



HAL
open science

Synthèse et assemblages covalents de particules à patchs : vers de nouvelles molécules colloïdales

Pierre-Etienne Rouet

► **To cite this version:**

Pierre-Etienne Rouet. Synthèse et assemblages covalents de particules à patchs : vers de nouvelles molécules colloïdales. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0103 . tel-01936812

HAL Id: tel-01936812

<https://theses.hal.science/tel-01936812>

Submitted on 27 Nov 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.

THÈSE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

PIERRE-ETIENNE ROUET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Synthèse et assemblages covalents de particules à patchs : vers de nouvelles molécules colloïdales

Sous la direction de : Serge RAVAINÉ & Étienne DUGUET

Thèse soutenue le Vendredi 13 Juillet 2018

Membres du jury :

Mme	ZAKRI Cécile	Professeur, Université de Bordeaux	Présidente du jury
M	DURAND Jean-Olivier	CNRS, Université de Montpellier	Rapporteur
Mme	LANSALOT Muriel	CNRS, Université de Lyon	Rapporteur
M	BONNEVIOT Laurent	Professeur, École Normale Supérieure de Lyon	Examineur
M	MAGLIONE Mario	CNRS, Université de Bordeaux	Membre invité



« La science cherche le mouvement perpétuel. Elle l'a trouvé : c'est elle-même ».

Victor Hugo

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu les directeurs des laboratoires Cécile Zakri (Centre de Recherche Paul Pascal) et Mario Maglione (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) pour m'avoir accueilli au sein des deux unités de recherche, ainsi que d'avoir accepté d'intervenir dans le jury de thèse respectivement en tant que présidente et membre invité.

Je remercie très sincèrement mes directeurs de thèse Serge Ravaine et Étienne Duguet pour m'avoir permis de m'investir dans ces travaux de recherche. Cette collaboration de trois ans a été très fructueuse aussi bien au niveau personnel qu'au niveau professionnel, et le trio que nous avons formé a permis de réaliser de très belles avancées sur le sujet.

Je remercie Muriel Lansalot et Jean-Olivier Durand pour avoir accepté la charge de rapporteur de cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Un grand merci à Laurent Bonneviot pour ces quatre années d'enseignement à l'École Normale Supérieure de Lyon et pour avoir accepté le rôle d'examineur qui lui a été confié. Il fait partie de ces rares professeurs qui marquent la vie d'un étudiant de par son amour pour la science, par sa motivation à transmettre les connaissances et par sa pédagogie qui marque les esprits.

J'ai eu la chance de réaliser deux belles collaborations durant ces trois années de thèse. La première avec le laboratoire UMET de l'Université de Lille. Je remercie grandement Patrice Woisel et William Laure pour m'avoir intégré pendant deux semaines au sein de leur laboratoire et pour la belle collaboration que nous avons réalisée : l'union de leurs connaissances sur la chimie des assemblages supramoléculaires et des nôtres sur la physico-chimie des nanoparticules. La seconde collaboration a été réalisée avec le LP2N à Talence. Je remercie énormément Laurent Cognet et Pierre Bon pour leur investissement et leur motivation à coupler leur microscopie à super-résolution avec nos assemblages de particules fluorescentes. Ce travail collaboratif est, selon moi, le point de départ de magnifiques résultats futurs.

Ces travaux de thèse ont demandé une grande part de caractérisations des nanoparticules. Je remercie Isabelle Ly, Christine Picard, Sandra Pedemay et Marion Gayot pour m'avoir formé au MET et au MEB. Je remercie énormément Marion Decossas pour toutes les caractérisations en cryo-MET, Jérôme Majimel pour les analyses en EDX et Alain Derré pour l'ATG. La bonne humeur et la sympathie de toutes ces personnes a permis de rendre ce presque millier d'heures de caractérisation beaucoup plus agréable.

Je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont permis de rendre ces trois années de doctorat plus faciles à réaliser. Je pense à Nathalie pour l'accueil, à Nadine de la bibliothèque, à Elisabeth, Evangéline et Béatrice pour la gestion, à Corinne et Caroline pour la direction, ainsi que les membres de l'équipe informatique (merci Sandrine pour m'avoir récupéré mon chapitre 2 que j'avais mal sauvegardé). Je remercie les permanents des deux laboratoires avec qui j'ai pu interagir scientifiquement, plus particulièrement Véronique Schmitt pour sa gentillesse et ses encouragements à mon égard.

Je remercie tous les stagiaires que j'ai pu encadrer durant mes trois années de thèse : Alexia et Manon, Rémi (qui a fourni un travail de qualité et en quantité remarquable), Marjolaine et Raphaël, David (qui lance des polymérisations sans ajouter de monomère, mais qui est exceptionnel en tant que personne), Paul, Cyrielle, Florent (qui a initié la voie vers les assemblages avec des particules cœur-écorce, et qui a été très appliqué), Megi (qui a été une étudiante remarquable, très mature scientifiquement et très sympathique) et Andréa (qui a également fourni un travail de grande qualité, malgré ma faible présence durant ces dernières semaines de thèse). Merci à tous !

J'ai eu la chance de rencontrer de nombreux doctorants avec qui j'ai collaboré et sympathisé. Je remercie Céline pour m'avoir initié sur le sujet général des recherches, pour sa bonne humeur au laboratoire et son entrain permanent. Je remercie également tous les doctorants devenus docteurs avant moi et qui m'ont très bien intégré dans le laboratoire : Pauline, Mélodie, Kévin et Alexis. Je remercie beaucoup Margot, Jérémie, Marie-Charlotte, Armand, Pauline, Cédric et Emmanuelle avec qui j'ai passé de très bonnes soirées (notamment les soirées du dîner presque parfait et les soirées de thèse). Je remercie également Antoine, Valentine, Maxime, Rafael, Nathassia, Florian, Katerina, Mickaël, Guillaume, Hélène et Artem pour leur gentillesse, leur bonne humeur et leur bienveillance. Je remercie mes deux co-bureaux successifs : Vincent et Rémi avec qui j'ai fait régner la bonne ambiance dans le bureau B117. Je remercie tous les doctorants de l'équipe de Serge : Petra (Jedan, dva, tri... Hvala Petra !), Sophie et Mayte, ainsi que ceux qui collaborent avec Étienne dans le laboratoire voisin : Véronique, Hervé et Weiya. Je remercie tous les jeunes thésards qui se sont lancés dans l'aventure plus récemment : Maeva, Emmanuel, Étienne, Clément, Raj, Rajam, Simone, Romain et Julien. Bonne continuation à tous. Enfin, je remercie énormément Élodie et Aurélie, avec qui je forme le trinôme E.P-E.A depuis le début de la thèse. Nous avons commencé en même temps, nous sommes supportés dans les épreuves et avons passé de très bons moments durant ces trois années, merci mille fois à vous deux, bonne chance pour la fin !

Je tiens à remercier particulièrement Antoine Deblais pour son soutien, sa gentillesse (malgré quelques taquineries à mon égard de non-normalien) et ses encouragements. J'ai toujours su qu'il serait un excellent chercheur (et je ne dis pas ça à cause de l'article scientifique paru mettant en relation l'excellence d'un chercheur et sa beauté physique). Merci pour tout.

Je remercie du fond du cœur mon groupe d'amis de CPGE : Déborah, Jamila, Charlotte, Romain, Jean-Patrick, Guillaume, Nelson, Adrien et Julien avec qui j'ai passé d'excellents moments depuis la prépa. Un groupe d'amis unique où chacun apporte sa touche personnelle ce qui fait la grandeur d'une amitié sans faille. Une mention spéciale également pour Cédric, mon binôme de l'internat dont la présence fondamentale m'a permis de vivre plus facilement mon premier éloignement avec ma famille. Notre relation fraternelle et notre devise à six lettres auront pour toujours leur place pour moi. Je remercie aussi Maxime et Pierrick avec qui j'ai lié de forts liens en prépa et après. Tous ces amis-là ont une valeur inestimable à mes yeux.

Un grand merci à Pierre-Yves, mon binôme de l'ENS avec qui j'ai passé quatre années dans de bonnes conditions, notre encouragement mutuel nous a permis d'atteindre notre objectif commun : devenir enseignant. Je remercie aussi Margaux qui a été en cours avec nous, avec qui j'ai fait mon premier très beau voyage au Canada, et avec qui nous avons eu de très bons moments de fous rires. Je remercie également Mathieu Guyonnet, qui au début était pour moi un « simple » encadrant de TP

et TD à l'ENS, mais qui a su trouver les mots pour m'encourager dans les moments de doute et de difficulté en première année. Depuis, cet encadrant de cours est devenu un très bon ami et je le remercie pour tout ce qu'il a pu m'apporter.

J'en arrive aux remerciements approchant de plus en plus à la sphère familiale. Je remercie de tout cœur Solenne et Élodie pour tout ce que nous avons pu faire ensemble depuis que l'on s'est rencontré en 2010. Pour moi, elles représentent plus que des amies, nous formons une belle fratrie avec une grande complicité, et j'aime toujours autant passer du temps avec elles... et avec Lilium qui est arrivé et qui apporte beaucoup de bonheur. J'espère (mais je le sais déjà) que nous continuerons cette belle aventure pour toutes les années à venir.

Je finis mes remerciements par ma belle et grande famille que je remercie très sincèrement. Je remercie mes oncles, mes tantes, mes cousins et mes cousines (ceux qui étaient présents ce vendredi de ma thèse mais les autres aussi bien sûr). Je remercie mon frère, ma belle-sœur et mes deux nièces Jade et Yaël, à qui je souhaite tout le meilleur dans leur vie qu'elles sont en train de construire petit à petit. Enfin, un grand MERCI final à mes parents qui ont toujours été présents à tous les niveaux. Je n'écrirais sans doute pas ces mots aujourd'hui s'ils n'avaient pas été derrière moi depuis toutes ces années pour me pousser au maximum de mes capacités. Cette thèse est le résultat final de toutes ces années d'études engagées depuis près de dix ans. Cette thèse est aussi en partie leur récompense. Je vous aime très fort, merci pour tout !

Liste des abréviations

APTES	-	Aminopropyltriéthoxysilane
ATG	-	Analyse Thermo Gravimétrique
CryoMET	-	Cryo-microscopie Électronique en Transmission
DMF	-	Diméthylformamide
DRIFT	-	Spectroscopie Infrarouge en Réflectance Diffuse à Transformée de Fourier
EDX	-	Analyse Dispersive en Énergie
MEB	-	Microscopie Électronique à Balayage
MET	-	Microscopie Électronique en Transmission
NP30	-	Éther de nonylphényl polyéthylène glycol
PDI	-	Indice de polydispersité
PS	-	Polystyrène
SDS	-	Dodécylsulfate de sodium
TEA	-	Triéthylamine
TEOS	-	Orthosilicate de tétraéthyle
THF	-	Tétrahydrofurane
VSEPR	-	Répulsion des Paires Électroniques de la Couche de Valence

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
<u>CHAPITRE 1</u>	7
I. Introduction	9
1. Les particules colloïdales.....	9
2. Assemblage colloïdal de microsphères	10
3. Diversification des structures colloïdales.....	10
4. L'ADN : une révolution pour les assemblages.....	12
II. Vers la formation de molécules colloïdales	15
1. Les molécules colloïdales	15
2. Assemblages autour de molécules structurantes	16
a. <i>Via l'utilisation de petites molécules</i>	16
b. <i>Via l'utilisation de brins d'ADN</i>	18
3. Assemblages mettant en jeu des particules à patchs	19
a. <i>Les particules à patchs nées d'expériences numériques</i>	19
b. <i>Notions sur les particules à patchs</i>	20
c. <i>Principales techniques de synthèse et premiers assemblages de particules à patchs</i>	22
III. Quelle chimie covalente pour lier entre elles des particules ?.....	32
1. Par réaction de substitution nucléophile	32
2. Par amination réductrice.....	33
3. Par réaction de Diels-Alder	33
4. Par formation d'une liaison peptidique	34
IV. Travaux précédents menés à l'Université de Bordeaux.....	35
V. Conclusion	36
Références	38
<u>CHAPITRE 2</u>	43
I. Synthèse des nanoparticules de silice précurseurs	46
II. Synthèse de particules à patchs cavitaires dits patchs « entropiques »	47
1. Préparation des germes de silice	47

2.	Polymérisation en émulsion ensemencée par les nanoparticules de silice	48
3.	Grossissement du cœur de silice et dissolution des nodules de polystyrène.....	51
III.	Fonctionnalisation chimique des résidus de polystyrène au fond des cavités pour conférer aux patches un caractère à la fois « entropique » et « enthalpique »	52
1.	Chlorométhylation des chaînes de polystyrène.....	53
2.	Amination des chaînes de polystyrène chlorométhylé.....	54
3.	Fonctionnalisation des chaînes de polystyrène chlorométhylé par des azotures	56
4.	Fonctionnalisation des chaînes de polystyrène chlorométhylé par des thiols	57
5.	Fonctionnalisation des résidus de polystyrène « azoturés » par la molécule « Blue Box »	58
IV.	Synthèse de particules de silice sphériques fonctionnalisées	59
1.	Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements amines	60
2.	Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements acides carboxyliques	62
3.	Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements alcynes.....	63
4.	Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements aldéhydes	66
5.	Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements alcènes.....	67
6.	Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements « complexables » par la « Blue Box ».....	68
	Références	72
 CHAPITRE 3		75
I.	Préambule sur les assemblages	78
1.	Les essais « à blanc ».....	78
2.	Les statistiques	78
II.	Assemblage par voie de synthèse de base de Schiff	80
III.	Assemblage par voie thiol-ène	82
IV.	Assemblage par « chimie-clic ».....	85
1.	Cycloaddition de Huisgen catalysée par le cuivre.....	85
2.	« Chimie-clic » sans cuivre : la voie SPAAC.....	88
3.	Evolution temporelle des assemblages par voie SPAAC	90
V.	Assemblage par voie supramoléculaire.....	91
1.	Complexation Blue-Box/TTF.....	92
2.	Complexation Blue-Box/Naphtalène.....	93
VI.	Assemblage par voie peptidique.....	93
1.	Activation avec des carbodiimides.....	94

2. Activation au chloroformate d'éthyle	96
3. Assemblages en proportions stœchiométriques	98
4. Influence de la valence de l'atome central	100
Références	103

CHAPITRE 4105

I. Vers de nouvelles molécules colloïdales via l'assemblage de deux types de satellites	107
1. Synthèse de nouveaux satellites potentiels : les particules cœur-écorce	107
2. Assemblage des diverses briques colloïdales en ratio contrôlé.....	108
II. Vers la synthèse de molécules colloïdales chirales	110
1. Vers la formation de molécules colloïdales chirales via l'assemblage de quatre satellites de tailles différentes	113
2. Vers la formation de molécules colloïdales chirales via l'assemblage de quatre satellites contenant quatre fluorophores différents.....	116
<i>a. Synthèse de nanoparticules de silice fluorescentes.....</i>	<i>116</i>
<i>b. Analyse par microscopie à super-résolution</i>	<i>119</i>
<i>c. Reconstruction 3D des molécules colloïdales formées.....</i>	<i>122</i>
Références	123

CHAPITRE 5125

I. Recroissance en une étape	128
1. Evolution de la morphologie des particules en fonction du volume de TEOS ajouté.....	128
2. Analyse statistique des morphologies	130
II. Etude cinétique de l'étape de recroissance	131
1. Effet de la concentration en TEOS	131
2. Effet de la température.....	132
III. Recroissance en plusieurs étapes	134
Références	138

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES139

ANNEXE147

Introduction **générale**

Introduction

Introduction générale

L'élaboration de matériaux fonctionnels via l'auto-assemblage de particules colloïdales est un challenge actuel majeur, qui pourrait à terme concurrencer voire supplanter les technologies de fabrication additive telles que l'impression 3D. Cette dernière repose sur le principe de programmer une imprimante pour déposer ou solidifier de la matière selon des coordonnées (x, y, z) précises (Figure 1a). L'alternative de l'auto-assemblage serait de se passer de l'imprimante en programmant directement la matière, c'est-à-dire en donnant à chaque particule les instructions pour s'associer spécifiquement à celles qui deviendront ces voisines immédiates dans la structure finale.

Pour atteindre cet objectif, il convient de lever plusieurs verrous :

- i) celui de prédéfinir le nombre de proches voisines, c'est-à-dire la valence de la particule, compliquée par la notion de direction des interactions (par exemple quatre voisines peuvent s'organiser dans une structure tétraédrique, mais aussi plan-carré) ;
- ii) celui de prédéfinir quelle voisine sera positionnée à droite, à gauche, au-dessus ou encore au-dessous ce qui oblige à différencier toutes les interactions, c'est-à-dire à rendre unique et spécifique chaque interaction particule-particule. Alors des objets de formes et dimensions finies pourraient voir le jour spontanément à partir d'une dispersion colloïdale par exemple (Figure 1b).

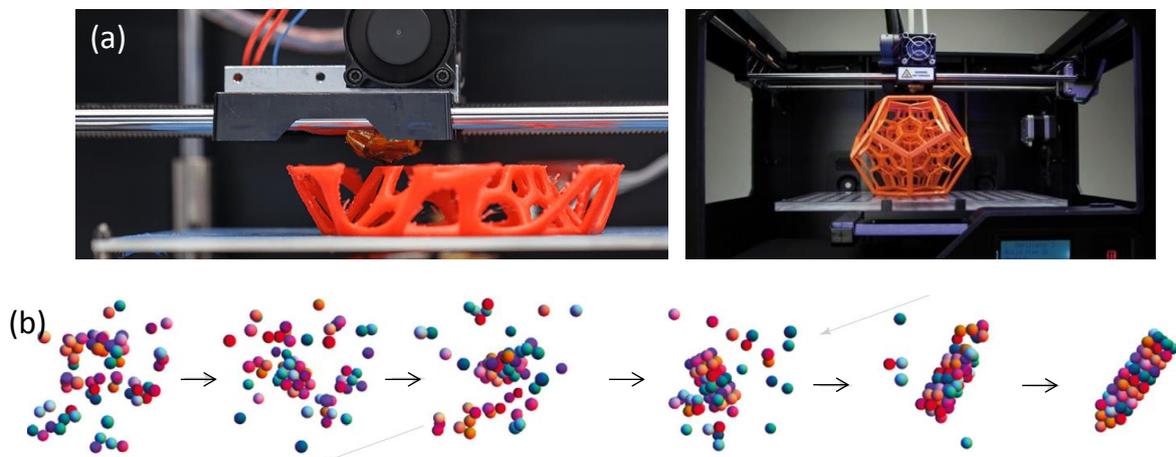


Figure 1 : (a) Photographie d'une imprimante 3D en cours de réalisation et après fabrication d'une structure tridimensionnelle ; (b) Simulation de l'auto-assemblage de particules colloïdales vers la formation d'une structure « Big Ben » [1].

La présente étude, comme tous les travaux expérimentaux rapportés jusqu'alors dans la littérature, se contente de tenter de lever le premier verrou, c'est-à-dire celui du contrôle du nombre et de la position des premiers voisins. Ces travaux de thèse s'inscrivent plus précisément dans le cadre d'un projet financé par l'Agence Nationale pour la Recherche intitulé ENLARGER dont le but est d'étendre à l'échelle colloïdale les règles établies à l'échelle atomique via l'utilisation de particules à valence contrôlée [2]. En effet, depuis plusieurs dizaines d'années, les particules colloïdales sphériques ont servi de modèle de type « sphère dure » pour mimer des atomes, ce qui leur a conféré le nom « d'atomes colloïdaux ». Comme à l'échelle atomique, leur auto-assemblage permet

la formation de « cristaux colloïdaux ». Mais les structures pouvant être obtenues avec ces particules isotropes sont en nombre restreint. Il y a donc un intérêt majeur à conférer à ces « atomes colloïdaux » des instructions prédéterminées afin de réaliser des assemblages directionnels, ce qui permet d'introduire la notion de valence, et d'atteindre des structures plus complexes. Ces instructions peuvent être des patchs, telles que des discontinuités chimiques, créés à la surface des particules pour favoriser des interactions attractives dans des directions privilégiées. Différentes forces d'assemblage peuvent être exploitées pour lier entre elles les particules, telles que les interactions hydrophobes, électrostatiques, ou encore les forces covalentes. Ce sont ces dernières qui sont envisagées et mises en œuvre dans cette étude pour former des assemblages robustes et discrets, dits à « zéro dimension », pouvant être assimilés à des « molécules colloïdales ».

Depuis 1999, des travaux menés en collaboration entre le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) ont abouti à des protocoles de synthèse de nanoparticules hybrides silice-polystyrène, où une nanoparticule de silice sphérique est entourée d'un nombre contrôlé de nodules de polystyrène. Les travaux de thèse successifs de Stéphane Reculosa, Adeline Perro, David Nguyen, Anthony Désert, Cyril Chomette et Céline Hubert ont permis d'optimiser la synthèse de ces nanoparticules, de comprendre leurs mécanismes de formation et, plus récemment, de les utiliser comme gabarits pour la fabrication de particules de silice à patchs cavitaires.

Les travaux décrits dans ce manuscrit s'inscrivent dans le prolongement de ces études et ont pour but de développer une banque de lots de nanoparticules anisotropes fonctionnalisées chimiquement afin d'étudier différentes voies d'assemblages covalents conduisant à la formation de nouvelles molécules colloïdales. En faisant varier les paramètres de synthèse, de fonctionnalisation et d'assemblage, des molécules colloïdales de type CF_4 , BF_3 , CO_2 ou H_2O mais aussi plus complexes telles que des molécules chirales du type $CHBrClF$ sont visées.

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit le développement des particules colloïdales de leurs premières synthèses jusqu'à leurs assemblages en structures classiques de type cubique à faces centrées ou hexagonal compact. Ce chapitre s'intéresse aux avancées technologiques en termes de fonctionnalisation ou de caractérisation de ces briques élémentaires basiques vers la formation de structures plus élaborées. Par la suite, il met en avant les particules à patchs depuis leurs premières expérimentations numériques jusqu'à leur synthèse, leur fonctionnalisation et leur assemblage via différentes voies physiques et chimiques afin de former des molécules colloïdales. Puis, les voies d'assemblage utilisant des forces covalentes sont plus particulièrement décrites.

Le second chapitre concerne la synthèse et la fonctionnalisation de surface des particules de silice mimant des atomes colloïdaux, qui serviront de « briques élémentaires » pour les assemblages par voie covalente ou supramoléculaire. Deux types de briques élémentaires sont développés : dans un premier temps les nanoparticules à patchs cavitaires, leur synthèse puis la fonctionnalisation chimique et sélective des résidus de chaînes de polystyrène présents au fond de leurs cavités par des fonctions chlorométhyle, amine, thiol ou azoture. Dans un second temps est développée la synthèse de nanoparticules sphériques de silice et la fonctionnalisation de leur surface par des fonctions amine, acide carboxylique, aldéhyde, alcyne, alcène, tétrathiofulvalène ou naphthalène. Diverses

Introduction

techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour valider l'efficacité des protocoles employés.

Le troisième chapitre s'intéresse aux différentes voies d'assemblages covalents et supramoléculaires entre les briques élémentaires obtenues précédemment dans le but de former des molécules colloïdales. Les voies covalentes développées sont celles permettant la formation d'une liaison carbone-azote (synthèse de base de Schiff et voie peptidique), d'une liaison carbone-soufre (voie thiol-ène) et de deux liaisons carbone-azote dans un cycle triazole (voie « chimie-clic »). Les premiers résultats d'un assemblage supramoléculaire mettant en jeu un procédé d'oxydation-réduction sont également développés. Ces différentes voies sont comparées et optimisées dans le but d'obtenir des molécules colloïdales à géométries simples du type CF_4 , BF_3 , CO_2 , H_2O .

Le quatrième chapitre présente l'élaboration de molécules colloïdales plus complexes, s'appuyant sur la voie d'assemblage covalente la plus pertinente développée dans le chapitre précédent et focalisée sur les nanoparticules tétravalentes pour obtenir des molécules colloïdales de géométrie tétraédrique. Dans un premier temps, deux types de nanoparticules sphériques sont mélangés aux particules à patchs afin de tendre vers la formation de molécules colloïdales du type AX_nY_m (où $n+m = 4$). Dans un second temps, la formation de molécules colloïdales chirales est visée via l'ajout de quatre lots distincts de nanoparticules de silice aux particules à patchs. Ceux-ci sont différenciés soit par la taille des nanoparticules, soit par leur composition chimique. La microscopie à super-résolution, qui est une technique de caractérisation originale, développée au Laboratoire Photonique, Numérique et Nanosciences (Talence) par l'équipe de Laurent Cognet, est employée pour analyser un type de molécules colloïdales obtenues.

Enfin, le cinquième chapitre est dédié au développement de nouveaux atomes colloïdaux via l'étude de la recroissance contrôlée du cœur de silice des multipodes silice/polystyrène. L'idée principale est de montrer qu'une recroissance intensive du cœur de silice des multipodes permet d'obtenir des particules à patchs surfaciques dont le diamètre des patchs peut être finement contrôlé.

Références

- [1] Z. Zeravcic, V. N. Manoharan, M. P. Brenner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2014, 111, 15918.
- [2] Projet « ENLARgER » financé par l'Agence Nationale de la Recherche - #ANR-15CE09-10

Introduction

Chapitre I

État de l'art sur l'assemblage de particules colloïdales

Les concepts développés au cours de ces travaux de thèse sont l'élaboration, la fonctionnalisation et l'assemblage de particules de tailles inférieures au micron afin d'obtenir des structures contrôlées. Le challenge consiste à reproduire sur ces particules la notion de valence bien connue à l'échelle atomique et qui est à l'origine de la diversité des molécules, macromolécules et autres composés liés de manière covalente. Ces particules ainsi obtenues sont nommées « atomes colloïdaux » et sont de potentielles briques élémentaires pour l'élaboration de structures plus étendues. En effet, cette « valence colloïdale » portée par ces particules permet de former des « molécules colloïdales » ou des « macromolécules colloïdales » de morphologie contrôlée, dictée par les notions de directionnalité et de saturation du nombre d'interactions [1]. Afin de réaliser les liaisons entre ces atomes colloïdaux, plusieurs voies peuvent être envisagées. L'assemblage par déplétion, par interactions hydrophobes ou encore électrostatiques en sont trois exemples. La force motrice des assemblages réalisés au cours de ces travaux de thèse repose sur des interactions covalentes ou supramoléculaires.

I. Introduction

1. Les particules colloïdales

Les particules colloïdales classiquement rencontrées sont généralement sphériques puisque lors de leur formation, elles tendent à minimiser leur énergie de surface. Ces particules sont dites isotropes et n'engendrent des interactions ni directionnelles ni sélectives. A l'échelle colloïdale, l'auto-assemblage de particules sphériques identiques ne génère ainsi qu'un nombre limité de structures compactes, essentiellement hexagonal compact et cubique faces centrées.

Or, à l'échelle atomique, les molécules sont composées d'atomes possédant une certaine valence. Le carbone par exemple peut présenter les valences suivantes : 2 (carbone hybridé sp), 3 (carbone hybridé sp^2) ou 4 (carbone hybridé sp^3). À ce jour, l'une des problématiques les plus fascinantes est de reproduire à l'échelle colloïdale des structures connues à l'échelle atomique telles que la structure du diamant ou du graphène par exemple, où les atomes de carbone les composant sont respectivement hybridés sp^3 et sp^2 (Figure 1.1).

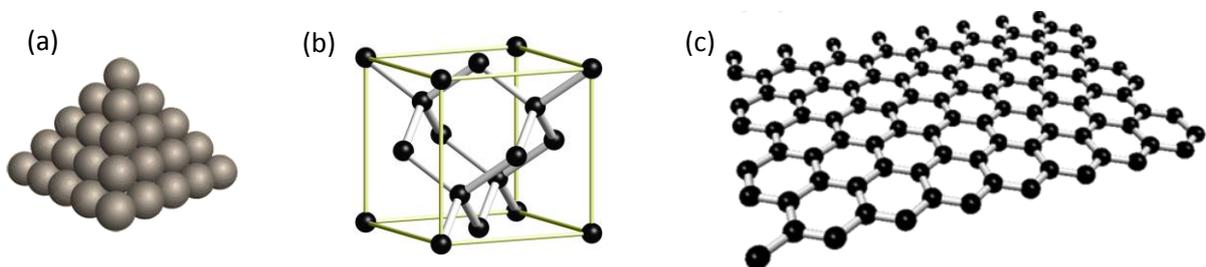


Figure 1.1 : Schémas des structures hexagonale compacte (a), diamant (b) et graphène (c).

Cette sélectivité d'interaction est aussi une source d'inspiration pour l'élaboration de nouveaux analogues colloïdaux de molécules à géométrie simple telles que CH_4 , BCl_3 , CO_2 , H_2O ou HCl . Ces nouvelles structures colloïdales peuvent être décrites comme des clusters « zéro dimension », robustes et discrets d'atomes colloïdaux. L'idée novatrice est de montrer que cette

stratégie d'assemblage d'atomes colloïdaux mime les réactions connues de chimie telles que des réactions de substitution par exemple.

Pour observer et contrôler la formation de ces nouvelles structures, la microscopie n'a cessé d'évoluer afin de fournir une caractérisation de meilleure qualité. La microscopie optique, la plus ancienne, basée sur l'interaction de photons n'est applicable que pour observer des particules colloïdales de taille supérieure à la moitié de la longueur d'onde d'observation. Afin d'analyser des objets de taille moindre, la microscopie électronique, développée à partir des années 1930, est le moyen de caractérisation le plus répandu dans ce domaine aujourd'hui. Les particules peuvent être observées en microscopie électronique en transmission (MET) ou à balayage (MEB) après les avoir déposées à sec sur un support. A partir des années 1980, les particules ont pu être analysées en cryo-microscopie, ce qui donne une information supplémentaire sur l'état des particules figées en suspension. Plus récemment, le développement des technologies liées à la caractérisation en microscopie électronique a permis de mettre au point des porte-échantillons en voie liquide ce qui permet de suivre en direct l'évolution de particules colloïdales [2]. Ces avancées permettent de mieux comprendre les aspects de formation, de stabilité et d'auto-assemblage de particules colloïdales.

2. Assemblage colloïdal de microsphères

Au cours des dernières décennies, les particules ont servi comme modèles de sphères dures mimant ainsi le modèle de l'atome, ce qui leur a permis d'être qualifiées d'atomes colloïdaux. Cette analogie entre l'échelle atomique et l'échelle colloïdale a permis d'ouvrir la voie à des développements majeurs. L'auto-assemblage de particules isotropes permet de former des « cristaux colloïdaux ». Cette cristallisation est un procédé purement entropique permettant de concentrer une dispersion colloïdale et ainsi passer d'un état désordonné à un état ordonné. Les structures thermodynamiquement favorables sont du type cubique faces centrées (cfc) ou hexagonal compact (hc). Néanmoins, ce procédé est long du fait de la stabilité colloïdale des particules et de la haute viscosité des solutions concentrées. L'observation de ces structures peut mettre en évidence la formation de défauts dans les cristaux ou de l'existence de domaines polycristallins. L'auto-assemblage en solution aqueuse de particules isotropes monodisperses en taille a permis de clarifier les procédés de cristallisation et les mécanismes de transition de phase des structures ainsi obtenues [3], [4].

3. Diversification des structures colloïdales

Afin de tendre vers la formation de structures colloïdales plus complexes, il a été montré que l'anisotropie de forme des particules, leur rapport de taille ou leurs interactions antagonistes (essentiellement ioniques) sont des paramètres sur lesquels il est possible de jouer. C'est le cas des cristaux ioniques qui sont des cristaux constitués d'anions et de cations, dont les analogues colloïdaux ont été obtenus en auto-assemblant un mélange de deux types d'atomes colloïdaux [5]. Murray et coll. ont montré qu'en mélangeant deux types d'atomes colloïdaux de charges de surface opposées et de tailles différentes, des structures cristallines analogues à celles de NaCl, AlB₂, MgZn₂, CaB₆ ou NaZn₁₃ sont obtenues [6].

Les mêmes assemblages peuvent être obtenus en fonctionnalisant la surface des particules avec des groupements chimiques pouvant être stimulés par des facteurs extérieurs. En 2015, Voets et coll. ont montré la possibilité d'assembler des particules sphériques de silice fonctionnalisées avec des dérivés du 1,3,5-tricarboxamide benzène (BTA) grâce à la formation de liaisons hydrogène lors d'un changement de température [7]. A l'échelle moléculaire, ces groupements chimiques peuvent s'assembler sous forme de structures hélicoïdales via la formation de trois liaisons hydrogène sur chacune des trois différentes branches liées au centre benzénique (Figure 1.2) [8]. Les facteurs influençant l'assemblage sont la température et le solvant. Les auteurs ont montré qu'en greffant un groupement photochimique à proximité du centre benzénique, gênant ainsi la formation des liaisons hydrogène, l'assemblage ne peut pas avoir lieu [7]. Avant irradiation sous lampe UV, les particules colloïdales isotropes sont dispersées dans le cyclohexane. En irradiant sous UV, le clivage du groupement photochimique induit directement l'agrégation des particules. Celles-ci peuvent être redispersées en augmentant la température jusqu'à 75°C, ce qui induit la rupture des liaisons hydrogène inter-particulaires.

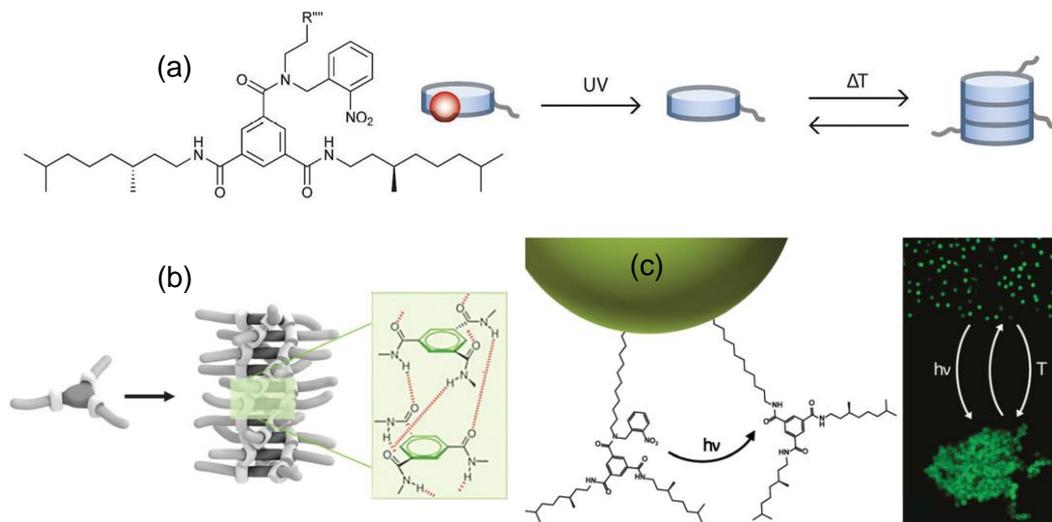


Figure 1.2 : (a) Schéma de la molécule dérivée du BTA contenant un groupement photochimique labile (sphère rouge) clivé sous irradiation UV puis assemblée par variation de température [9] ; (b) Schéma d'assemblage des dérivés du 1,3,5-tricarboxamide benzène sous forme de structures hélicoïdales via la formation des 3 liaisons hydrogène [8] ; (c) Clichés de microscopie de fluorescence des particules colloïdales dispersées et assemblées [7].

De même, Grzybowski et coll. ont montré l'assemblage sous irradiation UV de nanoparticules d'or fonctionnalisées en surface avec des *trans*-azobenzènes [10]. En irradiant la fonction chimique à 365 nm, le changement de conformation des azobenzènes produit des isomères *cis* possédant un moment dipolaire de 4,4 Debye. Cette augmentation du moment dipolaire induit des interactions dipôle-dipôle qui permettent un assemblage contrôlé. La Figure 1.3A montre la formation de petites structures possédant quelques dizaines de nanoparticules (après un faible temps d'irradiation). Puis en augmentant le temps d'irradiation, les structures obtenues sont composées de plus en plus de nanoparticules : une centaine après 60 secondes (Figure 1.3C) puis un million après 5 minutes (Figure 1.3D).

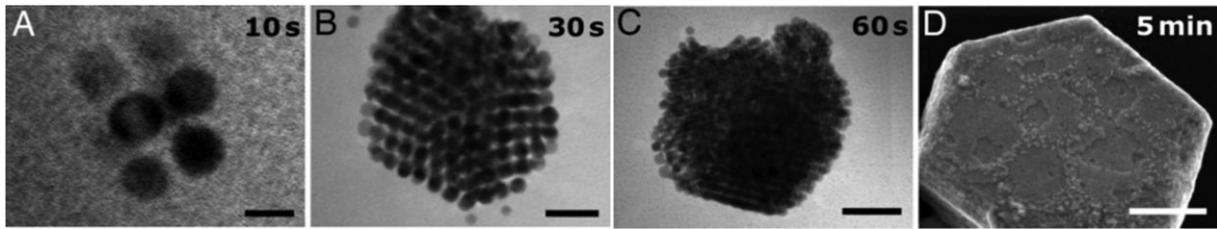


Figure 1.3 : Clichés de microscopie d'assemblages de nanoparticules d'or après 10s (A), 30s (B), 60s (C) et 5min (D) sous irradiation à 365 nm. Barres d'échelle : 5 nm (A), 20 nm (B), 50 nm (C) et 200 nm (D) [10].

La fonctionnalisation de surface de particules est un paramètre important pour leur assemblage. La diversité des groupements chimiques permet d'emprunter différentes voies d'assemblages chimiques, mais l'un d'entre eux a permis de révolutionner les assemblages de colloïdes : l'ADN.

4. L'ADN : une révolution pour les assemblages

L'ADN est une macromolécule linéaire contenant l'information génétique et composé de quatre oligonucléotides : adénine (A), cytosine (C), thymine (T) et guanine (G). Ces bases peuvent se coupler deux à deux : A et T via deux liaisons hydrogène, et C et G via trois liaisons hydrogène, ce qui permet d'obtenir une hélice de double brin d'ADN (Figure 1.4). Différents facteurs influencent la thermodynamique de l'hybridation de deux monobrins d'ADN complémentaires : le pH, la concentration en sel et la température.

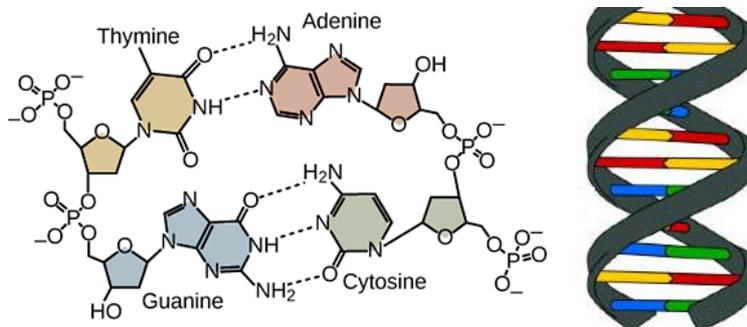


Figure 1.4 : Schéma des oligonucléotides A (rouge), T (jaune), C (vert) et G (bleu) et leur assemblage en double brin d'ADN via des liaisons hydrogène (en pointillé noir).

La stratégie d'assemblage par hybridation des brins d'ADN est intéressante puisqu'elle tire profit du fait que les brins d'ADN possèdent des bouts de chaînes « collants » ce qui leur permet de s'assembler spécifiquement aux brins qui leur sont complémentaires. De plus, cette hybridation possède l'avantage d'avoir un caractère réversible. En 2005, Schwartz et coll. ont montré la fonctionnalisation de particules de polystyrène de taille micrométrique avec des brins d'ADN puis leur assemblage-désassemblage via un changement de température [11].

Plus récemment, une méthode permettant de greffer à haut taux de greffage des brins d'ADN à la surface de particules colloïdales constituées de copolymères polystyrène-polyéthylène glycol a été développée par Pine et coll. [12]-[13]. Les auteurs ont montré qu'en jouant sur le ratio

entre deux tailles de particules ou le ratio entre deux lots de particules de nature chimique différente, des structures du type cubique à faces centrées (CFC), cubique centrée (CC), AB_2 ou encore Cs_6C_{60} peuvent être obtenues. A de plus petites échelles, pour des particules de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ces mêmes structures peuvent être obtenues en mélangeant des nanoparticules d'or, d'oxyde de fer et de quantum dots fonctionnalisés avec des brins d'ADN [14].

Basés sur le même principe, Gang et coll. ont montré la formation d'une structure type NaCl en mélangeant des nanosphères d'or avec des nanocubes d'argent [15]. Enfin, O'Brien et coll. ont étudié la co-cristallisation de nanoparticules cubiques de taille et de forme différentes dont les faces ont été fonctionnalisées avec des brins d'ADN [16]. Les nanoparticules jouent le rôle d'atomes programmables et les brins d'ADN jouent le rôle des liaisons. La puissance de l'interaction des brins d'ADN permet de réaliser des matériaux ordonnés aux structures complexes et de prédire les interactions directionnelles entre nanoparticules.

Motivés par les simulations numériques de Soukoulis et coll., qui ont montré que l'obtention d'une structure de type diamant à partir de particules colloïdales tétraédriques (mimant un carbone hybridé sp^3) pouvait conduire à la formation de cristaux photoniques à bande interdite complète [17], Pine et coll. ont proposé un nouveau principe basé sur l'assemblage de clusters préalablement réalisés afin d'obtenir des superstructures telles que le diamant ou le pyrochlore [18]. Les interactions sont toujours basées sur l'hybridation de brins d'ADN. Les auteurs ont montré que la structure du type $MgCu_2$ peut être divisée en deux sous-structures : diamant, dont chaque sous-unité est une particule sphérique, et pyrochlore, dont chaque sous-unité est un tétraèdre à quatre sphères (Figure 1.5a). Par simulation, les auteurs ont montré qu'en faisant varier la taille des particules sphériques et des clusters tétraédriques, il est possible d'atteindre une compacité maximale de 0,71 quand le ratio entre ces deux sous-unités est de 1,225, dans le cas de non-interpénétration des particules (Figure 1.5b). Ils ont synthétisé des clusters tétraédriques constitués de quatre sphères de polystyrène de 650 nm de diamètre ainsi que des particules sphériques de polystyrène de 780 nm. Après fonctionnalisation par les monobrins d'ADN respectifs, les deux lots ont été assemblés. Chaque sphère de la structure diamant possède ainsi quatre objets tétraédriques autour d'elle, soit une coordinence de 4. Les clichés de microscopie confocale et de fluorescence montrent que l'assemblage des deux sous-unités colloïdales forme une structure de type $MgCu_2$ (Figure 1.5c et d).

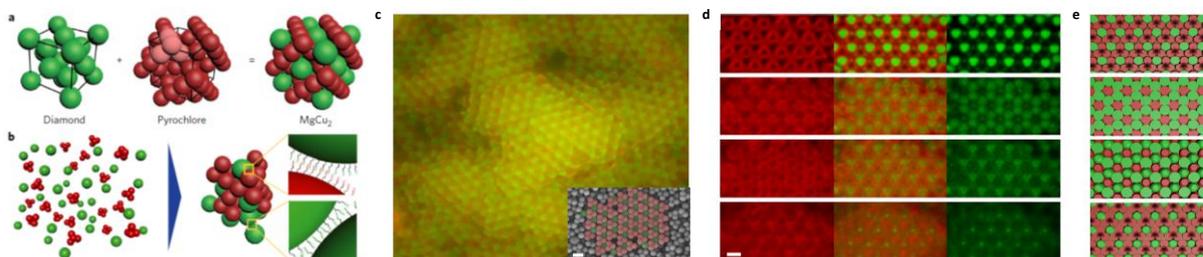


Figure 1.5 : (a) et (b) Schémas des structures souhaitées : diamant (vert) et pyrochlore (rouge) et leur interpénétration donnant la structure $MgCu_2$; (c) Clichés de microscopie de fluorescence de la structure assemblée $MgCu_2$ après refroidissement lent ; (d) Clichés de microscopie confocale des tétraèdres marqués par un fluorophore rouge (colonne de gauche), des particules sphériques marquées par un fluorophore vert (colonne de droite) et de la structure complète (colonne du milieu), la première ligne de clichés correspond à la première couche visible du cristal parallèle au plan [111] et les trois lignes suivantes correspondent aux plans successifs du cristal ; (e) Simulation de coupe des différents plans de la structure idéale $MgCu_2$ [18].

Afin de n'obtenir que la sous-structure voulue, il faudrait différencier chimiquement les deux sous-unités. Afin d'obtenir un cristal photonique à bande interdite complète, il faut que le contraste d'indice de réfraction entre les deux matériaux utilisés soit supérieur à 2,8. L'idée est donc de réaliser d'une part des particules de titane et de l'autre, des clusters de polystyrène susceptibles d'être dissous par la suite afin de n'obtenir que le cristal photonique voulu.

L'utilisation d'ADN est doublement avantageuse puisqu'il a été montré que l'assemblage de brins d'ADN conduit aussi à des origamis qui peuvent servir de structure pour l'assemblage de particules colloïdales et tendre vers des structures encore plus complexes. Récemment, Kumar *et coll.* ont montré que la formation de structures cristallines cubiques faces centrées ou hexagonales compactes était possible via l'assemblage dirigé entre des nanosphères d'or et des nano-bâtonnets d'ADN [19].

Des travaux sur la synthèse de structures d'origamis d'ADN ont récemment été publiés par Gang *et coll.* [20]. En effet, des double-brins d'ADN ainsi que des monobrins d'ADN ont été mélangés afin de réaliser des cages tétraédriques. Celles-ci possèdent des monobrins d'ADN non hybridés au niveau de leurs sommets (en rouge) ainsi qu'au milieu des arêtes de la structure (en vert). Par addition de nanoparticules d'or fonctionnalisées en surface avec le monobrin d'ADN complémentaire, les auteurs ont obtenu une structure de type cubique face centrée. Avec les deux types de nanoparticules d'or, ils ont montré la formation d'une structure de type diamant (Figure 1.6).

