silver nitrate, silver perchlorate, silver tetrafluoroborate, silver trifluoromethanesulfonate, sodium, sodium hydride, sodium iodide, THF, thiophene, toluene, tributylphosphine, tricyclohexylphosphine, triethylamine, triphenylphosphine, xylene, were purchased from commercial sources and used without further purification.

Silver hexafluorophosphate, silver trifluoromethanesulfonate and silver tetrafluoroborate were kept and collected in the glove box.

Reagent-grade chemicals were purchased from diverse commercial suppliers (Sigma-Aldrich, TCI, Acros Organics, Alfa-Aesar) and were used as received.

Bis(triphenylphosphine)silver (I) chloride¹⁷¹, (triphenylphosphine)silver (I) chloride¹⁷², (tricyclohexylphosphine)silver (I) chloride¹⁷², were obtained according the respective references.

3. Protocols

All the equivalents were calculated compared with the calixarenes engaged in the reaction.

3.1. Synthesis of the *p*-octa(hydroxyl)-octa(mercaptobutoxy) calix[8]arene **5**

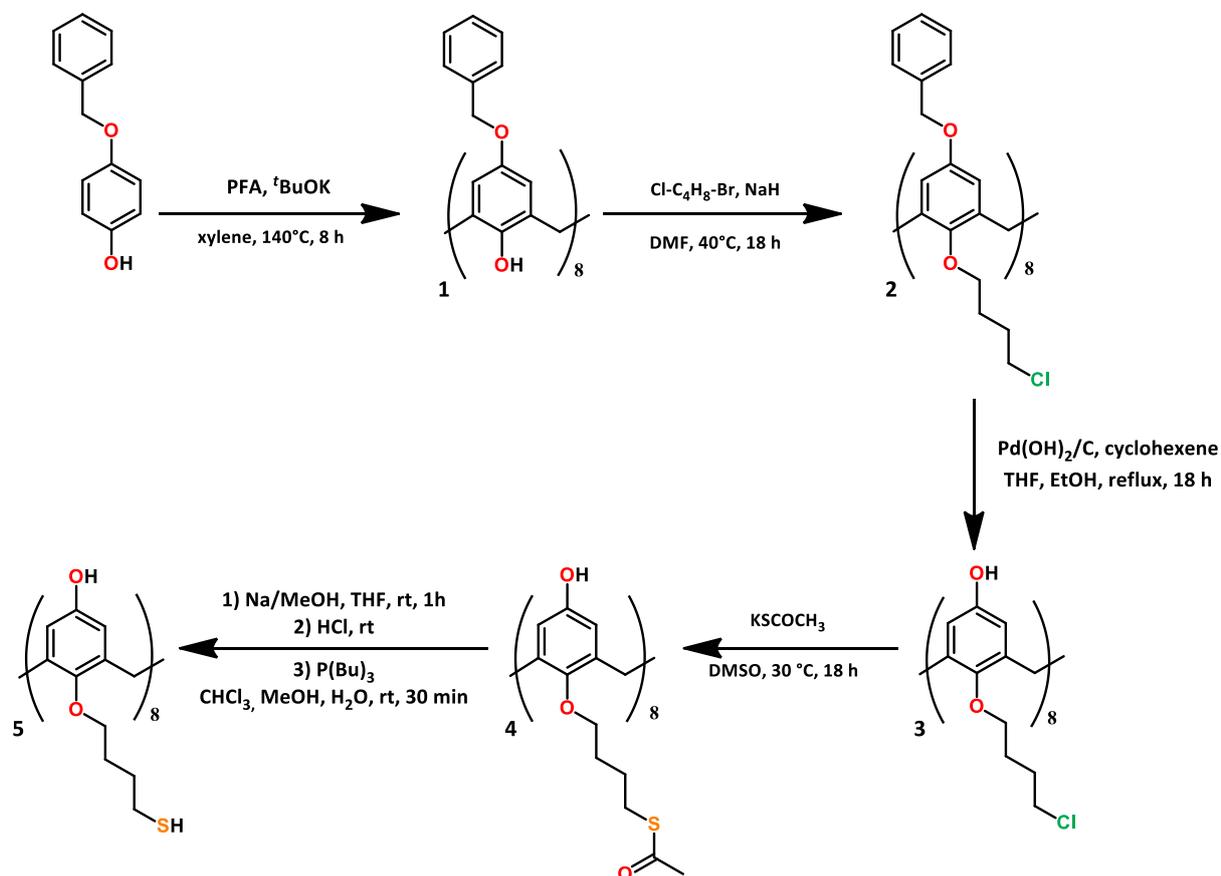
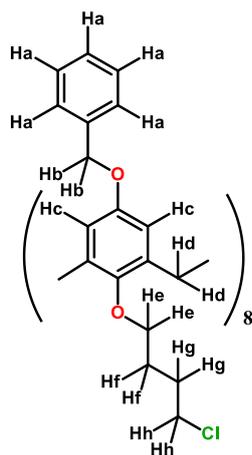


Figure EP.0.1: Synthetic route toward the compound **5**.

The compound **1** was synthesized according to the previously reported procedure as displayed on Figure EP.0.1.⁸⁴



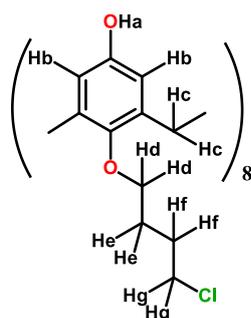
p-octa(benzyloxy)-octa(chlorobutoxy)calix[8]arène, C₈Bn-Cl **2**:

To a solution of **1** (42.3 g, 24.9 mmol, 1 equiv.) in anhydrous DMF (64 mL) was added 1-bromo-4-chlorobutane (192.3 mL, 1.7 mol, 67 equiv.). The mixture was stirred and heated to 40 °C under argon. NaH (9.57 g, 0.4 mol, 16 equiv.) was **carefully** introduced in 3 times over 6 h and the reaction mixture was stirred for 18 h under argon at 40 °C. Then the mixture was cooled down and MeOH were added to the mixture to neutralize NaH excess (around 50 mL). The suspension was filtered through celite with CH₂Cl₂. The filtrate was stirred for 1 h with MeOH (500 mL). The suspension was filtered after one night and washed with MeOH. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, toluene/CH₂Cl₂, gradient from 0 to 80 % CH₂Cl₂). The compound **2** was obtained as a white powder in 78.3 % yield (47.25 g, 19.5 mmol).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.15 (*m*, 40H, **Ha**), 6.50 (*s*, 16H, **Hc**), 4.69 (*s*, 16H, **Hb**), 3.89 (*s*, 16H, **Hd**), 3.56 (*m*, 16H, **He**), 3.47 (*t*, 16H, ³*J*(H_e,H_h)=6.4 Hz, **Hh**), 1.74 (*m*, 16H, **Hf**), 1.64 (*m*, 16H, **Hg**).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 153.8, 148.5, 136.7, 134.3, 128.0, 127.4, 114.4, 72.0, 68.9, 44.9, 30.5, 29.5, 28.8, 27.0.

m/z (ESI, CH₂Cl₂-isopropanol, positive mode): 2439.85 [M+Na]⁺ (calc. = 2416.36).



p-octa(hydroxy)-octa(chlorobutoxy)calix[8]arène, C₈OH-Cl **3** :

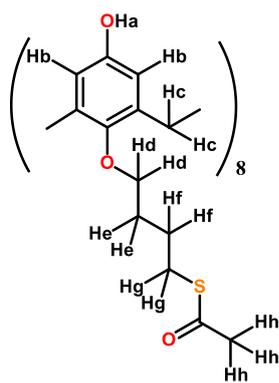
To a suspension of **2** (4 g, 1.65 mmol, 1 equiv.) in THF (70 mL) and EtOH (70 mL) in a two-necked flask equipped with a reflux condenser were added cyclohexene (45 mL, 0.44 mol, 300 equiv.) and Pearlman's catalyst Pd(OH)₂/C (20 % Pd, 2.64 g, 18.80 mmol, 11 equiv.) at rt. The mixture was stirred overnight under argon at 75°C. The mixture was cooled down and filtered through celite and washed with THF. The solvent was removed under reduced pressure at 40

°C. A yellowish oil was obtained and stirred in 200 mL pentane overnight. The mixture was filtered and the residual solid washed with pentane. The solid residue was washed with Et₂O for 2 h (2 x 100 mL). The solution was filtered and the residual solid was washed with Et₂O and dried under vacuum. The product **3** was obtained as a white powder in 98 % yield (2.75 g, 1.61 mmol).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.85 (s, 8H, **Ha**), 6.30 (s, 16H, **Hc**), 3.79 (s, 16H, **Hb**), 3.55 (m, 32H, **He/Hf**), 1.80 (m, 16H, **Hd**), 1.70 (m, 16H, **Hg**).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 153.72, 148.28, 135.20, 115.96, 73.16, 67.96, 46.17, 30.07, 28.13.

m/z ESI (THF-isopropanol, negative mode): 1695.48 [M-H]⁻ (calc. = 1696.48).



p-octa(hydroxy)-octa(thioacetanobutoxy)calix[8]arène, C₈OH-ThioA **4**:

To a solution of **3** (2 g, 1.18 mmol, 1 equiv.) in DMSO (40 mL) was added potassium thioacetate (1.34 g, 11.8 mmol, 10 equiv.) at rt. The mixture was stirred overnight at rt under argon. The solution was diluted with water (450 mL) and placed for 1 h at -15 °C. Then, the solution was stirred for 2 h at rt. The solution was filtered and the solid was washed with water and dried under vacuum. The crude residue was purified by column chromatography (SiO₂, MeOH/CH₂Cl₂ gradient from 2 to 3 % MeOH). The product **4** is obtained

as white powder in 78 % yield (1.85 g, 0.92 mmol).

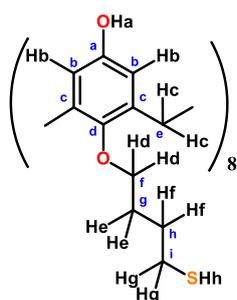
¹H NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 8.75 (s, 8H, **Ha**), 6.26 (s, 16H, **Hb**), 3.79 (s, 16H, **Hc**), 3.57 (t, 16H, **Hd**), 2.84 (t, ³*J*(**Hg**,**Hh**)=6.4 Hz, 16H, **Hg**), 2.27 (s, 24H, **Hh**), 1.67 (m, 32H, **He**/**Hf**).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 195.97, 153.64, 148.28, 135.17, 115.89, 73.40, 31.32, 29.77, 29.27, 26.97.

m/z (ESI, THF-isopropanol, positive mode): 2039.65 [M+Na]⁺ (calc. = 2016.66).

m/z (ESI, THF-isopropanol, negative mode): 2015.65 [M-H]⁻ (calc. = 2016.66).

IR (KBr, cm⁻¹): 3200 (vs, O-H stretching); 3024, 2938, 2867 (s, C-H stretching); 1689, 1665 (vs, C=O stretching); 1597, 1455 (vs, aromatic breathing); 1204 (vs, C-O stretching).



p-octa(hydroxy)-octa(mercaptobutoxy)calix[8]arène, C₈OH-SH **5**:

To a degassed solution of compound **4** (0.40 g, 0.198 mmol, 1 equiv.) in dry THF (5 mL) was added a degassed solution of Na (0.274 g, 11.88 mmol, 60 equiv.) in dry MeOH (5 mL). The mixture was stirred for 1 h at rt. To the mixture was added dropwise an aqueous solution of HCl (1 M) until a pH of 1 was reached. The residue was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered with CH₂Cl₂. The solvent was removed under vacuum. The residue was resolubilized under argon in a mixture of CHCl₃/MeOH/H₂O (30/4/0.5 mL) and tri-*n*-butylphosphine (586 μL, 2.38 mmol, 12 equiv.) was added. The mixture was stirred for 30 min at rt. Pentane (200 mL) was fed upon stirring for 15 min. The mixture was filtered and the solid was dried under vacuum. The product **5** was obtained as a white powder in 91 % yield (0.8 g, 0.475 mmol).

¹H NMR (360 MHz, CDCl₃/MeOD: 80:20, ppm): δ 6.16 (s, 16H, **Hb**), 3.80 (s, 16H, **Hc**), 3.58 (bs, 16H, **Hd**), 2.43 (t, 16H, **Hg**), 1.68 (bs, 32H, 16**He**/16**Hf**).

¹H NMR (360 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 8.82 (s, 8H, **Ha**), 6.28 (s, 16H, **Hb**), 3.79 (s, 16H, **Hc**), 3.55 (brt, 16H, **Hd**), 2.45 (dt, ³*J*(*Hg*,*Hh*)= 7.3 Hz, 16H, **Hg**), 2.06 (s, 8H, **Hh**), 1.67 (bs, 32H, **He**/**Hf**).

¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃/MeOD: 80/20, ppm): δ 152.26 (**Cd**), 148.39 (**Ca**), 135.17 (**Cc**), 115.30 (**Cb**), 73.19 (**Cf**), 30.85 (**Cg**), 29.93 (**Ce**), 29.17 (**Ch**), 24.52 (**Ci**).

m/z (ESI, THF-MeOH, positive mode): 1680.57 [M+H]⁺, 1703.54 [M+Na]⁺, 1718.54 [M+K]⁺ (calc. = 1680.57).

m/z (ESI, THF-MeOH, negative mode): 1679.57 [M-H]⁻ (calc. = 1680.57).

UV-visible (EtOH) λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹.cm⁻¹)]: 288 [24650 ± 2395].

IR (KBr, cm⁻¹): 3293 (vs, O-H stretching); 2935, 2867 (s, C-H stretching); 2561 (w, S-H stretching); 1598, 1456 (vs, aromatic breathing); 1205, 1006 (vs, C-O stretching); 861 (s, aromatic C-H stretching).

3.2. Synthesis of the *p*-octa(mercaptobutoxy)-octa(methoxyethoxy) calix[8]arene **10**

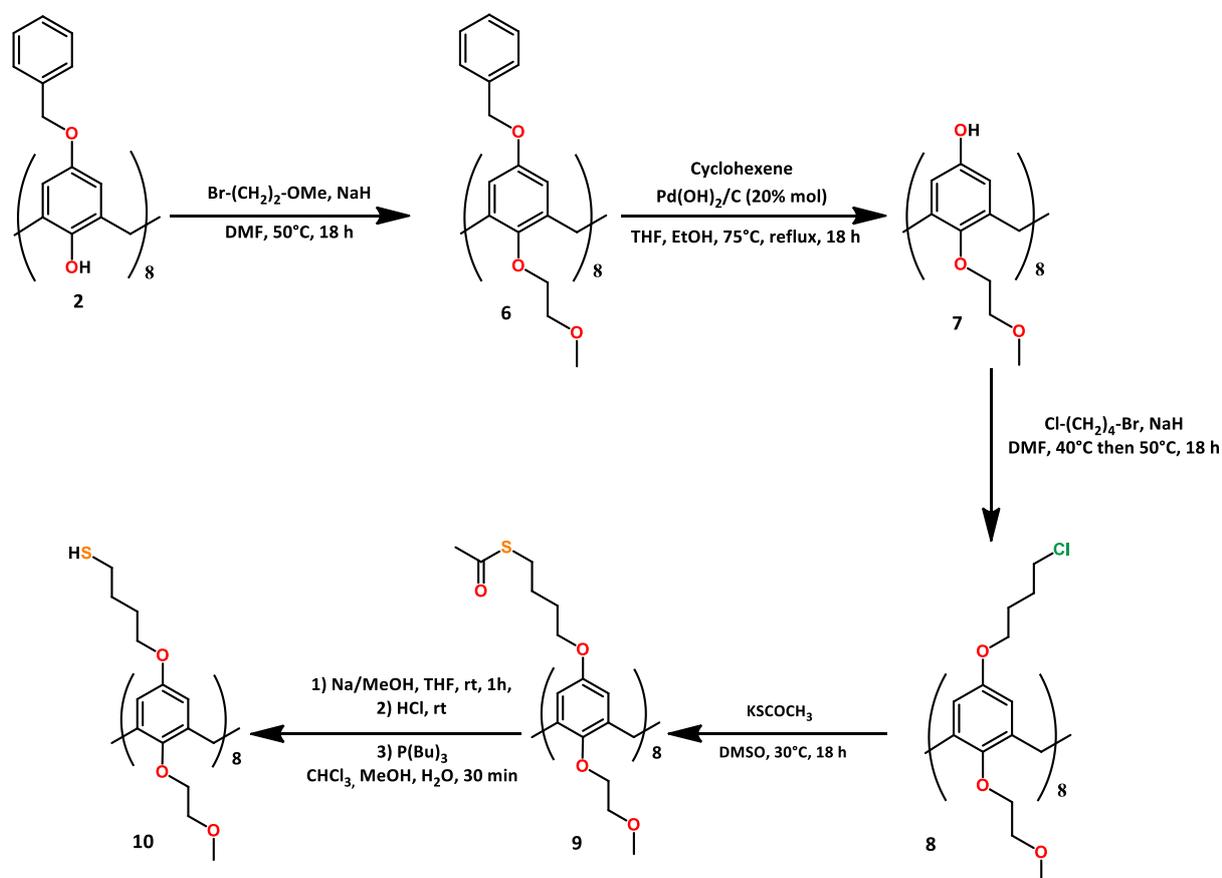
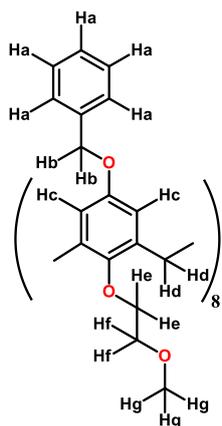


Figure EP.0.2: Synthetic route toward the $\text{C}_8\text{SH-MeO}$ **10**

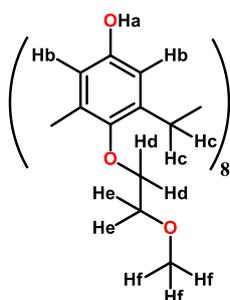
The compound **1** was synthesized according to the reported procedure as displayed on Figure EP.0.2:⁸⁴



p-octa(benzyloxy)-octa(methoxyethoxy)calix[8]arène, C₈Bn-MeO **6**:

To a solution of **1** (10 g, 5.889 mmol, 1 equiv.) in dry DMF (50 mL) was added 1-bromo-2-methoxyethane (8.97 mL, 94.23 mmol, 16 equiv.) at rt. The mixture was stirred for 30 min and the sodium hydride (3.769 g, 94.23 mmol, 16 equiv.) was **carefully** fed upon 6 h. The mixture was stirred and heated at 50 °C for 18 h under argon. The mixture was cooled down and MeOH were added to the mixture to neutralize NaH excess (around 15 mL). The mixture was diluted with water (100 mL), filtered and washed with water. The residue was stirred in CH₂Cl₂ (100 mL) for 1 h. The mixture was filtered and washed with CH₂Cl₂. The solvent was removed under vacuum. The product **6** was obtained as white powder in 81 % yield (10.338 g, 4.78 mmol).

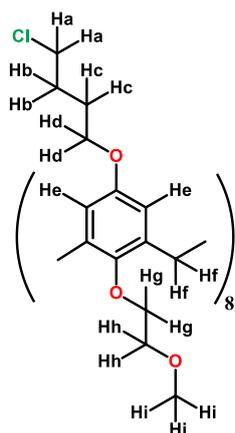
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.19 (*m*, 40H, **Ha**); 6.61 (*s*, 16H, **Hc**); 4.70 (*s*, 16H, **Hb**); 3.97 (*s*, 16H, **Hd**); 3.67 (*t*, 16H, **He**); 3.38 (*t*, 16H, **Hf**); 3.18 (*s*, 24H, **Hg**).



p-octa(hydroxy)-octa(methoxyethoxy)calix[8]arène, C₈OH-MeO **7**:

6 (5 g, 2.312 mmol, 1 equiv.) was introduced in a two-necked flask equipped with a reflux condenser. Cyclohexene (60 mL, 0.592 mol, 257 equiv.) and Pearlman's catalyst Pd(OH)₂/C (20 % Pd, 3.55 g, 25.28 mmol, 11 equiv.) were added at rt under argon. To the mixture were added dry THF (100 mL) and dry EtOH (100 mL) successively. The mixture was stirred and heated to 75 °C overnight. The mixture was cooled down, filtered through celite and washed with THF. The filtrate was evaporated under reduced pressure at 40 °C. The residue was stirred in Et₂O (100 mL) for 2 h and allowed to stand at -15 °C overnight. The mixture was filtered and washed with Et₂O. The solvent was removed under vacuum. The product **7** was obtained as a white powder in 86 % yield (2.853 g, 1.979 mmol).

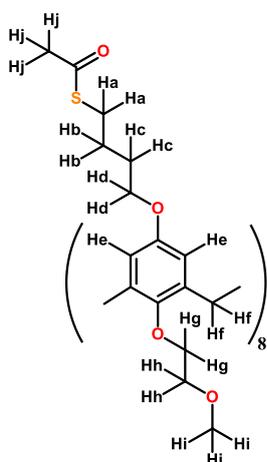
¹H NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 8.88 (*s*, 8H, **Ha**); 6.34 (*s*, 16H, **Hc**); 3.83 (*s*, 16H, **Hb**); 3.64 (*t*, 16H, **Hd**); 3.44 (*t*, 16H, **He**); 3.17 (*s*, 24H, **Hf**).



p-octa(chlorobutoxy)-octa(methoxyethoxy)calix[8]arène, C₈Cl-MeO **8**:

To a solution of **7** (2.853 g, 1.979 mmol, 1 equiv.) in dry DMF (5 mL) was added 1-bromo-4-chlorobutane (14.2 mL, 0.131 mol, 66 equiv.). The mixture was stirred and heated to 40 °C under argon. NaH (1.266 g, 31.66 mmol, 16 equiv.) was **carefully** introduced in small fractions over 6 h and the reaction mixture was stirred for 18 h under argon at 50 °C. Then the mixture was cooled down and CH₂Cl₂ were added to the mixture to neutralize NaH excess (around 10 mL). To the mixture pentane (100 mL) was added and the solution was allowed to stand at 5 °C overnight. The mixture was filtered and washed with pentane. The solid residue was dry under vacuum. The residue was washed with Et₂O for 2 h and filtered. The solvent was removed under vacuum. The residue was washed with MeOH overnight and filtered. The solvent was removed under vacuum. The crude residue was purified by column chromatography (SiO₂, EtOH/CHCl₃ – 1/99). The product **8** was obtained as a yellowish powder in 47 % yield (2.021 g, 0.93 mmol).

¹H NMR (360 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 6.48 (s, 16H, **He**); 3.83 (s, 16H, **Hf**); 3.68 (t, 16H, **Hg**); 3.53 (t, 32H, **Hd/Hh**); 3.13 (s, 24H, **Hi**); 1.76 (s, 16H, **Ha**); 1.64 (t, 32H, **Hb/Hc**).

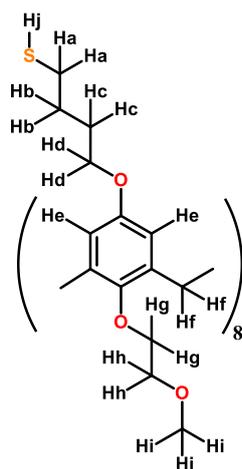


p-octa(thioacetanobutoxy)-octa(methoxyethoxy)calix[8]arène,

C₈ThioA-MeO **9**:

To a solution of **8** (1.506 g, 0.695 mmol, 1 equiv.) in DMSO (10 mL) was added potassium thioacetate (0.794 g, 6.953 mmol, 10 equiv.) at rt. The mixture was stirred and heated overnight at 30 °C under argon. The solution was diluted with water (100 mL) and placed for 1 h at -15 °C. Then, the solution was stirred for 2 h at rt. The solution was filtered and washed with water. The white residue is washed with water and stirred for 1 h. The mixture was filtered and washed with water. The crude residue was dried under vacuum. The product **9** is obtained as white powder in 67 % yield (1.15 g, 0.466 mmol).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 6.47 (s, 16H, **He**); 3.83 (s, 16H, **Hf**); 3.66 (t, 16H, **Hg**); 3.64 (t, 32H, **Hd/Hh**); 3.11 (s, 24H, **Hi**); 2.77 (s, 24H, **Hj**); 1.52 (s, 48H, **Ha/Hb/Hc**).