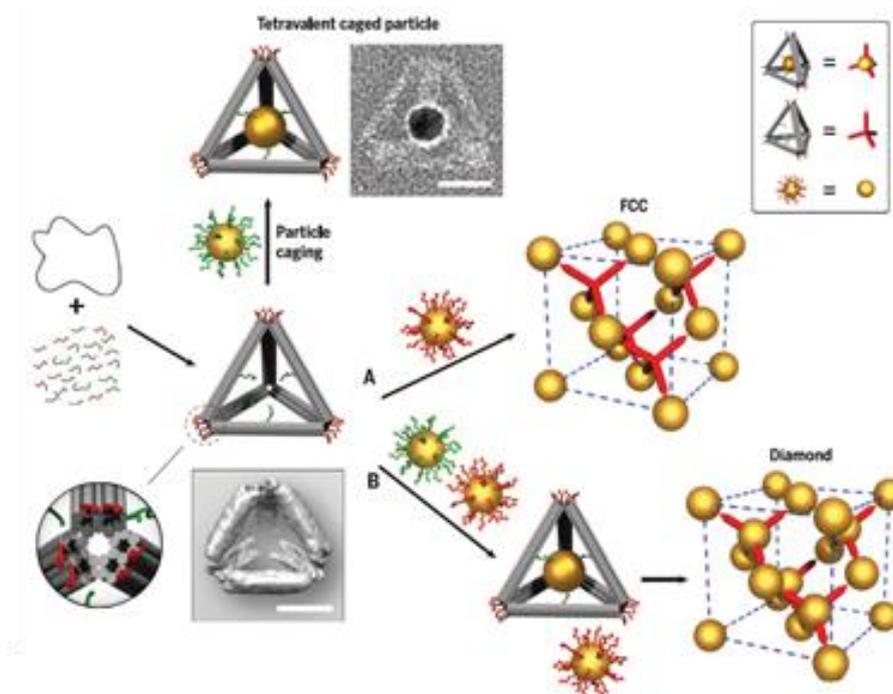


Figure 1.6 : Schéma représentatif de la stratégie développée pour l'assemblage de nanoparticules d'or en structures FCC et diamant via l'utilisation d'une structure origami d'ADN ; barres d'échelle : 20 nm [20].

Par extension, Gang *et coll.* ont montré que la réalisation de différentes structures cristallographiques du type cubique faces centrées, tétragonal centré, cubique simple et hexagonal à partir du même type de particules initiales est possible en changeant seulement le polyèdre d'ADN qui sert de cadre pour l'assemblage [21]. Par extension, en combinant différents cadres polyèdres

d'ADN entre eux et en plaçant non plus seulement les nanoparticules au niveau des sommets mais à des positions arbitraires, la création de structures encore plus complexes serait envisageable.

Les travaux de Tuberfield et coll. ont montré l'auto-assemblage à deux dimensions en forme de fleurs [22]. La symétrie de l'assemblage est régie par la valence des particules. En partant d'origamis ayant une valence de 2, l'assemblage obtenu forme ainsi des chaînes linéaires. Lorsque la valence passe à 4, la structure obtenue forme un pavage carré ou hexagonal, en fonction de l'angle donné entre les patches.

Le cadre de notre étude consiste à imiter à l'aide de colloïdes des molécules et des macromolécules constituées d'atomes liés de manière covalente. L'hybridation de brins d'ADN repose sur la formation de liaisons hydrogène, dont l'énergie de liaison est dix fois moins élevée que celle des liaisons covalentes. De plus, il s'agit d'une technologie ne permettant pas de produire des lots d'assemblage en de grandes quantités et leur coût d'utilisation reste relativement élevé. Cette voie néanmoins très intéressante et riche en études préalablement réalisées ne sera pas employée dans le cadre des travaux de thèse.

Ainsi les voies d'assemblage de particules colloïdales sont nombreuses et cette étude bibliographique n'en est pas une liste exhaustive. Dans la suite de ce chapitre, seuls les travaux les plus significatifs de la littérature seront détaillés et discutés.

II. Vers la formation de molécules colloïdales

1. Les molécules colloïdales

L'assemblage de particules sphériques isométriques ne conduit qu'à un nombre limité de structures. Aujourd'hui, les équipes de recherche visent des arrangements de particules plus complexes afin de vérifier qu'un changement de l'organisation micro-structurale influe sur les propriétés macroscopiques, notamment d'un point de vue optique [23]. Le terme de « molécule colloïdale » a été énoncé pour la première fois par van Blaaderen en 2003, et désigne un assemblage robuste de particules sphériques jouant le rôle d'atome, afin de former des structures plus complexes dont la morphologie est programmée [24], [25]. Pouvoir fabriquer un grand nombre de molécules colloïdales et de manière reproductible, dans une même gamme de taille, de composition et de propriétés de surface est un grand challenge à l'heure actuelle. Bien que l'analogie entre les particules sphériques et les atomes semble pertinente, il existe des différences fondamentales entre ces deux systèmes ce qui complique l'obtention de molécules colloïdales. En effet, les interactions entre atomes sont très souvent directionnelles (comme les liaisons covalentes par exemple) alors qu'elles ne le sont pas entre des particules colloïdales sphériques. Ceci tend donc à la formation d'agrégats de petite dimension, polydisperses en taille et en forme à cause d'effets cinétiques [26]. Une proposition de classification de molécules colloïdales basées sur l'interaction entre particules sphériques a été reportée (Figure 1.7). Celle-ci permet de faire l'analogie avec le formalisme de Gillespie connu à l'échelle atomique, qui est basé sur le modèle VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion* en anglais).

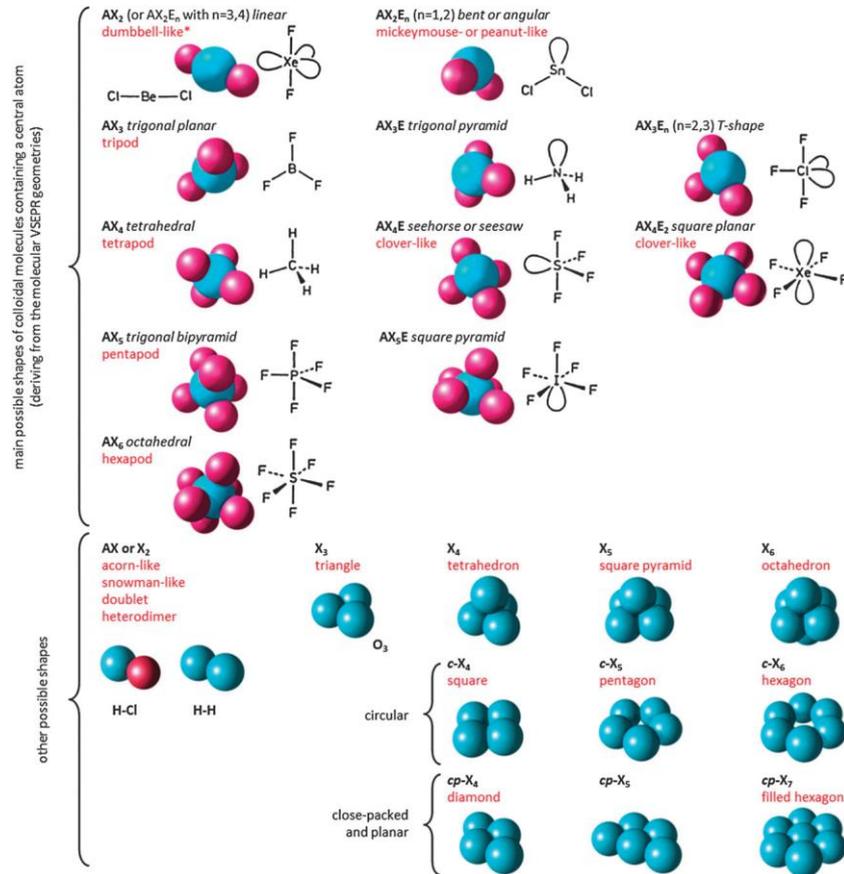


Figure 1.7 : Classification de molécules colloïdales analogues au formalisme de Gillespie de molécules simples. Les dénominations en rouge sont celles retrouvées parfois dans la littérature pour décrire de tels clusters [26].

2. Assemblages autour de molécules structurantes

a. Via l'utilisation de petites molécules

Il s'agit d'utiliser des molécules de couplage présentant des fonctions chimiques capables de se greffer à la surface des particules et dont le nombre de fonctions, c'est-à-dire la valence globale, doit permettre de contrôler le nombre de particules ainsi attachées. Pour des raisons évidentes de taille des molécules de couplage, cette stratégie ne s'applique qu'à des particules de quelques nanomètres. Ces molécules peuvent posséder des fonctions amine ou thiol s'il s'agit d'interagir avec des nanoparticules d'or fonctionnalisées en surface avec des triphénylphosphines [27]. Feldheim et coll. ont ainsi synthétisé des molécules de couplage sur une base de polyphénylacétylène portant de deux à quatre groupements thioacétyle qui ont permis de générer la formation de clusters de nanoparticules d'or et d'argent [28] [29]. Ils ont effectivement observé que la valence des molécules de couplage dicte le nombre de particules métalliques associées dans les clusters. Dans le cas des molécules de valence 4, la molécule II plus souple conduit à des clusters tétraédriques alors que la molécule IV plus rigide donne des clusters de morphologie plan-carré (Figure 1.8).

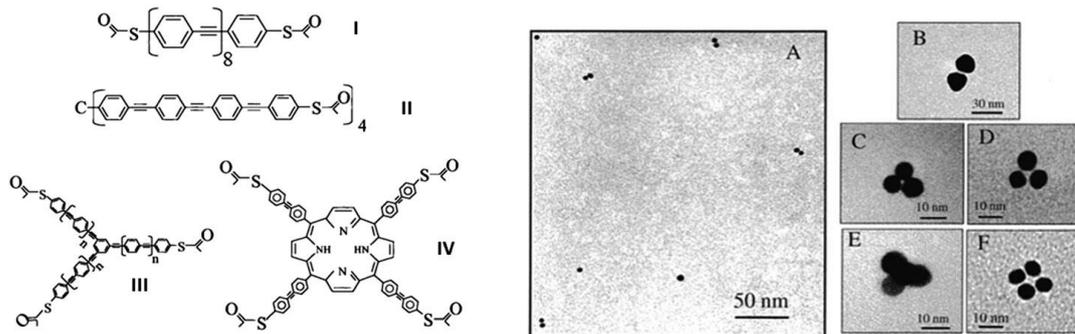


Figure 1.8 : Formules chimiques des molécules connecteurs avec deux (I), trois (III) ou quatre (II et IV) groupements thioacétyle (à gauche) ; clichés de microscopie électronique en transmission des clusters de nanoparticules formés [28], [29].

D'autres types de connecteurs peuvent être utilisés mais nécessitent que la surface des nanoparticules soit au préalable fonctionnalisée. L'assemblage de particules via une réaction d'oxydoréduction a été démontré grâce au rotaxane. Il s'agit d'une structure moléculaire composée d'un macrocycle dans lequel vient s'insérer un fragment moléculaire linéaire et plan dans le but de diminuer l'énergie globale du système. Il s'agit d'une interaction « hôte-invité » où l'hôte est la macromolécule cyclique et l'invité est le fragment moléculaire qui s'y insère. Stoddart et coll. ont montré l'assemblage de nanoparticules d'or fonctionnalisées avec des fragments invités grâce à des macromolécules hôtes en nombre contrôlé [30]. Ils ont fonctionnalisé des nanoparticules avec des ligands possédant des groupements tétrathiofulvalène (TTF) (molécule verte sur la Figure 1.9) mélangé avec des ligands n'en possédant pas afin de limiter le phénomène d'agrégation après ajout de la macromolécule hôte. Celle-ci est le cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) qui est un dérivé d'un cyclophane et qui est un cation chargé 4+ (molécule cyclique bleue sur la Figure 1.9). Ce macrocycle peut être substitué deux fois (1^{8+}) ou trois fois (2^{12+}) sur un centre benzénique, ou 4 fois (3^{16+}) sur un centre porphyrine via des réactions de cycloaddition de Huisgen alcyne-azoture afin de donner des macromolécules hôtes du type dimère, trimère ou tétramère. L'assemblage des nanoparticules d'or via une réaction d'oxydation à deux électrons est confirmé par mesure du potentiel zêta. Celui-ci est de -0,5 mV pour la solution de nanoparticules d'or fonctionnalisées TTF seule et il passe à +29,5 mV après ajout d'un cyclophane chargé 4+ qui vient se complexer à la surface.

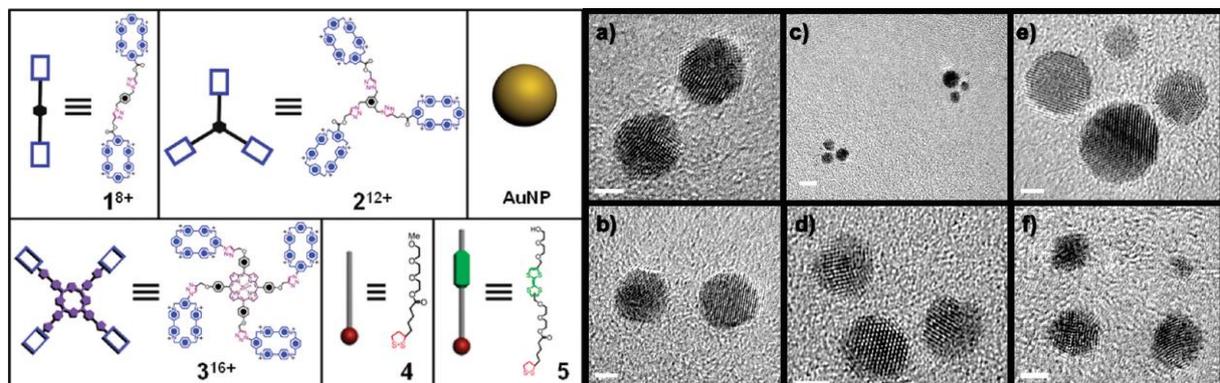


Figure 1.9 : Schémas représentant les structures des macromolécules « hôtes » du type dimère 1^{8+} , trimère 2^{12+} et tétramère 3^{16+} , les ligands dithiolane (avec (5) et sans (4) le groupement invité tétrathiofulvalène) qui peuvent s'adsorber à la surface des nanoparticules d'or (AuNP) ; Clichés de MET à haute résolution de clusters à deux nanoparticules d'or (a et b), à trois nanoparticules (c et d) et à quatre nanoparticules (e et f), barres d'échelle : 2 nm (a, b, d, e, f), 5 nm (c) [30].

b. Via l'utilisation de brins d'ADN

Une alternative consiste à utiliser l'hybridation directe de brins d'ADN complémentaires. La stratégie mise en place par Alivisatos et coll. a été de fonctionnaliser la surface de nanocristaux d'or de diamètre 1,4 nm avec des monobrins d'ADN. Après l'ajout de brins d'ADN complémentaires, ils ont montré la formation de dimères et de trimères de nanoparticules d'or. Cette même année, Mirkin et coll. ont montré l'auto-assemblage de nanoparticules d'or de 13 nm [31]. Les auteurs ont fonctionnalisé deux populations de nanoparticules d'or avec des monobrins d'ADN non complémentaires l'un de l'autre. L'auto-assemblage a lieu lorsque ces deux populations sont mises en présence d'un connecteur d'ADN constitué d'une courte hélice double brin d'ADN ayant à ses extrémités les deux séquences complémentaires de celles greffées sur les deux lots de nanoparticules. Cet assemblage à trois brins a été repris par la même équipe dix ans plus tard [32]. Deux lots différents de nanoparticules sont fonctionnalisés avec des monobrins non complémentaires l'un de l'autre. Ceux-ci ne peuvent s'assembler qu'en présence d'un pont connecteur d'ADN sur lequel il y a les deux monobrins d'ADN complémentaires de ceux greffés sur les nanoparticules. Les auteurs ont montré que des morphologies de type fleur ont été obtenues lorsque des nanoparticules de 25 nm environ se sont auto-assemblées de manière isotrope avec des nanoparticules de 13 nm. En revanche, lorsque les particules de 13 nm sont d'abord attachées à des particules sphériques magnétiques, ce qui induit une modification asymétrique de leur surface et donc un effet « particules Janus », les clusters obtenus sont du type « patte de chat » (Figure 1.10).

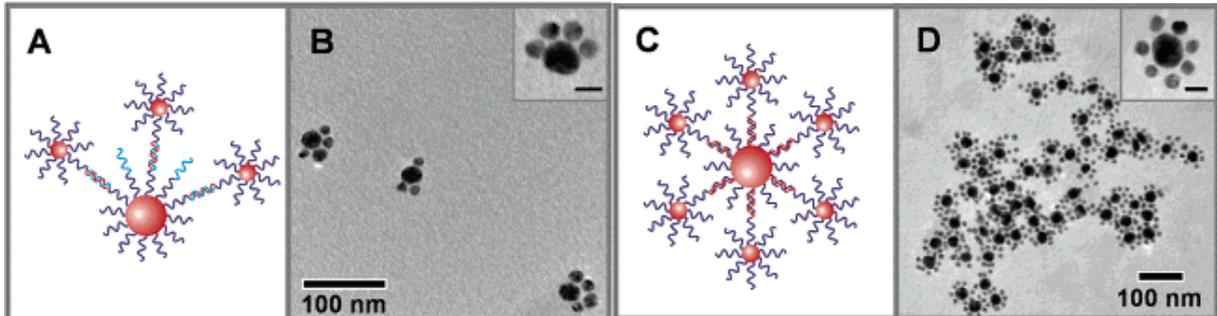


Figure 1.10 : Schémas et clichés de microscopie électronique en transmission des assemblages de deux types de nanoparticules par reconnaissance de trois brins d'ADN vers la formation de cluster dits « patte de chat » (A et B) ou « fleur » (C et D) [32].

A partir d'une stratégie similaire, des petites structures linéaires, triangulaires et plan-carré de nanoparticules d'or ont été obtenues en utilisant un origami cyclique d'ADN monobrin (Figure 1.11) [33]. L'un des avantages de cette technique est la réversibilité de l'hybridation des brins d'ADN. Ceci permet ainsi de dissocier spécifiquement une particule afin de la substituer par une autre (Figure 1.11d).

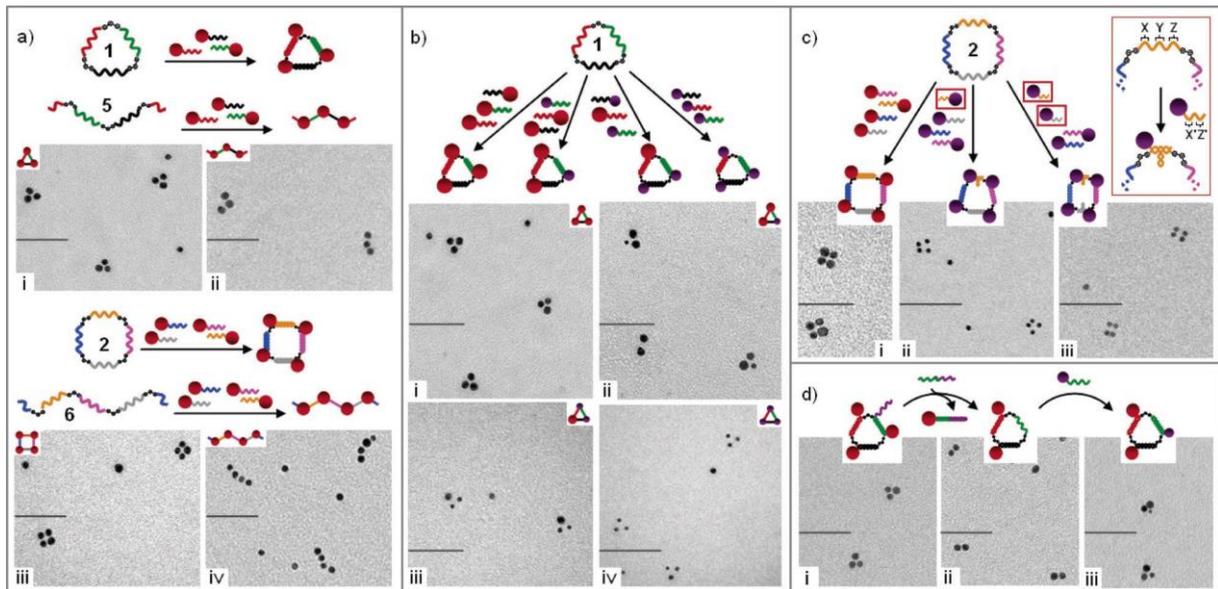


Figure 1.11 : Schémas d'assemblages de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des monobrinns d'ADN via l'utilisation de structures origami d'ADN et clichés de MET des clusters d'or obtenus [33].

3. Assemblages mettant en jeu des particules à patchs

a. Les particules à patchs nées d'expériences numériques

Les particules simples isotropes ne remplissent pas la condition de valence. Un nouveau type de particules a été développé : les particules à patchs. Les premiers travaux introduisant la notion de particules à patchs sont essentiellement de simulation. Trois types de particules peuvent être distingués : les particules à patchs surfaciques, les particules à patchs nodulaires et les particules à patchs cavitaires. Les particules à patchs surfaciques sont caractérisées ainsi du fait d'une discontinuité chimique à leur surface. Les particules à patchs nodulaires ou cavitaires proviennent de discontinuités topologiques, éventuellement aussi chimiques (Figure 1.12). Les discontinuités chimiques induisent la notion de patchs dits « enthalpiques » alors que des discontinuités topologiques induisent la notion de patchs « entropiques » [34]. La particule à patchs surfaciques de la Figure 1.12a possède deux patchs « enthalpiques » et la particule à patchs cavitaires de la Figure 1.12c possède quatre patchs « entropiques ».

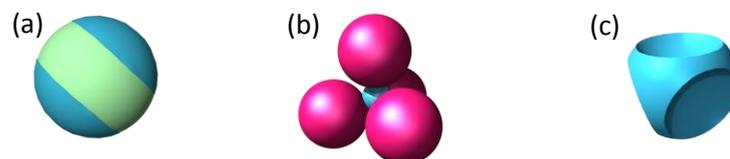


Figure 1.12 : Schémas de particules à patchs surfaciques (a), nodulaires (b) et cavitaires (c).

Plusieurs études simulant l'assemblage de particules à patchs surfaciques ont été reportées par Sciortino et coll. [35]–[40]. Le modèle utilisé est celui d'une sphère dure ayant un potentiel de répulsion, entourée de patchs ayant des potentiels attractifs et directionnels. La méthode de simulation utilisée est de type Monte-Carlo. Les auteurs ont réalisé ces simulations pour des

particules à un, deux et quatre patches. Ils ont pu montrer que l'un des paramètres importants pour tendre vers des structures plus organisées est l'aire qu'occupe le patch à la surface des particules. La structure en réseau kagomé peut ainsi être obtenue à partir de particules à deux patches par exemple (Figure 1.13a) [41].

Glotzer et coll. ont réalisé des simulations sur l'assemblage de particules à patches cavitaires [42]. Pour cela, ils se sont basés sur le fait que des particules à facettes ont tendance à aligner leurs facettes afin de maximiser l'entropie totale du système et ainsi conduire à la formation de structures organisées [43]–[45]. Les auteurs ont montré par exemple qu'une phase diamant peut ainsi être obtenue par auto-assemblage de particules à quatre patches cavitaires dans des conditions de compacité et de taux de facettage des particules bien précises (Figure 1.13b).

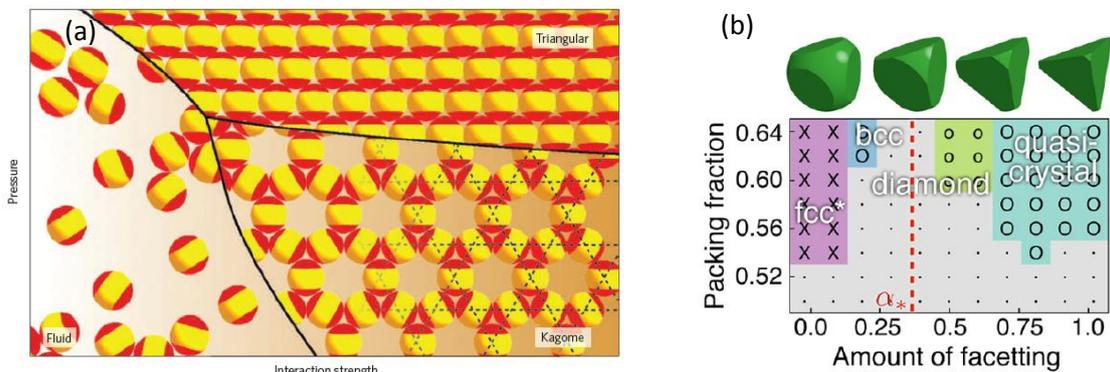


Figure 1.13 : (a) Diagramme de phase de particules à deux patches surfaciques en fonction de la portée de l'interaction entre les patches et la pression du système [41] ; (b) Diagramme de phase de la compacité de la structure en fonction du taux de facettage de particules à quatre patches cavitaires [42].

Ces quelques résultats sélectionnés parmi un grand nombre de travaux montrent à quel point l'apparition de patches à la surface de particules isotropes est révolutionnaire et ouvre la voie sur la possibilité d'obtention de nouvelles structures à l'échelle colloïdale. La nature, la forme et la taille des patches sont des paramètres de contrôle importants pour l'élaboration de ces nouvelles structures.

b. Notions sur les particules à patches

Pour contrôler le nombre de particules qui peuvent s'attacher à la surface d'une particule centrale, il y a principalement deux options :

- celle qui consiste à jouer sur le rapport de taille entre la particule centrale et les particules satellites, l'encombrement stérique étant le facteur limitant. Ainsi, on peut en théorie attacher douze sphères autour d'une treizième de même taille et si on veut diminuer le nombre de particules satellites tout en maximisant les distances entre elles, alors il faut augmenter leur taille. Dans l'hypothèse où l'on veut fixer deux particules satellites, elles peuvent grandir jusqu'à l'infini, mais cette méthode est sans solution si l'on veut limiter à un le nombre de satellites ;

- celle qui consiste à utiliser une particule centrale dite « à patches », c'est-à-dire présentant des discontinuités chimiques ou topologiques de surface n'autorisant l'assemblage que dans des zones particulières. Le positionnement des patches et le rapport de taille entre les patches collants et

les particules satellites devient alors le paramètre qui permet a priori de contrôler n'importe quelle morphologie. Le nombre de patches collants est alors directement lié à la valence de la particule, c'est-à-dire le nombre maximal de satellites qui peuvent s'y attacher.

Les particules Janus, introduites par Pierre-Gilles de Gennes en 1991 lors de son discours du prix Nobel, sont un exemple primitif de particules à patches. Selon que les deux hémisphères sont chimiquement différents (définition originale des particules Janus) ou chimiquement identiques mais séparés par une zone équatoriale de nature chimique différente (définition plus large parfois utilisée dans la littérature [46]), les particules Janus possèdent une valence de 1 ou de 2 (Figure 1.14). La synthèse et les multiples applications des particules Janus ont fait l'objet depuis plusieurs décennies d'une littérature abondante, résumée dans plusieurs articles de revue de qualité ([47]–[49]).

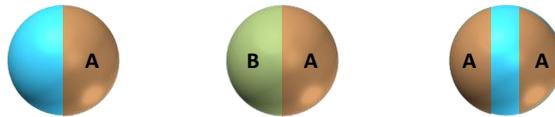


Figure 1.14 : Trois schémas de particules Janus ; la particule (a) possède une valence de 1 alors que les particules (b) et (c) ont une valence de 2.

Les voies de synthèse de particules à plus de deux patches sont beaucoup plus rares et elles n'ont été que peu discutées et comparées dans les articles de revue [50].

Ces particules peuvent développer des interactions privilégiées en fonction de la nature des patches, ce qui permet de contrôler la formation d'assemblages spécifiques. D'autres paramètres permettant ce contrôle ont été reportés par Granick et coll. [51] (Figure 1.15). La position des patches les uns par rapport aux autres (déterminant la géométrie des connexions), la taille des patches, le type d'interaction entre les patches et la forme globale de la nanoparticule à patches sont autant de paramètres qui permettent d'induire des assemblages dans des directions privilégiées et ainsi créer des assemblages non compacts. Cependant, dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons à des particules à patches centrosymétriques c'est-à-dire présentant des patches identiques positionnées selon les figures de répulsion conventionnelles (droite pour une valence de 2, triangle équilatéral pour une valence de 3 et tétraèdre pour la valence de 4).

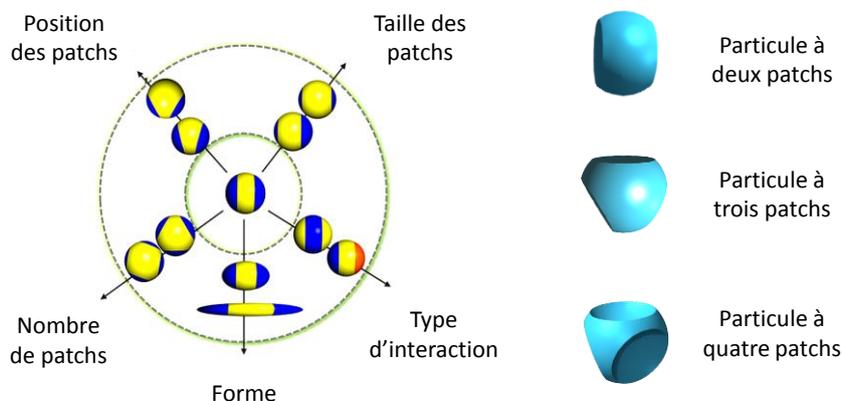


Figure 1.15 : Schéma des paramètres permettant le contrôle de l'auto-assemblage des particules à patches. Illustrés ici pour des particules colloïdales sphériques, ces paramètres sont aussi valables pour des bâtonnets, des cubes et d'autres polyèdres [51] ; (à droite) Schémas des trois types de particules à deux, trois et quatre patches cavitaires développées dans cette étude.

c. Principales techniques de synthèse et premiers assemblages de particules à patches

De nombreux travaux ont été menés sur l'élaboration de particules à patches comme par exemple des particules Janus (Figure 1.16A) [52], [53], des particules cavitaires (Figure 1.16C) [54], [55] ou des particules à patches surfaciques et nodulaires (Figure 1.16B) [56], [57], [58].

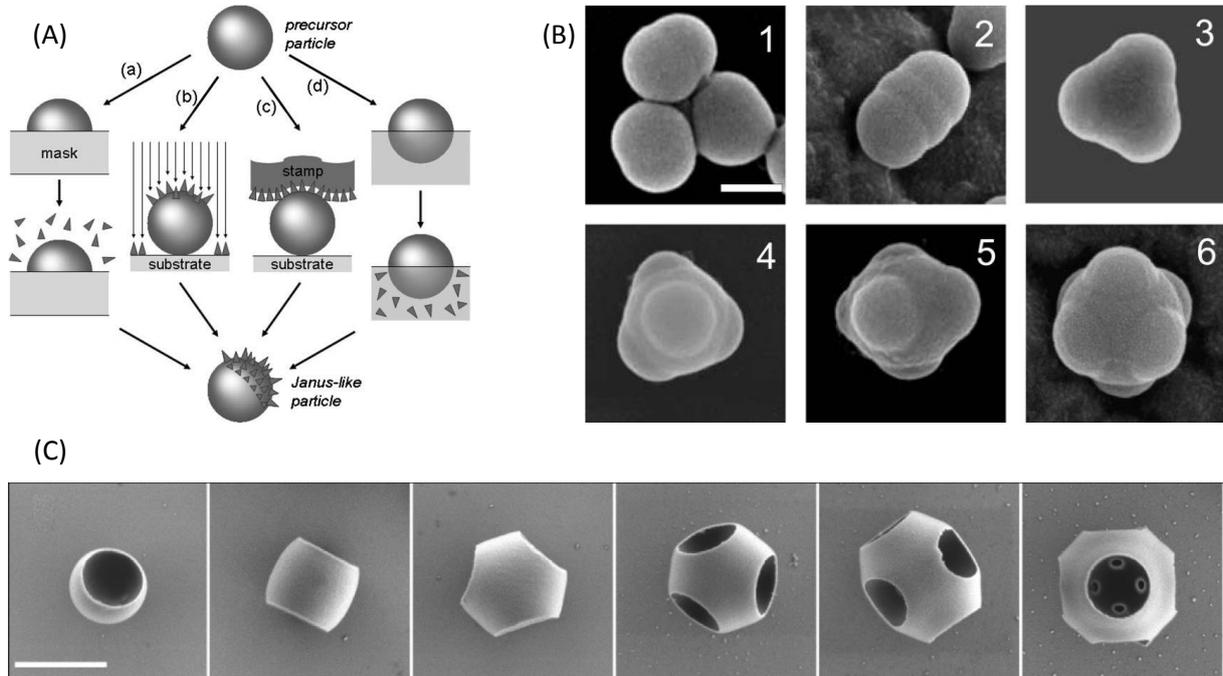


Figure 1.16 : (A) Représentation schématique des voies de synthèse des particules Janus à une interface air-solide (a), par dépôt sur un substrat (b,c) et à une interface air-liquide (d) [47] ; (B) Clichés de MEB de particules polymère présentant de 1 à 6 patches nodulaires (barre d'échelle : 200 nm) [57] ; (C) Clichés de MEB de particules à patches cavitaires (barre d'échelle : 1 μ m) [59].

L'assemblage de particules en structures supracolloïdales bien définies est un enjeu majeur à l'heure actuelle et a de potentielles applications dans différents domaines : plasmonique, photonique, catalyse et médecine. De nombreux travaux d'assemblage notamment par des voies physiques ont été reportés dans la littérature.

Pine et coll. ont mené plusieurs études concernant les assemblages par déplétion [54]-[60]-[59]. Les auteurs ont reporté la synthèse de particules à patches cavitaires. La première étape (Figure 1.17a) consiste en la formation de clusters constitués d'un certain nombre de particules de silice via un procédé d'émulsion-encapsulation. Ces clusters sont ensuite encapsulés partiellement à l'aide de méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl) propyle. Les particules de silice sont ensuite sélectivement dissoutes à l'aide d'un traitement à l'acide fluorhydrique.

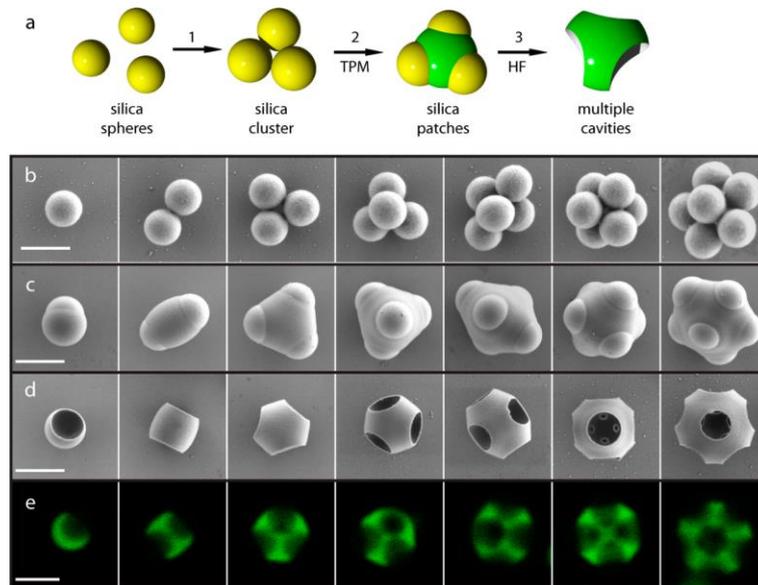


Figure 1.17 : (a) Schéma de la synthèse de particules à patchs cavitaires ; (b) Clichés de MEB des clusters formés à l'issue de l'étape 1 ; (c) Clichés de MEB des particules colloïdales obtenues à l'issue de l'étape 2 ; (d) Clichés de MEB des particules colloïdales obtenues à l'issue de l'étape 3 ; (e) Clichés de microscopie confocale de fluorescence des particules à patchs cavitaires ; barres d'échelle : 1 µm [59].

Les particules à patchs cavitaires ainsi obtenues sont mélangées avec des particules sphériques de polyacrylate de méthyle ou de silice d'un micromètre de diamètre ainsi que du polyéthylène glycol jouant le rôle de déplétant dans la solution aqueuse. Le phénomène de déplétion fait intervenir des forces entropiques, attractives à courtes distance générées par l'absence de molécule déplétante dans le volume exclu entre deux colloïdes proches et de taille supérieure par rapport au déplétant (Figure 1.18a). Des molécules colloïdales du type AB, AB₂, AB₃, AB₄ et AB₅ ont été obtenues.

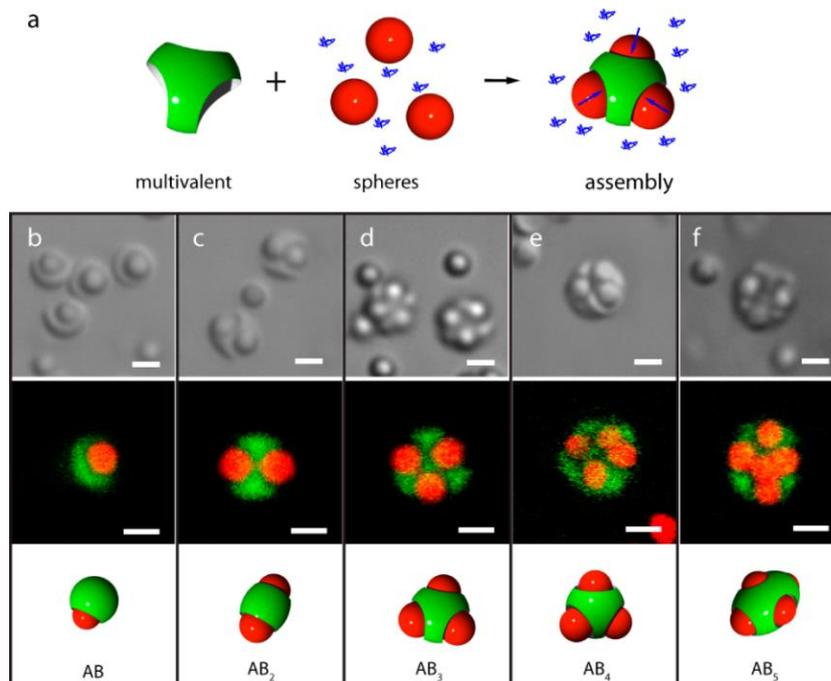


Figure 1.18 : (a) Schéma d'assemblage entre les particules à patchs cavitaires et des particules sphériques par déplétion ; (b-f) Micrographie en champ clair (en haut), clichés de microscopie confocale de fluorescence (au milieu) et schémas (en bas) des assemblages obtenus ; barres d'échelle : 1 µm [59].

Un exemple d'assemblage sous champ magnétique a également été montré par Pine et coll. [61]. Les particules Janus visant à être assemblées sont obtenues par encapsulation partielle de particules d'oxyde de fer cubiques dans une huile polymérisable (Figure 1.19A). Après gonflement et polymérisation de cette huile, des particules Janus d'environ 2 μm sont obtenues. Sous l'action ou non d'un champ magnétique de 30 G (= 0,003 T), des interactions magnétostatiques peuvent avoir lieu et ainsi former des clusters entre les particules (Figure 1.19E). Les auteurs ont montré que la contrainte stérique permettait de former des clusters avec un plus ou moins grand nombre de particules Janus.

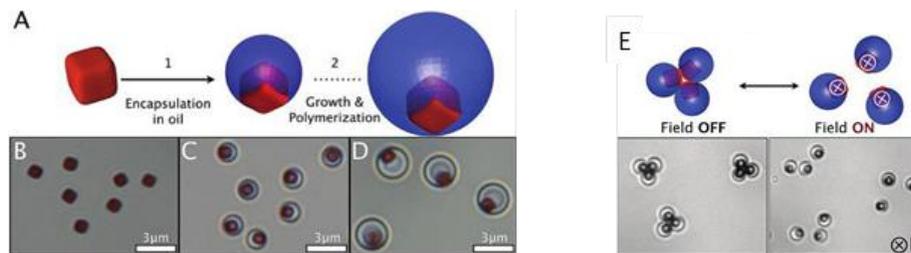


Figure 1.19 : Schémas de la synthèse (A) et de l'assemblage (E) de particules Janus métallodiélectriques ; (B-D) Clichés de microscopie optique des particules au cours de leur synthèse et durant leur assemblage sous champ magnétique [61].

Velev et coll. ont montré quant à eux la possibilité de réaliser des assemblages sous champ électrique [62]. Les auteurs ont montré que des particules Janus métallodiélectriques comprenant deux hémisphères de polarisabilité ou de charges différentes peuvent s'orienter selon les lignes de champ et ainsi, former différentes structures selon la fréquence imposée. Il s'agit ici de particules de polystyrène recouvertes partiellement d'or. Les particules s'assemblent de telle sorte que les hémisphères recouvert d'or se touchent et forment une ligne conductrice le long du centre des chaînes décalées. Lorsque le champ électrique est coupé, les particules se désorganisent.

Kumacheva et coll. ont étudié l'auto-assemblage de nano bâtonnets d'or stabilisés par une double couche de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) et dont les extrémités ont été sélectivement fonctionnalisées par des chaînes de polystyrène [63]. Ces polymères hydrophobes rigides sont terminés par des fonctions thiols et sont solidement liées au plan {111} des nano bâtonnets, ce qui correspond à leurs extrémités. Les auteurs ont montré qu'en faisant varier la quantité d'eau au sein du système, la distance entre deux bâtonnets d'or croît et différentes structures peuvent être obtenues. La Figure 1.20 présente les différents assemblages réalisés. En triplant la concentration en eau dans un mélange DMF/eau, la structure n'est plus du type anneau mais du type chaîne. En triplant la concentration en eau dans le mélange THF/eau, la structure n'est plus du type « fagots » (Figure 1.20c) mais du type sphérique (Figure 1.20d).

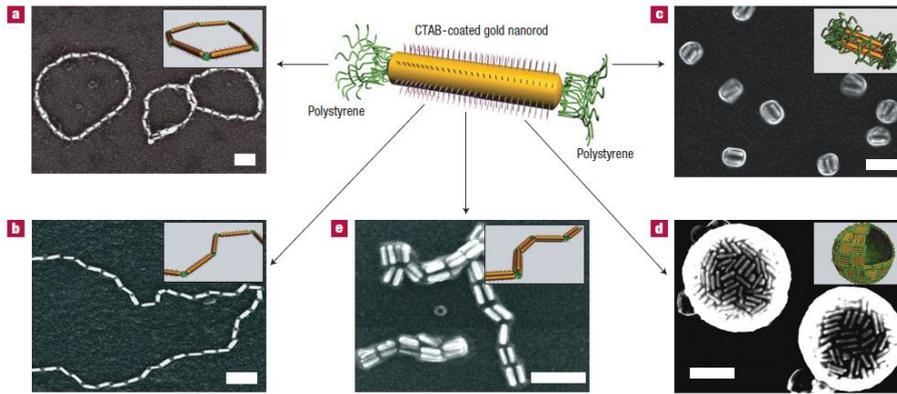


Figure 1.20 : Schéma d'un nano bâtonnet d'or fonctionnalisé à ses extrémités et clichés de MEB d'assemblages sous forme d'anneaux (a), de chaînes (b), de fagots (c), de sphères (d) et de chaînes de fagots (e) [63].

Granick et coll. ont étudié l'assemblage de microparticules sphériques de polystyrène présentant deux pôles hydrophobes obtenus par dépôt d'or en incidence rasante [46]. Dans l'eau déionisée, ces particules n'interagissent pas et ont tendance à sédimenter. En ajoutant du sel dans le milieu, les répulsions électrostatiques sur les zones équatoriales (polystyrène chargé négativement) sont écrantées et l'auto-assemblage des particules via des interactions hydrophobes entre les patches fonctionnalisés chimiquement avec des chaînes alkyle forment ainsi une structure non compacte du type kagomé (Figure 1.21b). Chaque particule triblocs est entourée de quatre analogues et les interactions hydrophobes ont lieu entre trois patches de trois particules voisines. Les auteurs ont également montré qu'en changeant la forme ou la taille des patches à la surface des particules, d'autres types d'édifices peuvent être créés [64]. En synthétisant des particules triblocs dont les patches ont des tailles différentes, la formation de liaison en « Y » permet de réaliser une structure hexagonale (Figure 1.21d). Le patch le plus gros interagit avec deux voisins alors que le plus petit n'interagit qu'avec un seul. Lorsque les particules possèdent deux patches de même taille mais couvés, un réseau Kagome distordu est obtenu : dans ce cas, chaque patch interagit avec deux voisins et les liaisons sont en forme de « K ». Une perspective serait de figer les arrangements obtenus afin de former des membranes possédant des pores hydrophobes et d'autres hydrophiles.

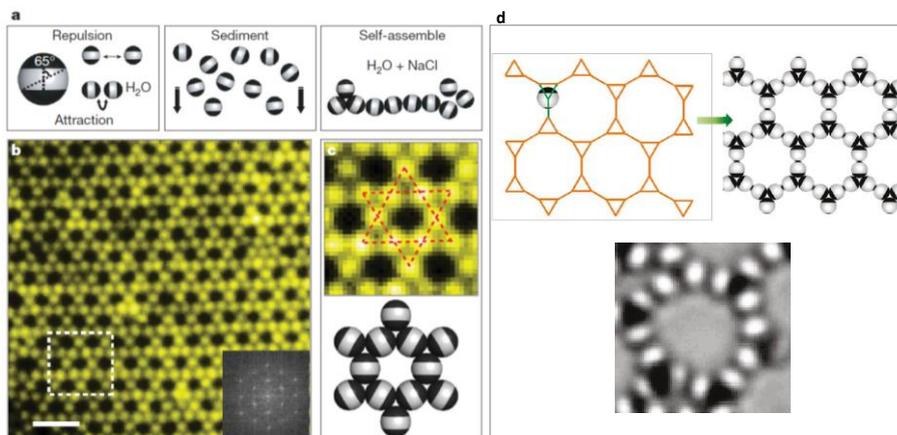


Figure 1.21 : Schémas du principe d'assemblage des particules Janus triblocs (a), clichés de microscopie à épifluorescence de l'assemblage en structure Kagome (b,c) ; barre d'échelle : 4 µm [46] et (d) particules triblocs assemblées en réseau hexagonal avec deux voisins sur un pôle et un seul sur le pôle opposé (liaison Y) [64].

Xia et coll. ont étudié l'auto-assemblage dans l'eau de nanocubes d'argent possédant un nombre contrôlé de faces hydrophiles et hydrophobes [65]. Ces nanoparticules de 97 nm d'arête sont dispersées uniformément en solution aqueuse (Figure 1.22A). Un masquage partiel de certaines faces à une interface solide air suivi d'un greffage avec de l'octadécane-thiol sur les faces non masquées confère à ces dernières un caractère hydrophobe. Ces particules ainsi dissymétrisées peuvent s'assembler en différentes structures. Les assemblages obtenus dépendent du nombre de faces rendues hydrophobes et de leur position relative. Lorsqu'une seule face est hydrophobe, les auteurs ont observé la formation de dimères (Figure 1.22B). Avec deux faces opposées hydrophobes, il y a formation de trimères linéaires (Figure 1.22C). Pour quatre faces, il y a formation de feuillets (Figure 1.22D). Lorsque quatre faces sont hydrophobes sauf deux faces hydrophiles opposées, assemblé avec des cubes dont une seule face est hydrophobe, des clusters à 5 particules peuvent être obtenus (Figure 1.22E). Enfin, lorsque toutes les faces sont rendues hydrophobes, un réseau tridimensionnel du type cubique faces centrées est obtenu (Figure 1.22F).