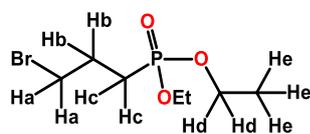


p-octa(mercaptobutoxy)-octa(methoxyethoxy)calix[8]arene, C₈SH-MeO **10**:

To a degassed solution of compound **9** (0.253 g, 0.102 mmol, 1 equiv.) in dry THF (5 mL) was added a degassed solution of Na (0.141 g, 6.114 mmol, 60 equiv.) in dry MeOH (5 mL). The mixture was stirred 1 h at rt. To the mixture was added dropwise an aqueous solution of HCl until a pH of 1 was reached. The residue was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The organic layer was over MgSO₄ and filtered with CH₂Cl₂. The solvent was removed under vacuum. The residue was resolubilized under argon in a mixture CHCl₃/MeOH/H₂O (13.3/1.9/0.19 mL) and tri-*n*-butylphosphine (302 μL, 1.224 mmol, 12 equiv.) was added. The mixture was stirred for 30 min at rt. Pentane (100 mL) was fed upon stirring for 30 min. The mixture was filtered and the product **10** was obtained as a white powder in 42 % yield (0.091 g, 0.042 mmol).

¹H NMR (360 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 6.48 (*t*, 16H, **He**), 3.83 (*s*, 16H, **Hf**), 3.66 (*t*, 32H, **Hg/Hd**), 3.59 (*t*, 16H, **Hh**), 3.12 (*s*, 24H, **Hi**), 2.41 (*dt*, ³*J*(*Ha*,*Hj*)= 7.01 Hz, 16H, **Ha**), 2.14 (*t*, 8H, **Hj**), 1.57 (*t*, 32H, **Hb/Hc**).

3.3. Top-down synthesis of the *p*-octa(mercaptobutoxy)-octa(diethylphosphonatopropoxy)calix[8]arene

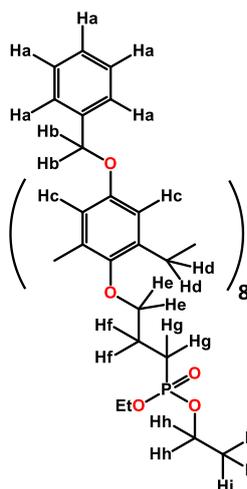


Diethyl (3-bromopropyl)phosphonate **11** :

To a solution of NaH (11.82 g, 0.296 mol, 1.2 equiv.) in dry THF (320 mL) was added diethylphosphite (31.7 mL, 0.246 mol, 1 equiv.) dropwise under stirring and under argon. The mixture was added to a solution of 1,3-dibromopropane (100 mL, 0.985 mol, 4 equiv.) in dry DMF (48 mL). The mixture was heated to 40 °C for 24 h under stirring and under argon. The mixture reaction was cooled down and filtered through celite and washed with CH₂Cl₂. The filtrate was diluted with CH₂Cl₂ and filtered and washed with CH₂Cl₂. The solvent was removed at 60 °C under reduced pressure. The solid residue was purified by column chromatography (SiO₂, toluene). The product **11** was obtained as a yellowish powder in 12 % yield (7.66 g, 29.6 mmol).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.11 (*m*, 4H, **Hd**), 3.46 (*t*, 2H, **Ha**), 2.14 (*m*, 2H, **Hc**), 1.90 (*dt*, 2H, **Hb**), 1.33 (*t*, 6H, **He**).

m/z (ESI, THF-MeOH, positive mode): 259.01 [M+H]⁺ (calc. = 259.01).



p-octa(benzyloxy)-octa(phosphonatopropoxy)calix[8]arène,

$C_8BnPO(OEt)_2$ **12**:

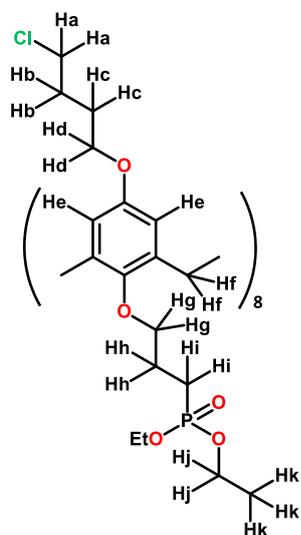
To a solution of **11** (1 g, 3.859 mmol, 16 equiv.) in dry DMF (3 mL) was added **1** (0.410 g, 0.241 mmol, 1 equiv.). The mixture was heated to 40 °C under stirring and under argon. To the mixture was added **carefully** NaH (0.154 g, 3.859 mmol, 16 equiv.) over 6 h. The mixture was allowed to stand under stirring at 40 °C overnight under argon. The mixture reaction was cooled down and filtered through celite and washed with CH_2Cl_2 . The solvent was removed from the filtrate at 60 °C under reduced pressure. The solid residue was dried under vacuum. The product was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). The

organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered with CH_2Cl_2 and dried at 40 °C under reduced pressure. The solid residue was washed with pentane (50 mL) under stirring for 1 h, filtered and dried under vacuum. The solid residue was purified by column chromatography (SiO_2 , EtOH/ $CHCl_3$ – 10/90). The product **12** was obtained as orange powder in 38.3 % yield (288 mg, 0.092 mmol).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 6.99 (s, 40H, **Ha**), 6.47 (s, 16H, **Hc**), 4.44 (s, 16H, **Hb**), 4.04 (qt, 32H, **Hh**), 3.88 (s, 16H, **Hd**), 3.78 (brt, 16H, **He**), 2.07 (brt, 16H, **Hf**), 1.92 (dt, 16H, **Hg**), 1.25 (t, 48H, **Hi**).

m/z (ESI, THF-MeOH, positive mode): 1583.65 $[M+2Na]^{2+}$ (calc. = 1583.63).

3.4. Bottom-up synthesis of the *p*-octa(mercaptobutoxy)-octa(diethylphosphonatopropyloxy)calix[8]arene

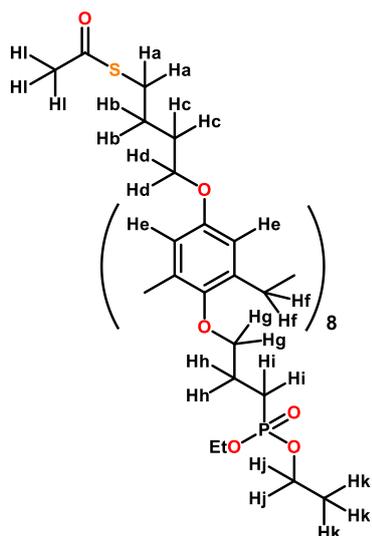


p-octa(chlorobutoxy)-octa(phosphonatopropyloxy)calix[8]arène,
C₈Cl-PO(OEt)₂ **14**:

To a solution of **13** (2 g, 0.832 mmol, 1 equiv.) in anhydrous DMF (10 mL) was added 1-bromo-4-chlorobutane (10 mL, 86.8 mmol, 100 equiv.). The mixture was stirred and heated to 40 °C under argon. NaH (400 mg, 1 mmol, 12 equiv.) was **carefully** introduced in 3 times over 6 h and the reaction mixture was stirred for 18 h under argon at 40 °C. Then the mixture was cooled down and toluene was added to the mixture (around 20 mL). The suspension was filtered through celite with toluene. The solvent was removed from the filtrate at 30°C under reduced pressure. The solid

residue was dried under vacuum. The product was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, filtered with CH₂Cl₂ and the solvent was removed at 60 °C under reduced pressure. The crude residue was purified by column chromatography (SiO₂, CHCl₃/EtOH, 95/5). The compound **14** was obtained as a white powder in 67 % yield (1.73 g, 0.553 mmol).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.36 (*s*, 16H, **He**), 4.09 (*m*, 32H, **Hj**), 3.88 (*brs*, 32H, **Hd/Hg**), 3.52 (*brs*, 16H, **Hf**), 3.23 (*m*, 16H, **Hi**), 2.14 (*m*, 16H, **Ha**), 1.96 (*m*, 16H, **Hh**), 1.57 (*m*, 32H, **Hc/Hb**), 1.30 (*t*, 48H, **Hk**).



p-octa(thioacetanobutoxy)-

octa(phosphonatopropoxy)calix[8]arène, C₈ThioA-PO(OEt)₂ **15**:

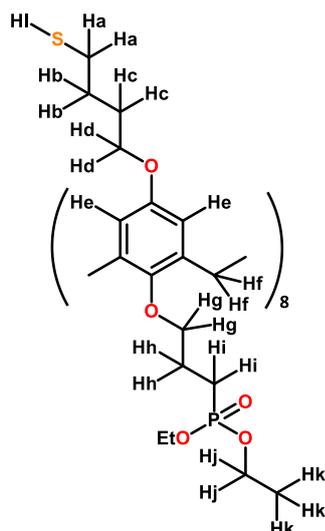
To a solution of **14** (1.73 g, 0.55 mmol, 1 equiv.) in DMSO (8 mL) was added potassium thioacetate (885 mg, 7.75 mmol, 14 equiv.) at rt. The mixture was stirred 18 h at rt under argon. The solution was diluted with CH₂Cl₂ (35 mL) and placed for 1 h at rt. The suspension was filtered through celite with CH₂Cl₂. The product was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed at 50 °C under reduced pressure. The crude residue was purified by column chromatography

(SiO₂, CHCl₃/EtOH, 94/6). The product **15** is obtained as white powder in 31 % yield (559 mg, 0.174 mmol).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.35 (*brs*, 16H, **He**), 4.08 (*m*, 32H, **Hj**), 3.86 (*brs*, 32H, **Hd/Hg**), 3.48 (*brs*, 16H, **Hf**), 2.65 (*m*, 16H, **Ha**), 2.29 (*s*, 24H, **HI**), 2.12 (*brs*, 16H, **Hi**), 1.95 (*brs*, 16H, **Hc**), 1.44 (*brs*, 32H, **Hb/Hh**), 1.29 (*t*, 48H, **Hk**).

³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 31.73.

m/z (ESI, THF-isopropanol, positive mode): 3464.26 [M+Na]⁺ (calc. = 3464.25).



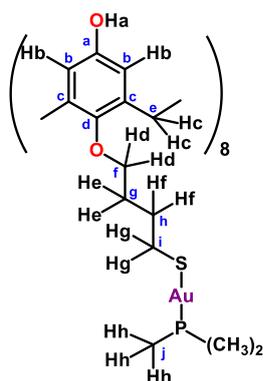
p-octa(mercaptobutoxy)-octa(phosphonatopropoxy)calix[8]arène,
C₈SH-PO(OEt)₂ **16**:

To a degassed solution of compound **15** (559 mg, 0.165 mmol, 1 equiv.) in dry THF (5 mL) was added a degassed solution of Na (0.224 g, 9.75 mmol, 60 equiv.) in dry EtOH (5 mL). The mixture was stirred for 1 h at rt. To the mixture was added dropwise an aqueous solution of HCl (1 M) until a pH of 1 was reached. The residue was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered with CH₂Cl₂. The solvent was removed under vacuum. The solid residue was diluted in CH₂Cl₂ and precipitate with pentane. The suspension was filtered with

pentane and the solid residue was dried under vacuum. The residue was resolubilized under argon in a mixture of CHCl₃/MeOH/H₂O (30/4/0.5 mL) and tri-*n*-butylphosphine (587 μL, 2.38 mmol, 12 equiv.) was added. The mixture was stirred for 30 min at rt. Pentane (200 mL) was fed upon stirring for 15 min. The mixture was filtered and the solid was dried under vacuum. The product **16** was obtained as a white powder in 63 % yield (328 mg, 0.105 mmol).

¹H NMR (360 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.38 (*brs*, 16H, **He**), 4.11 (*m*, 32H, **Hj**), 3.89 (*brs*, 32H, **Hd/Hg**), 3.53 (*brs*, 16H, **Hf**), 2.18 (*m*, 16H, **Hi**), 1.96 (*m*, 16H, **Ha**), 1.47 (*brs*, 32H, **Hb/Hc**), 1.26 (*t*, 24H, **Hk**), 0.91 (*m*, 16H, **Hh**).