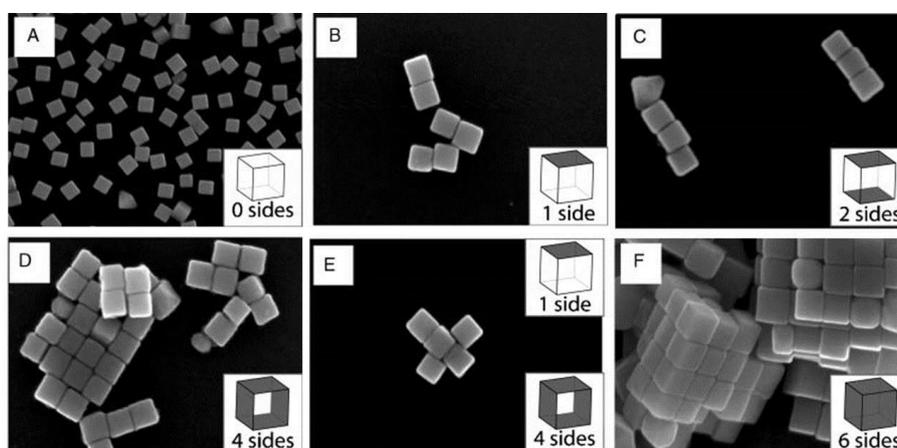


Figure 1.22 : Clichés de MEB des nanoparticules d'argent non fonctionnalisées (a), fonctionnalisées sur une (b), deux (c), quatre (d-e) et six faces (f) menant à la formation des différentes structures [65].

Ces voies d'assemblages ne sont que quelques exemples parmi d'autres et montrent la formation de structures dépassant le gabarit de molécules colloïdales sans pour autant avoir recours aux liaisons covalentes. En revanche, dans le but d'obtenir des molécules colloïdales possédant des liaisons covalentes pures, un intérêt majeur avant l'assemblage est de donner des « instructions prédéterminées » aux particules afin de favoriser la directionnalité chimique lors de l'assemblage. Or, l'assemblage de particules colloïdales classique (comme des sphères) ne permet d'obtenir qu'un nombre limité d'architectures. C'est pour cela que les particules à patches ont été synthétisées : pour donner de la directionnalité lors des assemblages via les patches. L'enjeu désormais est de combiner ces deux notions : réaliser des assemblages dirigés par voie moléculaire en utilisant des particules à patches, donc anisotropes.

L'auto-assemblage de particules à deux patches via un métal de coordination a été reporté par Wang et coll. [66]. Ces particules sont fonctionnalisées au niveau des patches avec des copolymères à blocs sur lesquels sont accrochés des complexes métalliques de palladium. Placés dans le THF et en présence d'ions $Ag(I)$, les sites de coordination du complexe métallique s'ouvrent et s'assemblent ensuite grâce à la présence de groupements pyridine dans le milieu qui se complexent au palladium. Les particules s'assemblent ainsi sous forme de chaînes linéaires ou ramifiées (Figure 1.23).

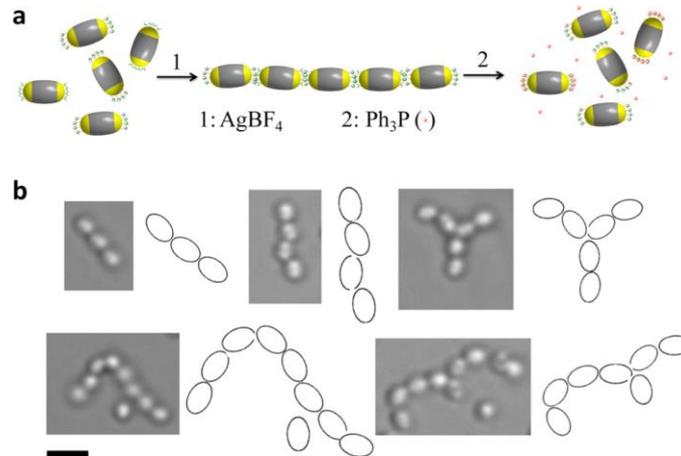


Figure 1.23 : Schéma du procédé d'auto-assemblage et de désassemblage des particules à deux patchs (a) ; clichés de structures assemblées en chaîne ou en raccordement de particules à patchs ; barre d'échelle : 3 μm [66].

Haidar et coll. ont montré qu'après ajout de cystéine afin d'amorcer l'assemblage entre des nano bâtonnets d'or, l'addition de nitrate d'argent en solution aqueuse (pH = 3) permet d'induire la formation de dimères (clichés de MET de la Figure 1.24) et les stabilise pour au moins une journée [67]. Les auteurs ont montré que l'ajout d'ions argent permet de former un complexe avec les groupements ammonium et acide carboxylique de la cystéine, bloquant ainsi la formation de liaisons hydrogène entre les cystéines de deux nano bâtonnets d'or et donc, d'éviter la formation d'oligomères (Figure 1.24).

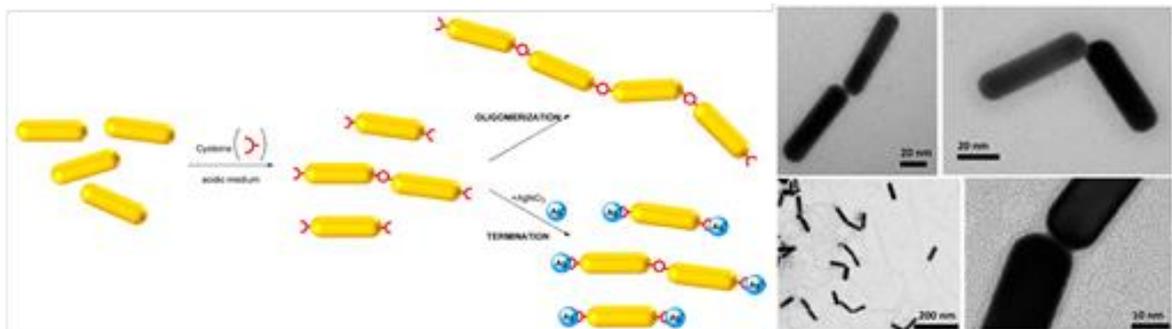


Figure 1.24 : Schéma d'assemblage des nano bâtonnets d'or via l'ajout de cystéine et étape de terminaison via l'ajout de nitrate d'argent (à gauche) ; clichés de MET de dimères de nano bâtonnets d'or (à droite) [67].

En chimie supramoléculaire, les assemblages dits « hôte-invité » sont basées sur des interactions non covalentes entre deux ou plusieurs molécules ou ions. Ces interactions non-covalentes peuvent être de différents types : liaison hydrogène, liaison ionique, forces de Van der Waals ou interactions hydrophobes. Une approche basée sur une interaction « hôte-invité » via une réaction d'oxydoréduction a été détaillée par Benyettou et coll. [68]. Des macrocycles du type cucurbiturile jouant le rôle d'hôtes ont été greffés en surface des patchs de particules à deux patchs. Par ajout d'un ligand rigide pontant, le diphenyle viologène (en vert sur la Figure 1.25), jouant le rôle de la molécule « invité », les particules à patchs s'assemblent sous forme de chaînes (Figure 1.25B).

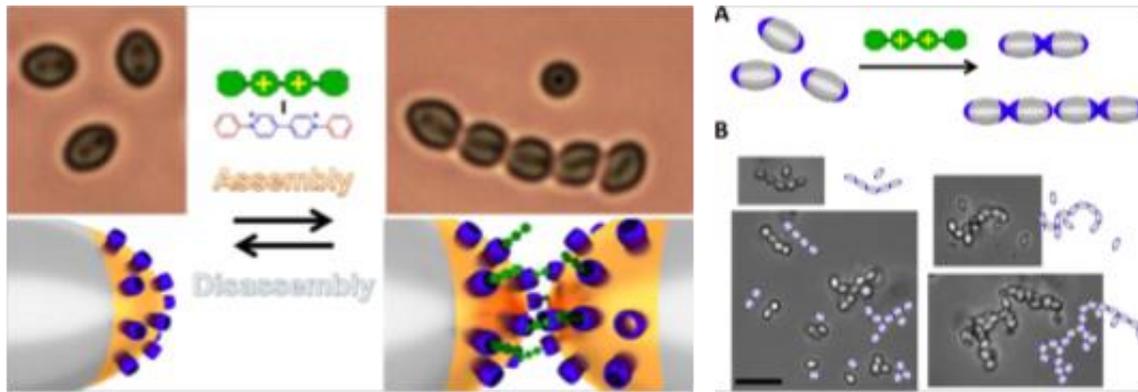


Figure 1.25 : Schémas et clichés de microscopie d'auto-assemblage de particules à deux patches greffés avec des groupements cucurbiturile et interagissant avec le diphényle viologène ; barre d'échelle : 4 μm [68].

Zhou et coll. ont étudié l'assemblage de particules Janus préparées par dépôt d'or sur un hémisphère des particules de polystyrène [69]. En changeant l'angle de dépôt, le dépôt d'or est plus ou moins large ce qui permet de moduler la taille du patch (Figure 1.26a, b, c). Les parties métalliques sont fonctionnalisées avec des β -cyclodextrines qui jouent le rôle de molécules « hôtes ». Les auteurs ont synthétisé trois lots de particules Janus possédant des patches de tailles différentes. Pour réaliser l'assemblage, un polymère contenant des groupements azobenzène (p-Azo) (molécule « invité ») est ajouté à la solution aqueuse de particules à patches (Figure 1.26d). Les auteurs ont montré que pour des particules à large patch (Particule 1), il y a formation d'une majorité d'agrégats à plus de 7 particules, alors que pour des particules à petit patch, des agrégats de deux particules sont majoritairement générés (Figure 1.26e). Ceci montre que plus le patch est large, plus il y a possibilité de créer des interactions hôte-invité, et plus les agrégats obtenus sont gros. Comme pour l'exemple précédent, le système est réversible. Pour cela, deux moyens peuvent être mis en œuvre : soit par ajout d' α -cyclodextrine, soit en irradiant sous lumière ultra-violette. Dans le premier cas, il s'agit d'une compétition de molécule hôte car la constante d'association entre l' α -cyclodextrine et l'azobenzène est 2,6 fois plus grande que celle entre la β -cyclodextrine et l'azobenzène. Dans le second cas, l'irradiation de l'assemblage sous lampe ultra-violette produit une photoisomérisation *trans-cis* de l'azobenzène. Or, la configuration *cis*- possède une constante d'association plus faible avec la β -cyclodextrine que la configuration *trans*-. L'assemblage peut se reformer en se plaçant sous lumière visible du fait de retour à la configuration *trans*- (Figure 1.26f et g).

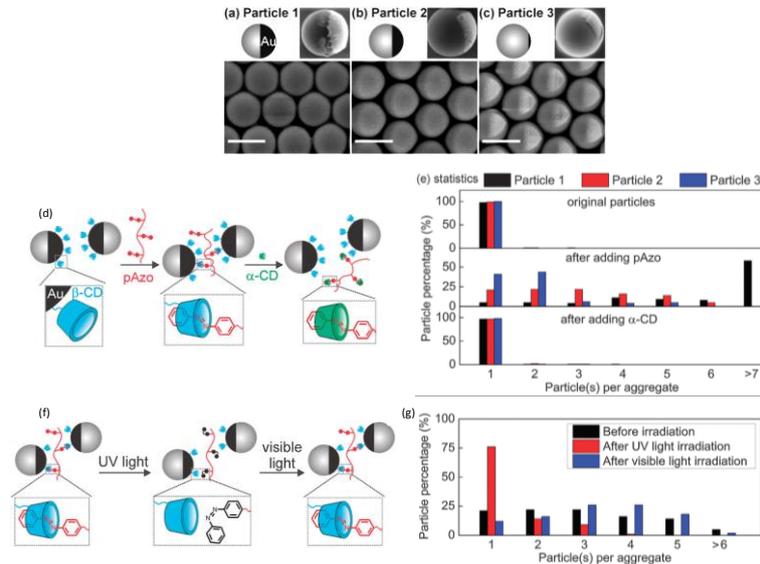


Figure 1.26 : (a), (b), (c) Schémas et clichés de MEB des trois types de particules Janus utilisés pour les assemblages ; (d) Schéma d'assemblage réversible entre les β -CD et les p-Azo puis après ajout d'une α -CD ; (e) Graphique de distribution du nombre de particules par agrégat après ajout du p-Azo puis après ajout de l' α -CD pour les particules 1, 2 et 3 ; (f) Schéma d'assemblage réversible entre les β -CD et les p-Azo sous irradiation UV puis visible ; (g) Graphique de distribution du nombre de particules par agrégat après irradiation sous lampe UV puis sous lumière visible [69].

Weck et coll. ont étudié la synthèse de particules à patchs greffés par des groupements azoture et où le reste de la particule est fonctionnalisé par des acides carboxyliques (Figure 1.27a) [70]. Deux types de réactions chimiques peuvent ainsi être envisagées : une cycloaddition de Huisgen par réaction d'alcynes sur les groupements azoture et une amidation par réaction d'amines sur les acides carboxyliques. Des brins d'ADN marqués par le fluorophore Cy5 (rouge) et fonctionnalisés avec un groupement cyclooctyle ont d'abord été mis en solution. Puis des brins d'ADN marqués par le fluorophore Cy3 (vert) et fonctionnalisés avec un groupement amine ont été ajoutés. Les images de microscopie confocale et de fluorescence présentés sur la Figure 1.27 montrent les zones des particules marquées par le fluorophore Cy5 (rouge) lié à l'ADN qui a réagi sur les azotures greffés sur les patchs et le fluorophore Cy3 (vert) lié à l'ADN qui a réagi sur les acides carboxyliques greffés sur l'écorce des particules. Ces particules possèdent ainsi des zones fonctionnalisées de manières différentes à leur surface.

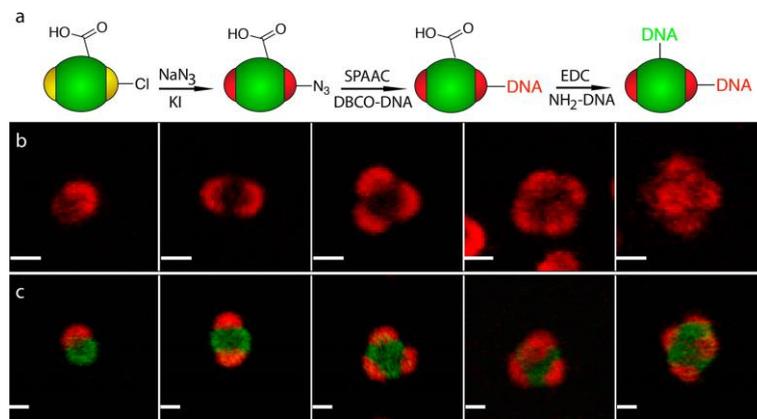


Figure 1.27 : Schéma du procédé de fonctionnalisation orthogonal des particules à patchs (a), clichés de microscopie confocale de fluorescence (b-c) des particules à patchs après couplage de l'ADN repéré par le fluorophore rouge Cy5 sur les azotures (b) et après couplage de l'ADN repéré par le fluorophore vert Cy3 sur les acides carboxyliques (c) ; barre d'échelle : 1 μm [70].

Dans la suite de l'étude, les auteurs ont fonctionnalisé les patches des particules avec des longs brins d'ADN et l'écorce avec des courtes chaînes d'ADN. Ils ont étudié l'assemblage de ces particules à patches avec des particules de silice sphériques également fonctionnalisées avec des brins d'ADN. Les auteurs ont utilisé des particules de silice d'un micron fonctionnalisées avec le monobrin d'ADN complémentaire à celui greffé sur les azotures des particules à patches. Ils ont également utilisé des particules plus petites (540 nm) de silice fonctionnalisées avec le monobrin d'ADN complémentaire à celui greffé sur les acides carboxyliques. Les auteurs ont montré qu'à la température de 34,2°C a lieu l'assemblage entre les grosses particules de silice et les patches des particules à patches ; autrement dit, les interactions entre les brins d'ADN ayant de courtes chaînes. Ils ont montré qu'à une température plus élevée (45°C) s'effectue l'assemblage des petites particules de silice sur l'écorce des particules à patches, il s'agit des interactions des longues chaînes d'ADN (Figure 1.28). La dynamique de l'assemblage peut donc être modulée par la longueur des différentes chaînes d'ADN greffées et par la température.

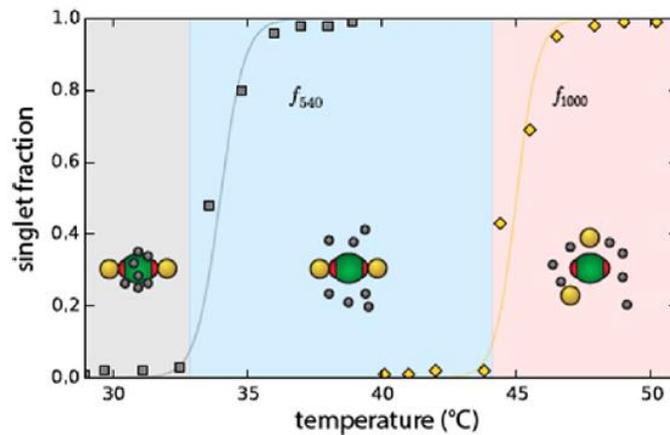


Figure 1.28 : Graphique représentant l'évolution des assemblages en fonction de la température appliquée au système [70].

Le concept de « valence », défini par les interactions entre des atomes, est généralement appliqué aux molécules organiques jusqu'aux structures atomiques, et tend à être appliqué aux particules colloïdales [71]. Wang et coll. ont montré que par la synthèse de particules à patches mimant des atomes hybridés sp , sp^2 , sp^3 puis par fonctionnalisation des patches avec des monobrans d'ADN, ils peuvent reconstruire plusieurs types de morphologies [1]. Les auteurs ont montré qu'en combinant des particules à un, deux, trois ou quatre patches sur lesquels ont été greffés des brins d'ADN marqués par un fluorophore vert (G), avec des particules Janus dont le patch porte des brins d'ADN marqués avec un fluorophore rouge (R), différents clusters peuvent être obtenus (Figure 1.29). Les images de microscopie confocale de fluorescence montrent une reconnaissance (R)-(G) entre les monobrans d'ADN et non (R)-(R) ni (G)-(G) ce qui traduit que la reconnaissance des brins d'ADN est le moteur de l'assemblage des particules. Ces résultats montrent aussi l'importance du contrôle de la taille des patches puisque plusieurs particules à un patch peuvent se lier à un même patch d'une particule à plusieurs patches, comme pour la molécule colloïdale mimant l'éthylène (Figure 1.29f).

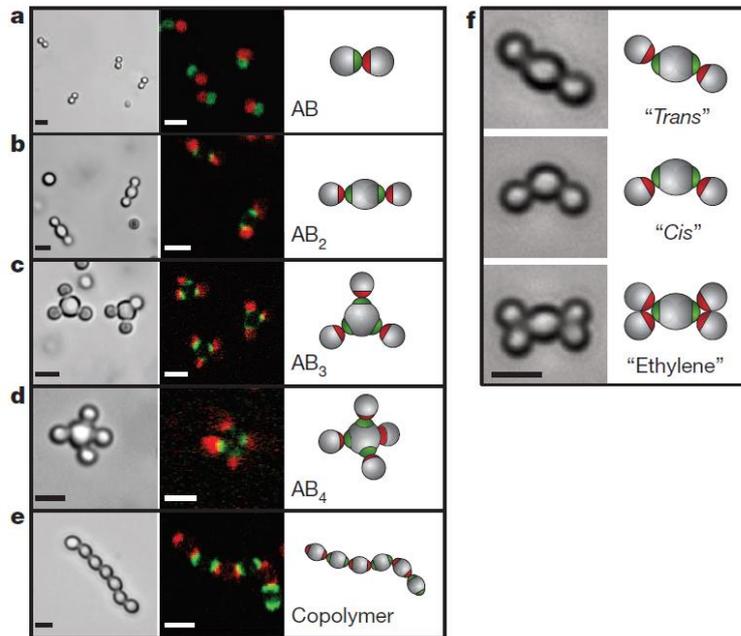


Figure 1.29 : Microscopie en champ clair (panel de gauche), microscopie confocale de fluorescence (panel du milieu) et schémas de différentes molécules colloïdales formées à partir de particules à patchs fonctionnalisés avec des monobrinns d'ADN complémentaires (a-b-c-d-e) ; dans le cas de particules à patchs plus grosses, les isomères cis- et trans- peuvent se former, ainsi que le cluster mimant la molécule d'éthylène (f) ; barre d'échelle : 2 μm [1].

Ce type d'assemblage entre particules à patchs mimant des atomes vers la formation de « molécules colloïdales » peut être vu comme l'analogie d'une réaction chimique. On parle ainsi de « réaction colloïdale » ou de « chimie supracolloïdale » [72]. Comme à l'échelle moléculaire, les atomes colloïdaux sont utilisés comme réactifs et doivent être mélangés dans des conditions stœchiométriques. Dans le cas de la molécule colloïdale AB_4 , les auteurs ont montré que dans les conditions stœchiométriques, 50% des clusters formés ont réellement cette géométrie [1]. Les autres sont du type AB_3 , AB_2 et AB . Ils ont également travaillé avec un excès de 5 particules à un patch (mimant l'atome B) par rapport à la particule tétravalente et ont atteint un rendement de 80% en molécule colloïdale AB_4 .

Basé sur l'approche du puzzle, Gang et coll. ont développé un concept où les instructions d'assemblage sont intégrées au sein des nanoparticules via une armature d'ADN [73]. Chaque lot de nanoparticules possède son propre jeu d'origami d'ADN bien défini ce qui permet de réaliser des interactions sélectives vers la formation d'architectures spécifiques. Une nanostructure composée de quatorze nanoparticules à patchs représentant l'*Homme de Vitruve* de Léonard de Vinci a été obtenue (Figure 1.30). Cinq nanoparticules à patchs de topologies différentes permettent de reproduire cette structure. En réalité, onze nanoparticules chimiquement différentes sont nécessaires (les patchs gris représentent les différents types d'ADN greffés qui peuvent être déclinés sur une particule à patch de même morphologie). Celles-ci ont été introduites en condition stœchiométrique afin d'obtenir le cluster voulu. L'observation de la formation de ce cluster avec un haut degré de fidélité montre à quel point ce concept possède un grand potentiel et de nombreux avantages pour de futurs assemblages.

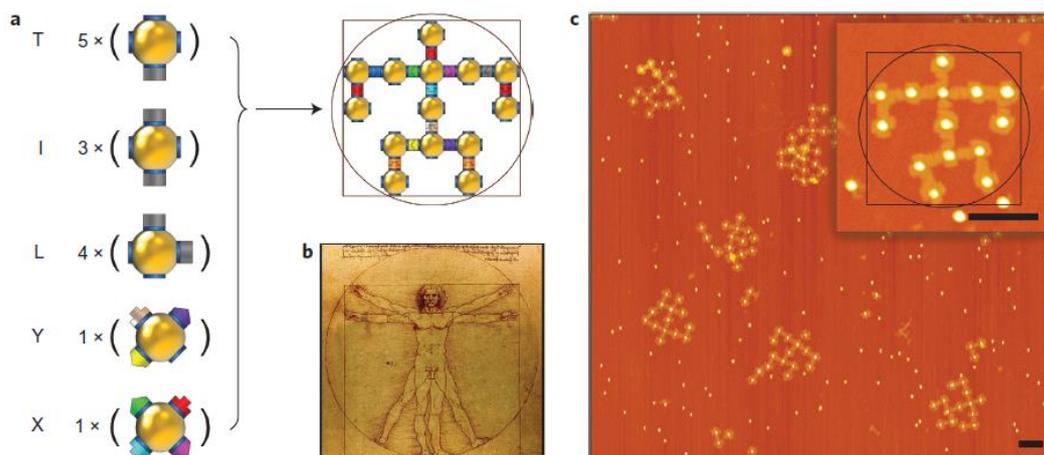


Figure 1.30 : Schéma d'assemblage de cinq types de nanoparticules à patches différents (a) vers la formation d'une architecture arbitraire représentant *L'Homme de Vitruve* de Léonard de Vinci (b), image d'AFM des clusters formés après assemblage (c) ; barre d'échelle : 200 nm [73].

Bien qu'elles fassent appel à une fonctionnalisation chimique des patches, ces voies d'assemblages n'induisent pas la formation d'une liaison purement covalente entre les briques colloïdales à assembler. Dans le but de créer des molécules colloïdales robustes et stables, il est nécessaire de s'intéresser à la chimie covalente d'assemblage à l'échelle colloïdale.

III. Quelle chimie covalente pour lier entre elles des particules ?

À l'échelle atomique, la chimie organique regorge de réactions permettant la formation de liaisons covalentes. Or, à l'échelle colloïdale, cette réactivité peut être différente. L'étude de ces voies covalentes permettant de lier des particules entre elles décrite ici n'est pas exhaustive, seuls les travaux les plus significatifs sont discutés.

1. Par réaction de substitution nucléophile

Xu et coll. ont présenté une nouvelle réaction de couplage entre des nanoparticules polymères et des microparticules [74]. Des groupes β -dicétone sont présents à la surface des nanoparticules (copolymère de polystyrène/poly 3-(4- vinylphényl) pentane-2,4-dione (PS-co-PVPD) de 150 nm de diamètre) et des groupements chlorure de benzyle se trouvent en surface des microparticules (copolymère de polystyrène/chlorométhylpolystyrène de 800 nm de diamètre). La réaction de substitution nucléophile du groupe β -dicétone par le chlorure de benzyle se fait dans le toluène et est catalysée par la triéthylamine (TEA). À la fin de la réaction, l'observation au microscope électronique en transmission (MET) a montré que les nanoparticules sont liées à la surface des microparticules, formant un assemblage hiérarchique de particules. Une expérience de référence a été réalisée, en mélangeant initialement les dispersions de nanoparticules et microparticules dans le toluène, sans addition de TEA, à 60°C pendant 24 h. Puis les deux types de particules ont été séparés par centrifugation et des mélanges simples de chacune d'entre-elles ont été observés. En comparaison, il a été montré que les nanoparticules liées à la surface des microparticules ne peuvent pas être éliminées par simple centrifugation, ce qui suggère que les deux

particules sont liées de manière covalente après la réaction de couplage. Le type de cluster formé est représenté sur le cliché de MET de la Figure 1.31. Plusieurs techniques de spectroscopies (FTIR, (CP-MAS) NMR et XPS) ont été utilisées pour caractériser les particules hiérarchiques formées afin de confirmer que les particules sont liées de manière covalente. Cette nouvelle réaction de couplage apparaît comme une stratégie prometteuse en matière de modification de surface de particules.

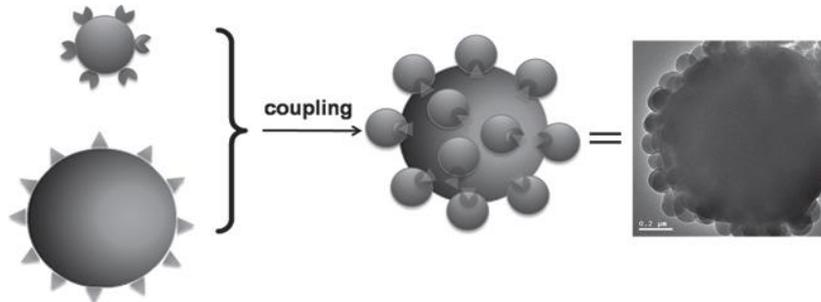


Figure 1.31 : Schéma d'assemblage entre des nanoparticules de PS-co-PVPD fonctionnalisées avec des groupements β -dicétones et des microparticules de PS-co-PCMS fonctionnalisées par des groupements chlorure de benzyle ; cliché de MET du cluster formé ; barre d'échelle : 200 nm [74].

2. Par amination réductrice

La synthèse de tétrapodes de silice à patches a été reportée par Stein et coll. [75]. Des groupements hexadécyle sont greffés sur toute leur surface sauf au niveau de leurs sommets, fonctionnalisés quant à eux par des fonctions thiols. Les auteurs ont montré qu'après modification des fonctions thiol par des fonctions aldéhyde puis assemblage de ces particules avec des silices colloïdales sphériques aminées en surface, une réaction d'amination réductrice se produit en présence de $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$. Les sphères sont ainsi immobilisées au niveau des sommets des tétrapodes ce qui démontre bien la précision et la sélectivité de l'assemblage de briques de base ayant une anisotropie structurelle et fonctionnelle.

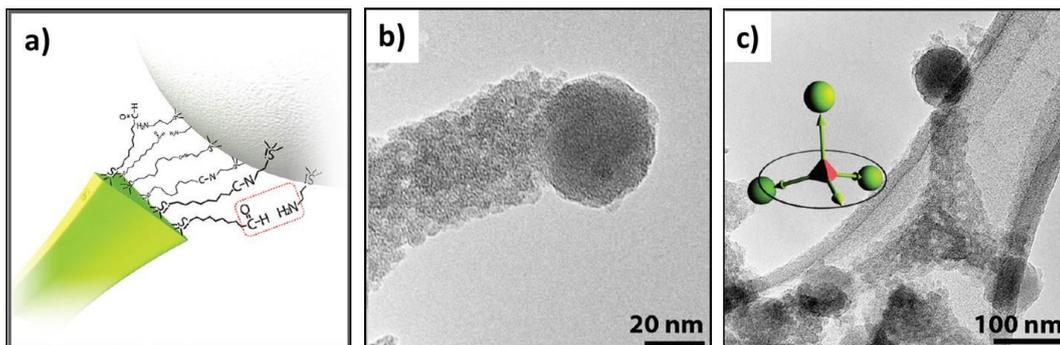


Figure 1.32 : Schéma du procédé d'assemblage basé sur une amination réductrice entre un aldéhyde et une amine primaire (a) ; cliché MET d'une nanoparticule de silice liée à l'extrémité d'un tétrapode (b) ; cliché MET d'un cluster mimant une molécule d'ammoniac formé de trois nanoparticules de silice chacune liée à une extrémité d'un tétrapode (c) [75].

3. Par réaction de Diels-Alder

Workentin et coll. ont développé l'assemblage entre des nanoparticules d'or de 2 nm de diamètre modifiées en surface par des fonctions maléimide et des nanoparticules d'or modifiées en surface par des fonctions furane via une réaction de rétro Diels-Alder [76]. Les auteurs ont montré par

spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^1H) que l'assemblage de ces deux types de particules induit la formation de liaisons covalentes, même si une très faible quantité de fonctions maléimide et furane ont réagi. En revanche, les auteurs ont observé la formation de dimères et d'agrégats plus conséquents en MET haute résolution. Même après quelques heures, ils ont pu observer visuellement la formation de précipités. Après une heure de chauffage à 100°C de cette solution hétérogène, le précipité disparaît grâce à une réaction directe de Diels-Alder. Enfin, les auteurs ont montré qu'en présence de succinimide (à la place de fonctions maléimide), aucun précipité n'est observable, signe que la formation de liaisons covalentes n'a pas eu lieu.

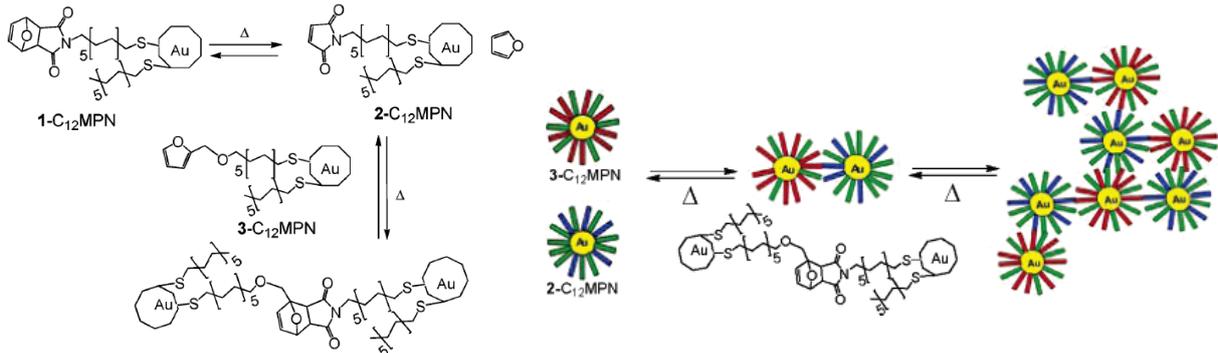


Figure 1.33 : Schéma d'assemblage entre des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec des groupements furane (en rouge) et des nanoparticules d'or portant des fonctions maléimide (en bleu) via une réaction de rétro Diels-Alder [76].

4. Par formation d'une liaison peptidique

Ling et coll. ont étudié la synthèse de particules Janus de $5\ \mu\text{m}$ de diamètre via une technique de masquage puis leur assemblage par voie covalente avec des particules de silice de taille inférieure [77]. Des particules de silice de $5\ \mu\text{m}$ ont été déposées sur un substrat puis une couche de PMMA a été déposée de manière à les recouvrir totalement. Puis un traitement au plasma d' O_2 a permis de découvrir partiellement la surface des particules de silice, laissant ainsi un patch accessible, le reste de la particule étant masqué par le PMMA. De l'APTES a été ajouté sur ces particules, ce dernier ne pouvant réagir qu'au niveau de la surface de silice accessible. Puis, des nanoparticules de silice de $60\ \text{nm}$ fonctionnalisées avec des groupements N-hydroxysuccinimide ester ont été ajoutées et enfin, le PMMA a été éliminé. Les auteurs ont montré que le temps de traitement au plasma permet de contrôler la taille du patch de la particule Janus. Les clichés de MEB de la Figure 1.34 montrent que pour un temps de traitement de 10 secondes (B et D), la taille des patches est moindre que pour un temps de traitement de 90 secondes (C et E). Les nanoparticules de silice se sont assemblées seulement au niveau du patch qui a été fonctionnalisé spécifiquement. Les auteurs ont également montré qu'en fonctionnalisant les patches avec de la rhodamine, l'intensité de fluorescence est d'autant plus grande que le patch est large, donc que le traitement au plasma a été long. Sur ce même principe de masquage, Feng et coll. ont reporté une méthode simple de synthèse de particules Janus dont le patch a été fonctionnalisé avec des brins d'ADN [78]. Par assemblage de particules de tailles différentes mais synthétisées de la même manière, les auteurs ont montré la possibilité de réaliser des clusters aux morphologies variées.

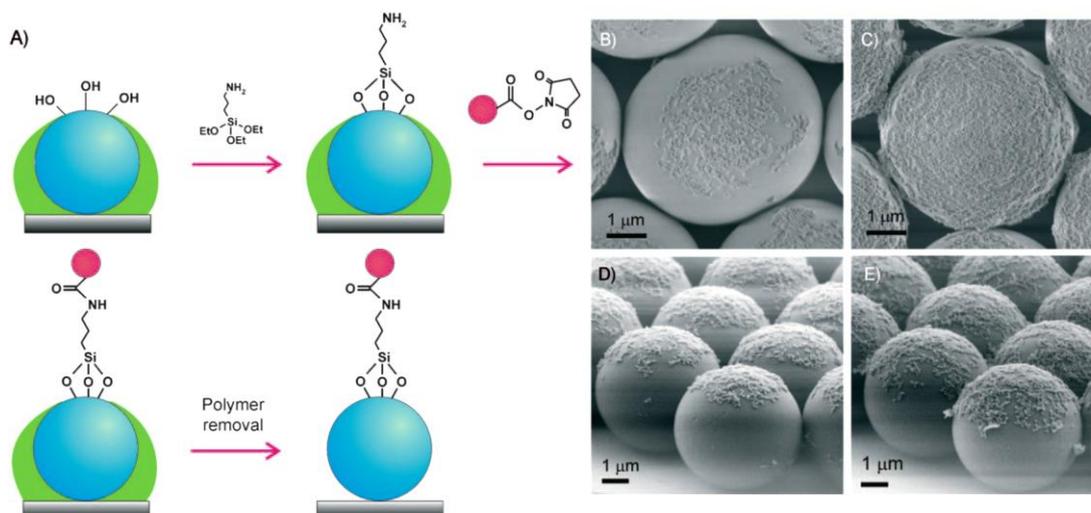


Figure 1.34 : Schéma de synthèse des particules Janus et leur assemblage avec des particules de silice plus petites (A) ; clichés de MEB des clusters obtenus après assemblage après un temps d'exposition au plasma de O_2 de 10 secondes (B,D) et 90 secondes (C,E) [77].

IV. Travaux précédents menés à l'Université de Bordeaux

L'objectif de ces travaux de thèse repose sur l'assemblage covalent de particules à patches afin d'obtenir des molécules colloïdales mimant la géométrie de molécules simples. Les travaux de thèse successifs de Stéphane Reculosa [79], Adeline Perro [80], David Nguyen [81], Anthony Désert [82] et de Céline Hubert [83] ont permis de mettre au point des protocoles de synthèse permettant d'obtenir des grandes quantités de particules à patches silice-polystyrène. Leurs travaux ont notamment porté sur la synthèse de nanoparticules hybrides mimant la molécule de méthane CH_4 . Ces particules sont formées d'un cœur de silice entouré de quatre nodules de polystyrène et sont obtenues via un procédé de polymérisation en émulsion ensemencée [84]. Il a été montré qu'il est possible d'utiliser ces particules afin d'obtenir des atomes colloïdaux en procédant à un recroissance du cœur de silice suivi de la dissolution des nodules de polystyrène dans le THF (Figure 1.35) [85]. Le nombre de nodules de polystyrène régit le nombre de cavités et induit une valence aux particules. Il a également été reporté la synthèse d'autres types de particules hybrides telles que des monopodes [86], [87], des bipodes et de tripodes [84] créant ainsi des particules à valence 1, 2 et 3 respectivement. Les auteurs ont montré que la surface des particules de silice ainsi que le fond des cavités peuvent être fonctionnalisés spécifiquement, ce qui leur confère un caractère de particules à patches à la fois enthalpiques et entropiques [34].

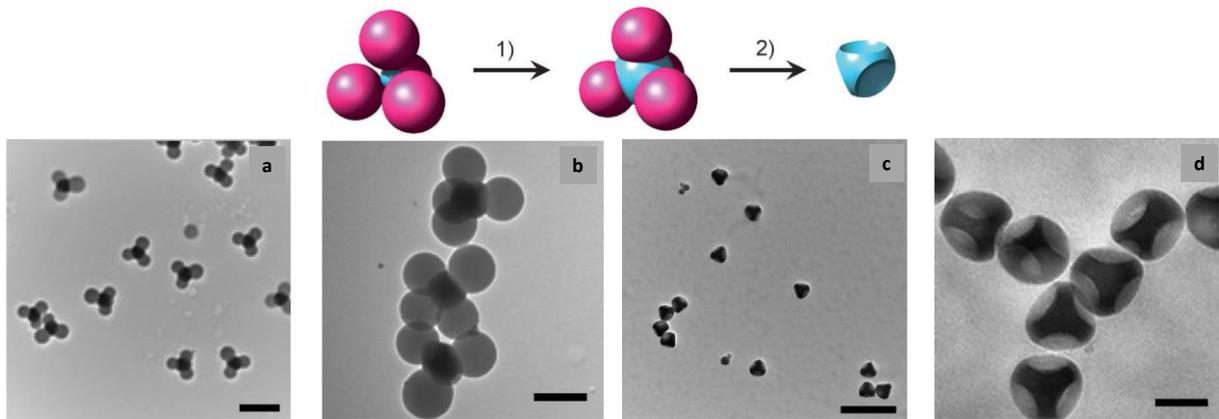


Figure 1.35 : (1) Schéma de la croissance du cœur de silice (en bleu) des nanoparticules hybrides tétrapodiques silice-polystyrène et (2) dissolution des nodules de polystyrène (en rose); (a-b) Clichés de MET des tétrapodes après croissance et (c-d) après dissolution des nodules de polystyrène; barres d'échelle : (a-c) 500 nm et (b-d) 100 nm [85].

Par la suite, une partie des travaux de thèse de Cyril Chomette a ouvert la voie sur la fonctionnalisation sélective des chaînes résiduelles de polystyrène au fond des cavités des particules à patches [88]. L'avantage de ces résidus de chaînes de polystyrène est qu'il s'agit de macromolécules ayant une longue portée favorable pour des interactions lors d'assemblages. Il a étudié l'assemblage de ces particules avec des nanoparticules d'or via un mécanisme d'adsorption ou avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées afin de réaliser des liaisons covalentes au sein des structures obtenues.

V. Conclusion

Il existe de nombreuses voies de synthèse et d'assemblages de particules colloïdales. La morphologie des particules n'a cessé d'être de plus en plus complexe jusqu'à devenir des analogues à des atomes via la présence de patches à leur surface ce qui introduit la notion de valence. La directionnalité des patches permet, par assemblage des particules, d'atteindre des structures plus complexes, impossibles à obtenir avec des particules isotropes.

Les voies d'assemblage sont multiples : par déplétion, sous champ électrique, sous champ magnétique, par interactions hydrophobes ou par réaction chimique. Le développement de l'ADN dans le domaine des micro- et nanoparticules a permis d'obtenir des molécules colloïdales et des structures très complexes mais en faible quantité et à des coûts élevés. De plus, le désavantage de cette voie est qu'elle repose sur des liaisons hydrogène. Afin d'obtenir des molécules colloïdales robustes faisant intervenir des interactions fortes, la voie chimique via la formation de liaisons covalentes semble être la plus adéquate, mais n'est pas la voie ayant été la plus développée.

Les nanoparticules de silice à patches développées à l'Université de Bordeaux ont le double avantage d'avoir des cavités en nombre contrôlé à leur surface, ainsi que des chaînes de polystyrène au fond de celles-ci, ce qui leur confère des patches à la fois entropiques et enthalpiques. La fonctionnalisation chimique sélective d'une partie des motifs de ces macromolécules est un avantage puisque lors de l'assemblage, chaque groupement fonctionnalisé joue le rôle de « point de colle covalent » et rend ainsi la structure obtenue plus robuste.

Le but de ces travaux de thèse est donc de diversifier les voies chimiques de fonctionnalisation et d'assemblage des particules à patchs afin de tendre vers la formation de molécules colloïdales. Diverses voies de chimie covalentes ont été étudiées afin d'obtenir dans un premier temps des structures analogues à des molécules simples. Puis en modifiant différents paramètres lors de l'assemblage, de nouvelles structures plus complexes ont pu être obtenues (Figure 1.36).

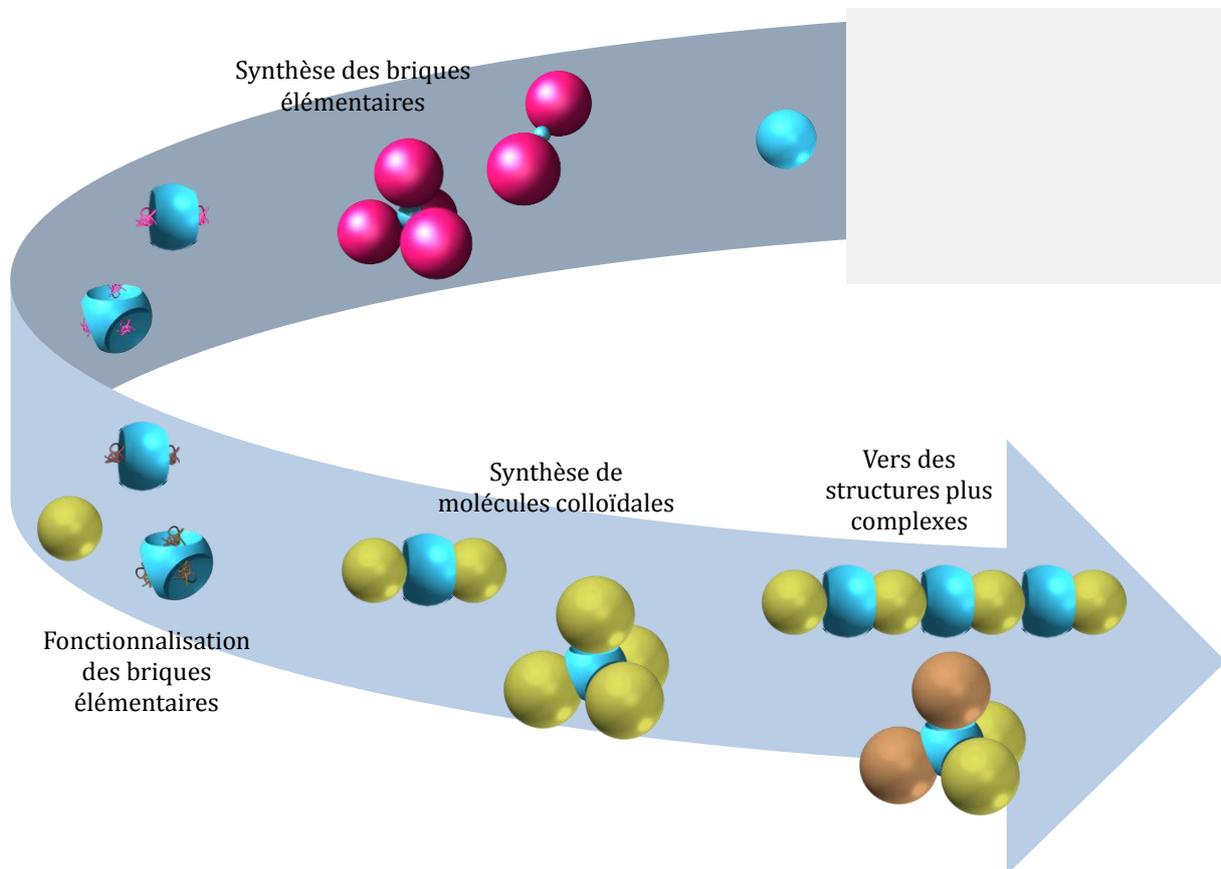


Figure 1.36 : Stratégie employée vers la synthèse de molécules colloïdales et de structures plus complexes. La fonctionnalisation chimique des chaînes de polystyrène greffées au fond des cavités des particules à patchs, ainsi que la fonctionnalisation chimique de surface de particules de silice sphériques permet de réaliser des liens covalents entre les différentes briques élémentaires à assembler.