3.5. Synthesis of monometallic calix[8]arene complexes



p-octa(hydroxyl)-octa(mercaptoputoxy)-octa(trimethylphosphine)gold(I)-calix[8]arene, C₈OH-S-(Au-PMe₃) (8 equiv.) **17**:

To a degassed solution of **5** (0.150 g, 0.089 mmol, 1 equiv.) in dry THF (17 mL) was added chloro(trimethylphosphine)gold (I) (0.221 g, 0.715 mmol, 8 equiv.). To the mixture was added dry Et₃N (109 μL, 0.804 mmol, 9 equiv.). The mixture was allowed to stand under stirring at rt for 30 min. The mixture was filtered and washed with THF. The solid was dried under vacuum. The residue was washed under stirring with EtOH (50 mL). The mixture was filtered and the

residue was dried under vacuum. The product **17** was obtained as a white powder in 52 % yield (0.180 g, 0.047 mmol).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.76 (s, 8H, **Ha**), 6.24 (t, 16H, **Hb**), 3.79 (s, 16H, **Hc**), 3.60 (t, 16H, **Hd**), 2.85 (t, 16H, **Hg**), 1.76 (t, 32H, **He/Hf**), 1.54 (dt, 52H, **Hh**).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 153.22 (**Cd**), 148.23 (**Ca**), 134.75 (**Cc**), 115.41 (**Cb**), 73.56 (**Cf**), 34.27 (**Ch**), 29.82 (**Ch**), 15.80 (**Cj**).

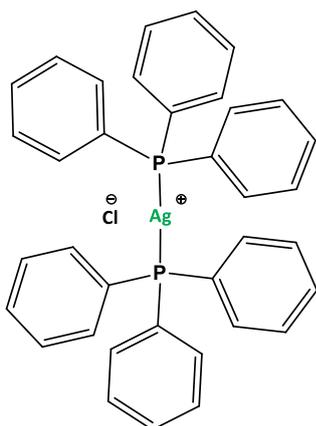
³¹P NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ -0.86 (brs, 1P).

Elemental Analysis: C₁₁₂H₁₇₆Au₈O₁₆P₈S₈. Theoretical: C 34.86 %, H 4.60 %, S 6.65 %. Measured: C 35.40 %, H 4.39 %, S 6.87 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 3198 (vs, O-H stretching), 2906 (s, C-H stretching), 1595, 1454 (vs, aromatic breathing), 1202 (vs, C-O stretching), 960 (vs, aromatic C-H stretching).

UV-Visible spectroscopy (DMSO/EtOH – 20/80) λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹.cm⁻¹): 286 [37000].

XPS (eV): 533.03 (**O1s**), 284.9 (**C1s**), 163.19 (**S2p**), 131.9 (**P2p**), 84.94 (**Au4f**).



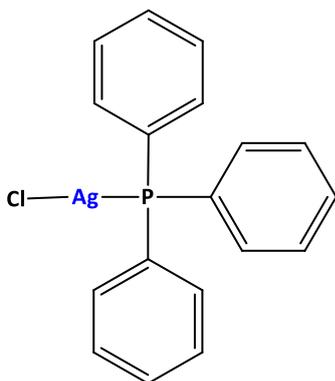
Bis(triphenylphosphine)silver (I) chloride 18:

To a suspension of AgCl (1 g, 6.977 mmol, 1 equiv.) in CHCl₃ (150 mL) was added dropwise a solution of triphenylphosphine (7.32 g, 27.91 mmol, 4 equiv.) in CHCl₃ (100 mL). The mixture was kept under stirring at rt for 1 h. The mixture was filtered and washed with CHCl₃. Pentane (250 mL) was added to the filtrate. The mixture was filtered and the solid residue was dried under vacuum. The product **17** was obtained as a white powder in 92 % yield (4.089 g, 6.419 mmol).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 7.39 – 7.47 (*m*), 7.37 – 7.26 (*m*).

³¹P NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 4.23 (*s*).

Spectral data are in accordance with the literature.¹⁷¹



(Triphenylphosphine)silver (I) chloride 19:

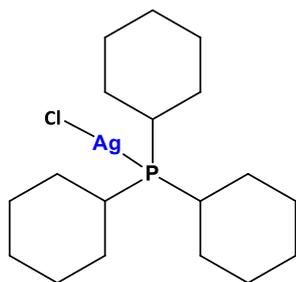
To a saturated solution of KCl (30 mL) was added AgNO₃ (0.340 g, 2 mmol, 1 equiv.). The mixture was kept under stirring at rt for 15 min. The mixture was filtered and dried under vacuum. The residue was added to a solution of triphenylphosphine (0.787 g, 3 mmol, 1.5 equiv.) in dry Et₂O (30 mL). The mixture was kept under strong stirring at rt for 4 h. The mixture was filtered and washed with KCl, H₂O, EtOH and EtO₂ successively. The solvent was removed under vacuum. The product **19**

was obtained as a white powder in 83 % yield (0.351 g, 0.830 mmol).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.41 – 7.51 (*m*), 7.36 – 7.41 (*m*), 7.27 – 7.35 (*m*).

³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 9.36 (*brs*).

Spectral data are in accordance with the literature.¹⁷²



(Tricyclohexylphosphine)silver (I) chloride **20**:

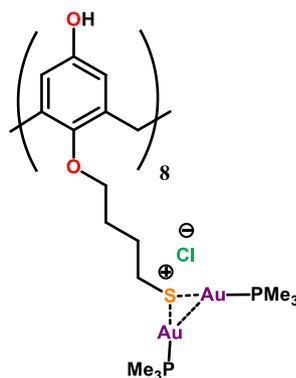
To a saturated solution of KCl (15 mL) was added AgNO₃ (0.170 g, 1 mmol, 1 equiv.). The mixture was kept under stirring at rt for 15 min. The mixture was filtered and dried under vacuum. The residue was added to a solution of tricyclohexylphosphine (0.280 g, 1 mmol, 1 equiv.) in dry THF (20 mL). The mixture was kept under stirring at rt for 1 h. The mixture was filtered and washed with EtOH and Et₂O successively. The solvent was removed under vacuum. The product **20** was obtained as a white powder in 83 % yield (0.351 g, 0.830 mmol).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 1.15 – 1.41 (m), 1.64 – 1.75 (m), 1.76 – 1.94 (m).

³¹P NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 42.09 (2 x d, ¹J(¹⁰⁷Ag-P) = 47.06 Hz, ¹J(¹⁰⁹Ag-P) = 47.36 Hz).

Spectral data are in accordance with the literature.¹⁷²

3.6. Synthesis of bimetallic calix[8]arene complexes



p-octa(hydroxyl)-octa(mercaptobutoxy)-

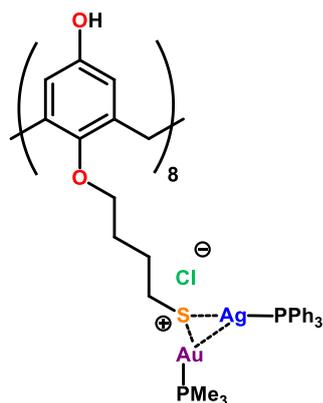
octa(bis(trimethylphosphine)gold(I))-calix[8]arene, C₈OHS-(Au-PMe₃)₂ (16 equiv.) **21a** and **21b**:

Two synthetic routes are available:

21a: In a NMR tube, to a solution of **5** (8.4 mg, 5 μmol, 1 equiv.) in DMSO-d₆ (0.3 mL), Cl-Au-PMe₃ (25 mg, 81 μmol, 16 equiv.) was added under argon. To the mixture was added dry Et₃N (8 μL, 59.3 μmol, 12 equiv.). The mixture

was sonicated for 2 minutes and heated with a gun for 30 seconds.

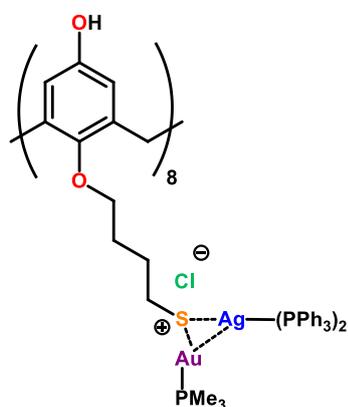
21b: In a NMR tube, to a solution of **17** (16 mg, 4.15 μmol, 1 equiv.) in DMSO-d₆ (0.4 mL), Cl-Au-PMe₃ (10.23 mg, 0.033 mmol, 8 equiv.) was added under argon. The mixture was sonicated for 2 minutes and heated with a gun for 30 seconds.



p-octa(hydroxyl)-octa(mercaptobutoxy)-
octa(trimethylphosphine)gold(I)-octa(triphenylphosphine)silver(I)-
calix[8]arene, C₈OHS-(AuPMe₃)-(Ag-PPh₃) (16 equiv.) **22a1** and **22b1**:

22a1: In a NMR tube, to a solution of **5** (8 mg, 0.005 mmol, 1 equiv.) and Cl-Au-PMe₃ (12 mg, 0.04 mmol, 8 equiv.) in DMSO-d₆ (0.3 mL), dry Et₃N (7.7 μL, 0.06 mmol, 12 equiv.) and **19** (16 mg, 0.04 mmol, 8 equiv.) were added under argon. The mixture was sonicated for 2 minutes and heated with a gun for 15 seconds.

22b1: In a NMR tube, to a solution of **17** (16 mg, 0.004 mmol, 1 equiv.) in DMSO-d₆ (0.3 mL), **19** (13 mg, 0.03 mmol, 8 equiv.) was added under argon. The mixture was sonicated for 2 minutes and heated with a gun for 15 seconds.



p-octa(hydroxyl)-octa(mercaptobutoxy)-
octa(trimethylphosphine)gold(I)-octa(triphenylphosphine)silver(I)-
calix[8]arene, C₈OHS-(AuPMe₃)-(Ag-(PPh₃)₂) (16 equiv.) **22a2** and **22b2**:

22a2: In a NMR tube, to a solution of **5** (8 mg, 0.005 mmol, 1 equiv.) and Cl-Au-PMe₃ (12 mg, 0.04 mmol, 8 equiv.) in DMSO-d₆ (0.3 mL), dry Et₃N (7.7 μL, 0.06 mmol, 12 equiv.) and **18** (25 mg, 0.04 mmol, 8 equiv.) were added under argon. The mixture was sonicated for 2 minutes and

heated with a gun for 15 seconds.

22b2: In a NMR tube, to a solution of **17** (8 mg, 0.002 mmol, 1 equiv.) in DMSO-d₆ (0.3 mL), **18** (11 mg, 0.017 mmol, 8 equiv.) was added under argon. The mixture was sonicated for 2 minutes and heated with a gun for 15 seconds.

4. Nanoparticles synthesis

4.1. Fricke's dosimetry

Fricke's dosimetry was used for the determination of the ^{60}Co γ irradiation source dose rate, for each position of the panoramic irradiator.

The Fricke's solution was prepared with Mohr's salt $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 mM), sulphuric acid H_2SO_4 (0.4 M) and sodium chloride NaCl (1 mM) in deionized water. The solution was transferred to vials (5 mL each) and placed onto the desired positions in the panoramic irradiator. For each position 5 mL of solution into vials were irradiated for 5, 10 and 15 minutes at rt.

The dose rate is calculated by the following equations:

$$\text{Dose rate (Gy.h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Dose (Gy)}}{\Delta t \text{ (h)}} = \frac{\Delta n \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}}{\rho \text{ (kg.L}^{-1}\text{)} * G \text{ (mol.J}^{-1}\text{)}} \times \frac{1}{\Delta t \text{ (h)}} \quad \text{(a)}$$

$$\text{Dose rate (Gy.h}^{-1}\text{)} = \frac{\Delta A \text{ (cm}^{-1}\text{)}}{\varepsilon \text{ (L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)} \times G \text{ (mol.J}^{-1}\text{)} \times \rho \text{ (kg.L}^{-1}\text{)}} \times \frac{1}{\Delta t \text{ (h)}} \quad \text{(b)}$$

For solutions prepared in water, the density of water is 1 kg.L^{-1} , the value of ε at 304 nm of Fe^{3+} is $2160 \text{ L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ and the value of G for Fe^{3+} is $16.2 \times 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$; the equation is represented as:

$$\text{Dose rate (Gy.h}^{-1}\text{)} = \frac{\Delta A \text{ (cm}^{-1}\text{)}}{\Delta t \text{ (h)}} \times 258.78 \text{ (J.cm.kg}^{-1}\text{)} \quad \text{(c)}$$

Using this equation, the dose rate for positions 8 and 9 was found to be around 3.7 kGy/ hour in September 2017 as reported in the following Table 1.