Références

- [1] Y. Wang, Y. Wang, D. R. Breed, V. N. Manoharan, L. Feng, A. D. Hollingsworth, M. Weck, D. J. Pine, *Nature* **2012**, 491, 51.
- [2] A. S. Powers, H. G. Liao, S. N. Raja, N. D. Bronstein, A. P. Alivisatos, H. Zheng, *Nano Letters* **2017**, 17, 15.
- [3] V. J. Anderson, H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **2002**, 416, 811.
- [4] T. Palberg, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2014**, 26, 333101.
- [5] H. Zhang, E. W. Edwards, D. Wang, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 3288.
- [6] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, S. O'Brien, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 3620.
- [7] I. de Feijter, L. Albertazzi, A. R. A. Palmans, I. K. Voets, *Langmuir* **2015**, 31, 57.
- [8] S. Cantekin, T. F. A. de Greef, A. R. A. Palmans, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 6125.
- [9] M. Gerth, I. K. Voets, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 4414.
- [10] R. Klajn, K. J. Bishop, B. A. Grzybowski, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, 104, 10305.
- [11] P. H. Rogers, E. Michel, C. A. Bauer, S. Vanderet, D. Hansen, B. K. Roberts, A. Calvez, J. B. Crews, K. O. Lau, A. Wood, *Langmuir* **2005**, 21, 5562.
- [12] J. S. Oh, Y. Wang, D. J. Pine, G.-R. Yi, *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 8337.
- [13] Y. Wang, Y. Wang, X. Zheng, E. Ducrot, J. S. Yodh, M. Weck, D. J. Pine, *Nature* **2015**, 6, 7253.
- [14] C. Zhang, R. J. Macfarlane, K. L. Young, C. H. J. Choi, L. Hao, E. Auyeung, G. Liu, X. Zhou, C. A. Mirkin, "A general approach to DNA-programmable atom equivalents," *Nature Materials* **2013**, 12, 741.
- [15] F. Lu, K. G. Yager, Y. Zhang, H. Xin, O. Gang, *Nature Communications* **2015**, 6, 6912.
- [16] M. N. O'Brien, M. R. Jones, B. Lee, C. A. Mirkin, *Nature Materials* **2015**, 14, 833.
- [17] K. M. HO, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Physical Review Letters* **1990**, 65, 3152.
- [18] É. Ducrot, M. He, G.-R. Yi, D. J. Pine, *Nature Materials* **2017**, 16, 652.
- [19] W. Liu, N. A. Mahynski, O. Gang, A. Z. Panagiotopoulos, S. K. Kumar, *ACS Nano* **2017**, 11, 4950.
- [20] Y. Kim, R. J. Macfarlane, M. R. Jones, C. A. Mirkin, *Science* **2016**, 351, 579.
- [21] Y. Tian, Y. Zhang, T. Wang, H. L. Xin, H. Li, O. Gang, *Nature Materials* **2016**, 15, 654.
- [22] R. Schreiber, I. Santiago, A. Ardavan, A. J. Turberfield, *ACS Nano* **2016**, 10, 7303.
- [23] S. C. Glotzer M. J. Solomon, *Nature Materials* **2007**, 6, 557–562.
- [24] A. van Blaaderen, *Science* **2003**, 301, 470.
- [25] A. van Blaaderen, *Nature* **2006**, 439, 545.

- [26] E. Duguet, A. Désert, A. Perro, S. Ravaine, *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 941.
- [27] G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.* **2005**, 6, 697.
- [28] L. C. Brousseau III, J. P. Novak, S. M. Marinakos, D. L. Feldheim, *Advanced Materials* **1999**, 11, 447.
- [29] J. P. Novak, D. L. Feldheim, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 3979.
- [30] M. A. Olson, A. Coskun, R. Klajn, L. Fang, S. K. Dey, K. P. Browne, B. A. Grzybowski, J. F. Stoddart, *Nano Letters* **2009**, 9, 3185.
- [31] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, 382, 607.
- [32] X. Xu, N. L. Rosi, Y. Wang, F. Huo, C. A. Mirkin, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 9286.
- [33] F. A. Aldaye, H. F. Sleiman, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 4130.
- [34] C. Hubert, C. Chomette, A. Désert, M. Sun, M. Treguer-Delapierre, S. Mornet, A. Perro, E. Duguet, S. Ravaine, *Faraday Discussions* **2015**, 181, 139.
- [35] F. Sciortino, A. Giacometti, G. Pastore, *Physical Review Letters* **2009**, 103, 23.
- [36] G. Munaò, Z. Preisler, T. Vissers, F. Smallenburg, F. Sciortino, *Soft Matter* **2013**, 9, 2652.
- [37] Z. Preisler, T. Vissers, F. Smallenburg, G. Munaò, F. Sciortino, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, 117, 9540.
- [38] T. Vissers, Z. Preisler, F. Smallenburg, M. Dijkstra, F. Sciortino, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, 138, 164505.
- [39] T. Vissers, F. Smallenburg, G. Munaò, Z. Preisler, F. Sciortino, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 144902.
- [40] G. Munaò, P. O'Toole, T. S. Hudson, D. Costa, C. Caccamo, A. Giacometti, F. Romano, *Soft Matter* **2014**, 10, 5269–5279.
- [41] F. Romano, F. Sciortino, *Nature materials* **2011**, 10, 3.
- [42] G. van Anders, N. K. Ahmed, R. Smith, M. Engel, S. C. Glotzer, *ACS Nano* **2014**, 8, 931.
- [43] A. Haji-Akbari, M. Engel, A. S. Keys, X. Zheng, R. G. Petscheck, P. Palffy-Muhoray, S. C. Glotzer, *Nature* **2009**, 462, 773.
- [44] P. F. Damasceno, M. Engel, S. C. Glotzer, *ACS Nano* **2012**, 6, 609.
- [45] P. F. Damasceno, M. Engel, S. C. Glotzer, *Science* **2012**, 337, 453.
- [46] Q. Chen, S. C. Bae, S. Granick, *Nature* **2011**, 469, 381.
- [47] A. Perro, S. Reculusa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 3745.
- [48] A. Walther A. H. E. Müller, *Chemical Reviews* **2013**, 113, 5194.
- [49] J. Zhang, B. A. Grzybowski, S. Granick, *Langmuir* **2017**, 33, 6964.
- [50] S. Ravaine, E. Duguet, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2017**, 30, 45.

- [51] Q. Chen, J. Yan, J. Zhang, S. C. Bae, S. Granick, *Langmuir* **2012**, 28, 13555.
- [52] S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K. S. Schweizer, S. Granick, *Advanced Materials* **2010**, 22, 1060.
- [53] D. Rodríguez-Fernández L. M. Liz-Marzán, *Particle & Particle Systems Characterization* **2013**,30, 46.
- [54] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, D. J. Pine, *Nature* **2010**, 464, 575.
- [55] Y.-S. Cho, G.-R. Yi, S.-H. Kim, S.-J. Jeon, M. T. Elsesser, H. K. Yu, S.-M. Yang, D. J. Pine, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 3183.
- [56] A. B. Pawar, I. Kretschmar, *Langmuir* **2008**, 24, 355.
- [57] D. J. Kraft, W. S. Vlug, C. M. van Kats, A. van Blaaderen, A. Imhof, W. K. Kegel, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 1182.
- [58] H. Zhang, E. Tumarkin, R. Peerani, Z. Nie, R. M. A. Sullan, G. C. Walker, E. Kumacheva, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 12205.
- [59] Y. Wang, Y. Wang, X. Zheng, G.-R. Yi, S. Sacanna, D. J. Pine, M. Weck, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 6866.
- [60] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, L. Rossi, D. J. Pine, *Soft Matter* **2011**, 7, 1631.
- [61] S. Sacanna, L. Rossi, D. J. Pine, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 6112.
- [62] S. Gangwal, O. J. Cayre, O. D. Velev, *Langmuir* **2008**, 24, 13312.
- [63] Z. Nie, D. Fava, E. Kumacheva, S. Zou, G. C. Walker, M. Rubinstein, *Nature Materials* **2007**, 6, 609.
- [64] Q. Chen, E. Diesel, J. K. Whitmer, S. C. Bae, E. Luijten, S. Granick, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 7725.
- [65] M. Rycenga, J. M. McLellan, Y. Xia, *Advanced Materials* **2008**, 20, 2416.
- [66] Y. Wang, A. D. Hollingsworth, S. K. Yang, S. Patel, D. J. Pine, and M. Weck, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 14064.
- [67] I. Haidar, J. Aubard, G. Lévi, S. Lau-Truong, L. Mouton, D. R. Neuville, N. Félidj, L. Boubekeur-Lecaque, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 23149.
- [68] F. Benyettou, X. Zheng, E. Elacqua, Y. Wang, P. Dalvand, Z. Asfari, J.-C. Olsen, D. S. Han, N. Saleh, M. Elhabiri, M. Weck, A. Trabolsi, *Langmuir* **2016**, 32, 7144.
- [69] Y. Zhou, D. Wang, S. Huang, G. Auernhammer, Y. He, H.-J. Butt, S. Wu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2725.
- [70] X. Zheng, Y. Wang, Y. Wang, D. J. Pine, M. Weck, *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 3984.
- [71] M. R. Jones C. A. Mirkin, *Nature* **2012**, 491, 42.

- [72] L. Kesavan, R. Tiruvalam, M. H. A. Rahim, M. I. Bin Saiman, D. I. Enache, R. L. Jenkins, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, S. H. Taylor, D. W. Knight, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Science* **2011**, 331, 195.
- [73] W. Liu, J. Halverson, Y. Tian, A. V. Tkachenko, O. Gang, *Nature Chemistry* **2016**, 8, 867.
- [74] J. Xu, D. Wang, N. Li, Y. Zhang, W. Zhang, P. Sun, *Macromolecular rapid communications* **2011**, 32, 1916.
- [75] F. Li, W. C. Yoo, M. B. Beernink, A. Stein, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 18548.
- [76] J. Zhu, A. J. Kell, M. S. Workentin, *Organic Letters* **2006**, 8, 4993.
- [77] X. Y. Ling, I. Y. Phang, C. Acikgoz, M. D. Yilmaz, M. A. Hempenius, G. J. Vansco, J. Huskens, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 7677.
- [78] L. Feng, R. Dreyfus, R. Sha, N. C. Seeman, P. M. Chaikin, *Advanced Materials* **2013**, 25, 2779.
- [79] S. Reculosa, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale », **2004**.
- [80] A. Perro, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlée », **2006**.
- [81] D. Nguyen, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Étude de la nucléation contrôlée de latex polymère à la surface de nanoparticules d'oxyde pour l'élaboration de colloïdes hybrides structurés », **2008**.
- [82] A. Désert, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée », **2011**.
- [83] C. Hubert, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Ingénierie de particules et assemblages à l'échelle colloïdale », **2016**.
- [84] A. Perro, E. Duguet, O. Lambert, J.-C. Taveau, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 361.
- [85] A. Désert, C. Hubert, Z. Fu, L. Moulet, J. Majimel, P. Barboteau, A. Thill, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 11068.
- [86] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, S. Ravaine, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 3338.
- [87] A. Perro, S. Reculosa, F. Pereira, M.-H. Delville, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Chemical Communications* **2005**, 44, 5542.
- [88] C. Chomette, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Design and synthesis of plasmonic meta-atoms from patchy particles », **2015**.

Chapitre II

Synthèse et fonctionnalisation des briques colloïdales élémentaires

Ce chapitre concerne la description de la synthèse et fonctionnalisation de toutes les particules dont l'assemblage sera étudié dans les chapitres suivants. Il s'agit notamment des particules de silice à cavités (patches « entropiques »), celles dont les cavités ont été rendues chimiquement réactives (patches à la fois « entropiques » et « enthalpiques ») et les colloïdes sphériques de silice fonctionnalisés en surface de manière isotrope et voués à jouer le rôle de satellites des particules à patches après assemblage. Dans tous les cas, les colloïdes précurseurs sont des nanoparticules sphériques de silice présentant une distribution en taille la plus étroite possible. Certaines de ces synthèses avaient été développées et optimisées lors des travaux de thèses précédents [1–6]. En revanche, les synthèses décrites dans les parties III.3, III.5, IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6 ont été mises au point dans le cadre de cette étude.

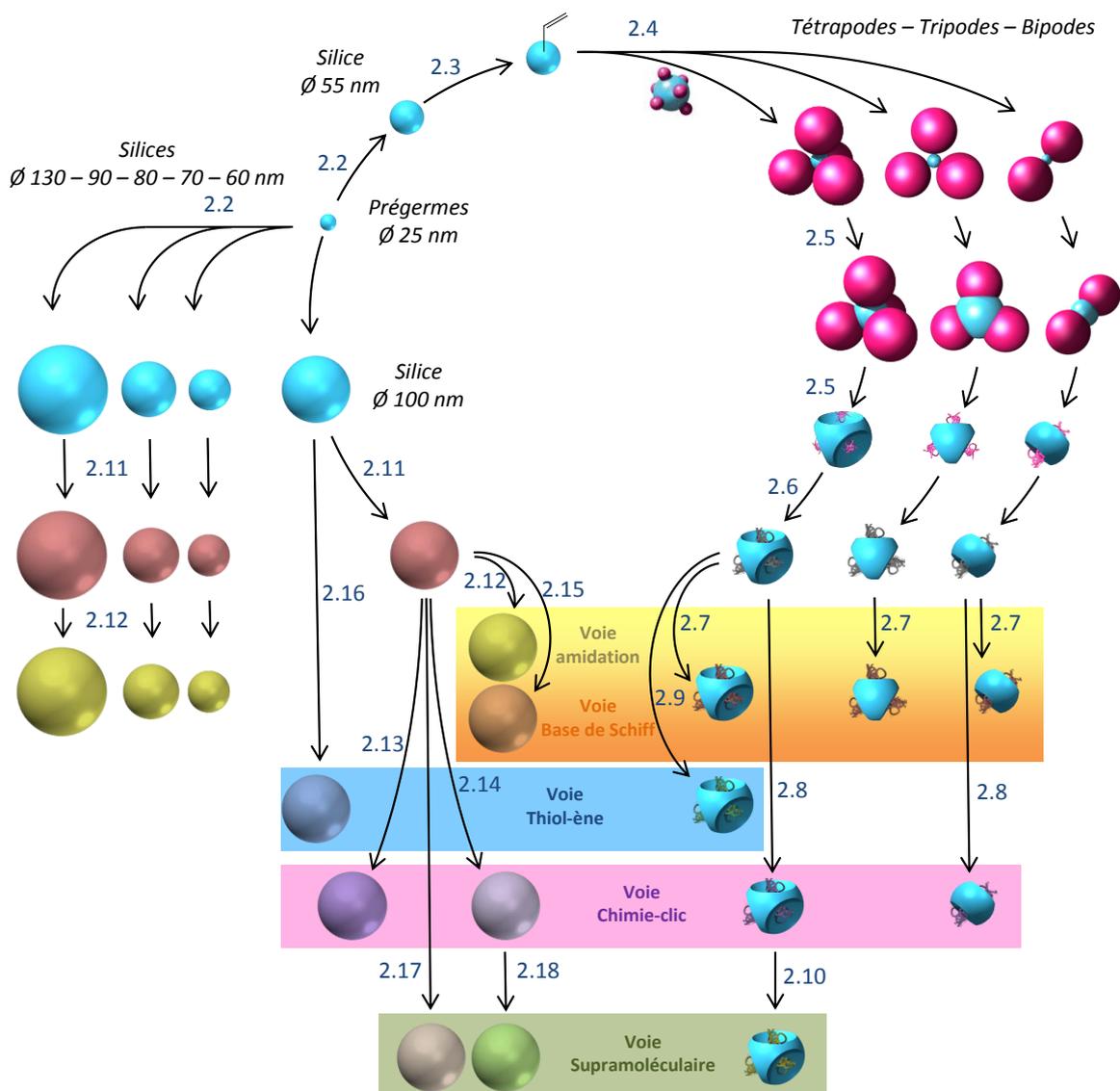


Figure 2.1 : Schéma général des synthèses et fonctionnalisations des diverses briques colloïdales utilisées pour les assemblages par les différentes voies covalentes et supramoléculaires ; Les notations « 2.n » correspondent aux numéros des protocoles.

I. Synthèse des nanoparticules de silice précurseurs

Pour obtenir des lots monodisperses en taille, la synthèse des particules de silice s'opère en deux étapes. La première consiste en la synthèse de pré-germes d'environ 25 nm par hydrolyse-condensation de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) en solution aqueuse [7]. L'ajout de L-arginine permet de se placer dans des conditions basiques douces contrairement à un milieu ammoniacal, ce qui permet de réguler le grossissement des pré-germes, puis de les stabiliser afin d'éviter leur agrégation une fois placés en solution hydro-alcoolique. Le milieu biphasique ainsi généré, maintenu à 60°C sous agitation contrôlée, permet la synthèse de ces pré-germes par diffusion et réaction lente du TEOS à l'interface TEOS/milieu aqueux [8].

L'étape suivante est le grossissement des pré-germes de silice par ajout à vitesse contrôlé de TEOS. Cette étape a lieu en milieu hydro-alcoolique dit milieu Stöber. La quantité de TEOS ajoutée durant le regrossissement des pré-germes est primordiale pour contrôler le diamètre final des nanoparticules de silice désirées [8]. Ce volume est établi à l'aide de l'Équation 2.1. Les protocoles 2.1 et 2.2 décrivent dans le détail ces deux étapes de synthèse.

Protocole 2.1 : Synthèse des pré-germes de silice.

Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'une colonne réfrigérante et d'un barreau aimanté sont introduits 100 mL d'eau ultrapure et 100 mg de L-arginine. Le ballon est placé dans un bain d'huile à 60°C sous agitation à 300 rpm. Après 15 min d'homogénéisation, un volume de 10 mL de TEOS est ajouté doucement au centre du vortex pour former une phase organique au-dessus de la phase aqueuse. Au bout de 3 jours, la réaction est supposée terminée : la phase organique a disparu et le milieu réactionnel est désormais légèrement trouble. Les caractéristiques morphologiques des pré-germes sont contrôlées par MET et la concentration en nanoparticules est déterminée par la technique des extraits secs.

Protocole 2.2 : Grossissement des pré-germes de silice.

Dans un ballon monocol d'un litre équipé d'un barreau aimanté sont introduits 455 mL d'éthanol absolu, 35 mL d'ammoniaque et 10 mL de la suspension aqueuse de pré-germes obtenus selon le protocole 2.1, puis homogénéisés à 400 rpm. Le diamètre final moyen des nanoparticules est contrôlé par le calcul du volume de TEOS à ajouter selon l'équation 2.1.

$$V_{\text{TEOS}} = \frac{M_{\text{TEOS}} \cdot \rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} \cdot \rho_{\text{TEOS}}} \cdot N_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot (D_f^3 - D_i^3) \quad \text{Équation 2.1}$$

Où M représente la masse molaire, ρ la masse volumique, N_{SiO_2} le nombre de particules de silice, D_f le diamètre attendu de la silice et D_i son diamètre initial. Le TEOS est ajouté à l'aide d'un pousse-seringue automatique (0,5 ml/h) et l'agitation est maintenue 2 h au-delà. Le diamètre moyen des nanoparticules est vérifiée par MET par analyse statistique d'au moins 600 particules et leur concentration par la technique des extraits secs.

Plusieurs lots de nanoparticules de silice avec principalement sept tailles différentes ont été préparés au cours de cette étude ; les diamètres visés étant 55 nm, 60 nm, 70 nm, 80 nm, 90 nm, 100 nm, 130 nm. Lorsque celle-ci a nécessité de préparer plusieurs lots identiques, leur analyse a montré un écart maximum de ± 5 nm sur les diamètres moyens déterminés par MET, les distributions en taille étant tout-à-fait similaires. Le Tableau 2.1 présente les conditions de synthèse et les caractéristiques physico-chimiques de huit lots représentatifs dont un lot de pré-germes. On peut noter que l'étape de grossissement permet effectivement de resserrer la distribution en taille par rapport au lot de pré-germes et que les diamètres moyens obtenus sont très proches des valeurs

visées. Comme attendu, les tailles moyennes déterminées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) sont supérieures à celles déterminées par MET (Figure 2.1), car elles concernent le volume hydrodynamique qui intègre le cortège de molécules de solvant accompagnant les particules dans leur mouvement. Par la suite, les lots seront systématiquement désignés par leur diamètre moyen déterminé par MET.

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales des synthèses des pré-germes et des nanoparticules de silice par étape de regrossissement et résultats des mesures des tailles des particules par analyses statistiques des clichés de MET (en bleu) et par DLS (en vert).

Nanoparticules de silice - diamètre visé (en nm)	Volume de TEOS (en mL)	Ratio massique TEOS/silice	Diamètre obtenu en MET (en nm)	<i>PDI (au MET)</i>	Diamètre obtenu en DLS (en nm)	<i>PDI (en DLS)</i>	Concentration (en particules/L)
Pré-germes - 25	10	-	23	<i>1,054</i>	32,8	<i>1,160</i>	$1,80 \cdot 10^{18}$
Silice - 55	-	33	53	<i>1,035</i>	69,1	<i>1,194</i>	$6,58 \cdot 10^{16}$
Silice - 60	-	44	63	<i>1,033</i>	108,5	<i>1,081</i>	$7,46 \cdot 10^{16}$
Silice - 70	-	72	73	<i>1,035</i>	112,8	<i>1,064</i>	$9,37 \cdot 10^{16}$
Silice - 80	-	110	82	<i>1,030</i>	119,7	<i>1,051</i>	$2,45 \cdot 10^{16}$
Silice - 90	-	158	94	<i>1,027</i>	126,5	<i>1,033</i>	$2,73 \cdot 10^{16}$
Silice - 100	-	218	103	<i>1,027</i>	132,4	<i>1,056</i>	$2,99 \cdot 10^{16}$
Silice - 130	-	484	131	<i>1,019</i>	162,0	<i>1,024</i>	$2,52 \cdot 10^{16}$

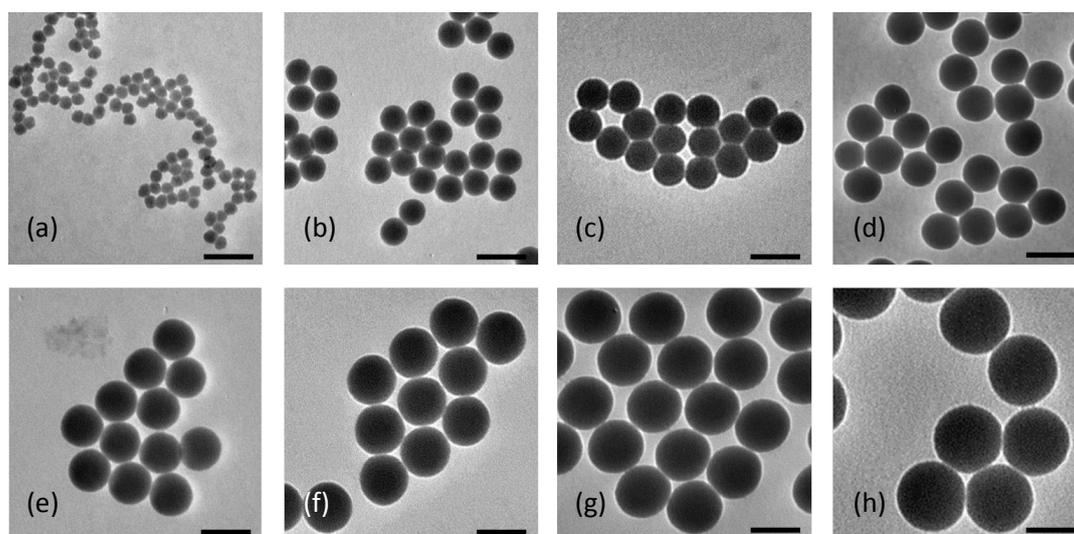


Figure 2.2 : Clichés MET typiques des (a) pré-germes de silice de 23 ± 2 nm, (b) nanoparticules de silice de 53 ± 2 nm, (c) de 63 ± 2 nm, (d) de 73 ± 3 nm, (e) de 82 ± 3 nm, (f) de 94 ± 2 nm, (g) de 103 ± 2 nm et (h) de 131 ± 2 nm tels que décrits dans le Tableau 2.1 ; barres d'échelle : 100 nm.

II. Synthèse de particules à patchs cavitaires dits patchs « entropiques »

1. Préparation des germes de silice

Pour que, au cours de la réaction de polymérisation en émulsion en styrène, les nodules de polystyrène (PS) s'accrochent et grossissent à la surface des nanoparticules de silice, il est nécessaire

de modifier la surface de celles-ci pour non seulement les rendre suffisamment organophiles, mais aussi y établir des liaisons covalentes par copolymérisation. Les agents de couplage retenus sont le méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS) ou le méthacryloxypropyltriéthoxysilane (MPS) (Figure 2.3). Les travaux précédents ont montré que le taux de greffage nominal doit être de 0,5 fonction/nm² pour contrôler de manière optimale l'angle de contact entre les nodules de PS et la nanoparticule de silice [4]. Lorsque ce taux est trop faible, les germes ne captent pas suffisamment de latex de PS en croissance et ceux-ci sont insuffisamment fixés (effondrement des nodules de PS sur les grilles MET). Lorsque le taux est trop élevé, les nodules de latex sont trop mouillants et des particules cœur-écorce silice-PS sont obtenues au lieu des particules multipodiques escomptées.

L'étape de modification de surface des nanoparticules de silice est menée en continuité de leur synthèse (protocole 2.3). Elles sont finalement dispersées dans l'eau et ne subissent pas de caractérisation particulière pour vérifier la présence des groupes méthacrylate en surface, l'étape de polymérisation suivante étant le test critique qui permet d'en vérifier l'efficacité. La densité de greffage de 0,5 fonction/nm² est donc une valeur nominale, et non une valeur réelle établie par un dosage post-synthèse quelconque.

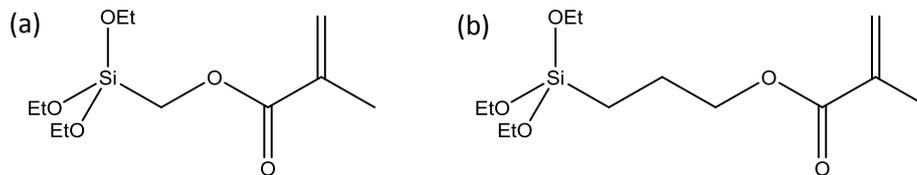


Figure 2.3 : Agents de couplage pour la fonctionnalisation des particules de silice utilisés lors de la polymérisation ensemencée du styrène : (a) méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS) et (b) méthacryloxypropyltriéthoxysilane (MPS).

Protocole 2.3 : Fonctionnalisation des nanoparticules de silice par l'agent de couplage méthacrylate.

Dans la continuité du protocole 2.2, un volume V_{ac} d'agent de couplage (MMS ou MPS), calculé selon l'équation 2.2, est introduit dans le réacteur. Après 3 h à température ambiante, le mélange est porté à reflux pendant 1 h. Puis, environ la moitié de l'éthanol et de l'ammoniaque résiduel sont éliminés à l'évaporateur rotatif à 70°C sous 250 mbar. Ensuite, 50 mL d'eau ultrapure sont ajoutés pour permettre d'évaporer la seconde moitié. Enfin, 50 mL d'eau sont ajoutés avant dialyse contre 4 L d'eau ultrapure renouvelés toutes les 3 h jusqu'à ce que son pH soit neutre (vérifié à l'aide de papier pH). La concentration de la dispersion est ensuite déterminée par la technique des extraits secs.

$$V_{ac} = \frac{6 \cdot d_{ac} \cdot M_{ac} \cdot V_{SiO_2} \cdot C_{SiO_2}}{N_A \cdot \rho_{ac} \cdot \rho_{SiO_2} \cdot D_{SiO_2}} \quad \text{Équation 2.2}$$

Où d_{ac} représente la densité de greffage de l'agent de couplage visée, c'est-à-dire 0,5 fonction/nm², M_{ac} sa masse molaire et ρ_{ac} sa masse volumique.

Cette étape a été reproduite plusieurs fois sans difficulté avec les lots de silice de 48 et 55 nm et avec le MMS ou le MPS.

2. Polymérisation en émulsion ensemencée par les nanoparticules de silice

La polymérisation en émulsion du styrène, ensemencée par des nanoparticules de silice fonctionnalisées, permet la synthèse de nanoparticules hybrides silice-polystyrène [9]. Cette

technique de polymérisation radicalaire en milieu hétérogène induit le partage du styrène entre des microgouttelettes réservoirs, la phase aqueuse (où la solubilité du styrène est très faible en raison de son caractère hydrophobe) et les micelles de tensioactifs. Le rôle des germes de silice (partiellement rendus hydrophobes par l'agent de couplage) dans cet équilibre n'a jamais été explicité, mais il est vraisemblable que le tensio-actif interagisse avec sa surface en favorisant par exemple l'adsorption de micelles (admicelles). Tout aussi obscur est le lieu précis de la nucléation des latex de polystyrène : nucléation hétérogène exclusive à la surface des germes de silice ou bien au sein des micelles puis adsorption ultérieure sur les germes ? Toujours est-il que, en fin de polymérisation, la quantité de latex libres est souvent faible et la plupart des nodules de PS sont solidement ancrés à la surface des germes de silice formant des structures multipodiques. Le nombre moyen de podés est contrôlé par certains paramètres expérimentaux qui dans la pratique sont ceux qui permettent de contrôler le rapport de taille entre les germes de silice et les nodules de PS [10], [11]. Il s'agit d'une part du diamètre des germes de silice, et d'autre part de la composition du mélange de tensio-actifs qui contrôle directement le nombre de latex formés et donc indirectement leur taille en fin de polymérisation. Les travaux précédents ont montré qu'un système de tensio-actifs efficace est celui constitué majoritairement du tensio-actif non ionique 4-nonylphényl polyéthylène glycol (NP30) et du tensio-actif anionique dodécylsulfate de sodium (SDS) de formule brute $\text{NaC}_{12}\text{H}_{22}\text{SO}_4$. Plus la quantité de SDS est importante, plus les latex sont nombreux et donc petits. L'amorceur utilisé est le persulfate de sodium de formule brute $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Le protocole 2.4 décrit le mode opératoire.

Protocole 2.4 : Polymérisation en émulsion du styrèneensemencée par les nanoparticules de silice fonctionnalisées.

Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'une colonne réfrigérante et d'un barreau aimanté sont ajoutés successivement l'eau ultrapure, le NP30 (en solution aqueuse à 150 g/L), le SDS (en solution aqueuse à 50 g/L), puis la dispersion aqueuse de nanoparticules de silice fonctionnalisées. Le volume d'eau est préalablement calculé de sorte que le volume total du mélange initial soit de 50 mL. Le milieu réactionnel est dégazé à T_{amb} sous bullage de diazote. Après 1 h, 5,5 mL de styrène sont introduits et le milieu est émulsionné à 300 rpm pendant 20 min. Puis la vitesse d'agitation est réduite à 150 rpm et la température portée à 70°C en maintenant une légère surpression de diazote. Pendant ce temps, 0,1 g de persulfate de sodium est placé dans un erlenmeyer de 5 mL, dissout dans 4 mL d'eau ultrapure et dégazé au diazote. Un mL est prélevé et ajouté au milieu réactionnel lorsque la température de celui-ci est stabilisée. Après 6 h, la réaction de polymérisation est considérée comme terminée. Le taux de conversion du styrène est déterminé par la technique des extraits secs et la distribution morphologique des multipodes par MET sur la base minimale de 250 objets.

Pour les besoins de l'étude ont été préparés des lots de tétrapodes, tripodes et bipodes à partir de germes de silice de 48 et 55 nm (Tableau 2.2). Seules, la composition du mélange de tensio-actifs et la nature de l'agent de couplage ont été modifiées pour contrôler respectivement la taille des latex de PS et leur angle de contact à la surface des germes de silice, deux moyens efficaces pour contrôler l'encombrement et donc le nombre de nodules de PS par germe de silice. En effet, le MPS plus hydrophobe que le MMS permet aux nodules de polystyrène d'être plus mouillants à la surface des germes de silice et donc vraisemblablement de favoriser la coalescence des nodules voisins plutôt que leur croissance en parallèle.

L'analyse des résultats montre que les tétrapodes, tripodes et bipodes ont été obtenus avec des rendements morphologiques respectifs de 76, 69 et 86 %. La taille moyenne des latex sur les objets

de morphologie visée sont respectivement de 137, 174 et 148 ± 4 nm. Enfin, la symétrie des objets est très satisfaisante tant vis-à-vis de la distribution en taille des nodules de PS dans un même objet que de leur position respective à la surface du cœur de silice (Figure 2.4). En d'autres termes, les figures de répulsion attendues sont effectivement obtenues : tétraèdres pour les tétrapodes, triangles équilatéraux pour les tripodes et droites pour les bipodes. Lorsque cela a dû être le cas, différents lots de tétrapodes, tripodes et bipodes ont été réalisés en conservant les mêmes conditions opératoires.

Tableau 2.2 : Conditions expérimentales de la synthèse et caractéristiques morphologiques de lots représentatifs de tétrapodes, tripodes et bipodes obtenus à partir de germes de silice de diamètre 53 nm et 48 nm

Conditions expérimentales	Multipodes visés	Tétrapodes	Tripodes	Bipodes
	Diamètre silice (en nm)	53	53	48
	Concentration en silice (en particules/L)	$1,8 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{16}$
	Agent de fonctionnalisation	MMS	MMS	MPS
	Ratio NP30/SDS [tensioactifs] = 3 g/L	95/5	99/1	98/2
	Concentration en styrène (en g/L)	100	100	100
Composition finale du lot de multipodes	Taux de conversion styrène-polystyrène (en %)	84	67	70
	% de tétrapodes	76	11	1
	% de tripodes	19	69	11
	% de bipodes	4	12	86
	% autres multipodes	1	8	2
	Nombre de multipodes dénombrés	194	324	453
Cliché de MET		Figure 2.4a	Figure 2.4b	Figure 2.4c

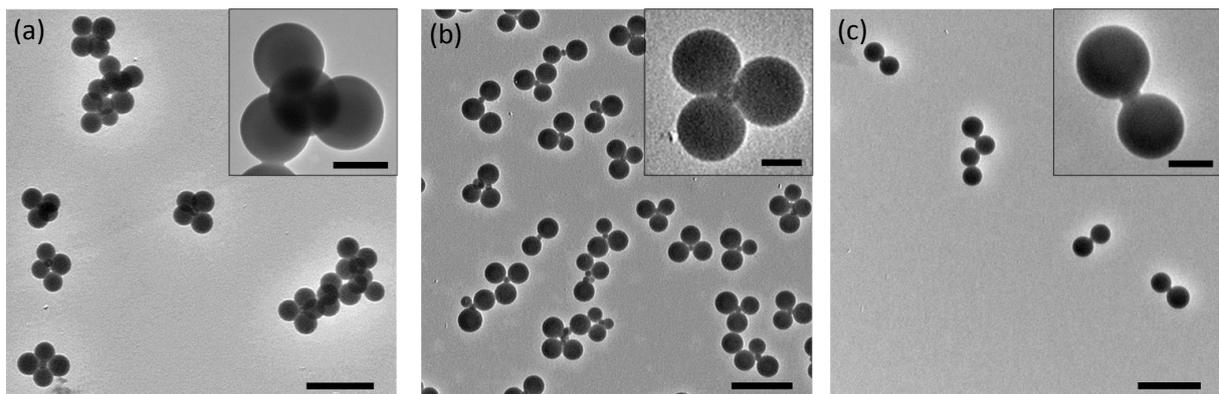


Figure 2.4 : Clichés MET des lots de (a) tétrapodes, (b) tripodes et (c) bipodes obtenus selon les conditions expérimentales décrites dans le tableau 2.2 (barres d'échelle : 500 nm et 100 nm pour les encarts).

3. Grossissement du cœur de silice et dissolution des nodules de polystyrène

Les patches cavitaires à la surface de la silice sont obtenus par regrossissement du cœur de silice dans un processus « conformationnel », c'est-à-dire en épousant la forme des nodules de polystyrène. Les cavités sont révélées dans l'étape suivante de dissolution des nodules de PS dans le THF [12] [4–6,13] (Figure 2.5). La recroissance est conduite en milieu Stöber (protocole 2.5).

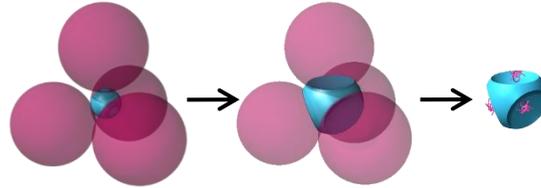


Figure 2.5 : Schéma de principe de transformation d'un tétrapode silice/PS en une particule de silice à 4 cavités via une 1^{ère} étape de recroissance du cœur de silice et une 2^{nde} étape de dissolution des nodules de PS.

Protocole 2.5 : Regrossissement du cœur de silice des multipodes silice-PS et dissolution des nodules de PS.

Dans un ballon monocol de 500 mL sont introduits 227,5 mL d'éthanol absolu, 17,5 mL d'ammoniaque et 5 mL de la dispersion des multipodes silice-polystyrène (de concentration $1,8 \cdot 10^{16}$ particules/L) et le mélange est homogénéisé à l'aide d'un barreau aimanté. Puis, 5 mL d'une solution de TEOS (à 10 % vol. dans l'éthanol absolu) sont ajoutés à la vitesse de 1 mL/h à T_{amb} . Une heure après la fin de l'ajout, une fraction est prélevée pour analyse au MET. La dissolution des nodules de PS est effectuée par addition de 25 mL de DMF et transfert du ballon sur un évaporateur rotatif. Initialement, la température du bain est réglée à 70°C et la pression réduite à 250 mbar. Une fois que le maximum d'éthanol et d'ammoniaque est évaporé, la température est montée à 90°C jusqu'à ce que l'aspect du milieu réactionnel passe de blanc à incolore. Les particules sont ensuite lavées au THF par 3 cycles de centrifugation à 10000 g pendant 10 minutes puis redispersion dans 30 mL de THF. Elles sont ensuite dispersées dans l'éthanol par 2 cycles de centrifugation/redispersion à 12000 g pendant 10 minutes avant d'être observées au MET.

La Figure 2.6 montre les clichés MET de lots caractéristiques de particules de silice à 4, 3 et 2 cavités, obtenues respectivement à partir de tétrapodes, tripodes et bipodes décrits dans le tableau 2.2. Ces clichés montrent que le dépôt de silice est bien régiosélectif, puisque seuls les cœurs de silice augmentent en taille. Les tétrapodes regrossis atteignent un diamètre de 132 nm, les tripodes un diamètre de 155 nm et les bipodes un diamètre de 131 nm. On note néanmoins parfois la présence de nanoparticules de silice à la surface des nodules de polystyrène, comme pour les bipodes par exemple. Ceci peut s'expliquer par le fait que lors de l'ajout du TEOS, celui étant partiellement hydrophobe, les molécules peuvent s'insérer dans les nodules de polystyrène. Une réaction d'hydrolyse-condensation de ces molécules dans les nodules peut avoir lieu et former des nanoparticules de silice en surface des nodules. Une étude visant à l'optimisation du grossissement des multipodes sera développée dans un chapitre ultérieur. Enfin, la présence de chaînes résiduelles de polystyrène peut-être observée au fond des cavités. Il s'agit des macromolécules chimiquement greffées, car issues de la copolymérisation du styrène avec les greffons méthacrylate de l'agent de couplage [13].

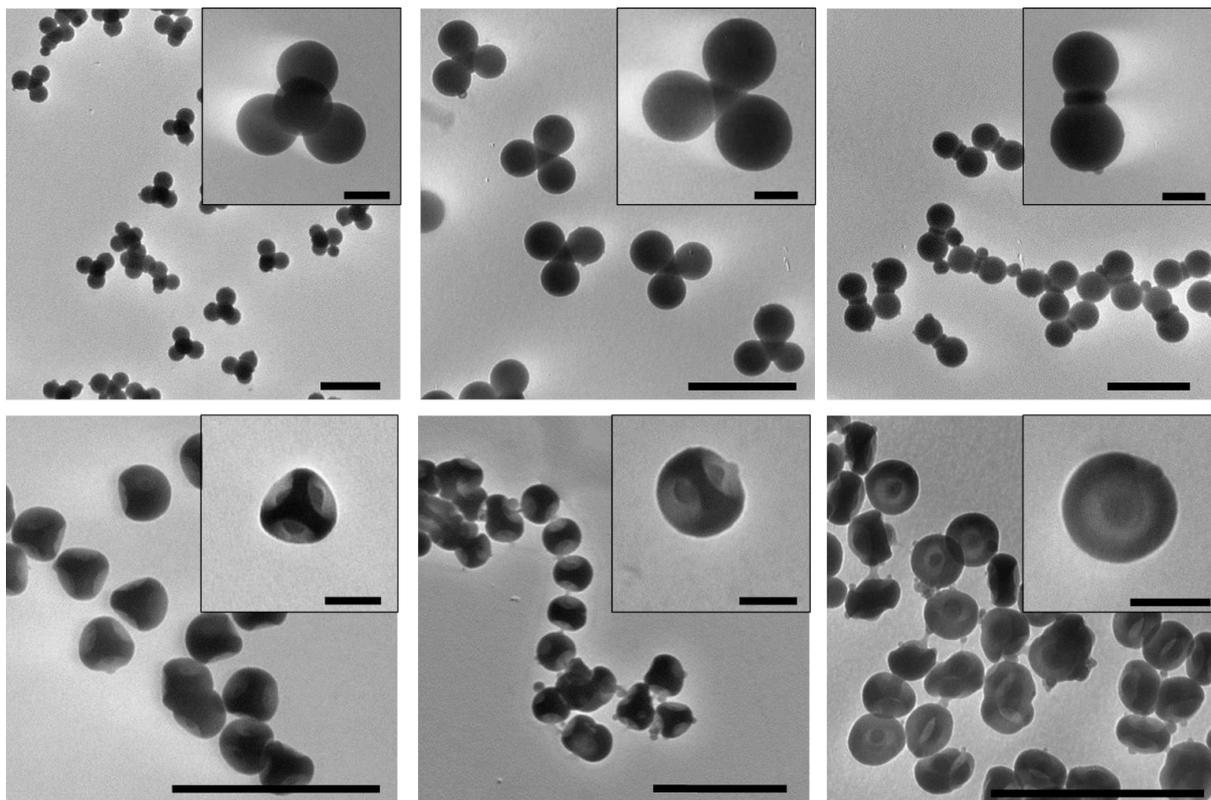


Figure 2.6 : Clichés de MET des tétrapodes – tripodes – bipodes après regrossissement de la silice (panel du haut) et après dissolution des nodules de polystyrène (panel du bas) ; barres d'échelle : 500 nm (100 nm pour les encarts).

Les particules ainsi obtenues présentent un nombre bien défini de patchs cavitaires pouvant être qualifiés de patchs « entropiques » [14]. De plus, les chaînes de polystyrène localisées au fond de ceux-ci peuvent être considérées comme des patchs « enthalpiques » puisqu'elles confèrent un caractère hydrophobe local [14–16]. La suite de ce chapitre montre comment il est possible de diversifier ce caractère enthalpique en modifiant chimiquement ces résidus de polystyrène pour permettre également des interactions covalentes, voire supramoléculaires.

III. Fonctionnalisation chimique des résidus de polystyrène au fond des cavités pour conférer aux patchs un caractère à la fois « entropique » et « enthalpique »

Un protocole développé au laboratoire permet de fonctionnaliser chimiquement et spécifiquement les chaînes résiduelles de PS au fond des cavités [5],[16]. Il a été montré qu'après dissolution des nodules de PS au THF, les chaînes résiduelles sont en moyenne au nombre de 28 ± 12 par cavité, et que leur masse molaire en nombre est supérieure à 500 000 g/mol [16]. Il est important de préciser ici que l'objectif n'est pas de greffer une fonction chimique à l'extrémité de ces chaînes, mais de modifier chimiquement chaque motif unitaire styrène, c'est-à-dire chaque noyau aromatique des chaînes de PS, pour maximiser le nombre de sites réactifs. Il faut pour cela conduire les réactions dans des milieux bons solvants de ces chaînes pour qu'elles se présentent dans des conformations de chaînes étendues. A cela s'ajoute la complication de l'évolution des propriétés de solubilité au fur et

à mesure de la modification chimique des chaînes. Enfin, il faut également tenir compte du fait que les chaînes sont greffées au fond des cavités ce qui complique nécessairement l'accessibilité des réactifs jusqu'aux motifs unitaires les plus proches du point d'ancrage.

Les chaînes de PS sont dans une première étape activée par chlorométhylation, ce qui permet ensuite l'accès à de nombreuses fonctions : azotures (-N₃), amines (-NH₂), thiols (-SH) en fonction de la chimie d'assemblage souhaitée. Toutes les étapes de fonctionnalisation décrites ci-dessous ont été menées avec des particules à quatre patches, mais que les résultats se sont avérés semblables avec des particules ayant deux ou trois patches.

1. Chlorométhylation des chaînes de polystyrène

La chlorométhylation est une substitution électrophile aromatique, réaction de Friedel-Crafts qui permet de fonctionnaliser en position *para* chaque cycle aromatique par un groupement -CH₂Cl (Protocole 2.6). Elle est conduite dans le chloroforme qui est également un bon solvant du polystyrène. L'agent de chlorométhylation, l'éther de butyle et de chlorométhyle n'est pas commercial et est préalablement synthétisé au laboratoire selon des protocoles éprouvés [17,18]. L'acide de Lewis chlorure d'étain SnCl₄ est utilisé comme catalyseur. Une étude préalable a montré que cette réaction est efficace, avec notamment la mise en évidence des atomes de chlore au fond des cavités par EDX [16]. D'un point de vue qualitatif, nous nous sommes contentés d'une validation par le test colorimétrique à la 4-(4-nitrobenzyl)pyridine (NBP) qui induit la formation d'un groupement coloré violet, que l'on retrouve après centrifugation des particules (Figure 2.7). Ce résultat est en accord avec ceux reportés par Galindo *et al.* [19].

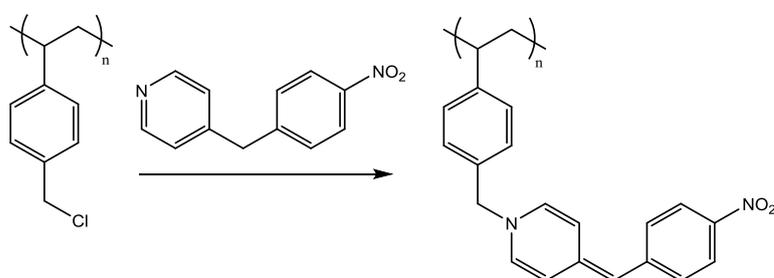


Figure 2.7 : Schéma de la réaction entre une chaîne de polystyrène chlorométhylée et la NBP ; image des particules chlorométhylées devenues violettes après traitement à la NBP (après centrifugation des particules).