Positions	8	9
Slope (cm ⁻¹ /h)	14.259	14.375
Dose rate (kGy/h)	3.69	3.72

Table 1: Slopes and corresponding dose rate for positions 8 and 9 of the panoramic irradiator.

4.2. General procedure for monometallic nanoparticles

4.2.1. Nanoparticles from metallic salts

Synthesis were performed using oven dried glassware previously washed with sulfochromic acid, water and acetone successively. Reactions were performed under an atmosphere of argon. Metallic salt and calixarene solutions were prepared in dry EtOH. The obtained solutions were stirred at rt for 15 min. To the metallic salt solution were added calixarene solution and EtOH successively. The final solution contained 0.5 mM metallic salt and 0.05 mM calixarene. The chosen concentrations refer to those used in Priyanka thesis.² The solutions were flushed with nitrogen for 15 min and irradiated by a ⁶⁰Co panoramic γ -source (dose rate = 4.1 kGy.h⁻¹). Metallic ions were reduced by the radicals induced by solvent radiolysis, and 15 min of exposure time (720 Gy) for AgClO₄, AgPF₆, AgOTf or AgBF₄ solutions and 35 min (2.16 kGy) for HAuCl₄ solution were necessary to reduce all the metallic ions. The deposited energy into the irradiated medium is expressed in Grays, 1 Gy = 1 J.kg⁻¹ (for aqueous solutions 1 Gy corresponds to 1 J.L⁻¹)

4.2.2. Nanoparticles from complexes

Synthesis were performed using oven dried glassware under an atmosphere of argon. Metallic-calixarene complex solution (0.4 mM metal) was prepared in dry EtOH (6 mL). The chosen concentrations refer to those used in Priyanka thesis.² The solution was kept under stirring at rt for 15 min. The solution was flushed with nitrogen for 15 min and irradiated by a ⁶⁰Co panoramic γ -source (dose rate = 4.1 kGy.h⁻¹). Metallic ions were reduced by the radicals induced by solvent radiolysis, and 10 min of exposure time (576 Gy) were necessary to reduce all the metallic ions.

4.3. General procedure for bimetallic nanoparticles

Synthesis were performed using oven dried glassware previously washed with sulfochromic acid, water and acetone successively. Reactions were performed under an atmosphere of argon. Metallic salts and calixarene were prepared in dry EtOH. The obtained solutions were stirred at rt for 15 min. To the silver salt solution were added HAuCl₄ solution, calixarene solution and EtOH successively. The final solution contained 0.5 mM metallic salts (0.25 mM silver and 0.25 mM gold) and 0.05 mM calixarene. The chosen concentrations refer to those used in Priyanka thesis.² The solutions were flushed with nitrogen for 15 min and irradiated by a ⁶⁰Co panoramic γ -source (dose rate = 4.1 kGy.h⁻¹). Metallic ions were reduced by the radicals induced by solvent radiolysis, and 24 min of exposure time (1.44 kGy) were necessary to reduce all the metallic ions. The deposited energy into the irradiated medium is expressed in Grays, 1 Gy = 1 J.kg⁻¹.

References

- (1) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512-7515.
- (2) Sanghani, D. V.; Smith, P. J.; Allen, D. W.; Taylor, B. F., A reinvestigation of some triphenylphosphine silver halide complexes and their reaction with stannous chloride: ^{119}mSn Mössbauer and ^{31}P FT NMR studies. *Inorganica Chimica Acta* **1982**, *59*, 203-206.
- (3) Halim, M.; Kennedy, R. D.; Suzuki, M.; Khan, S. I.; Diaconescu, P. L.; Rubin, Y., Complexes of gold(I), silver(I), and copper(I) with pentaaryl[60]fullerides. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (17), 6841-6851.
- (4) Huc, V.; Martini, C. France, 2012; Vol. FR11/61497.
- (5) Ray, P., Calixarenes and nanoparticles: Synthesis, properties and applications. Université Paris-Sud, **2013**.

Annexe 1 – Stabilisation de nanoparticules monométalliques par

C₈SH-MeO 10

Contrairement à nos attentes, le composé **10** n'est pas soluble dans l'éthanol, ni dans le méthanol. Des tests de synthèse de nanoparticules métalliques stabilisées par ce composé ont cependant été réalisés sans résultats probants. Une solution d'argent Ag⁺ClO₄ à 0,5 mM et de composé **10** à 0,05 mM préparée est contre toute attente non homogène. Néanmoins, cette solution a tout de même été irradiée (dose = 720 Gy). Malgré cette inhomogénéité de départ, les nanoparticules obtenues sont plutôt petites et homogènes en taille, mais parfois agrégées en solution en formant des filaments (Figure A1.1). Au vu de ces premiers tests, les essais de stabilisation avec ce calixarène n'ont pas été poursuivis.

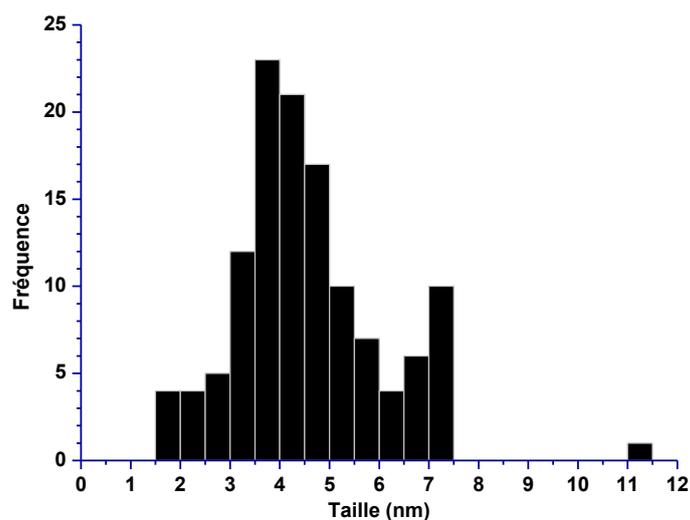
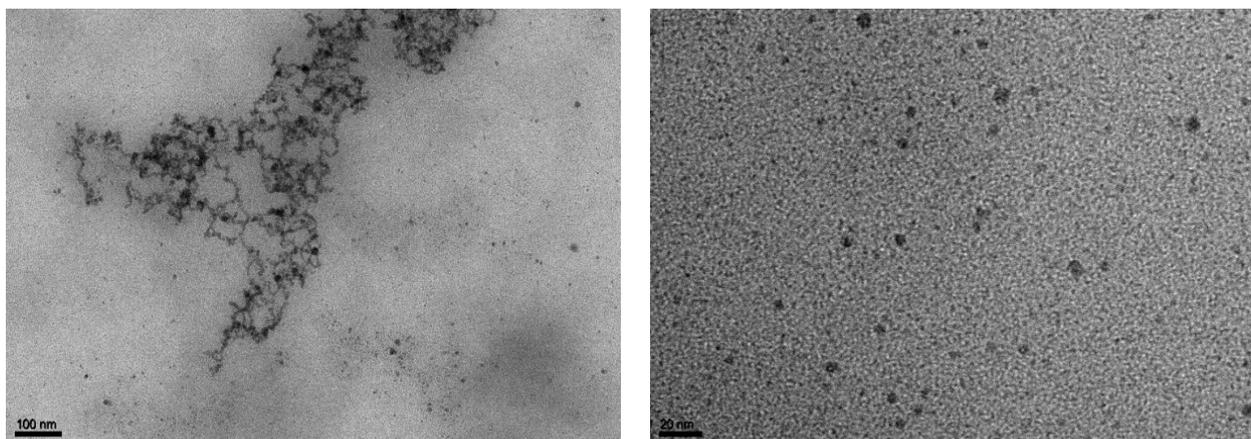


Figure A1.1 : Images MET de nanoparticules d'Ag⁺ClO₄ (0,5 mM) stabilisées par C₈SH-MeO (0,05 mM) dans l'EtOH (**en haut**) ; distribution en taille de l'échantillon observé (**en bas**).

Annexe 2 – Synthèse du calix[7]arène

Le calix[7]arène est constitué de sept unités aromatiques. Cependant, une unique chaîne carbonée a été greffée en couronne inférieure. Cette chaîne est terminée par un triple motif thiol, destiné à stabiliser les surfaces des nanoparticules (Figure A2.1).

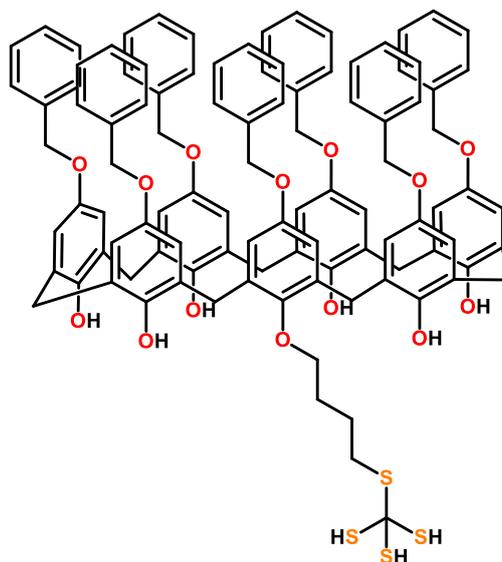


Figure A2.1 : Schéma représentant le calix[7]arène attendu.

Le composé **23** a été préparé *via* la condensation d'un équivalent de benzyloxyphénol avec 3 équivalents de paraformaldéhyde dans le xylène à 165 °C, favorisée par 0,15 équivalents de base d'hydroxyde de césium (Figure A2.2). Cette voie de synthèse permet l'obtention directe après 6 heures, d'un calixarène de taille contrôlée à 7 unités monomériques et contre toute attente, mono-ionisé.

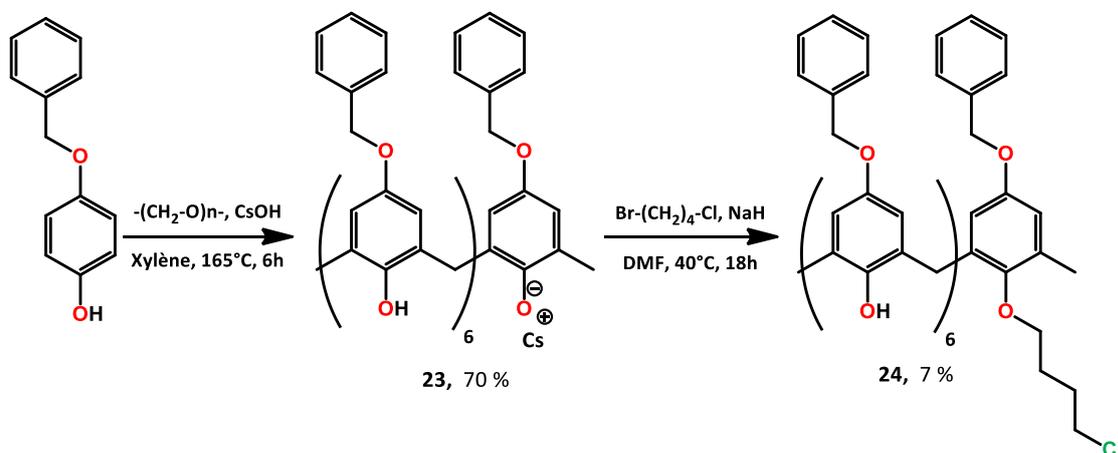


Figure A2.2: Etapes de synthèses des composés **23** et **24**.

Le composé **23** précipite lors de la réaction et est obtenu sans purification sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 70 %. Bien que les phénomènes permettant l'obtention de ce composé ne soient pas encore totalement compris, plusieurs hypothèses pourraient expliquer ce résultat. Cette mono-ionisation du calixarène pourrait être due à de fortes interactions cations- π , ainsi qu'à une coordination entre l'ion césium et les oxygènes présents sur les deux couronnes. L'utilisation de 0,15 équivalents de base hydroxyde de césium permet la déprotonation d'un premier groupement hydroxyle, mais n'est pas suffisante pour déclencher la déprotonation des autres groupements $-OH$, dont le pKa a augmenté lors de la déprotonation du premier groupement $-OH$.⁸³ Cette même réaction a été testée en utilisant l'hydroxyde de potassium comme base, mais un rendement moins élevé a été obtenu et une purification en fin de réaction a été nécessaire.