Protocole 2.6a : Synthèse du chlorométhoxybutane, agent de chlorométhylation

Dans un ballon bicol de 250 mL sont introduits une large quantité de chlorure de calcium (CaCl₂) ainsi qu'un barreau aimanté. Le ballon est placé sur un agitateur magnétique. Le col latéral est surmonté d'une ampoule à brome contenant une solution d'acide chlorhydrique 37%mass. dans l'eau et le col central est fermé à l'aide d'un septum relié à un tuyau en caoutchouc. L'autre extrémité du tuyau est reliée à une aiguille piquée dans le septum fermant un ballon monocol de 500 mL contenant 200 mL de dichlorométhane, 28,8 mL de butan-1-ol, 9 g de paraformaldéhyde et un barreau aimanté. Ce ballon est plongé dans un bain d'eau glacé placé sur un agitateur magnétique. Lorsque les deux ballons sont mis sous agitation, la solution d'acide est ajoutée goutte à goutte via l'ampoule de coulée, formant ainsi du HCl gazeux dans le premier ballon. Le gaz est transféré dans le second ballon via le tuyau et doit buller dans la solution de réactifs dans le dichlorométhane. Le succès de la réaction est observé lorsqu'il n'y a

plus de cristaux de paraformaldéhyde dans le second ballon et lorsqu'une phase aqueuse supérieure apparaît. A la fin de la réaction, le contenu du second ballon est transféré dans une ampoule à décanter et seule la phase inférieure (dichlorométhane) est conservée. La quantité de solvant employée a été calculée afin d'obtenir une solution de chlorométhoxybutane dans le dichlorométhane à 3 mol/L. Cette solution est conservée à 4°C au réfrigérateur.

Protocole 2.6b : Chlorométhylation des résidus de polystyrène.

Les particules à cavités obtenues selon le protocole 2.5 sont transférées par centrifugation/redispersion dans 25 mL de chloroforme et versées dans un ballon monocol de 100 mL, où sont ajoutés 5 mL de la solution de chlorométhoxybutane dans le dichlorométhane (à 3 mol/L) et 300 µl de tétrachlorure d'étain (IV). Le ballon est alors équipé d'une colonne réfrigérante et la température est portée à 45°C pendant 15 h. Les particules sont lavées 3 fois avec de l'eau acidifiée (4%mass. de HCl 37% dans l'eau) puis 3 fois avec un mélange 50/50 vol/vol eau/éthanol et sont finalement redispersées dans 25 mL de DMF. Les cycles de centrifugation sont de 10 min à 12 000 g.

Test colorimétrique à la NBP : dans un flacon de 10 mL sont introduits 1 mL de la dispersion de particules dans le DMF, 2 mL d'une solution de NBP (0,05 mol.L⁻¹ dans le DMF) et 15 µl de triéthylamine. Le mélange est porté à 90°C sous agitation pendant 30 min, puis centrifugé à 12 000 g pendant 10 min. Le culot prend alors une couleur rose-violette et le surnageant est jaune pâle du fait de l'excès de NBP.

En revanche, nous avons tenté de développer une stratégie pour quantifier le rendement de cette réaction par analyse thermogravimétrique (ATG). Les courbes obtenues ne nous ont pas permis d'extraire des données fiables en termes de taux de fonctionnalisation des chaînes de polystyrène. En effet, les étapes de lavage après la chlorométhylation libèrent encore des chaînes de polystyrène non greffées de manière covalente sur la nanoparticule de silice. Ceci induit des pertes de masses non quantifiables par rapport au gain de masse induit par la présence des groupements chlorométhyle tout juste ajoutés.

2. Amination des chaînes de polystyrène chlorométhylé

La réaction est conduite dans le DMF et l'éthylènediamine est utilisée en large excès afin de limiter le phénomène de réticulation par pontage de deux motifs unitaires voisins [5].

Protocole 2.7 : Amination des résidus de polystyrène chlorométhylés.

Dans un ballon monocol de 100 mL équipé d'un barreau aimanté et d'une colonne réfrigérante sont introduits la dispersion de particules dans le DMF telle qu'obtenue selon le protocole 2.6 et 3 mL d'éthylènediamine. Le mélange est porté à 90°C pendant 15 h. Les particules sont lavées par deux cycles de centrifugation dans l'éthanol, puis deux autres dans l'eau ultrapure. Trois gouttes d'HCl à 37%mass. sont alors ajoutées avant une dernière centrifugation/redispersion dans 30 mL de DMF. Afin d'éliminer toute trace d'eau, la dispersion est passée à l'évaporateur rotatif à 70°C sous une pression réduite à 150 mbar. Un extrait sec permet de déterminer la concentration en particules de la dispersion obtenue (environ 10¹⁵ particules par litre).

La bonne fonctionnalisation des chaînes de polystyrène par des fonctions amine a indirectement été prouvée par adsorption de nanoparticules d'or de diamètre moyen 15 nm préalablement synthétisées selon le protocole 2.7* [20]. Les germes d'or sont synthétisés par réduction à chaud de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl₄) en solution aqueuse en présence de citrate de sodium. Ce dernier

composé est nécessaire à la synthèse car il joue un double rôle. Il sert d'agent stabilisant en ralentissant les phénomènes d'agrégation et de sédimentation des particules. Il permet également de réduire les ions Au^{3+} en Au^0 en s'oxydant en dicarboxylate d'acétone (la solution passe de jaune à incolore).

Protocole 2.7* : Synthèse de nanoparticules d'or de 15 nm stabilisées par les ions citrates

Dans un erlenmeyer de 500 mL muni d'un barreau aimanté, une solution de 100 mL de sels d'or HAuCl_4 de concentration 0,0005 M est portée à ébullition sous vive agitation. Lorsque la solution commence à buller, 5 mL de la solution de citrate de sodium de concentration 0,034 M sont introduits, toujours sous vive agitation. La réaction est laissée environ 20 minutes sous agitation. La solution passe de jaune à incolore puis à rouge. Enfin, le chauffage est arrêté et la solution est laissée à l'air pour qu'elle atteigne la température ambiante. Une grille de MET ainsi qu'une analyse en spectroscopie UV-visible sont réalisées afin de déterminer la taille, la dispersité et la concentration des nanoparticules d'or.

Les clichés de MET des nanoparticules obtenues permettent de déterminer leur diamètre qui est compris entre 14 et 16 nm (Figure 2.8). Un spectre UV-visible a été réalisé à la fin de la synthèse. Il présente une bande d'absorption plasmon unique avec un maximum d'absorption à 520 nm, caractéristique des nanoparticules d'or de forme sphérique et de taille de l'ordre de 20 nm [21–23].

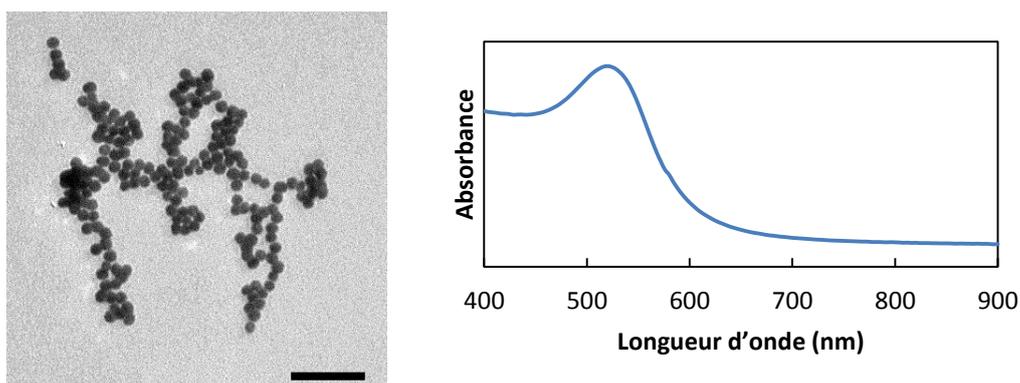


Figure 2.8 : (a) cliché de MET des nanoparticules d'or ; barre d'échelle : 100 nm ; (b) spectre UV-visible des nanoparticules d'or dans l'eau.

Les clichés de MET de la Figure 2.9 montrent qu'après ajout de nanoparticules d'or sur deux lots de particules à patches (avant et après amination), seules les particules ayant des chaînes de polystyrène aminées présentent une adsorption des nanoparticules d'or. Celles-ci ne s'adsorbent pas à la surface des chaînes de polystyrène chlorométhylées.

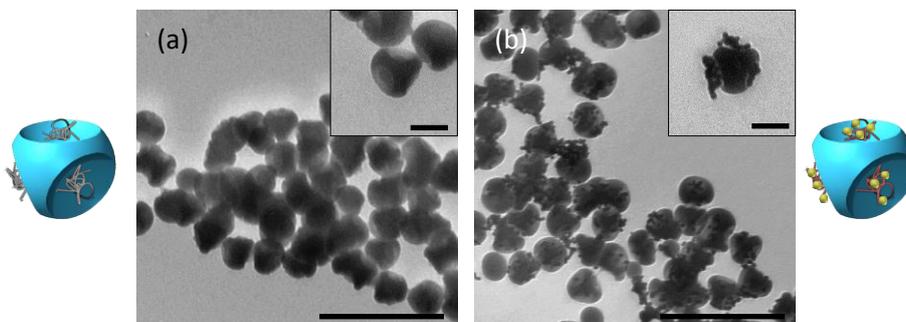


Figure 2.9 : Clichés MET des particules à patches (a) chlorométhylés et (b) aminés après ajout de nanoparticules d'or ; barres d'échelle : 500 nm (encarts : 100 nm).

Un suivi de l'évolution du potentiel zêta des particules à patchs aminés a été réalisé à différentes valeurs de pH (Figure 2.10). Elles montrent que les particules à patchs non fonctionnalisées possèdent un point isoélectrique à pH 3. Celui-ci se déplace à pH 5,5 lorsque les chaînes de polystyrène sont aminées. Ceci est dû au fait que les fonctions amines sont protonées pour des faibles valeurs de pH (le taux de protonation étant d'autant plus grand que le pH est éloigné de leur $pK_A \sim 10$), conférant aux nanoparticules un potentiel zêta plus positif.

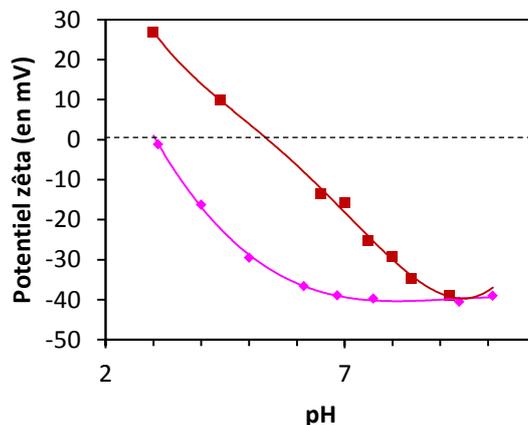


Figure 2.10 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour des particules à patchs possédant des chaînes de polystyrène ni chlorométhylées, ni aminées, (en rose) et aminées (en rouge).

3. Fonctionnalisation des chaînes de polystyrène chlorométhylé par des azotures

La réaction est conduite dans le DMF et le réactif de substitution nucléophile, ici l'azoture de sodium (NaN_3), est utilisé dans un excès moindre que pour l'amination, car étant monofonctionnel il n'engendre pas de risque de réticulation.

Protocole 2.8 : Fonctionnalisation des résidus de polystyrène chlorométhylés par des groupements azotures.

Dans un ballon monocol de 100 mL équipé d'un barreau aimanté et d'une colonne réfrigérante sont introduits la dispersion de particules dans le DMF telle qu'obtenue selon le protocole 2.6 et 2,9 g d'azoture de sodium. Le mélange est porté à 70°C pendant 15 h. Les particules sont lavées par trois cycles de centrifugation dans le DMF, afin d'éliminer l'excès de sels résiduels. Finalement, les particules sont redispersées dans 30 mL de DMF. Un extrait sec permet de déterminer la concentration en particules de la dispersion obtenue (environ 10^{15} particules par litre).

La présence des groupes azotures a été vérifiée par spectroscopie DRIFT avec la présence de la bande de vibration d'élongation $N=N=N$ à 2106 cm^{-1} (Figure 2.11). Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de la fonctionnalisation chimique des chaînes de polystyrène des particules à patchs.

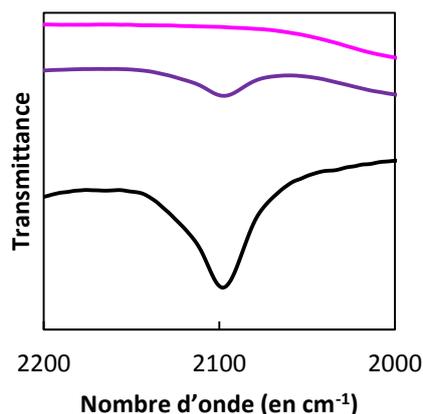


Figure 2.11 : Spectres infrarouge des particules à cavités avec des chaînes de polystyrène avant (rose) et après fonctionnalisation par des groupements azotures (violet), le spectre noir représente la différence entre les deux spectres rose et violet.

4. Fonctionnalisation des chaînes de polystyrène chlorométhylé par des thiols

Bien que l'éthanol ne soit pas réputé un bon solvant du PS ou du PS chlorométhylé, c'est le solvant qui a été retenu ici, car les solvants aprotiques polaires comme le DMF ou le DMSO favorisent l'oxydation des groupements thiols. Le risque assumé est donc de ne pas modifier tous les motifs unitaires, mais seulement ceux en surface du précipité de polymère au fond des cavités. Pour substituer les chlores par des thiols, le réactif retenu est l'hydrogénosulfure de sodium HSNa.

Protocole 2.9 : Fonctionnalisation des résidus de polystyrène chlorométhylés avec des groupements thiols.

Dans un ballon monocol de 100 mL équipé d'un barreau aimanté sont introduits la dispersion de particules dans le DMF telle qu'obtenue selon le protocole 2.6 et 2 g de HSNa dilués dans 10 mL d'éthanol absolu. La dispersion est agitée à T_{amb} pendant 15 h, avant que les particules soient lavées par trois cycles de centrifugation/redispersion dans l'éthanol absolu (12000 g ; 10 min ; EtOH). Afin d'éviter la formation de ponts disulfures, quelques gouttes d'une solution de tétrahydroborate de sodium ($NaBH_4$) à 1 mol.L^{-1} peuvent être ajoutées avant utilisation des particules pour l'assemblage, la dispersion est alors ensuite relavée par centrifugation puis conservée dans de l'eau.

De même que pour les particules à patches aminés, le test indirect par ajout de nanoparticules d'or de 15 nm synthétisées par voie citrate a été réalisé sur les particules à patches thiolés. Les clichés de MET de la Figure 2.12 montrent que les nanoparticules d'or ne s'adsorbent que sur les chaînes de polystyrène thiolées et non sur les chaînes uniquement chlorométhylées. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de la fonctionnalisation chimique des chaînes de polystyrène des particules à patches.

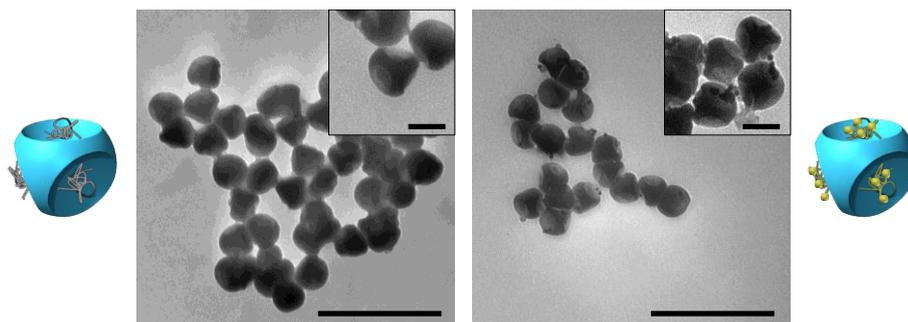


Figure 2.12 : Clichés MET des particules à patchs (a) chlorométhylés et (b) thiolés après ajout de nanoparticules d'or ; barres d'échelle : 500 nm (encarts : 100 nm).

5. Fonctionnalisation des résidus de polystyrène « azoturés » par la molécule hôte « Blue Box »

Des travaux d'assemblages de chaînes de polymères par complexation supramoléculaire via l'interaction entre une molécule « hôte » (appelée la « Blue Box ») et une molécule « invitée » (possédant un groupement naphthalène ou tétrathiofulvalène (TTF)) ont été réalisés par Woisel *et coll.* [24]. La formation des assemblages est détectée par l'apparition d'une coloration rouge en présence de naphthalène (verte en présence de tétrathiofulvalène), due à la formation d'un complexe de type « donneur-accepteur » entre la « Blue Box » et les molécules planes riches en électrons. L'avantage d'utiliser ces molécules est qu'elles peuvent former ce complexe à la fois en milieu organique et en milieu aqueux.

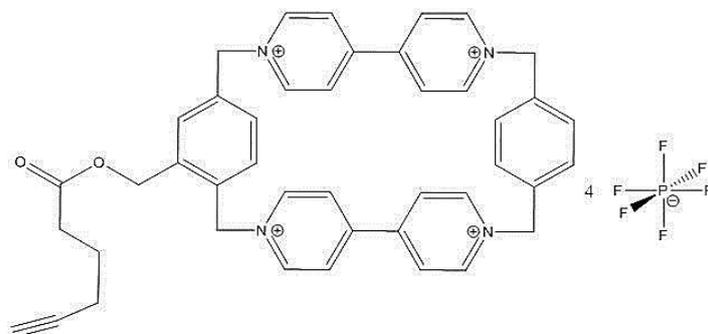


Figure 2.13 : Schéma de la molécule hôte « Blue Box » fonctionnalisée avec un groupement alcyne

Dans ces travaux, les auteurs ont fonctionnalisé des chaînes de polystyrène contenant un azote sur chacun des motifs avec la « Blue Box » préalablement modifiée avec une fonction alcyne [25] (Figure 2.13). Cette réaction de cycloaddition de Huisgen est conduite dans le DMF et catalysée par l'iodure de cuivre (CuI). A la différence des travaux réalisés par Woisel *et coll.* où les chaînes de polystyrène sont en solution, les chaînes de polystyrène présentes sur les particules à patchs que nous souhaitons fonctionnaliser sont localisées au fond des cavités de ces particules. Le milieu réactionnel est ici hétérogène. De plus, les quantités fournies pour la fonctionnalisation étant très faibles, il n'a pas pu être envisagé de considérer cette fonctionnalisation comme quantitative, mais comme qualitative.

Protocole 2.10 : Fonctionnalisation des résidus de polystyrène azoturé par la « Blue Box ».

Dans un ballon monocol de 100 mL équipé d'un barreau aimanté sont ajoutés 30 mL de la dispersion de particules telles qu'obtenues selon le protocole 2.8, 50 mg de la molécule « Blue Box » alcynée ainsi que 0,8 mg de CuI (10%mol.). La dispersion est laissée 48 h à T_{amb} sous agitation à l'abri de la lumière. Les particules sont ensuite lavées par trois cycles de centrifugation/redispersion dans le THF (12000 g ; 10 min ; 30 mL) avant d'être redispersées dans 30 mL de DMF.

La dispersion de nanoparticules ainsi obtenue est de teinte orangée (Figure 2.14a). Une analyse par MET a permis de mettre en évidence que cette teinte est due à la présence de nanoparticules de cuivre issues du catalyseur CuI (Figure 2.14b), qu'il a malheureusement été impossible d'éliminer malgré plusieurs cycles de centrifugation/redispersion. Ces lavages ont été réalisés selon le protocole dans le THF afin de désorber au maximum les nanoparticules de cuivre des chaînes résiduelles de polystyrène, du fait que ce solvant est un bon solvant du polymère.

Le greffage de la « Blue Box » a pu être mis en évidence par analyse de spectroscopie d'émission de fluorescence, Cooke *et al.* ayant montré que l'émission de fluorescence du naphthalène est réduite s'il est complexé avec la « Blue Box » [26]. Des spectres de fluorescence de la dispersion de particules à patchs sur lesquelles est supposée greffée la « Blue Box » à laquelle a été ajoutée du naphthalène et d'une solution témoin de naphthalène de concentration égale ont été réalisés (Figure 2.14c). Ils montrent une diminution de l'intensité de fluorescence de 30 % signifiant qu'une partie des molécules de naphthalène s'est complexée avec la « Blue Box ». Ceci prouve que celle-ci est présente dans la dispersion, probablement sous forme greffée étant donnée la série de lavages subie.

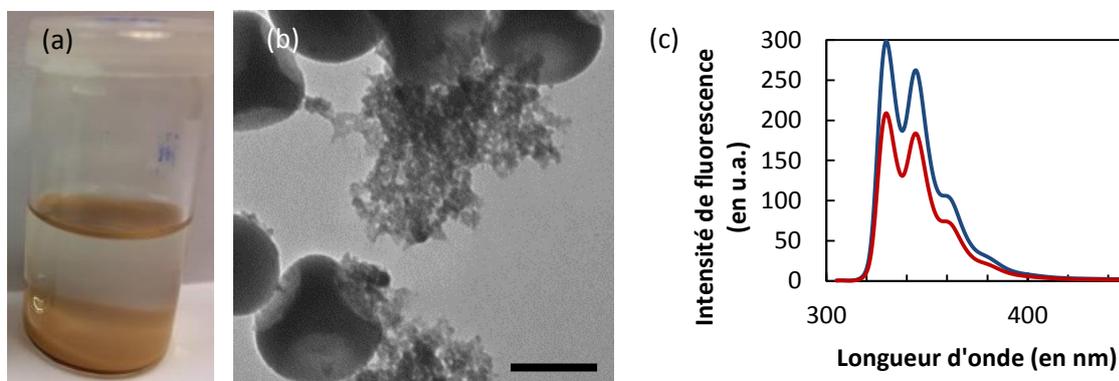


Figure 2.14 : (a) Photographie de la dispersion de nanoparticules à cavités fonctionnalisées avec la Blue Box après lavages par centrifugation ; (b) cliché de MET des nanoparticules à cavités contenant des nanoparticules de cuivre ; barre d'échelle : 100 nm ; (c) spectres de fluorescence de la solution témoin de naphthalène (bleu) et de la dispersion de particules à patchs supposées greffées par la « Blue Box » (rouge) en présence de naphthalène sous une excitation à 295 nm.

IV. Synthèse de particules de silice sphériques fonctionnalisées

Il s'agit de décrire ici la synthèse et les caractéristiques physico-chimiques de toutes les particules de silice qui seront assemblées dans les cavités des particules à patchs dans les chapitres suivants. Elles sont toutes dérivées des silices sphériques préparées au cours du paragraphe I de ce

chapitre (Figure 2.15). Les particules de silice sur lesquelles ont eu lieu ces fonctionnalisations sont celles de diamètre 60, 70, 80, 90, 100 et 130 nm de diamètre pour la fonctionnalisation avec des groupements acide carboxylique. Les fonctionnalisations avec des groupements alcène, naphthalène, TTF, alcyne vrai, alcyne cyclique et aldéhyde ont été réalisées sur le lot de nanoparticules de diamètre 100 nm.

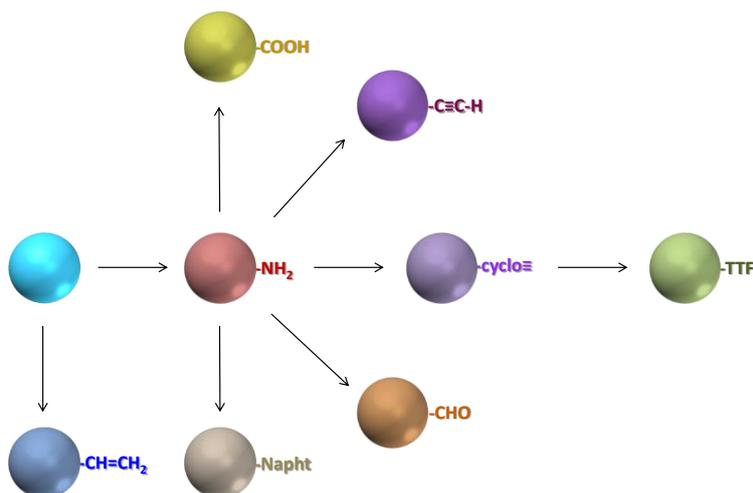


Figure 2.15 : Schéma montrant la filiation des différents lots de silices fonctionnalisées préparées dans cette étude : avec des amines, des acides carboxyliques, des aldéhydes, des alcynes, des alcènes, des naphthalènes ou des tétrathiofulvalènes.

1. Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements amines

Le protocole 2.11 utilisé pour l'amination des nanoparticules de silice est basé sur l'hydrolyse-condensation de l'aminopropyl(triéthoxy)silane (APTES) en milieu hydro-alcoolique dès la fin de leur synthèse (Protocole 2.2). L'amination effective des nanoparticules de silice est mise en évidence par le test de Kaiser qui est un test caractéristique des amines primaires [27].

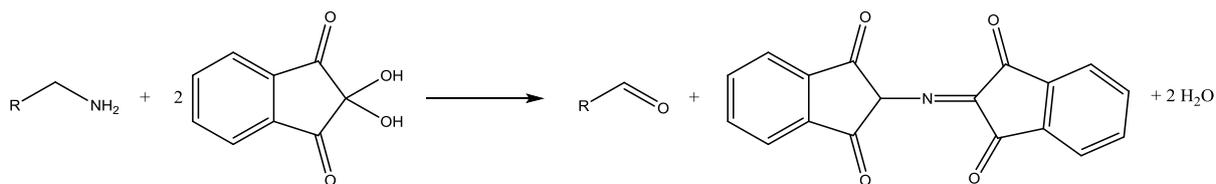


Figure 2.16 : Schéma de la réaction du test de Kaiser entre des amines primaires et la ninhydrine, conduisant à la formation du dérivé coloré « pourpre de Ruhemann ».

Protocole 2.11 : Amination de nanoparticules de silice.

A un volume de particules de silice sphériques de diamètre connu, dispersées dans un milieu hydro-alcoolique de concentration connue, est ajouté un volume V_{APTES} d'APTES calculé via l'équation 2.3, correspondant à une densité de greffage de 20 fonctions/nm². Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12 h. Les particules sont ensuite lavées par 3 cycles de centrifugation/redispersion dans l'éthanol (10 000 g ; 20 minutes ; 30 mL).

$$V_{\text{APTES}} = \frac{6 \cdot d_{\text{APTES}} \cdot M_{\text{APTES}} \cdot V_{\text{SiO}_2} \cdot C_{\text{SiO}_2}}{N_A \cdot \rho_{\text{APTES}} \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \cdot D_{\text{SiO}_2}} \quad \text{Équation 2.3}$$

Où d_{APTES} représente la densité de greffage de l'APTES, c'est-à-dire 20 fonctions/nm², M_{APTES} sa masse molaire et ρ_{APTES} sa masse volumique.

Test de Kaiser.

Dans un Eppendorf de 1,5 mL sont introduits une pointe de spatule (de l'ordre de 4 mg) de ninhydrine et 1 mL de la dispersion colloïdale de silice aminée. Après quelques minutes d'agitation, le mélange prend une teinte bleu-nuit, caractéristique du dérivé formé (« pourpre de Ruhemann ») entre la ninhydrine et les fonctions amines.

Au-delà de la réponse positive au test qualitatif de Kaiser confirmant la présence d'amines primaires, nous avons tenté une analyse quantitative par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer leur taux de greffage surfacique. Une courbe d'étalonnage de la concentration en amine en fonction de l'absorbance de la solution a été réalisée à partir d'une solution de concentration en APTES connue (Figure 2.17) pour déterminer le coefficient d'extinction molaire du composé coloré. Celui-ci est de 5696,3 L.mol⁻¹.cm⁻¹. L'enregistrement du spectre UV-visible d'une dispersion de nanoparticules aminées de concentration en particules connue (1,5.10¹⁴ particules.L⁻¹) a ainsi permis de calculer un taux de fonctionnalisation de 0,23 fonctions par nm². Ce résultat semble cohérent avec les valeurs reportées dans la littérature [27,28].

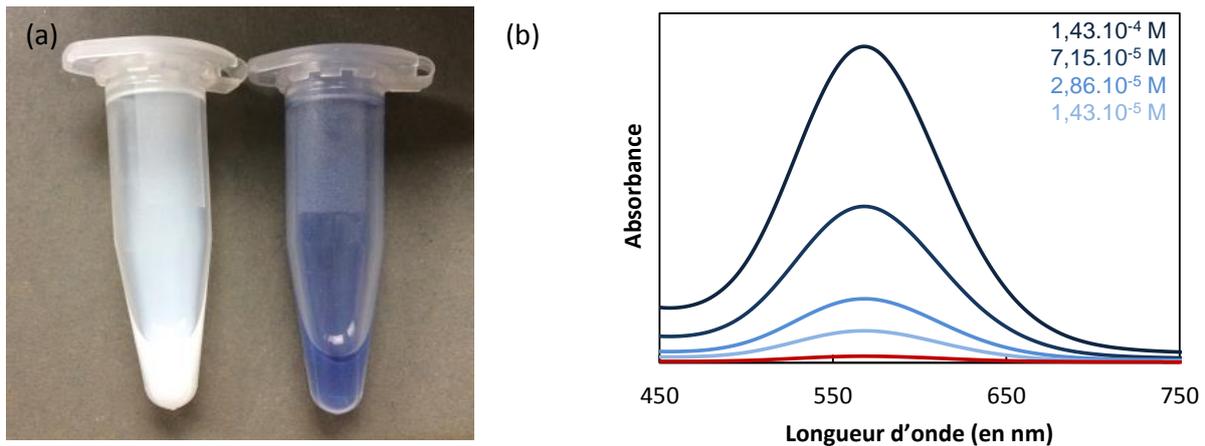


Figure 2.17 : (a) Photographie de la dispersion colloïdale de nanoparticules de silice aminées avant (dispersion blanche) et après (dispersion bleu nuit) ajout de la ninhydrine ; (b) Spectres d'absorbance de solutions de concentration connue en APTES (en bleu) et spectre d'une dispersion de nanoparticules aminées (en rouge).

L'évolution comparée du potentiel zêta avec le pH des nanoparticules vierge ou aminées est tracée sur la Figure 2.18. Ces mesures confirment que le point isoélectrique des nanoparticules de silice vierges est aux environs de pH 2 alors que, une fois fonctionnalisées avec des fonctions amine, il est décalé à pH 7,8. Sachant que le pKa des amines primaires est aux alentours de 10-11, ces mesures mettent en évidence que la surface des particules a bien été fonctionnalisée par des molécules d'APTES. A pH > 8, la charge globale de surface des particules est négative car les fonctions amine primaire sont du type -NH₂ alors que pour des pH < 8, ces mêmes fonctions sont protonées et sont du type -NH₃⁺, ce qui confère aux particules une charge globale positive.

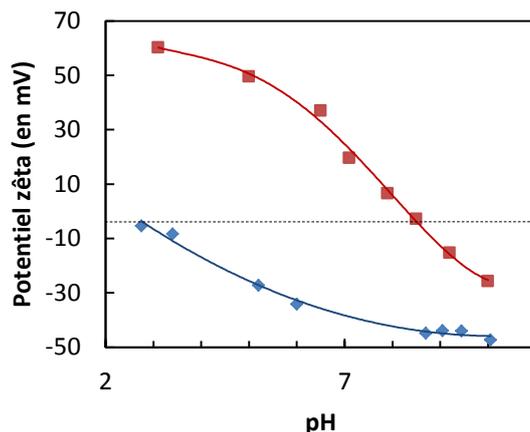


Figure 2.18 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour des particules de silice (en bleu) et des particules de silice aminées (en rouge).

2. Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements acides carboxyliques

La transformation des fonctions amine en fonction acide carboxylique est opérée par réaction de l'anhydride succinique (Figure 2.19). Il s'agit ici d'une réaction d'addition nucléophile des fonctions amine sur un anhydride d'acide via une déprotonation facilitée par la triéthylamine (TEA) qui joue aussi le rôle de base [29]. L'ouverture du cycle de l'anhydride est induit par la formation d'un amide et permet d'obtenir une fonction $-COOH$ en bout de chaîne.

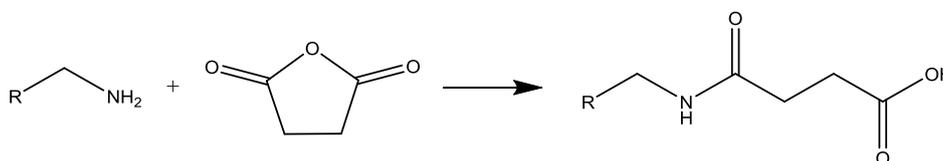


Figure 2.19 : Réaction produite lors de l'ajout d'anhydride succinique sur des nanoparticules de silice aminées.

Protocole 2.12 : Fonctionnalisation des particules de silice aminées par des groupements acides carboxyliques.

A la dispersion de particules de silice aminées telles qu'obtenues selon le protocole 2.11 est ajouté un volume de TEA correspondant à 50 fonctions/nm². Le mélange est centrifugé (10 000 g ; 20 min) et le culot est redispersé dans 30 mL de DMF. La dispersion est introduite dans un ballon monocol et les dernières traces d'eau sont éliminées à l'évaporateur rotatif (70°C ; 150 mbar). Puis une quantité d'anhydride succinique correspondant à 50 fonctions/nm² de silice est ajoutée. Le ballon est alors équipé d'une colonne réfrigérante et d'un barreau aimanté et la réaction est réalisée pendant 15 h à 60°C. Les particules sont lavées par deux cycles de centrifugation/dispersion dans l'éthanol, puis deux autres dans le DMF (12000 g ; 10 min ; 30 mL). Un volume de TEA correspondant à 50 fonctions/nm² est introduit et les particules sont centrifugées puis dispersées dans du DMF. Une dernière étape consistant à passer la dispersion à l'évaporateur rotatif permet d'éliminer toute trace d'eau dans le milieu. Un extrait sec est réalisé afin de déterminer la concentration de la dispersion colloïdale obtenue.

Afin de valider la fonctionnalisation des particules, une analyse de spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse, une analyse thermogravimétrique ainsi que des mesures du potentiel zêta des

particules fonctionnalisées à différents pH ont été réalisées (Figure 2.20). Les particules de silice aminées présentent une bande de vibration de déformation à 1473 cm^{-1} caractéristique d'une liaison C-C provenant de la chaîne alkyle apportée par l'APTES. Les particules de silice fonctionnalisées –COOH présentent deux bandes de vibration caractéristiques : une à 1556 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison N-H de l'amide formé et une à 1712 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique. L'analyse thermogravimétrique montre qu'une perte de masse de 4% est observable sur les particules de silice fonctionnalisées –COOH ce qui représente un taux de greffage de $7,9 \pm 0,8$ fonctions/nm². Enfin, les mesures du potentiel zêta montrent que le point isoélectrique des particules de silice fonctionnalisées –COOH est à pH 3,7 ce qui est cohérent avec la valeur du pKa d'un acide carboxylique qui se situe aux alentours de 4-5.

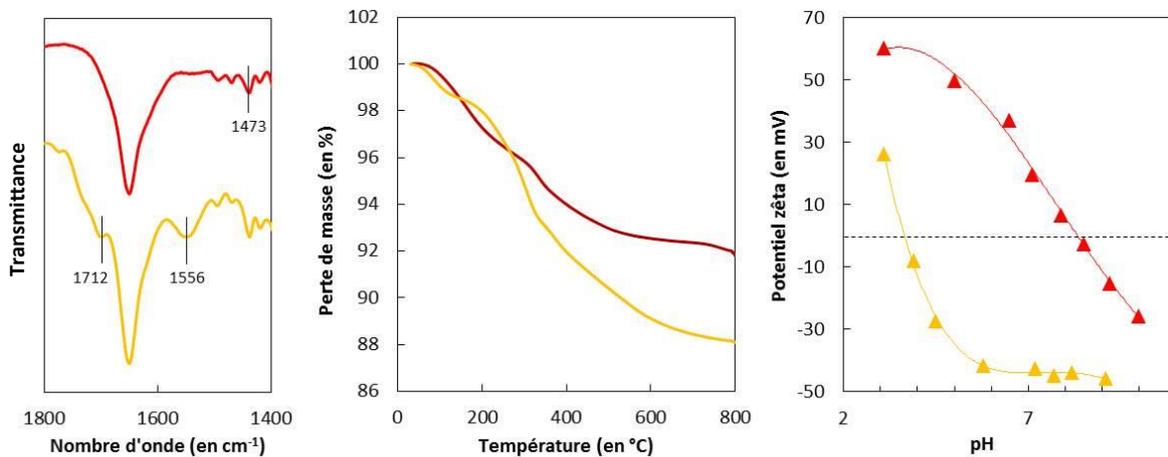


Figure 2.20 (de gauche à droite): Spectres DRIFT des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en jaune); thermogrammes des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en jaune); mesures de potentiels zêta à différents pH des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en jaune).

3. Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements alcynes

➤ Fonctionnalisation avec un alcyne vrai

La synthèse de nanoparticules de silice portant des fonctions alcyne vrai a été reportée par Prathap Chandran *et al.* [30]. Elle a lieu en présence de chloroformiate de propargyle dans l'acétonitrile sec à température ambiante et sous flux d'argon pendant 48 h (Figure 2.21).

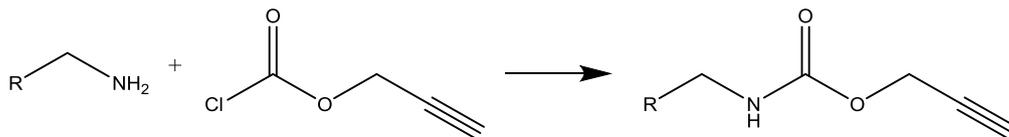


Figure 2.21 : Réaction produite lors de l'ajout de chloroformiate de propargyle sur des nanoparticules de silice aminées.

Protocole 2.13 : Fonctionnalisation des particules de silice aminées par des groupements alcynes.

A la dispersion de particules de silice aminées telles qu'obtenues selon le protocole 2.11 est ajouté un volume de chloroformiate de propargyle correspondant à 40 fonctions/nm². Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant deux jours sous atmosphère d'azote. Les particules sont ensuite lavées par deux cycles de centrifugation/redispersion dans l'acétonitrile, puis deux cycles dans l'eau (12 000 g ; 10 min ; 30 mL). La concentration finale en particules est déterminée par la technique des extraits secs.

Plusieurs analyses (spectroscopie DRIFT, ATG et mesures de potentiel zêta) ont été réalisées sur ces particules afin de valider leur fonctionnalisation (Figure 2.22). Le spectre infrarouge présente une bande de vibration de déformation à 1527 cm⁻¹, caractéristique de la liaison N-H du carbamate formé, une bande de vibration d'élongation à 1702 cm⁻¹, caractéristique de la C=O de la fonction carbamate formée et enfin, une faible bande de vibration d'élongation à 2127 cm⁻¹, caractéristique de la triple liaison C≡C. L'analyse thermogravimétrique montre qu'une perte de masse de 2,4 % est observable sur les particules de silice fonctionnalisées par des alcynes vrais ce qui représente un taux de greffage de 5,8 ± 0,4 fonctions/nm². Enfin, les mesures de potentiel zêta montrent une faible modification de la variation du potentiel zêta mis à part le fait que les particules fonctionnalisées sont chargées moins positivement à de faibles pH que les particules de silice aminées (50 mV contre 60 mV auparavant). Cela peut être expliqué par le fait que des fonctions amines ont réagi et il y a donc moins de groupements -NH₃⁺ aux faibles valeurs de pH.

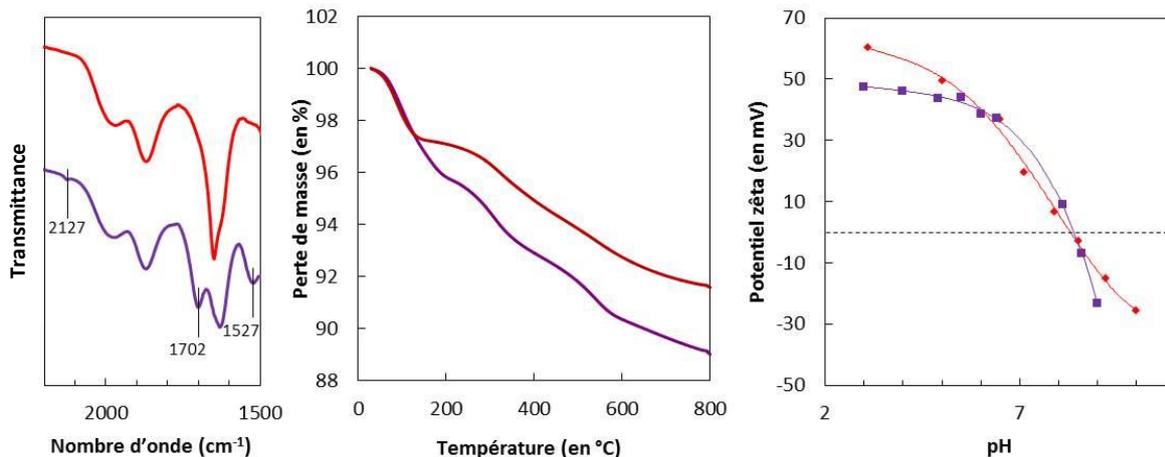


Figure 2.22 (de gauche à droite) : Spectres DRIFT des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en violet) ; thermogrammes des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en violet) ; mesures de potentiels zêta à différents pH des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en violet).

➤ *Fonctionnalisation avec un alcyne cyclique*

Une autre manière d'obtenir des alcynes en surface de nanoparticules de silice est de greffer une molécule contenant un alcyne cyclique [31], dont la réactivité, plus élevée que celle d'un alcyne vrai, permet de s'affranchir de catalyseur de cuivre (I) dans la réaction de cycloaddition de Huisgen [32–34]. La fonctionnalisation des particules de silice aminées est conduite en présence de (1R,8S,9S)-bicyclo[6.1.0]non-4-yn-9-ylméthyl-N-carbonate de succinimidyle à pH 7,8 et température ambiante (Figure 2.23).

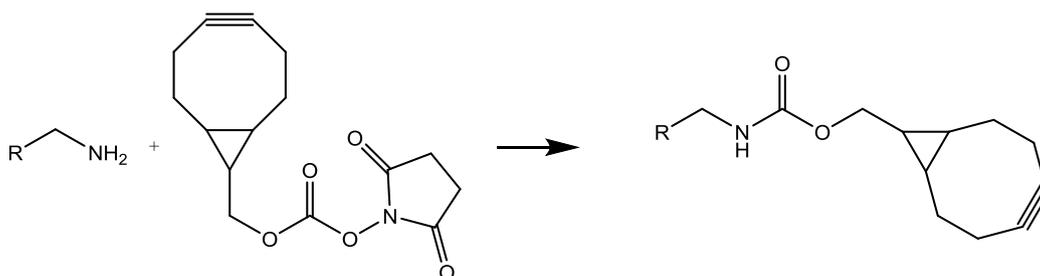


Figure 2.23 : Réaction produite lors de l'ajout de (1R,8S,9S)-bicyclo[6.1.0]non-4-yn-9-ylméthyl-N-carbonate de succinimidyle sur des nanoparticules de silice aminées.

Protocole 2.14 : Fonctionnalisation des particules de silice aminées par des groupements cyclooctyles.

A un volume V d'une solution tampon d'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazineéthanesulfonique (HEPES) à 0,1 M (pH = 7,8) contenant des particules de silice aminées est ajouté un volume 2V de DMF contenant une masse de carbonate de (1R,8S,9S)-bicyclo[6.1.0]non-4-yn-9-ylméthyl N-succinimidyle (BCN-NHS ester) correspondant à un taux de greffage de 20 fonctions/nm². Les deux solutions sont mélangées et fortement agitées pendant 15 h à T_{amb}. Les particules sont ensuite lavées par plusieurs cycles de centrifugation (12 000 g ; 10 min ; 30 mL) : un cycle dans un mélange DMF/eau (60/40% volumique), un cycle dans l'éthanol et deux cycles dans l'eau. Puis les particules sont redispersées dans 30 mL d'eau. Un extrait sec est réalisé afin de déterminer la concentration de la dispersion colloïdale obtenue.

L'analyse par spectroscopie infrarouge de la Figure 2.24 montre qu'après fonctionnalisation, deux bandes de vibration caractéristiques peuvent être observées. La première vers 1530 cm⁻¹, caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison N-H du carbamate, et vers 1685 cm⁻¹ caractéristique de la vibration d'élongation de la double liaison C=O du carbamate. L'analyse thermogravimétrique présente une perte de masse de 1,9 % pour les particules aminées après fonctionnalisation sur une plage comprise entre 600 et 800°C. Ceci représente un taux de greffage de 2,2 ± 0,2 fonctions/nm². Les mesures de potentiel zêta des particules de silice fonctionnalisées montrent que leur variation en fonction du pH est différente de celles des particules de silice aminées. Leur point isoélectrique est plus faible (pour un pH d'environ 7 contrairement à 8,3 auparavant) et le potentiel zêta des particules fonctionnalisées est plus faible que celui des particules aminées à de faibles pH. Cela montre que le greffage de fonctions cyclooctyne sur des fonctions amine a eu lieu.

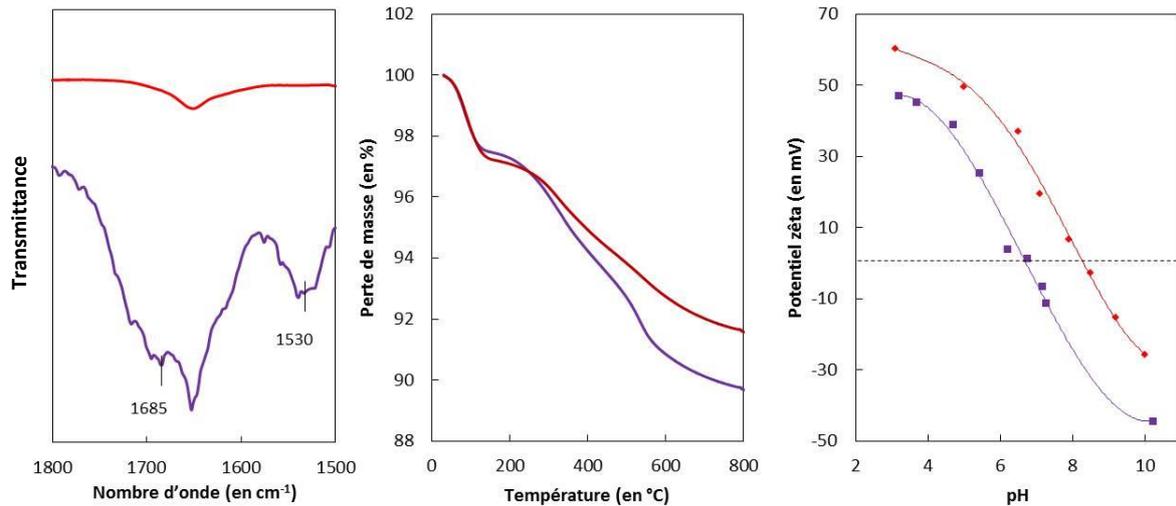


Figure 2.24 (de gauche à droite) : Spectres IR des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en violet) ; thermogrammes des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en violet) ; mesures de potentiels zêta à différents pH des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en violet).

4. Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements aldéhydes

Les fonctions aldéhydes sont introduites par réaction du glutaraldéhyde sur les silices aminées via la formation de bases de Schiff selon le protocole de Zhang et coll. [35] (Figure 2.24). Le glutaraldéhyde étant bifonctionnel, il est nécessaire de l'introduire en large excès par rapport aux particules afin de limiter le pontage des fonctions amine entre elles.

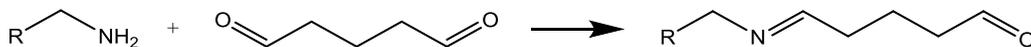


Figure 25 : Réaction produite lors de l'ajout de glutaraldéhyde sur des nanoparticules de silice aminées.

Protocole 2.15 : Fonctionnalisation des silices aminées par des groupements aldéhydes.

A une dispersion dans l'eau de particules de silice est ajouté un volume de solution de glutaraldéhyde (25% dans l'eau) correspondant à 50 fonctions/nm². La dispersion est laissée sous agitation pendant 15 h à T_{amb}. Trois lavages par centrifugation/redispersion dans l'eau (12 000 g ; 10 min ; 30 mL) sont réalisés, puis les particules sont redispersées dans 30 mL d'eau. Un extrait sec est réalisé afin de déterminer la concentration de la dispersion obtenue.

La différence entre les deux spectres des particules de silice avant et après fonctionnalisation permet d'identifier deux bandes caractéristiques (Figure 2.26). La première bande à 1652 cm⁻¹ alors que celle à 1718 cm⁻¹ est caractéristique de la double liaison C=O des aldéhydes n'ayant pas réagi en surface des nanoparticules de silice fonctionnalisées. L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse de 3,8 % entre les particules fonctionnalisées et celles non-fonctionnalisées. Ceci représente un taux de greffage de 9,4 ± 0,6 fonctions/nm². Les mesures de potentiel zêta en fonction du pH sont quasi semblables à celles des particules de silice aminées. Seules des valeurs de potentiel plus faibles sont observées pour des valeurs de pH < 7, ce qui indique qu'une partie des fonctions amines ont été

consommées. Ces résultats mettent en évidence que la fonctionnalisation des nanoparticules de silice a bien eu lieu.

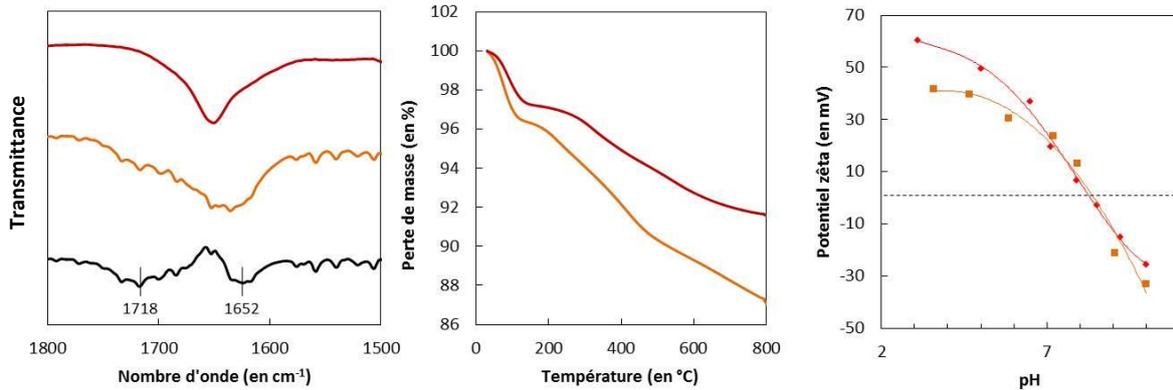


Figure 2.26 : (de gauche à droite) spectres IR des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après greffage de glutaraldéhyde (en orange) et le spectre noir représente la différence entre les deux spectres précédents ; thermogrammes des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après greffage de glutaraldéhyde (en orange) ; mesures de potentiels zéta à différents pH des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après greffage de glutaraldéhyde (en orange).

5. Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements alcènes

La fonctionnalisation de surface des nanoparticules de silice par des groupements alcènes est réalisée par condensation directe du 10-undécényl(trichloro)silane sur la silice vierge dans le chloroforme selon le protocole proposé par Kooi et coll. [36].

Protocole 2.16 : Fonctionnalisation des silices vierges par des groupements alcènes.

A une solution dans le chloroforme de particules de silice de 100 nm de diamètre et de concentration connue, est ajouté un volume de 10-undécényltrichlorosilane correspondant à un greffage de 20 fonctions/nm². Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant toute une nuit. Le lendemain, les particules sont lavées avec du chloroforme puis de l'éthanol par plusieurs cycles de centrifugation (12 000 g ; 10 min). Les particules sont finalement dispersées et conservées dans l'éthanol. Un extrait sec est réalisé afin de déterminer la concentration de la solution colloïdale obtenue.

Afin de caractériser la fonctionnalisation des nanoparticules de silice, un spectre infrarouge et une analyse thermogravimétrique ont été réalisés, puis comparés avec ceux de nanoparticules de silice vierges (Figure 2.27). Le spectre DRIFT présente plusieurs bandes caractéristiques : les bandes à 2925 cm⁻¹ et à 2854 cm⁻¹ sont caractéristiques des vibrations d'élongation respectivement asymétrique et symétrique des groupements méthylène. La bande à 1623 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=C vinylique et celle à 1446 cm⁻¹ représente la vibration de la déformation dans le plan de la liaison C-H de l'alcène vinylique. L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse de 11,4 % par rapport au thermogramme des nanoparticules de silice vierge. Ceci représente un taux de greffage de 15,1 ± 0,7 fonctions/nm². Ces différentes caractérisations confirment la bonne fonctionnalisation de surface des particules de silice avec des fonctions alcènes.

Des mesures de potentiel zêta n'ont pas pu être réalisées car ces particules, désormais très hydrophobes en surface, n'ont pas pu être dispersées dans l'eau.

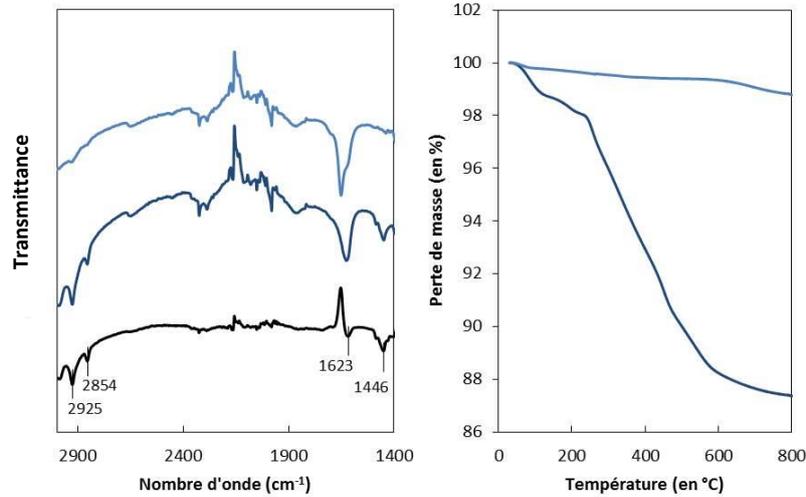


Figure 2.27 : (gauche) Spectres IR des nanoparticules de silice vierges (en bleu clair) et après fonctionnalisation (en bleu foncé) et le spectre noir représente la différence entre les deux spectres précédents ; (à droite) thermogrammes des nanoparticules de silice vierges (en bleu clair) et après fonctionnalisation (en bleu foncé).

6. Synthèse de nanoparticules de silice porteuses de groupements « complexables » par la « Blue Box »

➤ Greffage de groupements naphthalènes

La molécule « Napht-COOH » (Figure 2.28) fournie par le groupe du Prof. Patrice Woisel de l'Université de Lille contient une fonction acide carboxylique pouvant réagir avec les groupements amines des nanoparticules de silice aminées en présence de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) afin d'amorcer la réaction.

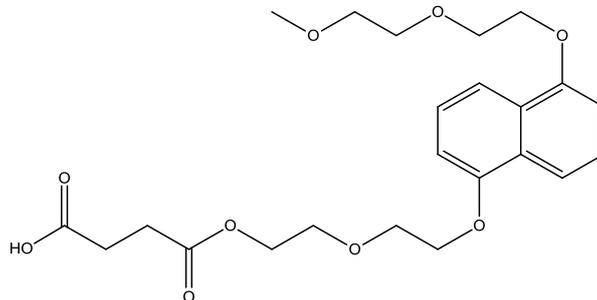


Figure 2.28 : Formule chimique de la molécule « Napht-COOH ».

Protocole 2.17 : Fonctionnalisation des silices aminées par des groupements naphthalène.

Une solution de Napht-COOH dans l'éthanol est préparée. La quantité de Napht-COOH introduite correspond à un taux de greffage nominal de 10 fonctions/nm² à la surface des nanoparticules de silice. A cette solution est ajouté le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) en excès molaire de

1,5 par rapport au Napht-COOH. Après mélange pendant 10 min, la dispersion de nanoparticules de silice aminées telle qu'obtenue selon le protocole 2.11 est ajoutée et l'agitation est maintenue pendant 15 h. Les particules sont ensuite lavées par trois cycles de centrifugation/redispersion dans le DMF, puis deux autres cycles dans l'acétonitrile (12000 g ; 10 min ; 30 mL).

Les particules ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge, par spectroscopie de fluorescence et par analyse thermogravimétrique (Figure 2.29). La différence entre les spectres DRIFT des particules de silice fonctionnalisées et celui des particules de silice aminées montre l'apparition de quatre bandes caractéristiques : celle à 1651 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=O de l'amide mais également des doubles liaisons C=C des cycles aromatiques du groupement naphthalène, celles à 1470 et 1385 cm^{-1} de la vibration de déformation des liaisons C-H des chaînes alcanes et celle à 1201 cm^{-1} de la vibration d'élongation de la liaison C-O des éthers alkyle-aryle. L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse de 2,6 % des particules de silice fonctionnalisées par rapport aux particules de silice aminées. Cela représente un taux de greffage de $1,5 \pm 0,4$ fonctions/nm². De plus, on peut remarquer sur le spectre de fluorescence deux bandes caractéristiques de la fonction naphthalène à 328 nm et 343 nm, ainsi que leur disparition après complexation avec la « Blue Box » libre. Conformément aux travaux reportés par Woisel et coll. [26], ces résultats confirment la fonctionnalisation des nanoparticules de silice avec des groupements naphthalènes.

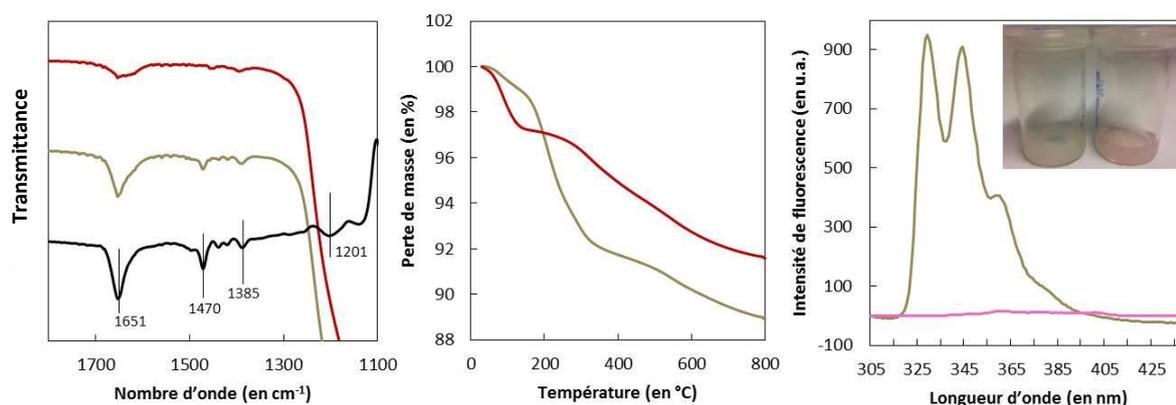


Figure 2.29 (de gauche à droite) : Spectres DRIFT des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en beige) et le spectre noir représente la différence entre les deux spectres précédents ; thermogrammes des nanoparticules de silice aminées (en rouge) et après fonctionnalisation (en beige) ; spectres de fluorescence et photographie d'une dispersion de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec du naphthalène avant (en beige) et après (rose) ajout de la « Blue Box ».

➤ *Greffage de groupements tétrathiofulvalènes*

La molécule portant le groupement tétrathiofulvalène fournie par le groupe du Prof. Patrice Woisel de l'Université de Lille (Figure 2.30) contient également une fonction azoture, qui est susceptible de réagir avec des alcynes via une cycloaddition. Le greffage de cette molécule appelée TTF-N₃ a donc été réalisé sur des nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des alcynes cycliques dans le DMF.

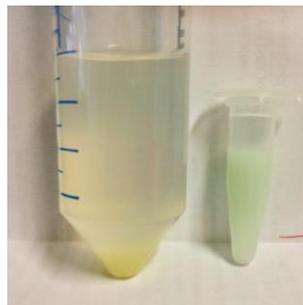
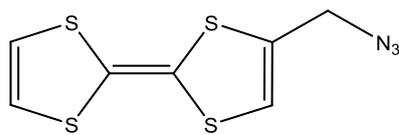


Figure 2.30 : Formule chimique de la molécule portant un groupement tétrathiofulvalène et fonctionnalisée avec un groupement $-N_3$ (à gauche) ; photographie de la dispersion colloïdale des particules contenant des groupements TTF avant (jaune) et après (vert) ajout de la « Blue Box » (à droite).

Protocole 2.18 : Fonctionnalisation des silices alcynées par des groupements tétrathiofulvalène.

A la dispersion des particules de silice alcynées telles qu'obtenues selon le protocole 2.14 est ajoutée une masse de la molécule TTF- N_3 correspondant à 5 fonctions/nm². Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 h. Les particules sont ensuite lavées par trois cycles de centrifugation/redispersion dans le DMF (12 000 g ; 10 min ; 30 mL) puis redispersées dans 30 mL de DMF.

La dispersion colloïdale obtenue est jaune (Figure 2.30) et après ajout de la molécule « Blue Box » la dispersion tourne au vert, comme attendu [24]. Au-delà de ce test qualitatif, d'autres analyses ont été réalisées sur ces particules de silice fonctionnalisées afin de prouver le greffage de la molécule TTF- N_3 sur les particules de silice (Figure 2.31). La différence entre le spectre infrarouge des particules de silice fonctionnalisées avec la molécule TTF- N_3 et celui des particules de silice possédant des cyclooctynes en surface montre trois bandes de vibration : la première bande à 1652 cm⁻¹ caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=C, présente de manière bi-, tri- et tétra substituée sur la molécule de TTF- N_3 , la bande à 1437 cm⁻¹ de la vibration de rotation de la liaison C-H des alcènes et celle à 1389 cm⁻¹ de la vibration de cisaillement de cette même liaison. L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse de 3,6 % entre les particules fonctionnalisées avec la molécule TTF- N_3 et celles qui ne le sont pas. Cela correspond à un taux de greffage de $3,7 \pm 0,9$ fonctions/nm². Enfin, les mesures de potentiel zêta montrent qu'après fonctionnalisation, le point isoélectrique est à pH 9,2. Cela peut s'expliquer par le fait que la réaction de cycloaddition de Huisgen a formé une amine tertiaire au sein du cycle triazole qui est aromatique. Or le pKa d'une telle amine est plus élevé que celui d'une amine primaire aliphatique (comme c'était le cas pour les particules de silice aminées). Les particules restent donc chargées positivement jusqu'à de plus hautes valeurs de pH du fait de la protonation de ces amines tertiaires. Ces résultats confirment la fonctionnalisation des nanoparticules de silice avec des groupements tétrathiofulvalènes.

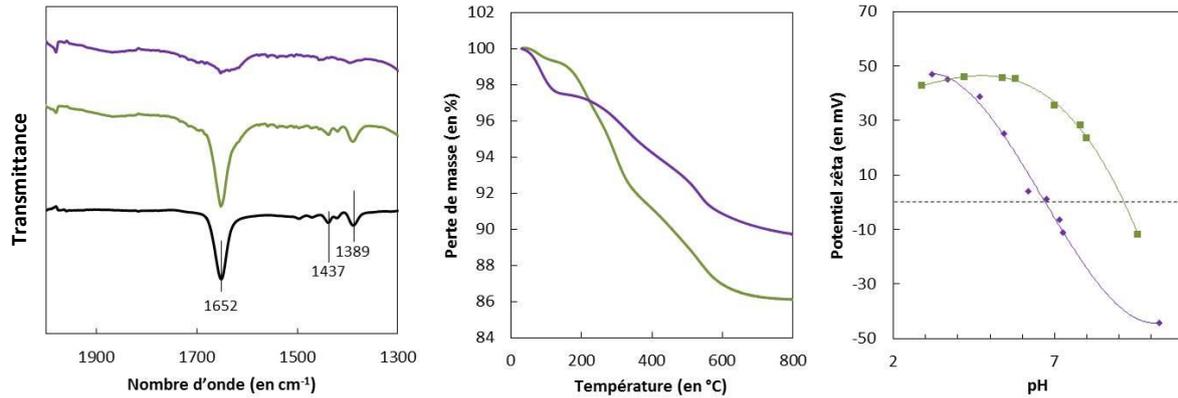


Figure 2.31 (de gauche à droite) : Spectres IR des nanoparticules de silice avant (en violet) et après fonctionnalisation (en vert) et le spectre noir représente la différence entre les deux spectres précédents ; thermogrammes des nanoparticules de silice avant (en violet) et après fonctionnalisation (en vert) ; mesures de potentiel zêta des particules de silice avant (en violet) et après fonctionnalisation (en vert).

Conclusion

Pour conclure, nous avons donc synthétisé des particules à patchs entropiques et enthalpiques du fait de la présence à leur surface de cavités dans lesquelles sont greffées des chaînes de polystyrène. Ces chaînes ont été sélectivement fonctionnalisées par différents groupements chimiques tels que des chlorométhyles, des amines, des azotures, des thiols ou des macromolécules cycliques (« Blue-Box »).

En parallèle, des nanoparticules de silice de différents diamètres (compris entre 60 et 130 nm) ont été synthétisées puis fonctionnalisées avec différents groupements chimiques en surface tels que des amines, des acides carboxyliques, des alcynes vrai et cyclique, des alcènes des aldéhydes, des naphthalènes et des tétrathiofulvalènes.

Toutes ces nanoparticules fonctionnalisées peuvent être utilisées comme des briques élémentaires et être assemblées de manière covalente ou supramoléculaire par une mise en regard des fonctions chimiques complémentaires entre elles.

Références

- [1] S. Reculosa, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale », **2004**.
- [2] A. Perro, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlée », **2006**.
- [3] D. Nguyen, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Étude de la nucléation contrôlée de latex polymère à la surface de nanoparticules d'oxyde pour l'élaboration de colloïdes hybrides structurés », **2008**.
- [4] A. Désert, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée », **2011**.
- [5] C. Chomette, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Design and synthesis of plasmonic meta-atoms from patchy particles », **2015**.
- [6] C. Hubert, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Ingénierie de particules et assemblages à l'échelle colloïdale », **2016**.
- [7] K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* **2008**, 24, 1714.
- [8] A. Désert, I. Chaduc, S. Fouilloux, J. C. Taveau, O. Lambert, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, A. Thill, O. Spalla, S. Ravaine, E. Duguet, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 1130.
- [9] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2354.
- [10] S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, *Nano. Lett.* **2004**, 4, 1677.
- [11] A. Perro, S. Reculosa, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, 284-285, 78.
- [12] A. Désert, C. Hubert, A. Thill, O. Spall, J. C. Taveau, O. Lambert, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, 1, 27.
- [13] A. Désert, C. Hubert, Z. Fu, L. Moulet, J. Majimel, P. Barboteau, A. Thill, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11068.
- [14] G. van Anders, N. K. Ahmed, R. Smith, M. Engel, S. C. Glotzer, *ACS Nano* **2014**, 8, 931.
- [15] Z. Zhang, S. C. Glotzer, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1407
- [16] C. Hubert, C. Chomette, A. Désert, M. Sun, M. Treguer-Delapierre, S. Mornet, A. Perro, E. Duguet, S. Ravaine, *Faraday Discuss.* **2015**, 181, 139.
- [17] A. Warshawsky, A. Deshe, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1985**, 23, 1839.
- [18] C. Lu, B. Gao, Q. Liu, C. Qi, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, 553.
- [19] F. Galindo, B. Altava, M. I. Burguete, R. Gavara, S. V. Luis, *J. Comb. Chem.* **2004**, 6, 859.
- [20] G. Frens, *Nat. Phys. Sci.* **1973**, 241, 20.

- [21] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15700.
- [22] M. Roca, N. H. Pandya, S. nath, A. J. Haes, *Langmuir* **2010**, 26, 2035.
- [23] N. G. Bastus, J. Comenge, V. Puentes, *Langmuir* **2011**, 27, 11098.
- [24] L. Sambe, K. Belal, F. Stoffelbach, J. Lyskawa, F. Delattre, M. Bria, F. X. Sauvage, M. Sliwa, V. Humblot, B. Charleux, G. Cooke, P. Woisel, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 1031.
- [25] M. Bria, J. Bigot, G. Cooke, J. Lyskawa, G. Rabani, V. M. Rotello, P. Woisel, *Tetrahedron* **2009**, 65, 400.
- [26] S. T. Caldwell, C. Maclean, M. Riehle, A. Cooper, M. Nutley, G. Rabani, B. Fitzpatrick, V. M. Rotello, B. O. Smith, B. Khaled, P. Woisel, G. Cooke, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 511.
- [27] H. T. Lu, *Colloid J.* **2013**, 75, 311.
- [28] E. Soto-Cantu, R. Cueto, J. Koch, P. S. Russo, *Langmuir* **2012**, 28, 5562.
- [29] Y. an, M. Chen, Q. Xue, W. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 311, 507.
- [30] S. Prathap Chandran, S. Hothan, B. L. Prasad, *Curr. Sci.* **2008**, 95, 1327.
- [31] C. F. Wang, E. M. Makila, M. H. Kaasalainen, D. Liu, M. P. Sarparanta, A. J. Airaksinen, J. J. Salonen, J. T. Hirvonen, H. A. Santos, *Biomaterials* **2014**, 35, 1257.
- [32] E. H. P. Leunisse, M. H. L. Meuleners, J. M. M. Verkade, J. Dommerholt, J. G. J. Hoenderop, F. L. van Delft, *ChemBioChem.* **2014**, 15, 1446.
- [33] A. Jawalekar, S. Malik, J. Verkade, B. Gibson, N. Barta, J. Hodges, A. Rowan, F. L. van Delft, *Molecules* **2013**, 18, 7346.
- [34] J. Dommerholt, S. Schmidt, R. Temming, R. J. A Hendriks, F. P. J. T. Rudjes, J. C. M. van Hest, D. J. Lefeber, P. Friedl, F. L. van Delft, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9422.
- [35] D. Zhang, H. E. Hegab, Y. Lvov, L.D. Snow, J. Palmer, *SpringerPlus* **2016**, 5, 48.
- [36] S. E. Kooi, L. A. Baker, P. E. Sheehan, L. J. Whitman, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1013.

Chapitre III

Voies d'assemblage covalentes et supramoléculaires des briques colloïdales

Dans ce chapitre, différentes voies d'assemblage ont été étudiées afin d'obtenir des molécules colloïdales via la formation de liaisons covalentes entre les différentes briques colloïdales présentées au chapitre précédent. Il s'agit là de former des liaisons robustes puisque les liaisons covalentes sont celles qui possèdent la plus grande énergie de liaison ($100-1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cyril Chomette a étudié la formation d'une liaison peptidique entre des particules à patches contenant des chaînes de polystyrène aminées et des particules de silice sphériques fonctionnalisées avec des acides carboxyliques en surface [1]. Ses premiers résultats d'assemblage ont montré la possibilité de former une liaison covalente entre les particules, mais le contrôle du ratio entre les différentes briques colloïdales et les conditions opératoires n'étaient pas optimisés. Nous avons entrepris de poursuivre cette étude, mais au préalable, d'autres types de réactions chimiques induisant la formation de liaisons covalentes ont été étudiées, comme la synthèse de base de Schiff (formation d'une imine), la réaction thiol-ène (entre un thiol et un alcène) ou encore la « chimie-clic » (entre un alcyne et un azoture) avec ou sans catalyseur de cuivre. Enfin, nous montrerons les résultats préliminaires concernant l'assemblage de particules via une voie basée sur la complexation entre une molécule « hôte » et une molécule « invité », jusqu'alors développée à l'échelle supramoléculaire par l'équipe de Patrice Woisel à l'Université de Lille [2], [3]. Toutes ces expériences réalisées au cours de ce chapitre ont été systématiquement menées avec des particules à quatre cavités, mais également, pour certaines, avec des particules à trois ou deux cavités (Figure 3.1).

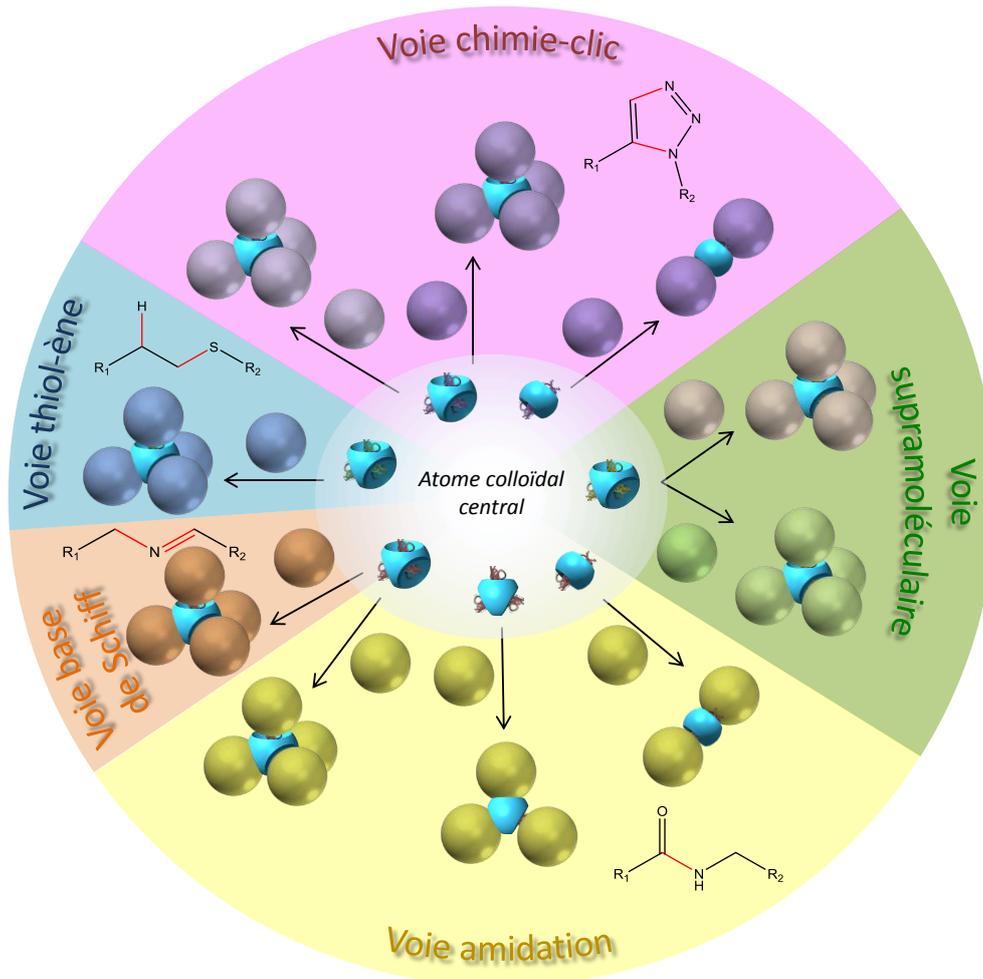


Figure 3.1 : Schéma général des différentes voies développées pour assembler des particules à patches cavitaires et des particules de silice sphériques. Les couleurs renvoient au code couleur du chapitre précédent.

I. Préambule sur les assemblages

1. Les essais « à blanc »

Avant de réaliser les assemblages entre les briques colloïdales fonctionnalisées avec des groupements chimiques pouvant conduire à un greffage covalent, un essai à « blanc » a été réalisé en mélangeant dans l'eau des particules à 4 patchs non fonctionnalisés et des particules de silice sphériques non fonctionnalisées, dans un ratio « cavités disponibles/particules sphériques » de 4/4. On peut voir sur les clichés MET de la Figure 3.2 que de nombreuses particules à patchs restent isolées ou regroupées entre elles (cercles rouges sur la Figure 3.2). De même, les particules de silice sphériques ne semblent pas interagir avec les particules à patchs et restent isolées entre elles aussi (cercles bleus sur la Figure 3.2). Quelques interactions fossette-satellite non-spécifiques (flèches vertes sur la Figure 3.2) sont visibles. Il est donc nécessaire de tenir compte de ces interactions *a priori* non spécifiques dans l'analyse des résultats obtenus par la suite.

Deux autres types d'essais à « blanc » ont également été réalisés en mélangeant des particules à patchs fonctionnalisés avec des satellites non fonctionnalisés ou l'inverse, et ce, pour toutes les voies d'assemblage présentées dans la suite de ce chapitre. Dans tous les cas, les résultats obtenus ont été analogues à ceux de l'essai à « blanc » précédent.

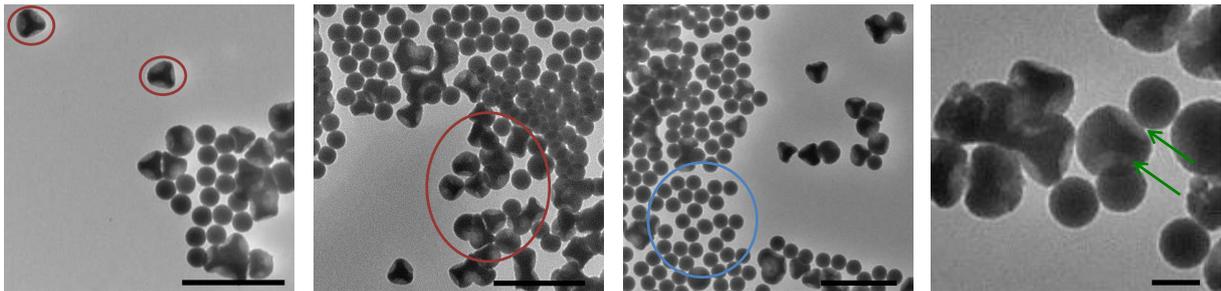


Figure 3.2 : Clichés de MET d'un assemblage entre des particules à patchs non fonctionnalisés et des particules de silice sphériques non fonctionnalisées en ratio « cavités disponibles/particules sphériques » de 4/4 ; barres d'échelle : 500 nm.

2. Les statistiques

Dans ce chapitre, la majorité des assemblages est réalisée en proportions stœchiométriques, c'est-à-dire que dans le cas de nanoparticules à n cavités, le ratio « nombre de cavités disponibles / nombre de particules de silice sphériques » est de n / n . Les extraits secs réalisés sur les lots de briques colloïdales à assembler donnent une idée de leur concentration en particules par litre. Le nombre moyen de cavités par particules à patchs d'un lot est calculé en tenant compte des pourcentages des différentes morphologies présentes. Pour les trois lots de tétrapodes, tripodes et bipodes utilisés, le nombre moyen de cavités par particules à patchs est de 3,7 pour le premier, 2,8 pour le second et 2,1 pour le dernier. Le premier assemblage réalisé consiste donc à se placer en conditions stœchiométriques grâce aux concentrations calculées.

Une analyse en MET de ce premier test est réalisé afin de comptabiliser le nombre de particules à patchs (toutes morphologies confondues) et le nombre de particules de silice sphériques (sur environ 300 particules). Le ratio obtenu est réajusté de telle sorte qu'il corresponde aux

proportions stœchiométriques voulues. L'assemblage en bonnes proportions est ensuite réalisé. Le Tableau 3.1 ci-dessous résume les étapes employées sur l'exemple de l'essai à « blanc » décrit précédemment.

Tableau 3.1 : Données préalables nécessaires au premier assemblage test, données issues de l'étude statistique du lot et ajustement des valeurs pour un assemblage en conditions stœchiométriques.



Premier assemblage test	Concentration obtenue par extrait sec (en particules/L)	3.10^{15}	$8,8.10^{16}$
	Volume ajouté (en mL)	1	0,136
	Nombre de particules ajoutées	3.10^{12}	$1,2.10^{13}$
	Ratio nominal « cavités/silices sphériques »	4/4	
Étude statistique	Nombre de particules dénombrées sur clichés MET	67	392
	Ratio réel « cavités/silices sphériques »	4/5,85	
Assemblage en conditions stœchiométriques	Volume ajouté (en mL)	1	0,093

Avant de laver les suspensions colloïdales, ce qui permet de se débarrasser des particules n'ayant pas interagi et de redisperser les assemblages formés dans l'éthanol, il est nécessaire de procéder à des études statistiques sur les assemblages. Pour cela, deux analyses sont indispensables :

- ❖ La première consiste à compter le nombre total d'interactions fossette-satellite sur les clichés de MET (comme représenté par les flèches vertes sur la Figure 3.2), les fossettes pouvant appartenir à des particules à deux, trois ou quatre patchs. Cette donnée permet de rendre compte de l'efficacité de la réaction chimique à proprement parler.
- ❖ La seconde consiste à compter le nombre de satellites liés autour des particules à n patchs (dans le cas d'étude d'assemblage avec des particules à n patchs). Les autres particules à patchs (où le nombre de patchs est différent de n) ne sont pas comptabilisées. Cette étude consiste à rendre compte de l'efficacité à former les molécules colloïdales visées.

L'étude statistique des résultats des essais à « blanc » a ainsi permis de déterminer le pourcentage de cavités comblées par un satellite. Dans tous les cas, il a été déterminé qu'environ 12% des cavités sont occupées par un satellite. Ceci peut s'expliquer par un effet de concentration sur la grille de MET au moment de l'évaporation de la phase liquide. Ainsi, par la suite, seules les expériences d'assemblage conduisant à un taux de « remplissage » des cavités significativement supérieur à 12% seront considérées comme efficaces.

II. Assemblage par voie de synthèse de base de Schiff

Il s'agit de l'addition nucléophile d'une amine sur le carbonyle d'un aldéhyde qui conduit à la formation d'un hémiaminal, puis d'une déshydratation provoquant la formation d'une imine (Figure 3.3).

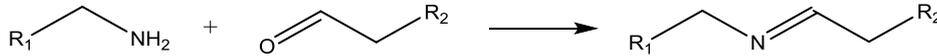


Figure 3.3 : Schéma de synthèse d'une base de Schiff à partir d'une réaction entre une amine et un aldéhyde.

Il a été montré dans le chapitre précédent que les chaînes de polystyrène présentes au fond des cavités des nanoparticules à patches peuvent être aminées et que des fonctions aldéhyde peuvent être greffées à la surface de nanoparticules sphériques de silice. Nous avons donc tenté d'assembler ces deux types de briques colloïdales introduites en proportion stœchiométrique dans un mélange eau/DMF. Un lot de particules à quatre cavités ayant une pureté morphologique de 76% et un lot de nanoparticules de silice de 100 nm de diamètre ont été utilisés.

Protocole 3.1 : Assemblage en ratio stœchiométrique de particules à patches et de particules de silice sphériques par voie base de Schiff

Dans un Eppendorf de 2 mL sont introduits 1 mL d'une suspension de particules à patches possédant des chaînes de polystyrène aminées (de concentration environ 10^{15} particules par litre) et 136 μL de la suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec du glutaraldéhyde (de concentration $7,4 \cdot 10^{15}$ particules par litre). La suspension est laissée sous agitation sur un roller-mixer pendant une semaine. La dispersion est ensuite transférée dans 10 mL d'éthanol puis les particules sont lavées par trois cycles de centrifugation-redispersion dans l'éthanol (500 g ; 20 min ; 10 mL).

Les clichés de MET de la Figure 3.4 présentent les résultats obtenus. La formation de gros agrégats est observable avant et après lavage des particules par centrifugation et redispersion dans l'éthanol. Ceux-ci semblent être obtenus suite à des interactions cavité-satellite-cavité, cavité-cavité et même satellite-satellite.

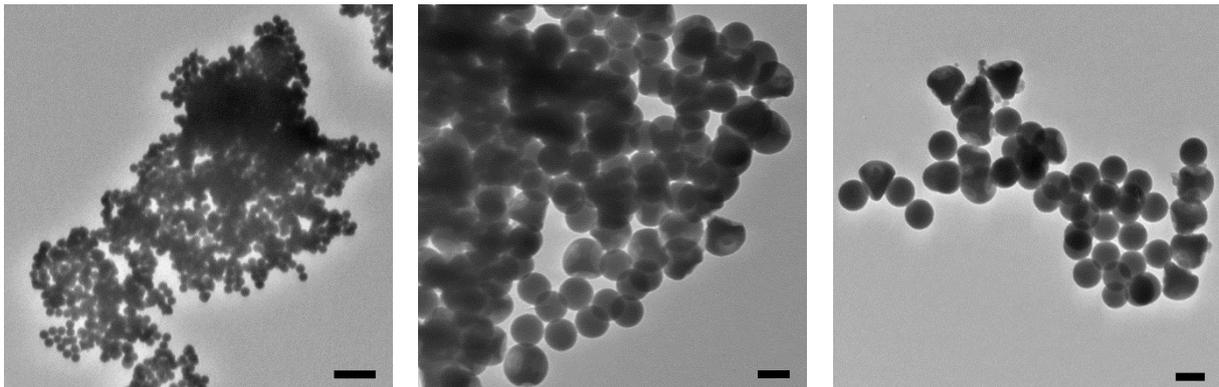


Figure 3.4 : Clichés de MET de l'assemblage entre des particules à patches et des nanoparticules de silice sphériques de 100 nm par la voie base de Schiff ; barres d'échelle : 500 nm (gauche), 100 nm (centre et droite).

La formation d'agrégats lors de cet assemblage peut être expliquée de la manière suivante. Les particules à patches possèdent des chaînes de polystyrène fonctionnalisées avec des fonctions amine. Bien qu'elles aient été fonctionnalisées avec du glutaraldéhyde, les particules de silice sphériques possèdent toujours des amines primaires en surface comme il l'a été montré par leur

caractérisation par mesures de potentiel zêta au chapitre précédent. Du fait de la bi-fonctionnalité du glutaraldéhyde, les particules de silice peuvent ainsi réagir sur elles-mêmes et donc former des agrégats, dans lesquels peuvent également se trouver des particules à patches.

Une étude statistique sur les quelques particules isolées a montré qu'environ 22% des cavités étaient comblées par un satellite, soit une efficacité de la réaction chimique légèrement plus élevée que les « blancs ».

Ce même type d'assemblage a été réalisé avec un second lot de particules de silice sphériques préparées selon le protocole 2.15 en utilisant cette fois un excès volumique de 10 de glutaraldéhyde par rapport au lot précédent. Les clichés de MET de la Figure 3.5 présentent l'assemblage obtenu après avoir placé les deux types de briques colloïdales dans un ratio « nombre de cavités disponibles/particules de silice sphériques » de 4/4. Ce lot présente beaucoup moins de gros agrégats par rapport au lot précédent. Les interactions « cavité-satellite » semblent être majoritaires par rapport aux interactions « cavité-cavité ».

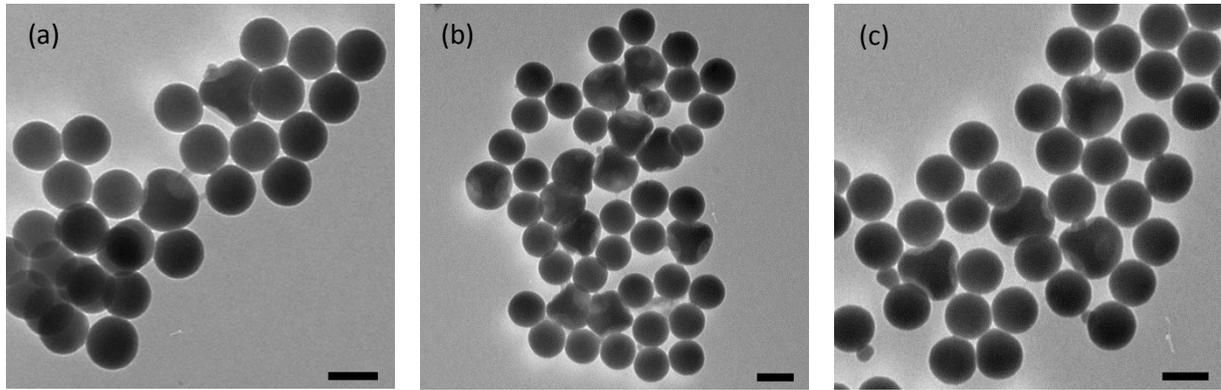


Figure 3.5 : Clichés de MET de l'assemblage entre des particules à patches et des nanoparticules de silice sphériques de 100 nm par la voie base de Schiff ; barres d'échelle : 100 nm.

Une étude statistique a permis de montrer que sur 340 cavités, 52% d'entre elles sont comblées par un satellite, ce qui correspond à un meilleur taux d'assemblage que précédemment. Une étude statistique réalisée sur 147 molécules colloïdales formées montre que 7% d'entre elles sont entourées de 4 satellites, 29% sont entourées de 3 satellites, 35% sont entourées de 2 satellites, 21% sont entourées d'un seul satellite et enfin 8% ne développent pas d'interaction avec des satellites.

Les clichés de MET de la Figure 3.6 apportent une preuve visuelle que la réaction entre les chaînes de polystyrène fonctionnalisées et la surface des particules de silice a eu lieu. En effet, et cela sera valable pour toutes les différentes voies développées par la suite, on peut noter que lorsqu'aucun satellite n'interagit avec les résidus de polystyrène, ceux-ci sont confinés au fond de la cavité en formant un petit nodule (entouré en vert sur la Figure 3.6). Lorsqu'il y a une interaction entre les chaînes de polystyrène aminées et la surface des satellites, les chaînes tendent à s'étirer jusqu'à sortir de la cavité (cercle jaune sur la Figure 3.6). Elles peuvent s'étendre jusqu'à 50 nm en restant attachées au satellite. Cette déformation peut s'expliquer par l'arrangement des nanoparticules sur la grille MET au moment de l'évaporation de la phase liquide. Il a été montré que les forces de drainage exercées peuvent séparer certains colloïdes initialement assemblés [4]. Si les

macromolécules de liaison sont suffisamment gonflées et donc ramollies par le solvant, elles peuvent s'avérer dans l'incapacité de maintenir le satellite et alors elles se déplient au maximum pour l'accompagner dans sa quête d'une position plus favorable sur la grille MET.

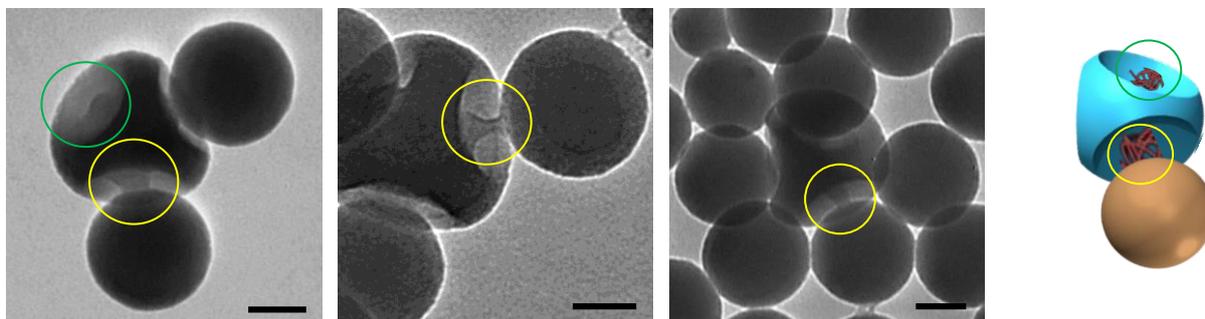


Figure 3.6 : Clichés de MET comparant la forme des chaînes de polystyrène avant (cercle vert) et après (cercle jaune) assemblage ; barres d'échelle : 100 nm.

Même si cette voie d'assemblage permet de former des clusters colloïdaux, l'obtention de molécules colloïdales bien définies est limitée du fait de la possibilité de lier les particules sphériques entre elles. Afin de palier à ce problème, la suite de l'étude s'est donc portée sur des voies d'assemblage covalentes où chaque type de briques colloïdales est fonctionnalisé par un groupement chimique ne pouvant réagir qu'avec celui greffé sur les briques colloïdales différentes.

III. Assemblage par voie thiol-ène

La réaction thiol-ène est une réaction chimique qui a lieu entre un groupement thiol (-SH) et un alcène (Figure 3.7). Il s'agit d'une réaction radicalaire qui peut être induite par la lumière, la température ou la présence d'une molécule capable de se décomposer en radicaux libres. Le mécanisme d'une réaction thiol-ène suit celui d'une addition de Michael où le produit obtenu résulte d'une addition du type anti-Markovnikov [5].

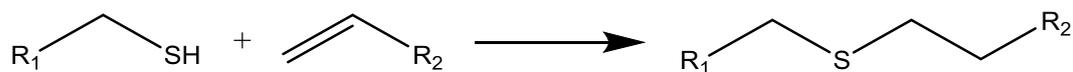


Figure 3.7 : Schéma d'une réaction thiol-ène entre un composé contenant un groupement thiol et un alcène.

Cette voie d'assemblage a été développée dans différents domaines de la chimie : en synthèse organique, pour de la modification de substrat, pour la fonctionnalisation de polymères, en photolithographie ou en biologie [6]. A l'échelle des particules colloïdales, la réaction thiol-ène a principalement été utilisée afin de fonctionnaliser la surface de particules et non afin d'assembler des particules entre elles [5], [7], [8]. Il a été présenté dans le chapitre précédent qu'il était possible de fonctionnaliser spécifiquement les chaînes de polystyrène des particules à quatre cavités avec des fonctions thiol ainsi que de greffer des fonctions alcène à la surface des particules de silice de 100 nm de diamètre.