Cette mono-ionisation est suivie par l'alkylation de l'unique phénolate par le 1-bromo-4-chlorobutane, conduisant au composé **24**. Ce composé a été obtenu sous la forme d'une poudre blanche, avec un rendement de 7 %. Du fait de ce rendement peu élevé, les travaux sur ce calixarènes sont restés sans suite, pour l'instant.

Références bibliographiques

- (1) Gutsche, C. D. *Calixarenes: An introduction*, **2008**.

Annexe 3 – Synthèse d'un complexe calixarénique

monométallique d'argent

Dans la continuité des travaux sur les complexes calixaréniques, nous avons tenté de synthétiser et d'isoler un analogue du complexe monométallique d'or **17**, à 8 équivalents d'argent. À partir du calixarène **5** et des complexes métalliques précurseurs d'argent **19** et **20** décrits dans la littérature (Figure A3.1)^{171,172}, la synthèse de deux complexes a été envisagée (Figure A3.2).

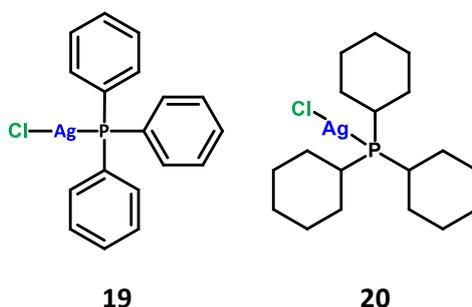


Figure A3.1 : Schéma des complexes précurseurs d'argent **19** et **20**.

La synthèse **(a)** conduit à un complexe calixarénique d'argent, dont les 8 atomes d'argent sont coordonnés par un groupement $-PPh_3$. Cette synthèse a été réalisée en conservant le même protocole de synthèse qu'utilisé pour le complexe **17**, soit avec 8 équivalents de complexe d'argent précurseur **19** et 9 équivalents de Et_3N , par molécules de calixarène, dans le DMSO. Le second complexe envisagé est composé de 8 atomes d'argent, coordonnés par un groupement $-PCy_3$. Deux voies de synthèse ont été testées pour obtenir ce composé : la voie **(b)**, utilisant 8 équivalents du complexe précurseur **20** et 9 équivalents de Et_3N dans le THF, et la voie **(c)**, utilisant 8 équivalents du complexe **20** et 9 équivalents de DABCO, dans le THF.

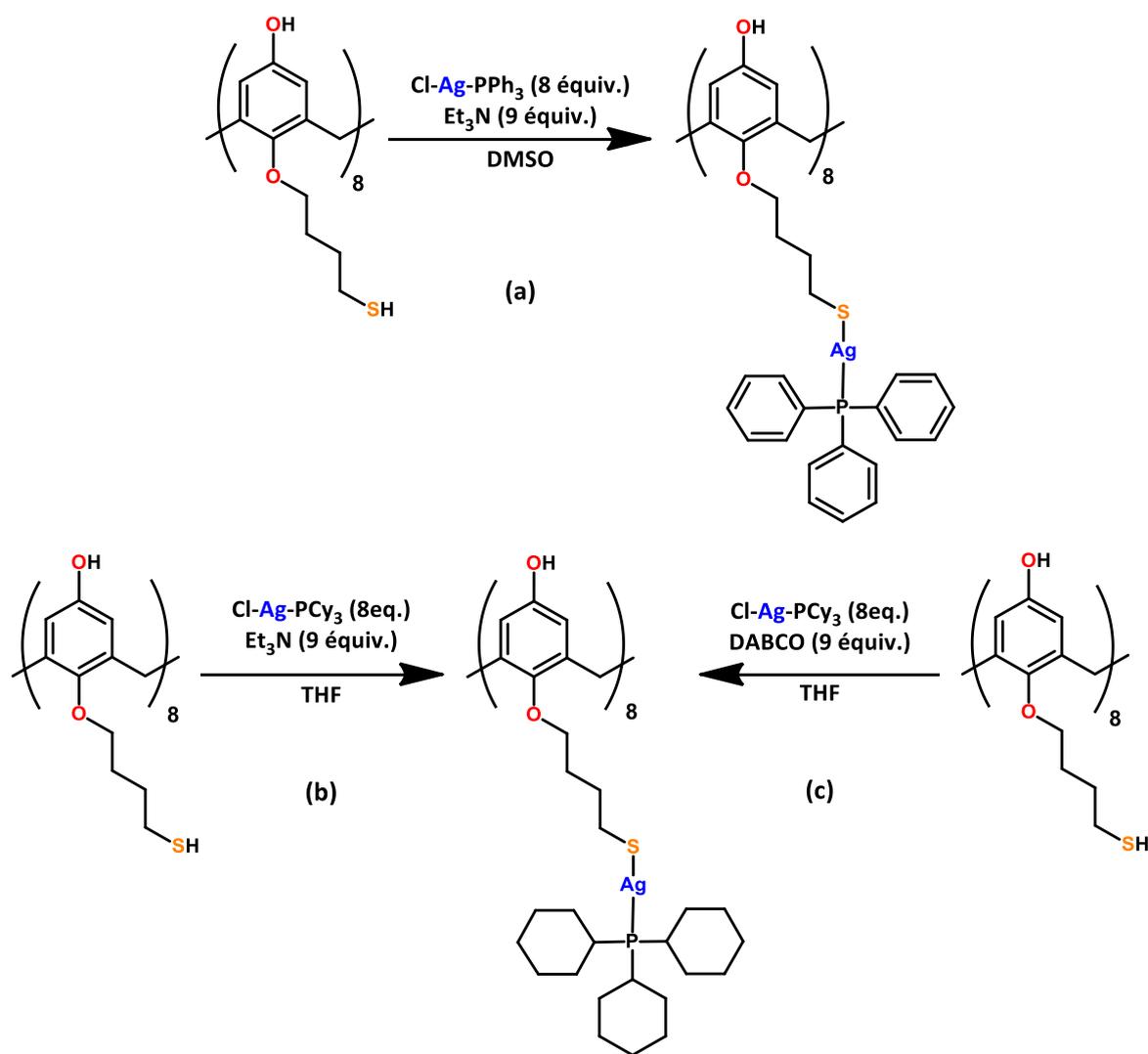
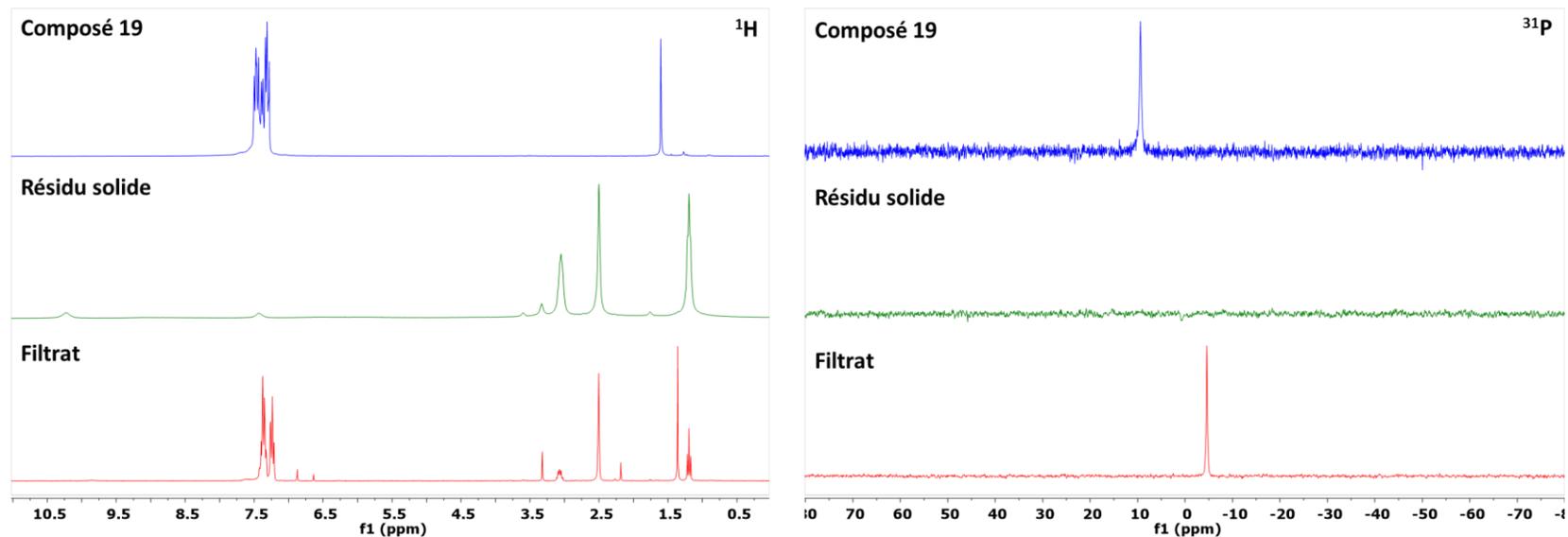


Figure A3.2 : Schéma représentant les différentes voies de synthèses (a), (b) et (c), explorées pour l'obtention du complexe calixarénique monométallique d'argent.

1. Résultats obtenus pour la voie de synthèse (a)

Au cours de la synthèse (a), une fine poudre verte précipite. Après filtration, lavage à l'EtOH puis séchage sous vide, ce résidu solide ainsi que le filtrat correspondant ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et ^{31}P (Figure A3.3).

Figure A3.3 : Spectres RMN ^1H (à gauche) et ^{31}P (à droite) du résidu solide et du filtrat obtenu lors de la synthèse (a).

	Théorique (%)	Filtrat (%)	Erreur	Résidu solide (%)	Erreur
C	60,11	75,26	-0,25	43,75	0,27
H	4,87	6,02	-0,24	5,98	-0,23
S	5,53	0,37	0,93	7,06	-0,28
N	-	0,90	-	2,39	-

Tableau A3.1 : Comparaison des résultats d'analyses et des données théoriques de micro-analyse pour la synthèse (a).

Les spectres RMN ^1H et ^{31}P du filtrat (Figure A3.3) présentent les signaux caractéristiques des groupements $-\text{PCy}_3$. En effet, sur le spectre ^{31}P du filtrat, un signal à -4,6 ppm est visible et un large multiplet est visible entre 7,2 et 7,4 ppm sur le spectre ^1H . En revanche, les signaux du calixarène ne sont pas visibles sur le spectre ^1H du filtrat. Par contre, ces signaux caractéristiques du calixarène sont présents sur le spectre RMN ^1H du résidu solide, bien qu'aucun signal ne soit visible sur le spectre RMN ^{31}P . Ces résultats indiquent que la coordination entre le complexe précurseur et le calixarène n'a pas fonctionné. Les analyses en micro-analyse élémentaire, montrés en Tableau A3.1, confirment d'ailleurs ces résultats.

2. Résultats obtenus pour la voie de synthèse (b)

La voie de synthèse (b) a permis l'obtention d'une poudre vert claire, après précipitation lors de l'ajout de Et_3N , filtration, rinçage à l' EtOH , puis séchage sous vide. Le spectre RMN ^1H du résidu solide obtenu comporte les signaux caractéristiques du calixarènes ainsi que ceux du composé **20** (Figure A3.4). Un large signal est visible à 30,5 ppm sur le spectre ^{31}P du résidu solide. Bien que le couplage, dû à la présence de l'atome d'argent, ne soit pas visible, ce signal pourrait correspondre à celui du produit attendu.

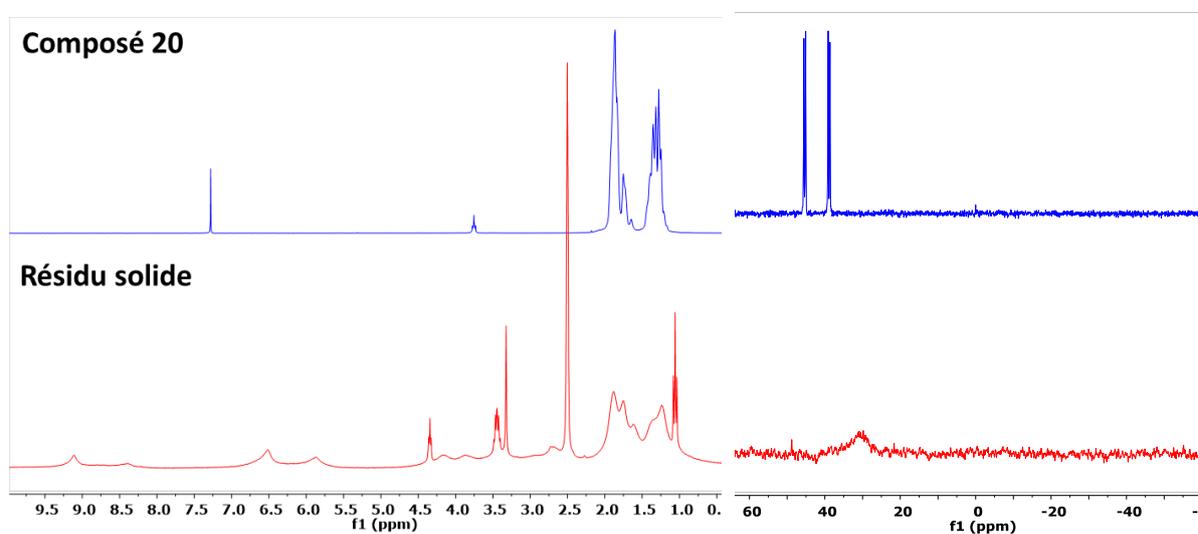


Figure A3.4 : Spectres RMN ^1H (à gauche) et ^{31}P (à droite) du résidu solide (rouge) et du composé **20** (bleu).

L'analyse réalisée par infrarouge (Figure A3.5) montre des signaux très similaires au spectre du composé **5**. Il est possible d'y voir les bandes caractéristiques des vibrations $\text{C}=\text{C}$ aromatiques à 1598 cm^{-1} et 1456 cm^{-1} . En revanche, le pic caractéristique de la liaison $\text{S}-\text{H}$ vers 2560 cm^{-1} n'est pas visible, confirmant la coordination des atomes d'argent sur le calixarène.

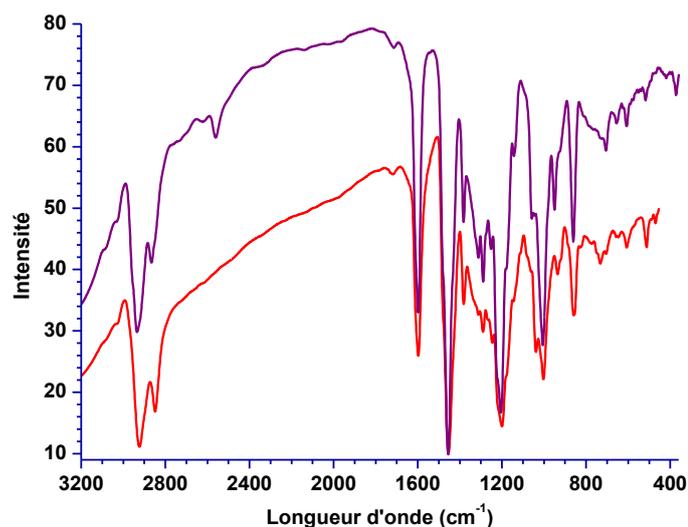


Figure A3.5 : Spectre infrarouge du composé **5** (violet) et du résidu solide (rouge) obtenu par voie de synthèse **(b)**.

Bien que ces résultats soient encourageants, les résultats d'analyse élémentaire du carbone, du soufre et de l'hydrogène sur le résidu solide issu de la voie de synthèse **(b)** ont révélé des écarts trop importants, entre les valeurs théoriques et expérimentales, pour conclure à l'obtention du produit attendu (Tableau A3.2).

	Théorique (%)	Résidu solide (%)	Erreur
C	58,29	46,72	0,20
H	7,76	5,61	0,28
S	5,37	8,26	-0,54

Tableau A3.2 : Comparaison des résultats d'analyses et des données théoriques de micro-analyse pour le résidu solide obtenu par voie **(b)**.

3. Résultats obtenus pour la voie de synthèse (c)

De même que pour les deux voies de synthèse précédentes, la voie de synthèse **(c)** a permis l'obtention d'une poudre verte après précipitation suite à l'ajout du DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane). De même que pour le produit obtenu par la voie de synthèse **(a)**, le spectre RMN ^1H de ce résidu solide ne présente pas les signaux caractéristiques des groupements $-\text{PCy}_3$, et aucun signal n'est visible sur le spectre RMN ^{31}P . La coordination des atomes d'argent sur le composé **5** n'a donc pas fonctionné.

Références bibliographiques

- (1) Sanghani, D. V.; Smith, P. J.; Allen, D. W.; Taylor, B. F., A reinvestigation of some triphenylphosphine silver halide complexes and their reaction with stannous chloride: ^{119}mSn Mössbauer and ^{31}P FT NMR studies. *Inorganica Chimica Acta* **1982**, *59*, 203-206.
- (2) Halim, M.; Kennedy, R. D.; Suzuki, M.; Khan, S. I.; Diaconescu, P. L.; Rubin, Y., Complexes of gold(I), silver(I), and copper(I) with pentaaryl[60]fullerides. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (17), 6841-6851.

Annexe 4 – Étude sur la dégradation du calix[8]arène C₈OH-SH **5**

La synthèse de nanoparticules métalliques à partir de sels métalliques a été momentanément stoppée au cours des travaux de thèse, à cause d'un problème de dégradation en solution d'un lot de calixarène C₈OH-SH **5** dans l'éthanol, mis en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible et confirmé par chromatographie liquide à haute résolution.

1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Une solution de composé **5** a été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Après une heure dans l'éthanol, un épaulement situé à 330 nm apparaît sur le spectre du calixarène (Figure A4.1). Cet épaulement apparaît quels que soient les conditions de stockage de la solution (température ambiante, ou à 5 °C, à l'abri ou non de la lumière).

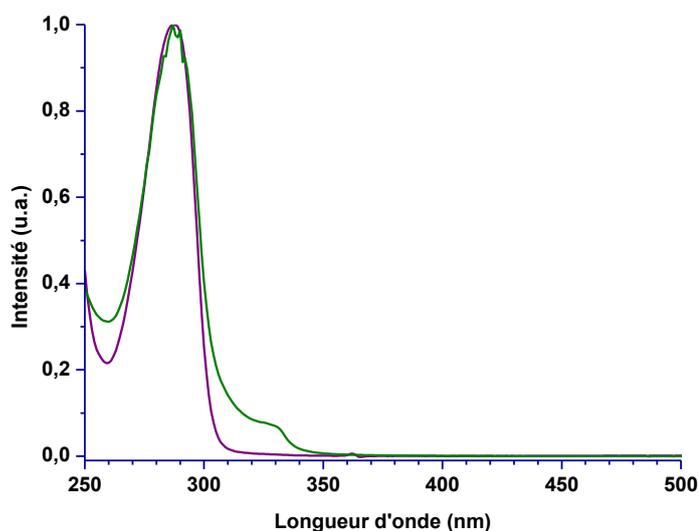


Figure A4.1 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution dans l'éthanol de composé **5** fraîche (violet) et après 1 h (vert).

2. Chromatographie liquide à haute résolution (HPLC)

L'analyse en HPLC d'une solution acétonitrile/eau (90/10) à 25 °C du composé **5** présente juste après mélange un seul pic sortant à 10 min, correspondant à un composé absorbant à 288 nm, ce qui est en accord avec les caractérisations obtenues précédemment du calixarène **5**. Après plusieurs jours, le pic disparaît et deux nouveaux pics sont visibles à des temps de rétention de 2,4 min et 4,3 min (Figure A4.2). Ces résultats révèlent la dégradation de la solution.

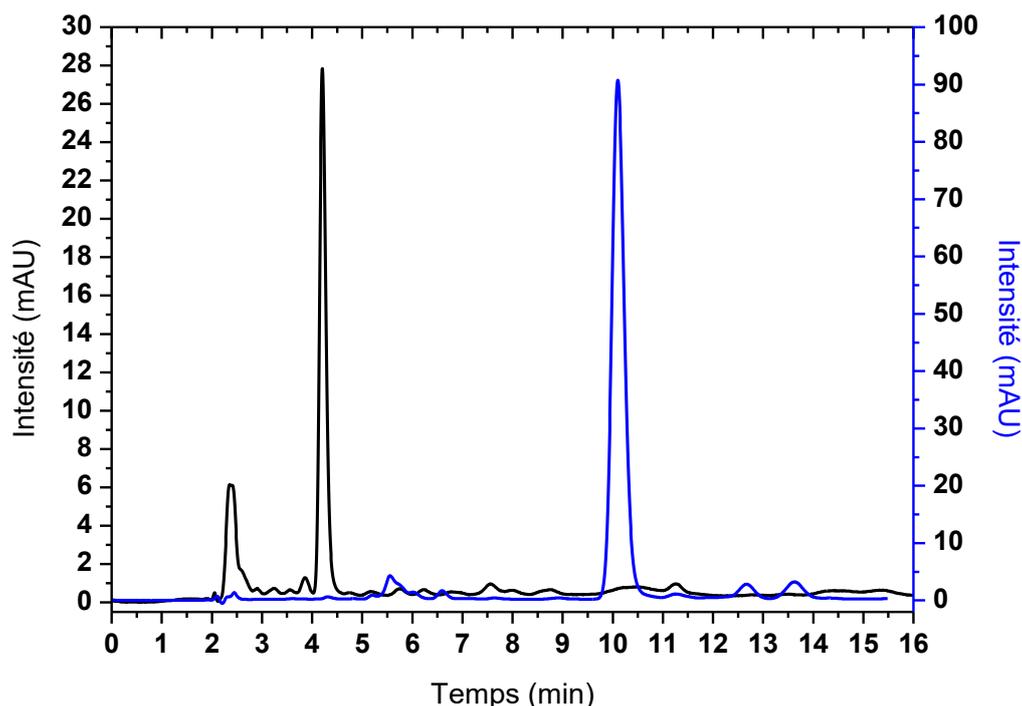


Figure A4.2 : Chromatogramme HPLC d'une solution de composé **5** à 1 g.L⁻¹, fraîche (**bleu**) et dégradée (**noir**).

La Figure A4.3 présente les spectres d'absorption associés aux différents pics des chromatogrammes et confirme la dégradation du composé initial.

Nous n'avons pas identifié les composés associés aux pics observés, ni déterminé l'origine de la dégradation du calixarène **5**. Le protocole de synthèse étant le même que celui précédemment utilisé, ce problème doit provenir d'une impureté ou du vieillissement des produits utilisés lors de la synthèse.