Les particules de silice étant fonctionnalisées avec de longues chaînes alkyles en surface, celles-ci ne peuvent être dispersées dans l'eau. La réaction a donc été réalisée dans l'éthanol et dans le DMF.

Deux protocoles différents ont été utilisés afin d'étudier le taux de greffage entre ces particules. Le premier se base sur les travaux de Price *et coll.* et utilise les ultra-sons en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) afin de faire réagir des composés thiolés et des alcènes [9]. Le second protocole utilise également l'AIBN mais sous irradiation UV à 350 nm [10]. Dans les deux cas, et comme dans l'étude précédente, le ratio « nombre de cavités disponibles/particules sphériques de silice » utilisé pour cet assemblage est de 4/4.

Protocole 3.2 : Assemblage en ratio stœchiométrique de particules à patchs et de particules de silice sphériques par voie thiol-ène sous ultrasons.

Dans un tube Falcon de 10 mL sont introduits 5 mL d'une suspension de particules à patchs possédant des chaînes de polystyrène thiolées (de concentration environ 10^{15} particules par litre) dispersées dans l'éthanol, 2,2 mL de la suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées en surface avec des alcènes (de concentration 9.10^{15} particules par litre) dispersées dans l'éthanol et 1 mL d'une solution d'AIBN dans l'éthanol à 10^{-3} M. La solution est laissée dans le bain à ultra-sons pendant 4h. La dispersion est ensuite transférée dans 10 mL d'éthanol puis les particules sont lavées par trois cycles de centrifugation-redispersion dans l'éthanol (500 g ; 20 min ; 10 mL). Le protocole est identique dans le DMF aux mêmes concentrations, les lavages sont quant à eux toujours dans l'éthanol.

Protocole 3.3 : Assemblage en ratio stœchiométrique de particules à patchs et de particules de silice sphériques par voie thiol-ène sous irradiation UV.

Dans une cuve en quartz de 3 mL sont introduits 1 mL d'une suspension de particules à patchs possédant des chaînes de polystyrène thiolées (de concentration environ 10^{15} particules par litre) dispersées dans l'éthanol, 440 μ L de la suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées en surface avec des alcènes (de concentration 9.10^{15} particules par litre) dispersées dans l'éthanol et 1 mL d'une solution d'AIBN dans l'éthanol à 10^{-3} M. La solution est laissée sous irradiation UV à 350 nm pendant 2h. La dispersion est ensuite transférée dans 10 mL d'éthanol puis les particules sont lavées par trois cycles de centrifugation-redispersion dans l'éthanol (500 g ; 20 min ; 10 mL). Le protocole est identique dans le DMF aux mêmes concentrations, les lavages sont quant à eux toujours dans l'éthanol.

Les clichés de MET de la Figure 3.8 présentent le résultat de l'assemblage entre les deux types de briques colloïdales en présence d'AIBN et sous ultrasons après lavage par centrifugation et redispersion dans l'éthanol. La grande majorité des cavités n'est pas comblée par un satellite. De plus, il peut être remarqué qu'une autre interaction se produit lors de l'assemblage : il s'agit de l'interaction directe entre les particules à patchs entre elles. En effet, les chaînes de polystyrène partiellement hydrophobes interagissaient entre elles et forment une connexion entre deux cavités, rendant impossible l'interaction d'un satellite avec ces cavités (flèche bleue sur le cliché de MET de la Figure 3.8c). Ces interactions peuvent entraîner la formation de clusters composés de plusieurs particules à patchs qui pourraient représenter le squelette d'une chaîne carbonée où une interaction « cavité-cavité » mimerait une liaison C-C, si cette interaction était contrôlée.

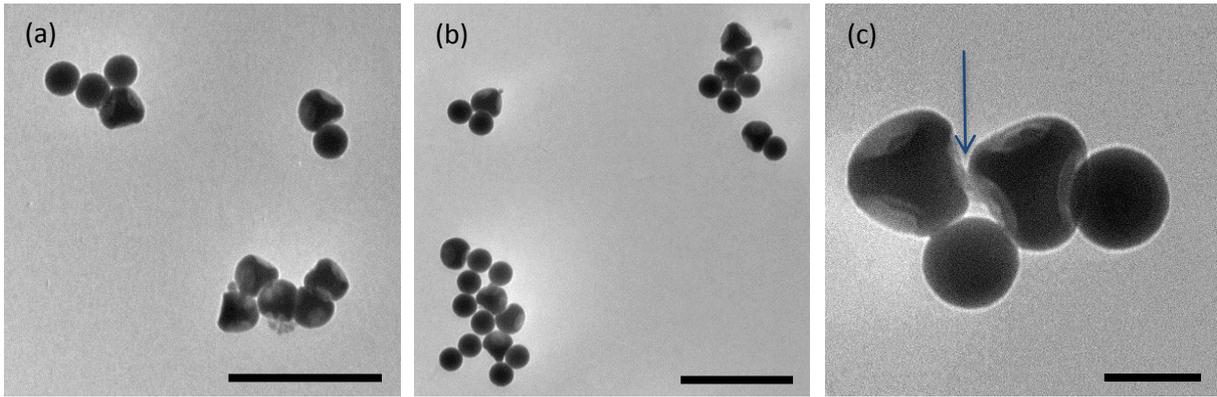


Figure 3.8 : Clichés de MET de l'assemblage entre des particules à patchs contenant des chaînes de polystyrène thiolées et des particules de silice portant des fonctions alcène en présence d'AIBN sous ultrasons ; barres d'échelle : 500 nm (a)(b), 100 nm (c).

Des études statistiques ont été réalisées et la répartition des morphologies des clusters obtenus en fonction du nombre de satellites les entourant est reportée sur les diagrammes de la Figure 3.9. Les résultats obtenus montrent que la voie ultrasons semble donner un meilleur taux d'assemblage que la voie UV. En effet, le nombre moyen de satellite par cluster est de 0,94 et 1,02 dans l'éthanol et le DMF respectivement par la voie ultrasons, alors qu'il n'est que de 0,58 et 0,63 dans l'éthanol et le DMF respectivement par la voie UV. Soit en moyenne, 25% des cavités disponibles sont occupées par un satellite via la voie ultrasons tandis que seulement 15% d'entre elles sont occupées par un satellite par la voie UV.

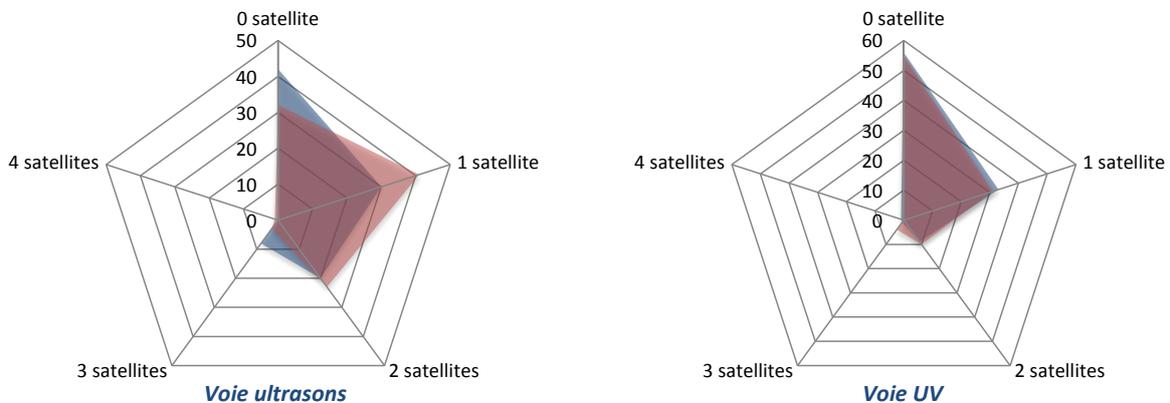


Figure 3.9 : Analyses statistiques de la répartition des morphologies des clusters en fonction du nombre de satellites par clusters formés dans l'éthanol (en bleu) et dans le DMF (en rouge) par la voie ultrasons (à gauche) et la voie UV (à droite).

Même si cette voie chimique semble permettre la formation de molécules colloïdales, le rendement demeure modeste. Comme il l'avait été mentionné au chapitre II, le fait que les chaînes de polystyrène des particules à patchs n'aient été fonctionnalisées que partiellement par des fonctions thiol pourrait expliquer cette faible efficacité d'interaction.

IV. Assemblage par « chimie-clic »

1. Cycloaddition de Huisgen catalysée par le cuivre

Le concept de la « chimie-clic » réside en la synthèse de molécules via des réactions rapides, efficaces, reproductibles et sélectives entre de petites entités chimiques.

L'assemblage via la réaction de cycloaddition de Huisgen est l'une des voies d'assemblage permettant de créer des liaisons covalentes. Il s'agit d'une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire appartenant à la famille des cycloadditions péricycliques concertées. La réaction étudiée ici a lieu entre un groupement alcyne et un groupement azoture et permet de réaliser la formation d'un hétérocycle à cinq atomes : le triazole (Figure 3.10).

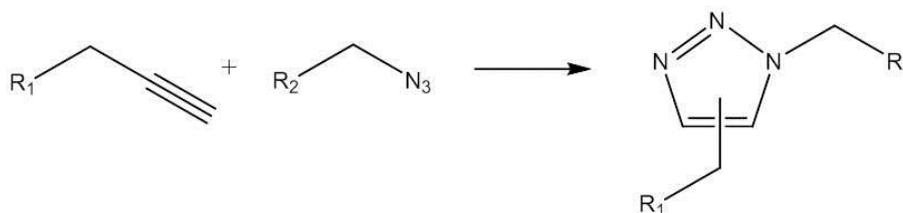


Figure 3.10 : Schéma de la réaction de cycloaddition de Huisgen entre un groupement alcyne et un groupement azoture.

Ce type de réaction présente un intérêt majeur (notamment pour les biologistes) du fait de son milieu réactionnel : elle est réalisable dans l'eau, donc en solvant non toxique et peu cher, et sous catalyse par des sels de cuivre (I) [11]. Cette réaction de cycloaddition a déjà été employée dans le domaine des nanoparticules afin de greffer des molécules en surface de particules colloïdales. Prathap Chandran *et coll.* ont étudié la fonctionnalisation de surface de nanoparticules de silice avec des groupements pyréniques via une réaction de cycloaddition [12]. Evanoff *et coll.* ont quant à eux fonctionnalisé les nanoparticules de polyacrylate avec des groupements anthracène via cette même réaction [13]. Dans cette étude, l'idée a été de mettre en regard les différentes briques colloïdales fonctionnalisées avec des alcynes et des azotures afin de former un cycle triazole et donc de les assembler via cette réaction.

Les briques colloïdales utilisées sont les nanoparticules à quatre cavités de rendement morphologique 76% et dont les chaînes de polystyrène ont été fonctionnalisées avec des groupements azoture et des nanoparticules de silice sphériques fonctionnalisées en surface avec des groupements alcyne. Les sels de cuivre (I) permettant de catalyser la réaction ont été préparés selon la méthode reportée par Evanoff *et al.* [13]. Une solution de sulfate de cuivre à laquelle a été ajouté de l'ascorbate de sodium a été préparée. Cette solution prend une teinte orangée opaque lors de l'ajout de l'ascorbate de sodium car ce dernier réduit les ions Cu²⁺ en ion Cu⁺. La solution de cuivre (I) a été placée en quantité catalytique, soit 10% molaire par rapport à la quantité d'alcyne présente en solution. L'assemblage a d'abord été réalisé entre des particules à quatre cavités et des nanoparticules de silice de 100 nm dans un ratio « cavités disponibles/particules sphériques » de 4/4.

Protocole 3.4 : Préparation de la solution de sels de cuivre (I) par réduction du sulfate de cuivre.

Dans un tube Falcon de 10 mL contenant 25 mg de sulfate de cuivre pentahydraté (1 éq.) dans 5 mL d'eau sont ajoutés 89 mg d'ascorbate de sodium (5 éq.). La solution bleue initiale tourne très rapidement à une solution orangée opaque du fait de la réduction du cuivre (II) en cuivre (I).

Protocole 3.5 : Assemblage en ratio stœchiométrique de particules à patches et de particules de silice sphériques par voie « chimie-clic » catalysée par du cuivre.

Dans un Eppendorf de 2 mL sont introduits 1 mL d'une suspension de particules à patches possédant des chaînes de polystyrène azoturées (de concentration environ 10^{15} particules par litre), 10 μ L de la suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des alcynes (de concentration 6.10^{16} particules par litre) et 500 μ L de la solution catalytique préparée au Protocole 3.4. La solution est laissée sous agitation sur le roller-mixer pendant une semaine. La dispersion est ensuite transférée dans 10 mL d'éthanol puis les particules sont lavées par trois cycles de centrifugation-redispersion dans l'éthanol (500 g ; 20 min ; 10 mL).

Ce qui a pu être observé dans une majorité des assemblages réalisés via cette voie est la formation d'un précipité floconneux lors du mélange des différentes briques colloïdales (Figure 3.11 à gauche). De plus, l'assemblage qui a une teinte rose-orangée au début du fait de la présence du catalyseur de cuivre, prend durant le procédé une teinte bleu verte, signe de la ré-oxydation du Cu^+ en Cu^{2+} (Figure 3.11b).

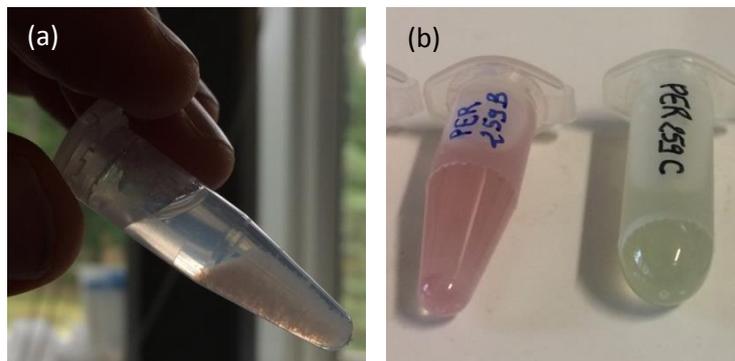


Figure 3.11 : clichés des échantillons après assemblage des deux briques colloïdales durant la formation d'agrégats (a) et à une semaine d'intervalle (b)

La formation d'un précipité semble indiquer la présence d'agrégats et permet de valider une interaction entre les différentes particules. La Figure 3.12 présente des clichés de MET des assemblages obtenus. L'apparition de petites nanoparticules est observable avec le temps. Le cliché de MET de la Figure 3.12c a été observé sept jours après l'assemblage. Les petites nanoparticules formées sont probablement des nanoparticules de cuivre formées à partir des ions cuivre présents en solution. Ces nanoparticules semblent s'adsorber à la surface des nanoparticules de silice présentes en solution. Il est relativement difficile de les éliminer par centrifugation. Une étude statistique a permis de montrer qu'environ 31% des cavités sont occupées par un satellite.

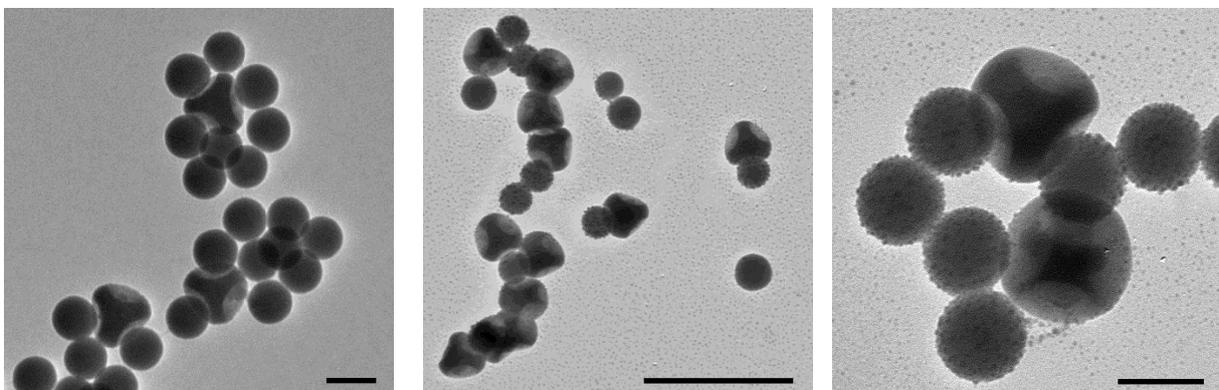


Figure 3.12 : Clichés de MET d'assemblages entre des particules à quatre cavités et des particules sphériques de silice par réaction de cycloaddition de Huisgen ; barres d'échelle : 100 nm (a,c) et 500 nm (b).

Cette réaction d'assemblage a aussi été réalisée avec des nanoparticules à trois cavités dont les résidus de chaînes de polystyrène ont été fonctionnalisés avec des groupements azotures. Ces particules sont issues du lot de tripodes obtenu au chapitre II dont le rendement en cette morphologie est de 69%. Les clichés de MET de la Figure 3.13 correspondent à leur assemblage avec des nanoparticules de silice de 100 nm dans un ratio nominal « cavités disponibles/nanoparticules sphériques » de 3/3. Les structures formées sont majoritairement des agrégats et peu de molécules colloïdales mimant la molécule de BF_3 ont été observées.

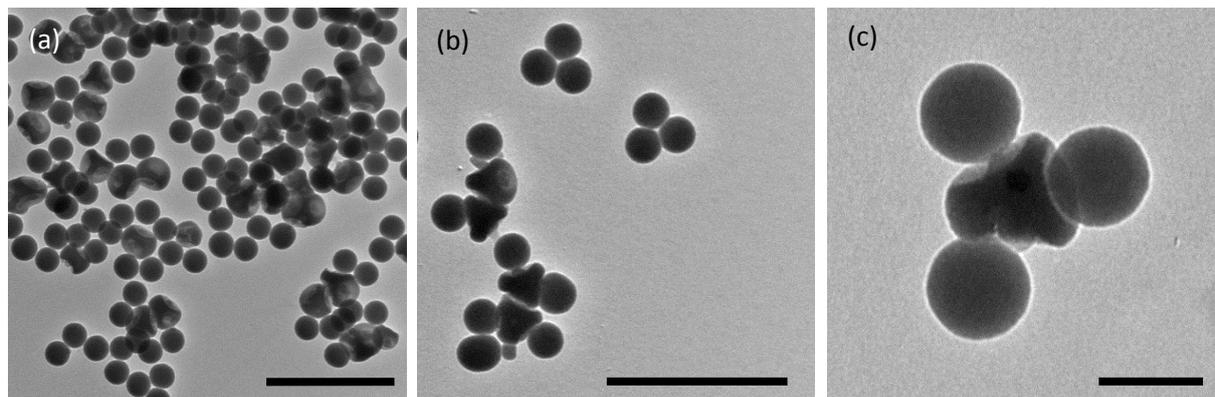


Figure 3.13 : clichés de MET d'assemblages entre des particules à trois cavités et des particules sphériques de silice par réaction de cycloaddition de Huisgen ; barres d'échelle : 500 nm (a,b) et 100 nm (c)

Une étude statistique a montré que 39% des cavités disponibles sont comblées par une nanoparticule sphérique.

Enfin, des expériences ont également été réalisées avec des particules possédant deux cavités et toujours avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 100 nm. Les particules à patchs sont issues du lot de bipodes obtenu au chapitre II et dont le rendement en cette morphologie est de 86%.

Les clichés de MET de la Figure 3.14 présentent les résultats de l'assemblage réalisé dans un ratio nominal « cavités disponibles/nanoparticules sphériques » stœchiométrique de 2/2.

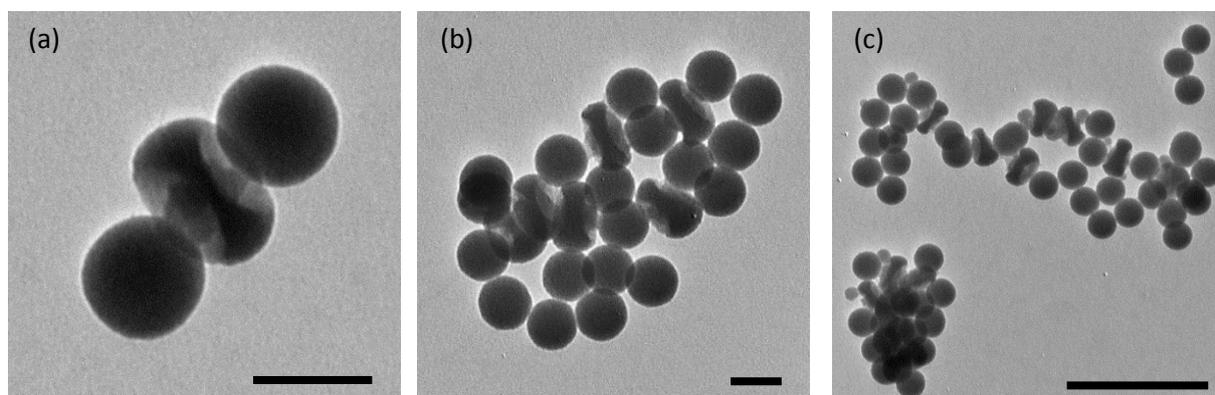


Figure 3.14 : clichés de MET d'assemblages entre des particules à deux cavités et des particules sphériques de silice par réaction de cycloaddition de Huisgen ; barres d'échelle : 100 nm (a,b) et 500 nm (c)

Une étude statistique réalisée sur 254 particules a permis de montrer que 73% des cavités totales sont comblées par un satellite. Les assemblages obtenus sont majoritairement des agrégats

représentant des alternances particules à cavités et nanoparticules sphériques. Peu de clusters zéro dimension mimant la molécule de CO₂ ont été observés mais la réaction semble se produire aux vues des clichés de MET.

Aux vues des analyses statistiques réalisées sur ces trois lots d'assemblage, il semblerait que l'efficacité de la réaction chimique soit meilleure lorsque le nombre de cavités des particules à patches diminue. Cela peut s'expliquer par deux paramètres :

- La profondeur des cavités décroît lorsque l'on passe des particules à quatre cavités à celles à trois puis à deux. Les profondeurs moyennes mesurées sont 38 nm, 25 nm et de l'ordre de la dizaine de nanomètres respectivement. Les chaînes de polystyrène sont donc de plus en plus accessibles et sont ainsi plus susceptibles de réagir.
- L'encombrement stérique des particules à quatre cavités est plus important car les patches ne sont ouverts que sur un quart de l'espace total autour de la particule alors qu'ils sont ouverts sur un demi-espace pour les particules à deux cavités.

2. « Chimie-clic » sans cuivre : la voie SPAAC

Une autre voie de synthèse permettant de réaliser le même type de couplage que précédemment mais sans l'intervention de catalyseur de cuivre a été reportée : il s'agit de la voie SPAAC (*Strain-Promoted Azide Alkyne Cycloaddition* en anglais) [14]. Cette-ci permet de réaliser une cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et une cyclooctyne dans le but de former un cycle triazole sans l'intervention de catalyseur de cuivre (Figure 3.15).

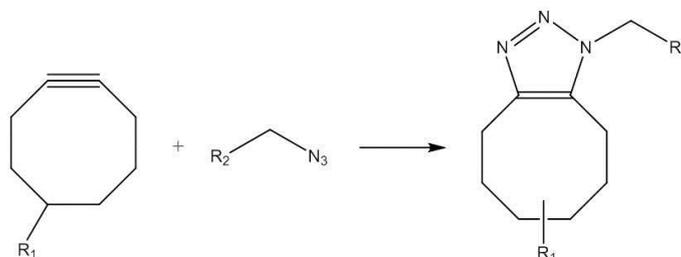


Figure 3.15 : Schéma de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un groupement cyclooctyne et un groupement azoture

Cette voie porte un intérêt majeur qui est la non-nécessité d'un catalyseur métallique et ainsi, une réaction où la totalité des atomes mis en jeu en tant que réactifs se retrouvent dans les produits. Du fait que la fonction alcyne soit portée dans un cycle à huit carbones, la stabilité des réactifs est donc moins élevée, leur réactivité est donc meilleure vis-à-vis de fonctions azoture et permettent ainsi un assemblage efficace et plus rapide. De plus, les premiers travaux réalisés avec des cyclooctynes ont permis de réaliser des réactions biologiques en évitant d'utiliser des ions cuivre (I), toxiques pour les cellules du vivant [15].

Nous avons donc utilisé pour cette étude les mêmes particules à cavités dont les chaînes de polystyrène ont été fonctionnalisées avec des fonctions azoture, que nous avons mis en regard avec des nanoparticules sphériques de silice de 100 nm fonctionnalisées avec des groupements

cyclooctyne. Les clichés de MET de la Figure 3.16 présentent les assemblages obtenus. Le ratio nominal « cavités disponibles/particules de silice sphériques » utilisé pour ce type d'assemblage est de 4/4. Les clichés montrent la formation d'agrégats en solution. Bien que l'assemblage ait été réalisé dans l'eau, le cliché de MET de la Figure 3.16c montre une interaction entre les chaînes de polystyrène et les nanoparticules sphériques.

Protocole 3.6 : Assemblage en ratio stœchiométrique de particules à patches et de particules de silice sphériques par voie « chimie-clic » sans cuivre (SPAAC).

Dans un Eppendorf de 2 mL sont introduits 1 mL d'une suspension de particules à patches possédant des chaînes de polystyrène azoturées (de concentration environ 10^{15} particules par litre), 0,5 mL de la suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des cyclooctynes (de concentration 6.10^{16} particules par litre). La suspension est laissée sous agitation sur le roller-mixer pendant une semaine. La dispersion est ensuite transférée dans 10 mL d'éthanol puis les particules sont lavées par trois cycles de centrifugation-redispersion dans l'éthanol (500 g ; 20 min ; 10 mL).

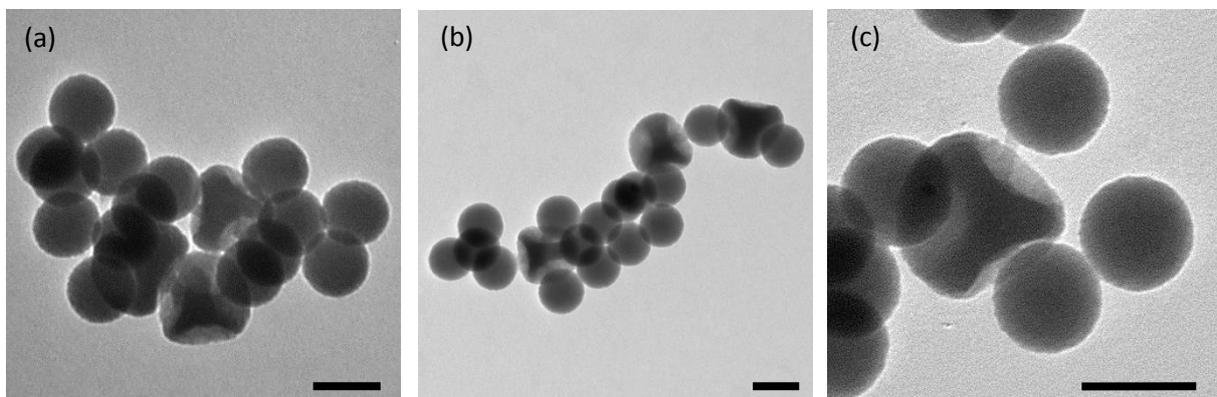


Figure 3.16 : Clichés de MET d'assemblages entre des particules à quatre cavités et des particules sphériques de silice par réaction de « chimie-clic » sans cuivre ; barres d'échelle : 100 nm.

L'eau reste néanmoins un frein à l'extension des chaînes de polystyrène en solution du fait de leur hydrophobicité. Peu de clusters zéro dimension ont été observés et 53% des cavités ont été comblées avec un satellite, qui peut ponter deux cavités de deux particules à patches différentes.

Ce même procédé d'assemblage a été réalisé avec des particules à deux cavités (Figure 3.17). Le ratio nominal « nombre de cavités disponibles/nanoparticules de silice sphériques » employé pour cet assemblage est de 2/2. La formation d'agrégats est observable sur les clichés de MET. Des nanoparticules de silice sphériques pontent généralement deux cavités de deux nanoparticules différentes formant ainsi un réseau plus étendu que de simples molécules colloïdales « zéro dimension ».

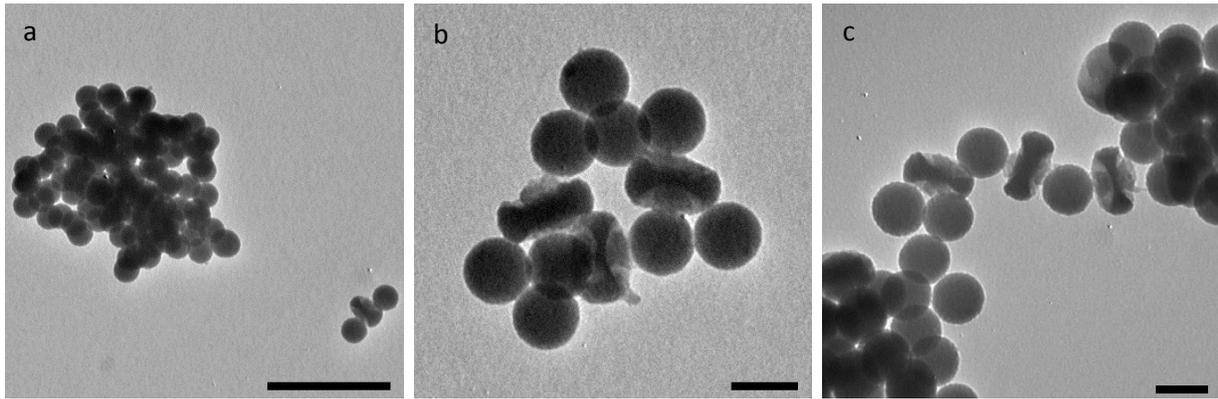


Figure 3.17 : Clichés de MET d'assemblages entre des particules à deux cavités et des particules sphériques de silice par réaction de « chimie-clic » sans cuivre ; barres d'échelle : 500 nm (a) et 100 nm (b,c)

Une étude statistique sur 163 particules a permis de montrer que 74% des cavités de ces particules sont comblées par un satellite.

Une preuve visuelle qui peut montrer que l'assemblage a eu lieu est le positionnement des particules à deux cavités lors du dépôt sur la grille de MET (Figure 3.18). En effet, lorsque ces particules sont seules en solution, elles se déposent « à plat » sur la grille (Figure 3.18 à gauche). Lorsqu'elles sont assemblées avec des particules sphériques, elles se positionnent de telle sorte à ce que leurs cavités soient perpendiculaires au plan de la grille de MET (Figure 3.18 à droite).

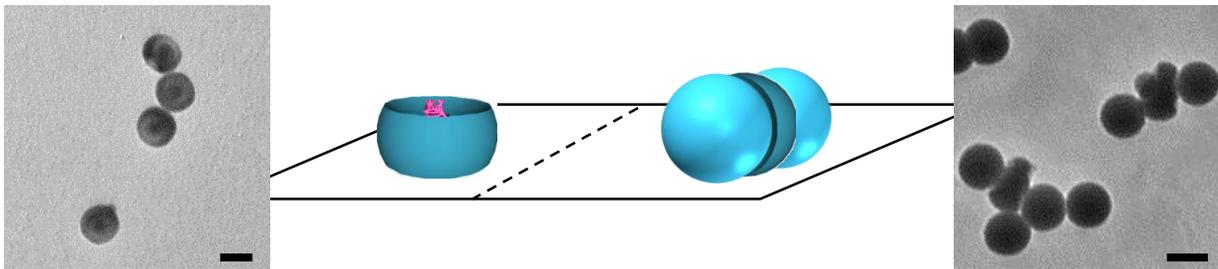


Figure 3.18 : Schéma de positionnement d'une particule à deux cavités avant (à gauche) et après (à droite) assemblage avec des particules sphériques sur une grille de MET.

Par comparaison des valeurs statistiques obtenues sur les deux voies de « chimie-clic », celle sans cuivre donne de meilleurs résultats quant à l'assemblage de particules à deux et à quatre cavités avec les satellites. De plus, cette voie a l'avantage de ne pas avoir recours aux ions cuivre (I) ce qui évite la formation de nanoparticules de cuivre.

3. Evolution temporelle des assemblages par voie SPAAC

Les assemblages réalisés par la voie SPAAC ont été ré-observés une semaine plus tard, soit deux semaines après la mise en contact des colloïdes (Figure 3.19). Une dégradation des deux types de nanoparticules peut être observée. Les nanoparticules sphériques de silice ont une surface à caractère rugueux et leur taille a diminué : elles ne mesurent plus que 85 nm en moyenne. Dans le cas des nanoparticules à patches, une dégradation de la silice regrossie est observable. Celle-ci semble se dissoudre et l'on peut même observer la silice initiale de 55 nm au centre des particules.

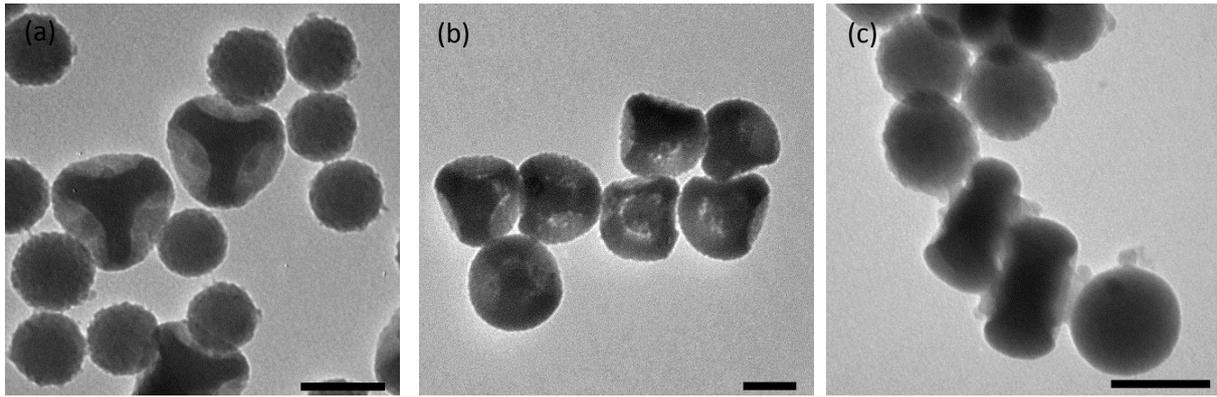


Figure 3.19 : Clichés de MET d'assemblages entre des particules à cavités et des particules sphériques de silice par réaction de « chimie-clic » sans cuivre une semaine après le début de l'assemblage ; barres d'échelle : 100 nm.

Le phénomène est similaire pour l'assemblage avec les particules à deux cavités (Figure 3.19c). L'assemblage dans l'eau ne semble donc pas être la méthode la plus optimale pour conserver les nanoparticules intactes. La stabilité colloïdale des nanoparticules de silice en solution aqueuse a fait l'objet de plusieurs études [16], [17]. La surface des nanoparticules de silice peut être dégradée par variation du pH, en présence d'ions ou de groupements organiques spécifiques, ce qui peut expliquer ce phénomène observable dans le temps.

V. Assemblage par voie supramoléculaire

En collaboration avec l'équipe de Patrice Woisel à l'Université de Lille, nous avons développé une voie d'assemblage basée sur l'interaction par complexation de deux molécules : une molécule « hôte » et une molécule « invitée ». En effet, cette équipe a montré que l'interaction entre une molécule macrocyclique dite « Blue Box » greffée au bout d'une chaîne de poly(N-isopropylacrylamide) et une molécule de naphthalène (ou de tétrathiofulvalène respectivement) greffée au bout d'une chaîne de polyéthylène glycol conduisant à la formation d'un complexe donneur-accepteur qui induisait un changement de couleur de la solution (elle devient rouge avec le naphthalène et verte avec le TTF) (Figure 3.20) [18].

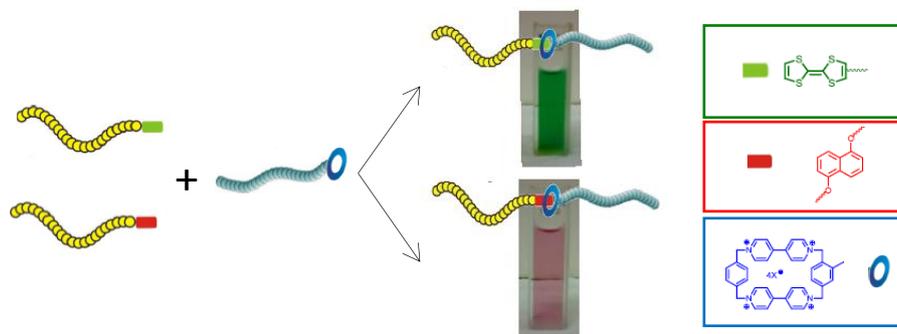


Figure 3.20 : schéma du principe de complexation entre une molécule de TTF (en vert) (une molécule de naphthalène (en rouge) respectivement) fonctionnalisée sur une chaîne de polymère et une molécule de Blue Box (en bleu) greffée sur une autre chaîne de polymère et photographies des solutions colorées obtenues [18].

L'idée a donc été de greffer ces molécules (la Blue Box, le naphthalène ou le TTF) sur les briques colloïdales à assembler pour s'en servir à la fois comme une force motrice à l'assemblage mais aussi comme indicateur coloré de son efficacité. Les chaînes de polystyrène des particules à patches ont été fonctionnalisées avec la Blue Box et la surface des particules de silice sphériques a été fonctionnalisée avec des fonctions naphthalène ou TTF.

1. Complexation Blue-Box/TTF

Cet assemblage a été réalisé dans l'eau à pH 4. En effet, avant d'être fonctionnalisées avec la Blue Box, les chaînes de polystyrène ont été aminées. Or la présence d'amines à proximité d'une Blue Box induit la déprotonation d'un hydrogène entre un cycle benzénique et un cycle pyridinique, rendant la Blue Box inapte à la complexation. L'idée est donc de se placer à pH faible afin de protoner les amines, et donc d'éviter la dégradation de la Blue Box. L'assemblage a été réalisé avec un ratio « nombre de cavités disponibles/particules de silice sphérique » de 4/4.

Protocole 3.7 : Assemblage en ratio stœchiométrique de particules à patches et de particules de silice sphériques par voie supramoléculaire.

Dans un Eppendorf de 2 mL sont introduits 1 mL d'une suspension de particules à patches possédant des chaînes de polystyrène contenant la Blue Box (de concentration environ 10^{15} particules par litre) obtenues lors du protocole 2.10, 850 μ L de la suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des TTF (de concentration $3,5 \cdot 10^{16}$ particules par litre) obtenue par le protocole 2.18. La suspension est laissée sous agitation sur le roller-mixer.

Les clichés de MET de la Figure 3.21 présentent l'assemblage supramoléculaire faisant intervenir les nanoparticules de silice fonctionnalisées avec le TTF. Une étude statistique a montré que 36% des cavités ont été comblées par un satellite. Le cliché de MET de la Figure 3.21(a) montre une interaction entre les chaînes de polystyrène et la surface des particules de silice sphériques. Les assemblages sont laissés en solution aqueuse à faible pH et ne sont pas lavés car leur redispersion via l'utilisation d'ultrasons pourrait détruire les complexes formés. Malheureusement, aucun changement de couleur n'a été perceptible à l'œil nu.

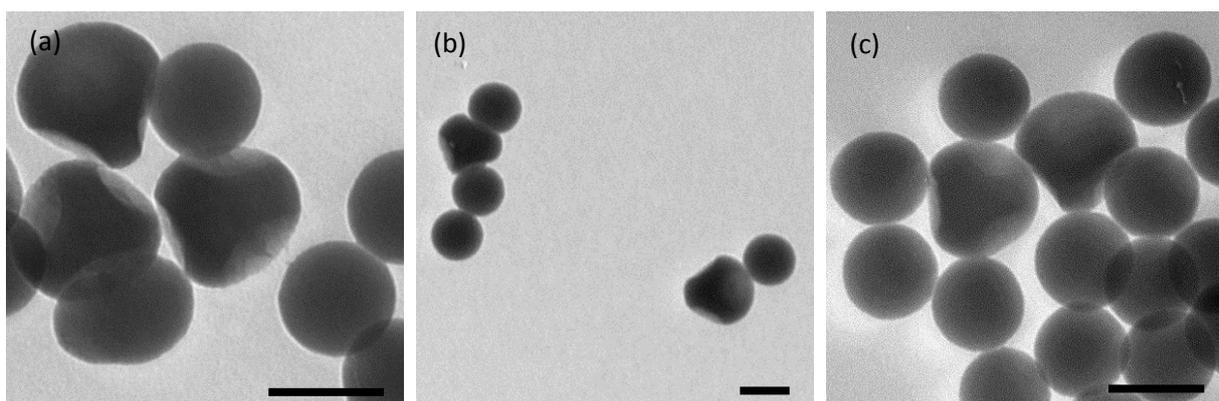


Figure 3.21 : Clichés de MET de l'assemblage entre des particules à patches ayant des chaînes de polystyrène fonctionnalisées avec la Blue Box et des particules de silice sphériques de 100 nm fonctionnalisées avec du TTF ; barres d'échelle : 100 nm.

2. Complexation Blue-Box/Naphtalène

Le même type d'assemblage a été réalisé avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées avec du naphtalène et dans un ratio 4/4. Les clichés de MET de la Figure 3.22 montrent la formation d'agrégats des particules. Quelques clusters isolés peuvent être observés où les satellites sont ancrés dans les cavités des particules à patchs (Figure 3.22a). Ici aussi, aucun changement de couleur n'a été observé à l'œil nu. Une étude statistique de l'assemblage montre que 48% des cavités disponibles en solution ont été comblées par un satellite.

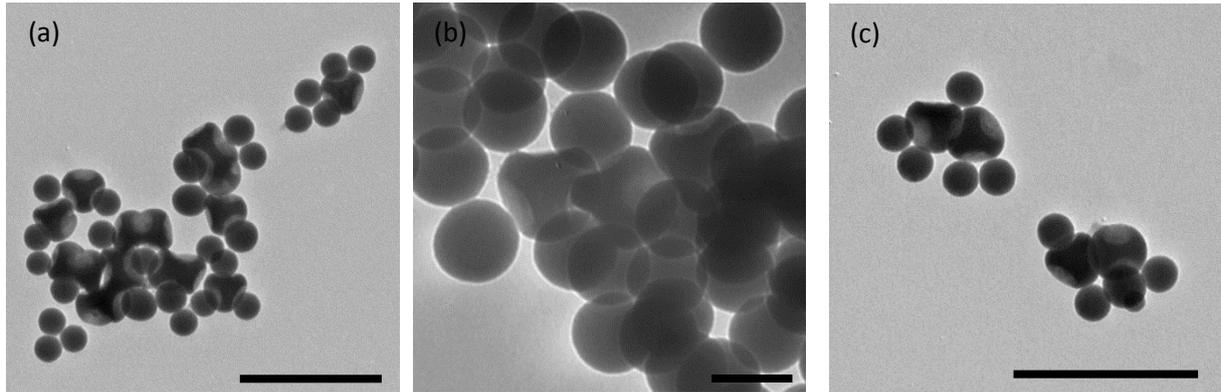


Figure 3.22 : Clichés de MET de l'assemblage entre des particules à patchs ayant des chaînes de polystyrène fonctionnalisées avec la Blue Box et des particules de silice sphériques de 100 nm fonctionnalisées avec du naphtalène ; barres d'échelle : 500 nm (a,c) et 100 nm (b).

Comme énoncé précédemment, l'avantage d'utiliser cette voie d'assemblage est la formation de complexes colorés. Plusieurs essais ont été réalisés mais n'ont pas permis d'observer clairement à l'œil nu un changement de couleur. Le fait est que les suspensions colloïdales des particules à patchs et des particules de silice sphériques étant dans l'eau, les particules diffusent donc les suspensions sont troublées. De plus, le composé TTF-N₃ greffé sur les particules de silice étant jaune, cette suspension colloïdale après fonctionnalisation a aussi pris une teinte jaune. Le même phénomène a été observé pour les particules fonctionnalisées avec le naphtalène car le solide de départ est le Napht-COOH qui est rose-rouge. Enfin, et ce qui semble être le paramètre le plus limitant, est que la quantité de réactifs fournis était très limitée donc dans le but de fonctionnaliser au maximum les particules, peu de particules ont été employées durant ces expériences. Des spectres d'absorption des suspensions colloïdales avant et après assemblage ont été réalisés mais n'ont pas fourni de résultats exploitables quant à un changement de couleur via l'apparition d'une bande d'absorption.

VI. Assemblage par voie peptidique

Les travaux concernant cette voie d'assemblage font suite à ceux réalisés et reportés par Cyril Chomette durant sa thèse [1]. Il s'agit de l'assemblage entre des particules à cavités dont les chaînes de polystyrène ont été aminées avec des nanoparticules sphériques de silice fonctionnalisées avec des acides carboxyliques.

L'équilibre thermodynamique de la réaction entre un acide carboxylique et une amine est défavorable envers l'amide. Cet équilibre peut être déplacé vers la formation de l'amide en activant l'acide carboxylique initial. Pour cela, différents types d'activateurs peuvent être envisagés : les carbodiimides ou les dérivés d'acide sont deux exemples permettant une plus forte réactivité vis-à-vis des amines.

1. Activation avec des carbodiimides

Généralement en chimie organique, la réaction d'amidification nécessite une étape d'activation de la fonction acide carboxylique du fait du mauvais caractère nucléofuge du groupement -OH. Diverses méthodes sont envisageables pour activer cette fonction et notamment l'utilisation de carbodiimides. Deux d'entre eux ont été essayés afin de réaliser l'assemblage entre les deux briques colloïdales : l'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) et le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (Figure 3.23).

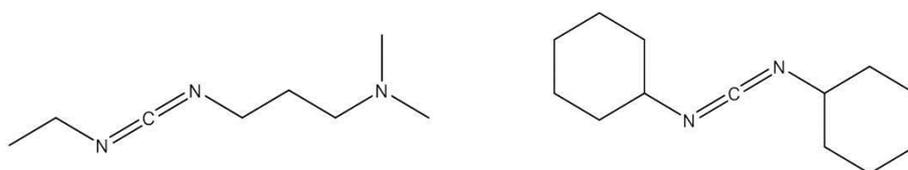


Figure 3.23 : Schéma des molécules 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) (à gauche) et dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (à droite)

L'EDC et l'urée correspondante sont solubles dans l'eau alors que le DCC et son urée ne le sont pas. Des assemblages comparatifs ont été réalisés entre des particules à quatre cavités et des nanoparticules sphériques de 100 nm sans carbodiimide (Figure 3.24a-d), en présence d'EDC (Figure 3.24b-e) et en présence de DCC (Figure 3.24c-f). Les assemblages ont été réalisés dans le DMF avec un ratio « nombre de cavités disponibles/particules sphériques de silice » de 4/4.