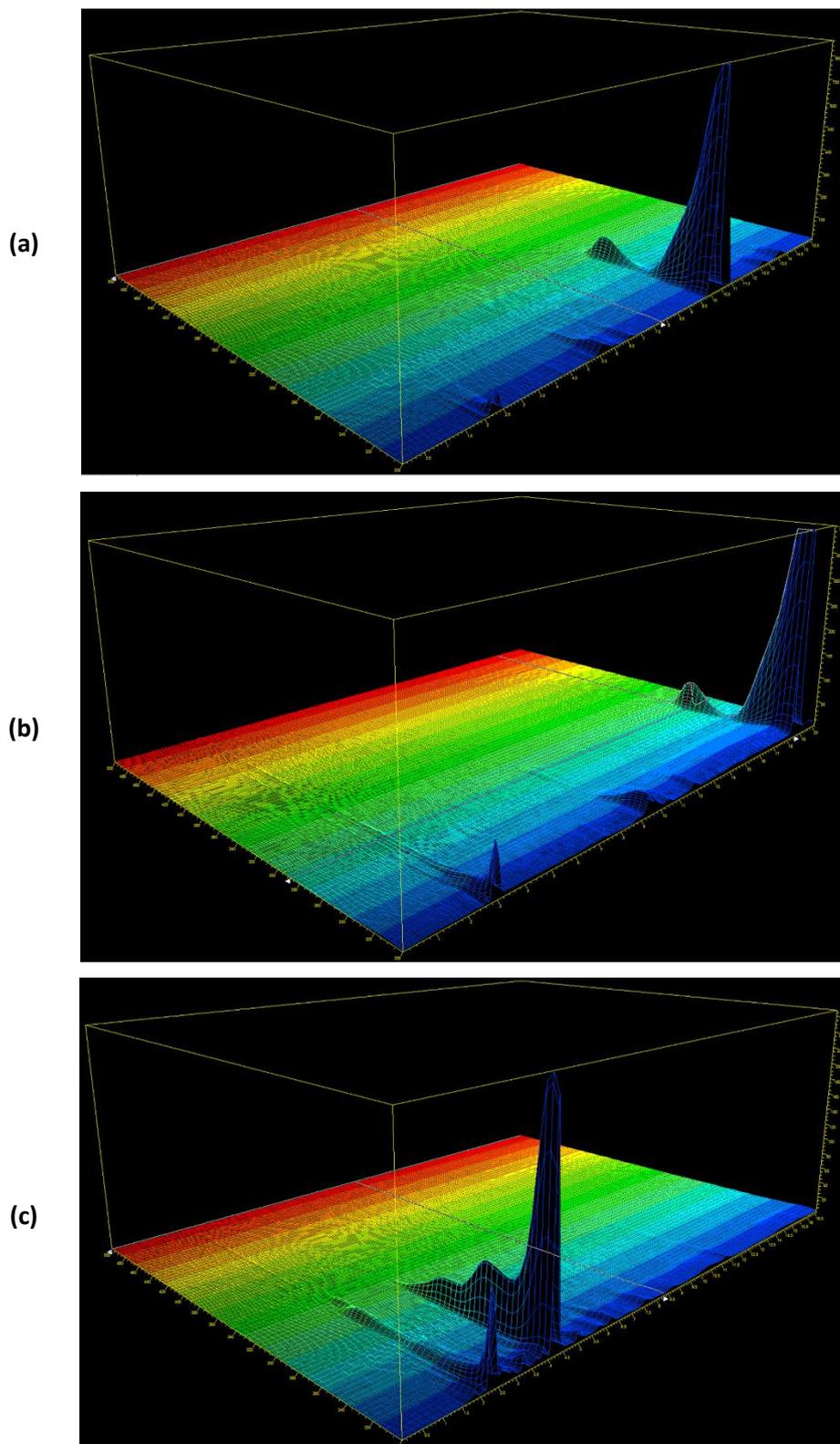


Figure A4.3: Spectre HPLC 3D en fonction de la longueur d'onde d'analyse, d'une solution de composé 5 fraîchement préparée (a), après 1 h (b) et après plusieurs jours (c).

Annexe 5 – Analyses de surface sur les nanoparticules d'AgOTf

stabilisées par C₈SH-OH 5

Afin de mieux caractériser les nanoparticules d'argent obtenues, ces dernières ont été déposées sur une surface d'or recouvrant du verre et liée par du titane (wafers). Avant toute utilisation les surfaces d'or ont été rincées successivement à l'acétone, au dichlorométhane, au méthanol et à l'isopropanol, puis séchées sous vide, et leur état a été vérifié par AFM (Figure A5.1, à gauche). Le dépôt de nanoparticules réalisé simplement par dépôt d'une goutte de solution et séchage à l'air ambiant. Pour éviter la formation de dépôts inhomogènes et trop épais, une fois le dépôt sec, la surface est rincée à l'éthanol puis au méthanol et séchée sous vide.

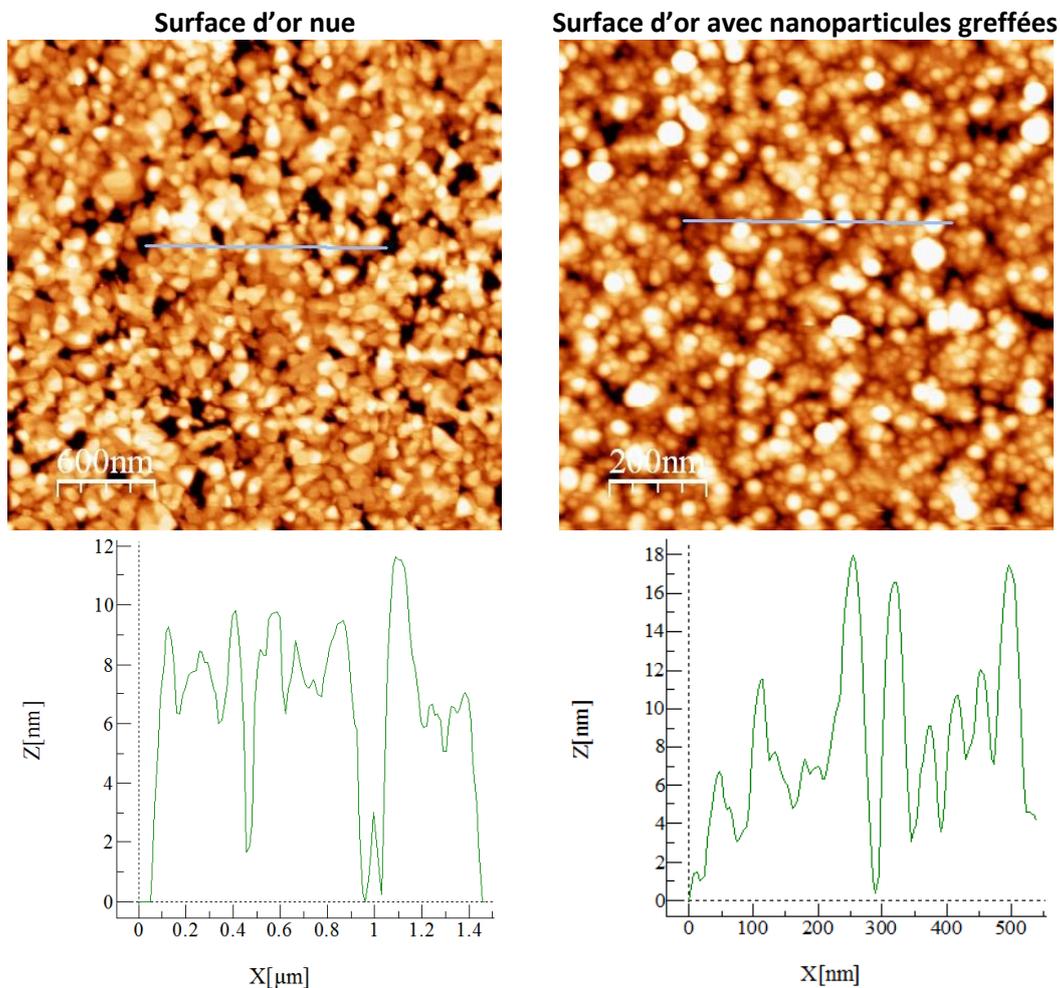


Figure A5.1 : **À gauche** : Images AFM de la surface nue (haut) de rugosité moyenne 1-2 nm (**bas**) ; **à droite** : Images AFM de surface avec les nanoparticules bimétalliques d'Ag/Au stabilisées par le composé 5 greffées (**haut**) avec une rugosité moyenne 3,5 nm (**bas**).

La surface d'or nue a une rugosité moyenne de 1-2 nm (Figure A5.1, à gauche). Dans le cas où les nanoparticules sont greffées, la surface est homogène, avec une rugosité moyenne de 3,5 nm (Figure A5.1, à droite). Cette valeur, un peu plus grande qu'avant greffage, correspond à un greffage homogène des nanoparticules sur la surface, dont les tailles sont de l'ordre de 2 nm (en accord avec les mesures réalisées en MET).

Les nanoparticules semblent donc greffées à la surface d'or sous la forme d'une monocouche. Des analyses XPS sont en cours, afin de déterminer la nature des éléments présents à la surface et permettre de déterminer les interactions entre les éléments en question.

Afin d'acquérir des signaux caractéristiques de l'interaction entre les atomes de soufre des calixarènes et les atomes d'argent des nanoparticules, des spectres infrarouges en ATR ont été réalisés avec le Dr. François Ozanam au laboratoire PMC de l'Ecole Polytechnique. En effet, selon certaines études, la fréquence de vibration d'une liaison S-Ag se situe entre 230 cm⁻¹ et 280 cm⁻¹.^{1,2} En raison des faibles concentrations utilisées pour la synthèse des nanoparticules (5 10⁻⁴ M pour l'argent et 5 10⁻⁵ M pour le composé **5**), les signaux infrarouges sont faibles et il n'a pas été possible d'observer un signal de vibration dans la zone spectrale sondée entre 200 et 300 cm⁻¹ pour la liaison S-Ag.

De plus, une caractérisation par spectroscopie Raman a été réalisée à l'UPMC, avec le Dr. Emmanuel Maisonhaute. L'interprétation de ces données est en cours.

Références bibliographiques

- (1) Hu, J.; Zhao, B.; Xu, W.; Li, B.; Fan, Y., Surface-enhanced Raman spectroscopy study on the structure changes of 4-mercaptopyridine adsorbed on silver substrates and silver colloids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2002**, *58* (13), 2827-2834.
- (2) Zhang, L.; Bai, Y.; Shang, Z.; Zhang, Y.; Mo, Y., Experimental and theoretical studies of Raman spectroscopy on 4-mercaptopyridine aqueous solution and 4-mercaptopyridine/Ag complex system. *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, *38* (9), 1106-1111.

Titre : Calixarènes pour la synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques.

Mots clés : Nanoparticules, radiolyse, calixarènes, or, argent.

Résumé : Au cours de ces travaux de thèse, la synthèse de différents calix[8]arènes et complexes calixaréniques mono- et bimétalliques a été réalisée, en vue de préparer des nanoparticules par radiolyse. Les différentes étapes de synthèse ont été optimisées et différentes fonctionnalisations ont été testées pour améliorer la solubilité et le greffage des calixarènes à la surface des nanoparticules. Les nanoparticules métalliques obtenues à partir de sels d'argent et/ou d'or et stabilisées par les calix[8]arènes dans l'éthanol sont sphériques, très petites et très homogènes en taille (inférieures à 5 nm). Les analyses HAADF/STEM-EDX réalisées sur les nanoparticules Au-Ag ont mis en évidence le caractère bimétallique de ces nanoparticules et la présence de très petits agrégats de tailles

Inférieures à 1 nm. Les nanoparticules d'argent synthétisées ont montré leur efficacité en catalyse de réduction de composés nitrés. Ces résultats montrent l'efficacité des calixarènes pour stabiliser de très petites nanoparticules, tout en permettant une activité catalytique. Des nanoparticules mono- et bimétalliques ont également été obtenues à partir des complexes calixaréniques par voie radiolytique. Cette voie de synthèse a permis d'augmenter la quantité de métal dans le milieu sans accroître la taille des nanoparticules formées, qui reste de l'ordre de 3-4 nm. Cette particularité peut être liée à la présence d'échanges rapides entre des clusters formés entre les calixarènes et les complexes métalliques précurseurs, mis en évidence par RMN. Toutefois, cette étude mérite d'être poursuivie.

Title: Calixarenes for the radiolytic synthesis of metallic nanoparticles.

Keywords: Nanoparticles, radiolysis, calixarenes, gold, silver.

Abstract: During this thesis, the synthesis of different calix[8]arenes and mono- and bimetallic calixarenic complexes was performed in order to produce nanoparticles by radiolysis. The different steps of the synthesis were optimized and different functionalizations were tested to improve the solubility and the anchoring at the nanoparticles surface. Metallic nanoparticles were generated from silver and/or gold salts and stabilized by calix[8]arenes in ethanol. The obtained spherical nanoparticles were very small (less than 5 nm) and homogeneous in size. HAADF/STEM-EDS analyses performed on Au-Ag nanoparticles revealed their bimetallic character and the presence of very small aggregates of less than 1 nm.

Catalytic efficiency of the silver nanoparticles was tested through nitreous compound reduction. These results show the calixarenes efficiency to stabilize small nanoparticles while allowing the catalytic activity. Mono- and bimetallic nanoparticles (Au and Au-Ag) were also synthesized by radiolysis from the calixarenic complexes. This synthetic pathway allowed the increase of the amount of metal used during the synthesis without increasing the size of the obtained nanoparticles (3-4 nm). This particularity can be related to fast exchange phenomena between clusters formed by the calixarenes and the metallic precursors complexes, that were shown by NMR spectroscopy. However, this NMR study needs to be pursued.