Protocole 3.8 : Assemblage en ratio stœchiométrique de particules à patches et de particules de silice sphériques par voie amidation en présence d'EDC

A 100 μL de la suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des acides carboxyliques (de concentration $4 \cdot 10^{16}$ particules par litre) dans un Eppendorf de 2 mL sont éventuellement ajoutés 4 μL d'une solution d'EDC (10%vol. dans le DMF) (ou 3 μL d'une solution de DCC (10%vol. dans le DMF)) ce qui représente environ 10 fonctions/nm². Puis 1 mL d'une suspension de particules à patches possédant des chaînes de polystyrène aminées (de concentration environ 10^{15} particules par litre) est ajouté dans l'Eppendorf. La suspension est laissée sous agitation sur le roller-mixer pendant une semaine. La dispersion est ensuite transférée dans 10 mL d'éthanol puis les particules sont lavées par trois cycles de centrifugation-redispersion dans l'éthanol (500 g ; 20 min ; 10 mL).

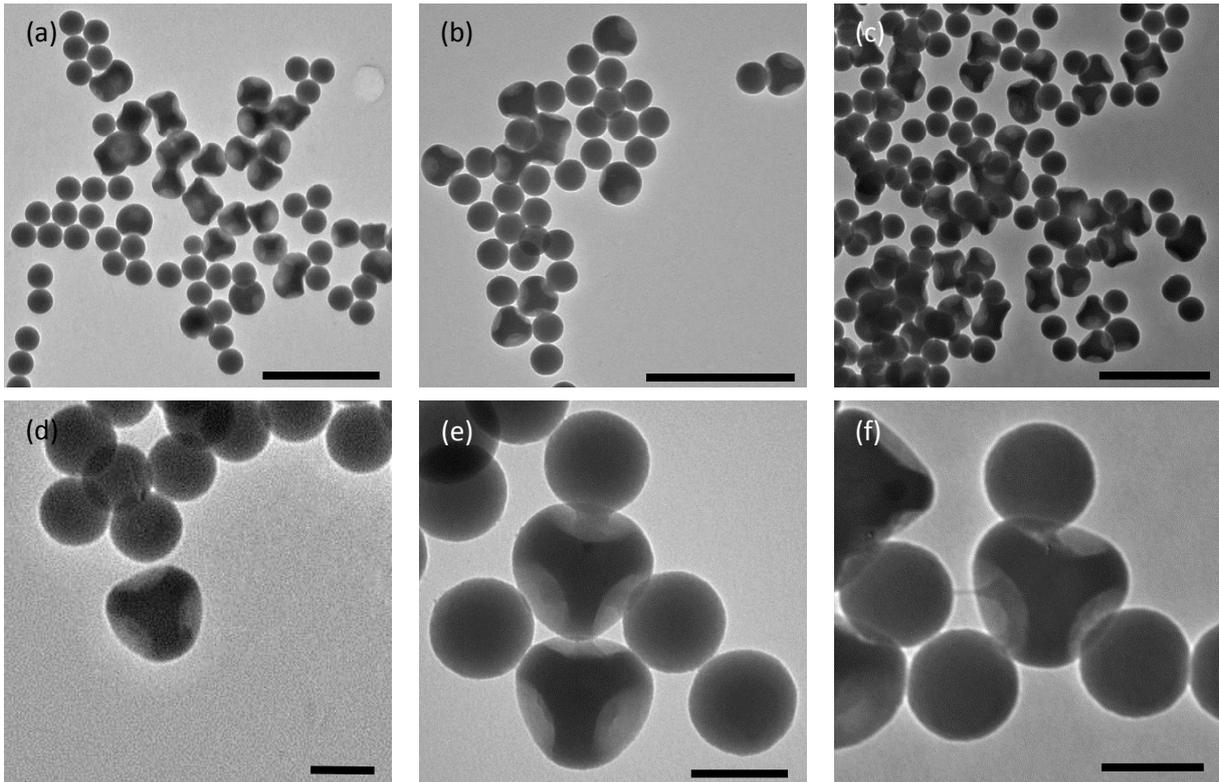


Figure 3.24 : clichés de MET d'assemblages sans carbodiimide (a-d), en présence d'EDC (b-e) et en présence de DCC (c-f) ; barres d'échelle : 500 nm (a-b-c) et 100 nm (d-e-f)

Lorsque l'assemblage est réalisé sans carbodiimide (Figure 3.24a-d), peu de particules à cavités semblent être assemblées avec des particules sphériques, peu d'interactions sont observées entre les chaînes de polystyrène fonctionnalisées et la surface des potentiels satellites. En revanche, en présence d'un carbodiimide (EDC ou DCC), ces interactions sont visibles via l'extension des chaînes de polystyrène et de plus nombreuses cavités de particules à patchs semblent occupées.

Pour valider l'efficacité de l'ajout d'un carbodiimide lors de l'assemblage, une étude statistique a été réalisée sur ces lots d'assemblages afin de détailler les morphologies obtenues (Figure 3.25).

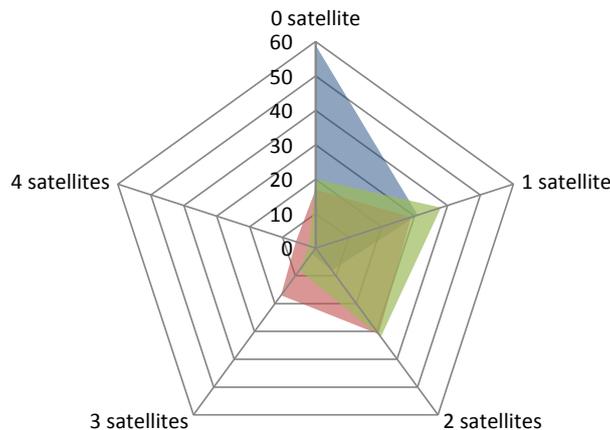


Figure 3.25 : Graphique représentant la distribution des morphologies obtenues sans carbodiimide (en bleu, sur 122 particules), en présence d'EDC (en rouge, sur 137 particules) et en présence de DCC (en vert, sur 113 particules).

La Figure 3.25 montre qu'en l'absence de carbodiimide, près de 60% des particules à quatre cavités ne se sont pas assemblées avec des satellites (en bleu). Le nombre moyen calculé de satellites par

cluster est de 0,53. En revanche, lorsque de l'EDC ou du DCC sont ajoutés (graphes rouge et vert respectivement), la distribution des morphologies se centre entre un et deux satellites par clusters. Dans les mêmes conditions, l'ajout d'EDC permet d'obtenir une moyenne de 1,65 satellite par cluster et l'ajout de DCC donne une moyenne de 1,34 satellite par cluster. L'ajout de carbodiimide permet donc d'améliorer le taux d'assemblage entre les deux types de briques colloïdales. Néanmoins, d'autres manières d'activer la fonction acide carboxylique afin de réaliser un assemblage par réaction d'amidification peuvent permettre d'améliorer le taux d'assemblage.

2. Activation au chloroformate d'éthyle

Une autre alternative consiste en l'activation des groupements -COOH par du chloroformate d'éthyle. En effet, les amines ont une meilleure réactivité vis-à-vis des dérivés d'acide plutôt que des acides carboxyliques. C'est pourquoi il est d'abord nécessaire d'ajouter de la triéthylamine sur les nanoparticules de silice -COOH (afin de les déprotoner), puis d'ajouter une quantité de chloroformate d'éthyle afin d'obtenir des nanoparticules possédant des fonctions anhydride d'acide ester en surface.

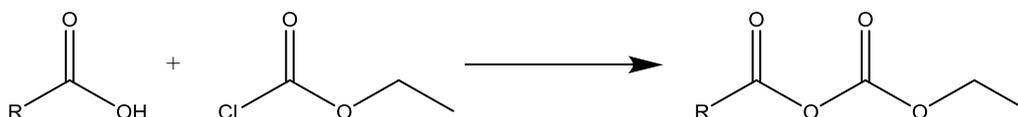


Figure 26 : Schéma de la réaction du chloroformate d'éthyle sur des fonctions acide carboxylique.

L'assemblage entre ces deux types de nanoparticules a lieu dans un solvant organique anhydre : le DMF. Le milieu doit nécessairement être anhydre afin de conserver les fonctions anhydride d'acide ester en surface des nanoparticules de silice sphériques et ainsi d'éviter leur hydrolyse qui les retransformeraient en acide carboxylique, et donc, réduirait l'efficacité de l'assemblage. Le DMF a été commandé anhydre, il est conservé sous argon à l'aide d'un septum.

Protocole 3.9 : Activation des nanoparticules de silice portant des groupements -COOH en surface avec le chloroformate d'éthyle

A 5 mL d'une suspension de nanoparticules de silice carboxylées (de concentration 46 g/L) de 100 nm de diamètre dans le DMF anhydre sont ajoutés 12 μL de triéthylamine ce qui représente 8 fonctions/nm². La suspension est homogénéisée à l'aide d'un vortex pendant 2 minutes. Afin d'activer les fonctions acides carboxyliques, 4 μL de chloroformate d'éthyle (soit 4 fonctions/nm²) sont ajoutés. La dispersion est enfin homogénéisée à l'aide d'un vortex pendant 2 minutes puis elle est conservée au réfrigérateur à 4°C.

Protocole 3.10 : Assemblage en ratio stœchiométrique de particules à patches et de particules de silice sphériques par voie amidation en de chloroformate d'éthyle

A 100 μL de la suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des acides carboxyliques activés (obtenues au protocole 3.9) dans un Eppendorf de 2 mL sont ajoutés 1 mL d'une suspension de particules à patches possédant des chaînes de polystyrène aminées (de concentration environ 10¹⁵ particules par litre). La suspension est laissée sous agitation sur le roller-mixer pendant une semaine. La dispersion est ensuite transférée dans 10 mL d'éthanol puis les particules sont lavées par trois cycles de centrifugation-redispersion dans l'éthanol (500 g ; 20 min ; 10 mL).

Les premiers tests d'assemblage ont été réalisés entre des particules à quatre cavités (d'une pureté morphologique de 76%) et des nanoparticules de silice sphériques de 100 nm. Cet assemblage a été

réalisé dans un ratio nominal « nombre de cavités disponibles/particules de silice sphériques » de 4/4 et a été observé en MET (Figure 3.27).

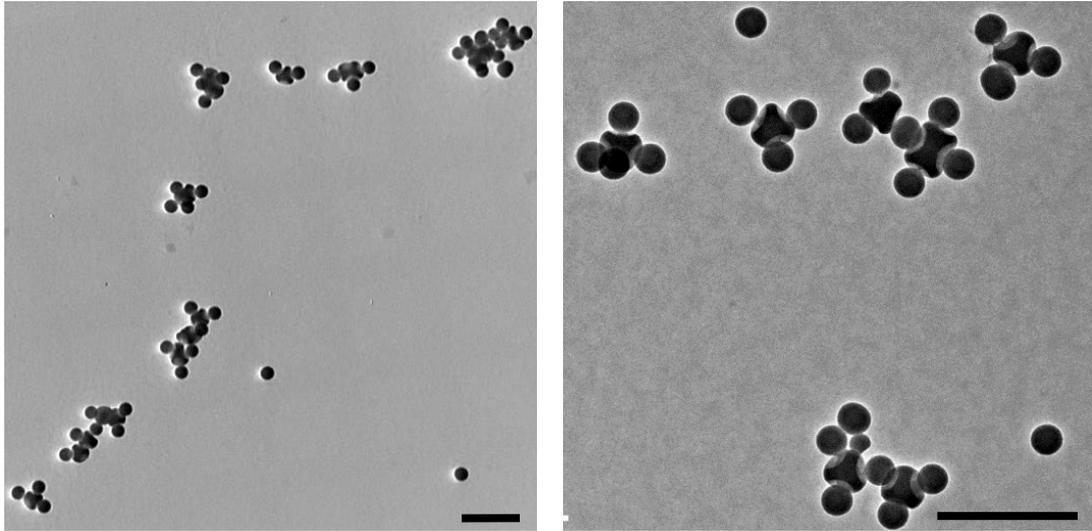


Figure 3.27 : clichés de MET d'assemblages entre des particules à quatre cavités et des nanoparticules sphériques de silice ; barre d'échelle : 500 nm.

Les clichés de MET de la Figure 3.27 montrent que la majorité des cavités des particules à patches est occupée par un satellite. De plus, l'observation montre que peu d'agrégats se sont formés durant l'assemblage. Les clusters obtenus ici peuvent être considérés comme des molécules colloïdales. Une étude statistique de la répartition des satellites autour des particules à patches contenant quatre cavités a été réalisée sur 320 clusters (Figure 3.28). L'étude a montré que le ratio réel « nombre de cavités disponibles / particules de silice sphériques » est de 4/3. L'étude statistique présentée en Figure 3.28 montre que la majorité des clusters formés possède trois satellites. Le nombre moyen de satellite par cluster est de 2,9. Cette valeur est cohérente avec le ratio entre les particules imposé au début de l'assemblage. Celui-ci peut donc être qualifié de quantitatif puisque les morphologies obtenues suivent la stœchiométrie imposée au système.

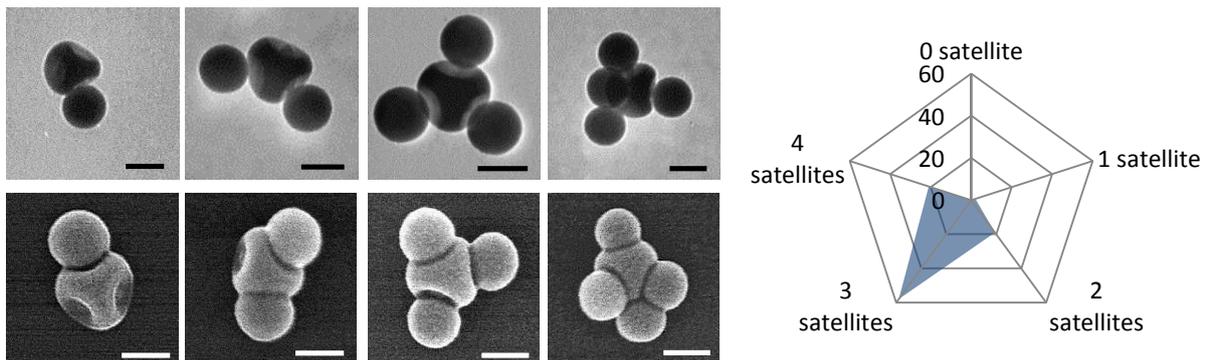


Figure 3.28 : Clichés de MET et de MEB des morphologies obtenues selon le nombre de satellite ; barres d'échelle : 100 nm ; Étude statistique de la répartition des satellites autour des particules à quatre cavités réalisée sur 236 particules.

Une autre preuve qui montre le bon assemblage des particules en solution est établie via la caractérisation en cryo-MET. Une fois assemblées, les particules ont été lavées et redispersées dans l'éthanol. Une goutte de cette suspension a été congelée puis analysée en cryo-MET. Les clichés obtenus à différents angle d'inclinaison sont représentés sur la Figure 3.29.

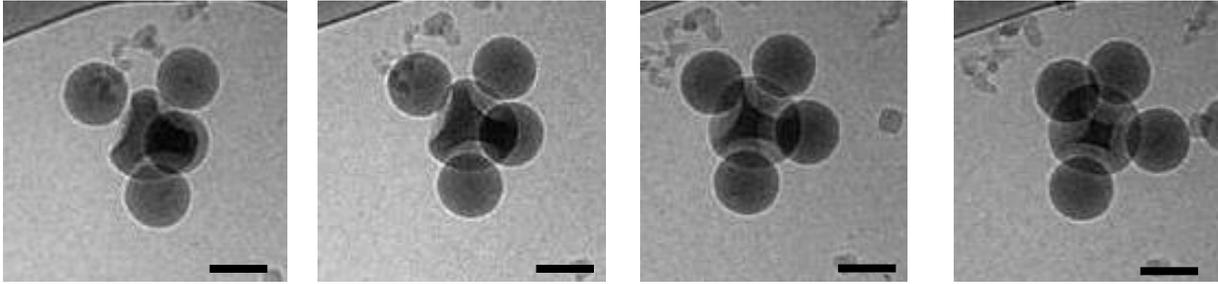


Figure 3.29 : Clichés de cryo-MET d'un cluster contenant quatre satellites à différents angles d'inclinaison : (de gauche à droite) $+30^\circ$, $+15^\circ$, 0° , -15° ; barres d'échelle : 100 nm.

La cryo-MET nous permet de montrer qu'en solution, les clusters sont bel et bien formés car les satellites « gravitent » autour de la particule à cavités. L'assemblage observé en MET n'est donc pas un effet du séchage des particules sur la grille de microscopie électronique.

Un phénomène observable en MET et qui pourrait nuire à l'obtention d'un assemblage totalement stœchiométrique est qu'un satellite puisse partiellement « ponter » deux cavités de deux particules à patchs différentes du fait de sa fonctionnalisation isotrope (en rouge sur la Figure 3.30). On peut remarquer sur le cliché de MET de la Figure 3.30c la formation de deux clusters possédant chacun quatre satellites mais dont un ponte les deux particules à patchs.

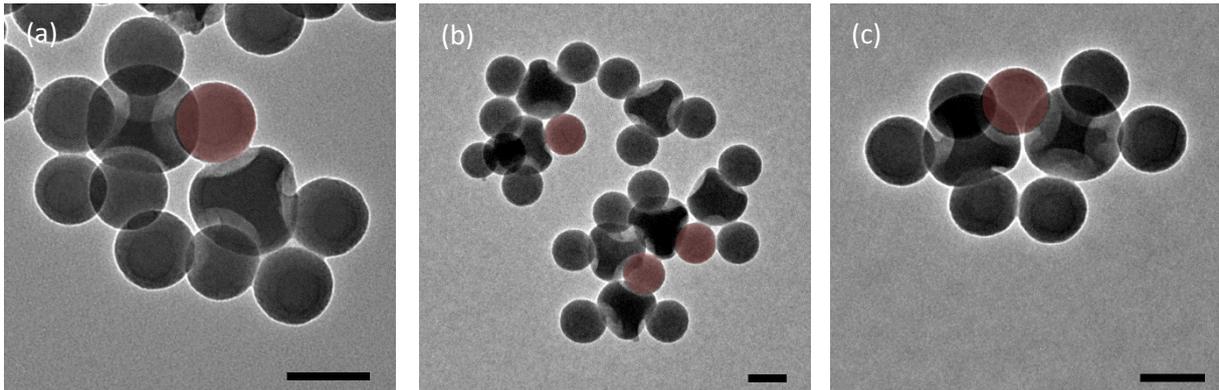


Figure 3.30 : Clichés de MET d'assemblages entre des particules à cavités et des particules sphériques jouant le rôle de pont entre deux cavités de particules différentes (particules satellitaires en rouge) ; barres d'échelle : 100 nm.

3. Assemblages en proportions stœchiométriques

Contrairement à l'étude menée par Cyril Chomette où les satellites étaient placés en large excès par rapport aux particules à patchs, l'étude qui suit tend à placer les deux types de briques colloïdales en conditions stœchiométriques. Pour mimer la géométrie de la molécule d'eau, deux satellites sont nécessaires pour la formation d'un tel cluster. Le ratio « nombre de cavités disponibles / particules de silice sphériques » doit donc être de 4/2. Pour mimer la géométrie de la molécule d'ammoniac, trois satellites sont nécessaires, d'où un ratio 4/3, puis pour mimer la molécule du tétrafluorure de carbone, quatre satellites sont nécessaires, soit un ratio 4/4. Compte tenu du test préliminaire réalisé au paragraphe précédent, le protocole 3.10 a été réemployé en adaptant le volume de nanoparticules de silice carboxylées. Ces volumes sont 80, 120 et 160 μL pour les ratios respectifs 4/2, 4/3 et 4/4. La Figure 3.31 présente des assemblages dont le ratio « nombre de cavités disponibles/particules de silice sphériques » a été changé. Le cadre bleu présente l'assemblage

obtenu dans le cas d'un ratio 4/2. La molécule colloïdale obtenue est l'analogue d'une molécule d'eau H_2O où les deux satellites liés représentent les hydrogènes, les deux cavités vides représentent les doublets non-liants de l'oxygène, qui est représenté par la particule à cavités. Sur le même principe, le cadre rouge de la Figure 3.31 présente l'assemblage obtenu dans le cas d'un ratio 4/3. Les clusters obtenus sont analogues à des molécules d'ammoniac NH_3 . Enfin, lorsque le ratio est élevé à 4/4 (cas du cadre vert de la Figure 3.31), les clusters obtenus miment la géométrie tétraédrique des molécules CF_4 .

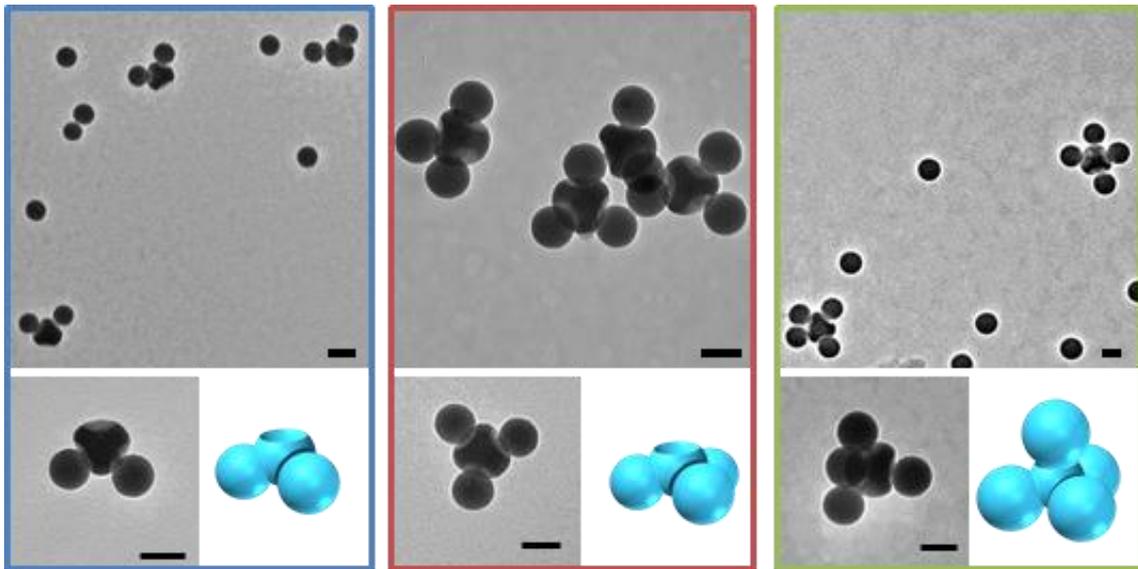


Figure 3.31 : Assemblages de particules à cavités et de particules sphériques à différents ratios particules sphériques/cavités disponibles : 4/2 (bleu), 4/3 (rouge) et 4/4 (vert) ; barres d'échelle : 100 nm.

Une étude statistique a été réalisée sur ces lots afin de comprendre la répartition des clusters obtenus (Figure 3.32). Dans le cas de l'assemblage en ratio 4/2, les clusters ont en moyenne 1,88 satellite par clusters et la majorité d'entre eux miment la géométrie de la molécule d'eau. Dans le cas de l'assemblage en ratio 4/3, les clusters ont en moyenne 2,97 satellites autour d'eux et la majorité d'entre eux miment la géométrie de la molécule d'ammoniac. Enfin, dans le cas d'un ratio 4/4, les clusters ont en moyenne 3,4 satellites autour d'eux, et la majorité d'entre eux miment la molécule de tétrafluorométhane.

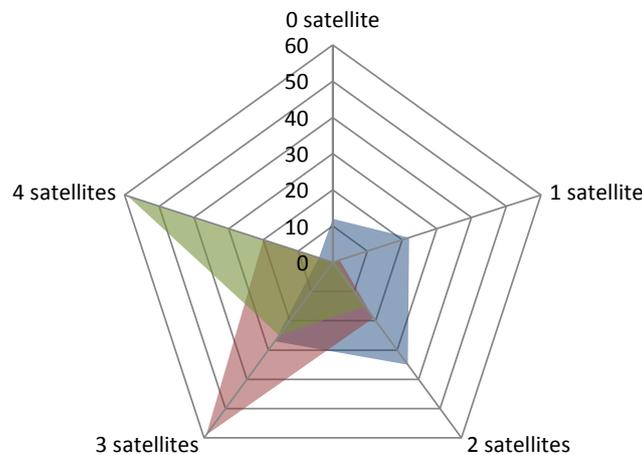


Figure 3.32 : Distribution morphologique des clusters obtenus après assemblage dans un ratio 4/2 (bleu, sur 116 particules), 4/3 (rouge, sur 203 particules) et 4/4 (vert, sur 143 particules).

Un ajout plus important de particules sphériques permettant d'être dans des conditions sur-stœchiométriques n'a pas montré de changement conséquent sur la répartition des clusters obtenus. Une majorité de clusters à quatre satellites est obtenue malgré la présence de clusters à 3, 2 et 1 satellites. Ces distributions de clusters selon le ratio imposé semblent suivre la loi de distribution de Poisson.

4. Influence de la valence de l'atome central

Les particules à patchs possédant deux cavités représentent les analogues d'un atome de carbone hybridé sp dont la figure de répulsion est linéaire. Les clichés de MET de la Figure 3.33 montrent l'assemblage réalisé entre ces particules et des nanoparticules de silice sphériques de 100 nm. Le ratio « nombre de cavités disponibles/particules de silice sphériques » utilisé est de 2/3. Il s'agit d'un ratio sur-stœchiométrique afin de maximiser la formation de molécules colloïdales mimant la molécule de CO_2 . Les clichés de MET de la Figure 3.33 montrent la formation de clusters zéro dimension mimant la molécule de CO_2 . En effet, l'atome colloïdal central possède deux cavités placées à l'opposée l'une de l'autre, ce qui lui confère un caractère analogue à un atome hybridé sp . Les deux satellites qui se lient à l'atome colloïdal central sont les analogues des atomes d'oxygène du dioxyde de carbone. Une analyse statistique des molécules colloïdales obtenues a été réalisée. La Figure 3.33c présente les résultats des morphologies obtenues. L'étude statistique montre qu'en condition sous stœchiométrique (graphe en violet), 34% des particules à cavités ne se sont pas assemblées et 37% forment des clusters à un seul satellite. Le nombre moyen de satellite par cluster est de 0,69. Dans des conditions stœchiométriques (graphe en rouge), la répartition des clusters est centrée autour de un satellite par cluster. Pour obtenir un maximum de molécules colloïdales mimant le CO_2 , il est nécessaire de se placer dans des conditions sur-stœchiométriques (graphe en vert), réduisant ainsi le nombre de clusters non formés ou formés d'un seul satellite. Avec ce ratio, 31% des clusters observés sont formés de deux satellites et le nombre moyen de satellites par cluster est de 1,3.

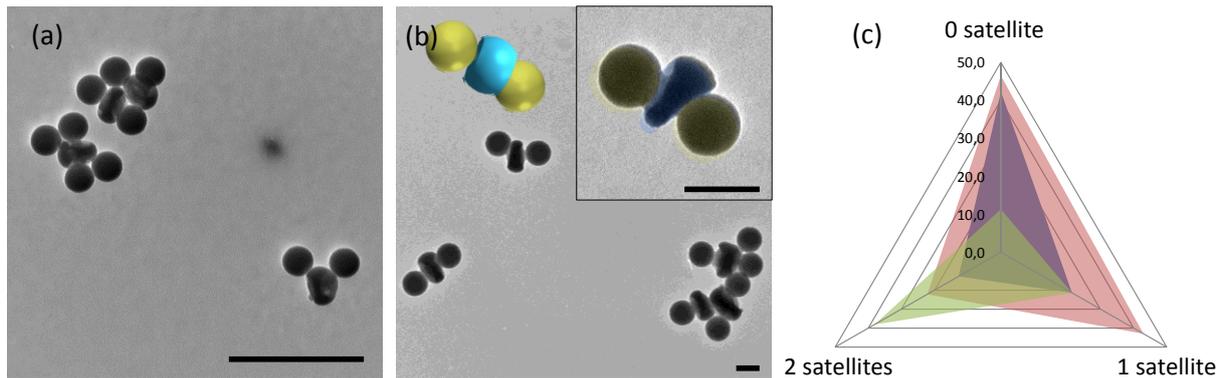


Figure 3.33 : (a-b) Clichés de MET d'assemblages entre des particules à deux cavités et des nanoparticules sphériques de silice de 100 nm ; barres d'échelle : 500 nm (a) et 100 nm (b) ; Répartition des morphologies de l'assemblage en conditions sous- (en violet) et stœchiométriques.

Les particules à patchs possédant trois cavités représentent les analogues d'un atome de carbone hybridé sp^2 dont la figure de répulsion est triangulaire. Dans ce cas, la molécule colloïdale désirée sera l'analogue d'une molécule de trifluorure de bore. Le lot de particules à patchs utilisé possède une pureté en ces particules de 69%. Celles-ci ont été assemblées avec des particules de

silice sphériques de 100 nm de diamètre avec un ratio « nombre de cavités disponibles/particules de silice sphériques » de 3/3. Les clichés de MET de cet assemblage sont présentés sur la Figure 3.34. Les clichés de MET de la Figure 3.34 montrent la formation d'une molécule colloïdale mimant la géométrie de la molécule BF_3 . Une étude statistique montre que 74% des cavités sont comblées par un satellite et que la majorité des clusters formés possèdent trois satellites.

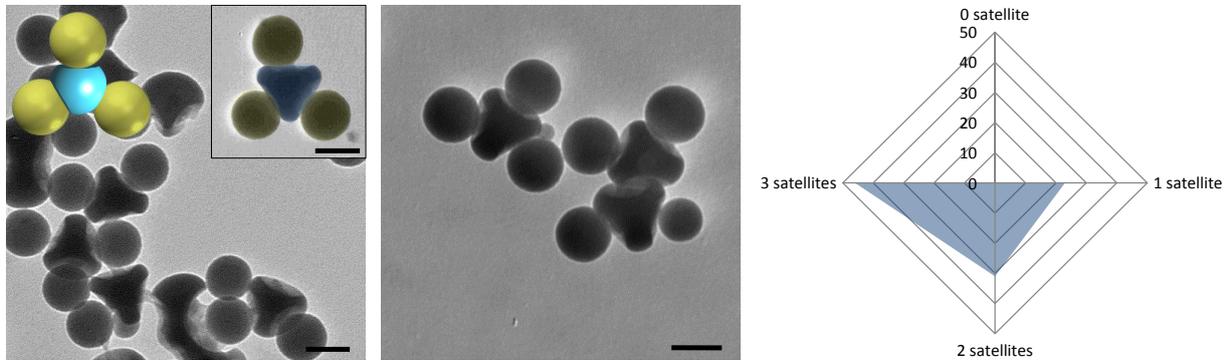


Figure 3.34 : (a-b) Clichés de MET de l'assemblage entre des particules à trois cavités et des particules sphériques de 100 nm ; barres d'échelle : 100 nm ; (c) Répartition des morphologies de l'assemblage en conditions stœchiométriques.

Comme précédemment, d'autres interactions secondaires empêchent la formation de ces clusters et induisent la formation d'agrégats plus conséquents. A noter également que, comme pour les particules à deux cavités, le positionnement des particules à trois cavités sur la grille de MET est similaire. En effet, celles-ci se déposent sur une cavité lorsqu'elles ne sont pas assemblées, et se positionnent sur la surface de silice regrossie lorsqu'elles possèdent des satellites. Ceci montre l'arrangement morphologique des satellites autour de la particule colloïdale centrale.

Conclusion

En conclusion de ce chapitre, il a été montré que plusieurs voies d'assemblages induisant la formation de liaisons covalentes et supramoléculaires ont été réalisées. Les voies d'assemblage par formation d'une base de Schiff, par réaction thiol-ène, par chimie-clic avec ou sans cuivre et par formation de liaisons peptidiques sont des manières de créer des liaisons covalentes entre les briques colloïdales. Il a été montré que l'eau induit une rétractation des chaînes au fond des cavités, limitant ainsi l'efficacité de l'assemblage. La voie peptidique, qui s'est montrée être la plus efficace pour la formation de clusters, a été employée afin de montrer que les assemblages réalisés dans des conditions stœchiométriques permettaient d'obtenir des molécules colloïdales simple du type CF₄, NH₃, H₂O, BF₃ ou CO₂. Le répertorie les répartitions morphologiques des molécules colloïdales obtenues par assemblage de particules à quatre cavités avec des particules de silice sphérique dans un ratio stœchiométrique de 4/4 et ce pour les différentes voies d'assemblage réalisées.

Tableau 3.2 : Résumé des morphologies des clusters obtenus selon la voie d'assemblage employée pour un ratio « cavités disponibles/ particules de silice sphériques » de 4/4 (ratio stœchiométrique).

	Voie base de Schiff	Voie thiol-ène				Voie chimie-clic		Voie peptidique				Voie supramoléculaire	
	2 ^{ème} lot de silice fonctionnalisée	Ultrasons		Irradiation UV		Avec cuivre	SPAAC	∅	EDC	DCC	Chloroformiate d'éthyle	Avec naphthalène	Avec TTF
Solvant	DMF/H ₂ O	EtOH	DMF	EtOH	DMF	H ₂ O		DMF				DMF	
% de cavités occupées par un satellite	52	23	26	15	16	31	53	13	42	33	85	48	36
% de clusters sans satellite	8	42	32	56	55	18	13	59	17	20	0	-	-
% de clusters à un satellite	21	30	41	33	31	33	24	31	29	38	1	-	-
% de clusters à deux satellites	35	20	23	9	10	29	30	8	31	32	15	-	-
% de clusters à trois satellites	29	8	1	1	4	15	23	2	16	8	25	-	-
% de clusters à quatre satellites	7	0	3	1	0	5	10	0	6	2	59	-	-

Références

- [1] C. Chomette, "Design and synthesis of plasmonic meta-atoms from patchy particles," Université de Bordeaux, **2015**.
- [2] L. Sambe, K. Belal, F. Stoffelbach, J. Lyzkawa, F. Delattre, M. Bria, F. X. Sauvage, M. Sliwa, V. Humblot, B. Charleux, G. Cooke, P. Woisel, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 1031.
- [3] L. Sambe, F. Stoffelbach, K. Poltorak, J. Lyzkawa, A. Malfait, M. Bria, G. Cooke, P. Woisel, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 498.
- [4] A. Perro, D. Nguyen, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, O. Lambert, J.-C. Taveau, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4225.
- [5] D. P. Nair, M. Podgorski, S. Chatani, T. Gong, W. Xi, C. Fenoli, C. Bowman, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 724.
- [6] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1540.
- [7] T. B. Mai, T. N. Tran, M. Rafiqul Islam, J. M. Park, K. T. Lim, *J. Mater. Sci.* **2014**, 49, 1519.
- [8] X. Yang, L.-W. Zhu, L.-S. Wan, J. Zhang, Z.-K. Xu, *J. Mater. Res.* **2013**, 1.
- [9] E. K. Skinner, F. M. Whiffin, G. J. Price, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6800.
- [10] M. Uygun, M. A. Tasdelen, Y. Yagci, *Chem. Phys.* **2010**, 211, 103.
- [11] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596.
- [12] S. Prathap Chandran, S. Hothan, B. L. Prasad, *Curr. Sci.* **2008**, 95, 1327.
- [13] D. D. Evanoff et al., *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3507.
- [14] N. J. Agard, J. A. Prescher, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15046.
- [15] J. Dommerholt, F. P. J. T. Rutjes, F. L. van Delft, *Top. Curr. Chem.* **2016**, 374.
- [16] C. O. Metin, L. W. Lake, C. R. Miranda, Q. P. Nguyen, *Clean Technol.* **2010**, 4.
- [17] S.-A. Yang, S. Choi, S. M. Jeon, J. Yu, *Sci. Rep.* **2018**, 8.
- [18] K. Belal, F. Stoffelbach, J. Lyzkawa, M. Fumagalli, D. Hourdet, A. Marcella, L. De Smet, V. De la Rosa, G. Cooke, R. Hoogenboom, P. Woisel, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 14180.

Chapitre IV

Vers la formation de molécules colloïdales plus complexes

I. Vers de nouvelles molécules colloïdales via l'assemblage de deux types de satellites

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'en faisant varier le ratio « nombre de satellites / nombre de cavités disponibles », nous pouvions privilégier la formation de molécules colloïdales de type « H₂O » et « NH₃ » via la voie peptidique. Nous allons dans ce paragraphe exploiter ce résultat en assemblant les particules à 4 cavités avec plusieurs types de satellites différents dans le but de former des molécules colloïdales du type AX_nY_m (n+m = 4) où A représente l'atome colloïdal central et X et Y les deux types de satellites.

1. Synthèse de nouveaux satellites potentiels : les particules cœur-écorce

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'utilisation de particules cœur-écorce sphériques de diamètre total ~100 nm comme satellites. Des particules cœur-écorce or-silice ont été synthétisées selon le procédé développé par Liz-Marzán et coll. [1], [2] et adapté par Christophe Coutant durant sa thèse [3]. Le protocole de la synthèse des cœurs d'or de 15 ± 2 nm de diamètre (Figure 4.1) a été décrit au chapitre II (protocole 2.7').

Protocole 4.1 : Synthèse de particules cœur-écorce à partir des nanoparticules d'or de 15 nm de diamètre

Les nanoparticules d'or obtenues via le protocole 2.7' sont lavées et concentrées dans 20 mL d'eau distillée. Une solution aqueuse de O-[2-(3-mercaptopropionylamino)éthyl]-O'-méthyl polyéthylène glycol (m(PEG)-SH) de concentration 1,7 g/L est préparée en parallèle. Connaissant la concentration (déterminée par spectroscopie UV-visible) et le volume de la solution de nanoparticules d'or ainsi que leur diamètre, le volume de la solution de m(PEG)-SH est calculé en visant un taux de greffage de 4 fonctions/nm². La solution de nanoparticules d'or est placée sous vive agitation et le volume de solution de m(PEG)-SH est alors ajouté goutte à goutte au milieu du vortex. La solution est laissée sous agitation pendant deux heures puis les particules sont lavées par centrifugation et redispersées dans 10 mL d'éthanol absolu. Dans un ballon rond de 25 ml sont ajoutés dans l'ordre et sous vive agitation : les nanoparticules d'or fonctionnalisées par le m(PEG)-SH dispersées dans 10 mL d'éthanol, 1,9 ml d'eau distillée, 130 µl d'ammoniaque à 30% puis un volume de TEOS (calculé à l'aide de la relation ci-dessous) est ajouté. Le milieu réactionnel est laissé sous vive agitation pendant 6 heures. Les nanoparticules cœur-écorce sont ensuite lavées par centrifugation et redispersées dans l'éthanol absolu.

$$V_{TEOS} = \left(\frac{M_{TEOS}}{M_{SiO_2}} \right) \cdot \left(\frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{TEOS}} \right) \cdot V_{SiO_2} = 8,186 \cdot V_{SiO_2} = 8,186 \cdot N_{AuNP} \cdot \left(\frac{4\pi}{3} \cdot (r_f^3 - r_{AuNP}^3) \right) \quad \text{Équation 3.1}$$

où N_{AuNP} est le nombre de nanoparticules d'or en solution, r_f est le rayon de la particule cœur-écorce finale et r_{AuNP} est le rayon des nanoparticules d'or.

Les particules cœur-écorce obtenues ont un diamètre total de 94 ± 3 nm, soit une écorce de 37,5 ± 2 nm (cliché de MET de la Figure 4.1a). Les particules cœur-écorce ont été fonctionnalisées de la même manière que les particules de silice de 100 nm ; c'est-à-dire d'abord aminées par ajout d'APTES puis avec des fonctions acide carboxylique en surface via l'ajout d'anhydride succinique. Le spectre infrarouge présenté sur la Figure 4.1b indique l'apparition des trois bandes caractéristiques de la fonctionnalisation : la bande à 1718 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique, celle à 1660 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=O de l'amide et celle à 1552 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration de déformation de la liaison N-H de l'amide.

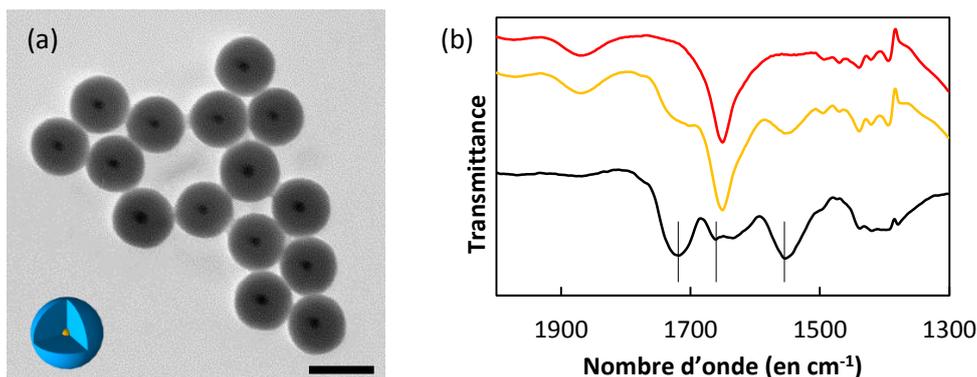


Figure 4.1 : (a) Cliché de MET des particules cœur-écorce or-silice de diamètre total 94 ± 3 nm ; barres d'échelle : 100 nm ; Spectres IR des particules cœur-écorce fonctionnalisées par l'APTES (en rouge) puis par l'anhydride succinique (en jaune) et le spectre de leur différence (en noir).

2. Assemblage des diverses briques colloïdales en ratio contrôlé

Avant de jouer sur le ratio entre deux types de satellites différents, l'assemblage entre ces particules cœur-écorce et des particules à patches dont les chaînes de polystyrène ont été aminées a été réalisé dans un ratio « nombre de cavités disponibles/particules cœur-écorce » de 4/4 (Figure 4.2). Les clichés de MET montrent que les cavités des particules à patches sont occupées par les particules cœur-écorce. Comme précédemment, l'interaction entre les chaînes de polystyrène et la surface des particules sphériques est observable grâce à l'étirement des chaînes dans le DMF (cercle jaune sur la Figure 4.2b). Par la même analogie que précédemment, les molécules colloïdales obtenues sont du type CCl_4 où les satellites ne sont plus des analogues d'atomes de fluor (comme c'était le cas précédemment avec des particules de silice sphériques) mais des analogues d'atomes de chlore.

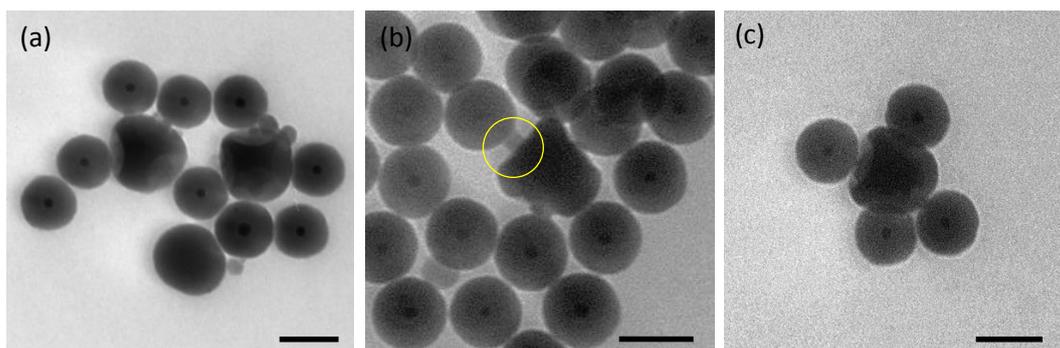


Figure 4.2 : Clichés de MET de l'assemblage entre des particules à patches et des particules cœur-écorce or-silice ; barres d'échelle : 100 nm.

Nous avons fait varier le ratio entre ces particules cœur-écorce et les particules de silice sphériques utilisées au chapitre précédent pour former de nouvelles molécules colloïdales du type CCl_3F , CCl_2F_2 et $CClF_3$. La notation des ratios utilisés sera indiquée comme le ratio « nombre de cavités disponibles/particules cœur-écorce/particules de silice ». Trois assemblages différents ont donc été réalisés dans les ratios 4/1/3, 4/2/2 et 4/3/1. Des clusters ont été obtenus dans tous les cas, prouvant une fois encore l'efficacité de la voie peptidique, et ont été observés en MET (Figure 4.3).

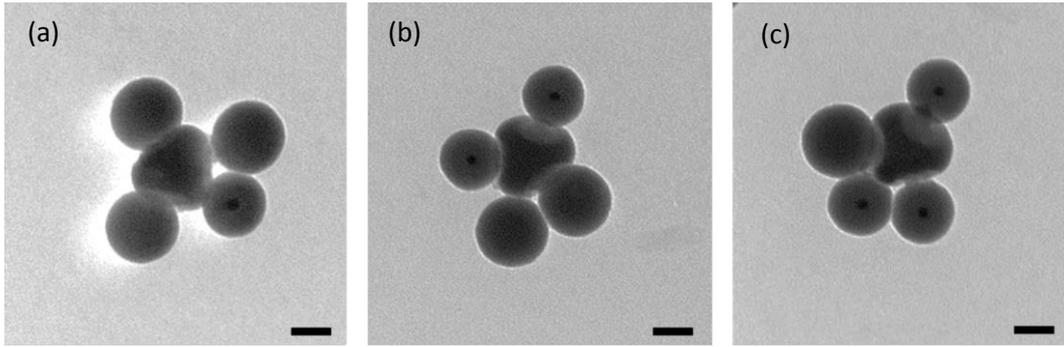


Figure 4.3 : Clichés de MET de clusters obtenus pour des ratios 4/1/3 (a), 4/2/2 (b) et 4/3/1 (c) ; barres d'échelle : 100 nm.

Une étude statistique des clusters contenant quatre satellites uniquement a été réalisée. Les résultats obtenus (Figure 4.4) mettent en évidence que dans tous les cas le type de molécules colloïdales ciblées est majoritairement obtenu. Ainsi : i) en se plaçant dans le ratio 4/3/1, 42% de molécules colloïdales mimant la molécule de CCl_3F sont générées (Figure 4.3a) ; ii) 0% de molécules colloïdales mimant la molécule de CCl_2F_2 sont formées en travaillant des les proportions 4/2/2 (Figure 4.3b) ; iii) 43% de molécules colloïdales mimant la molécule de CClF_3 sont obtenues en se plaçant dans le ratio 4/1/3 (Figure 4.3c).

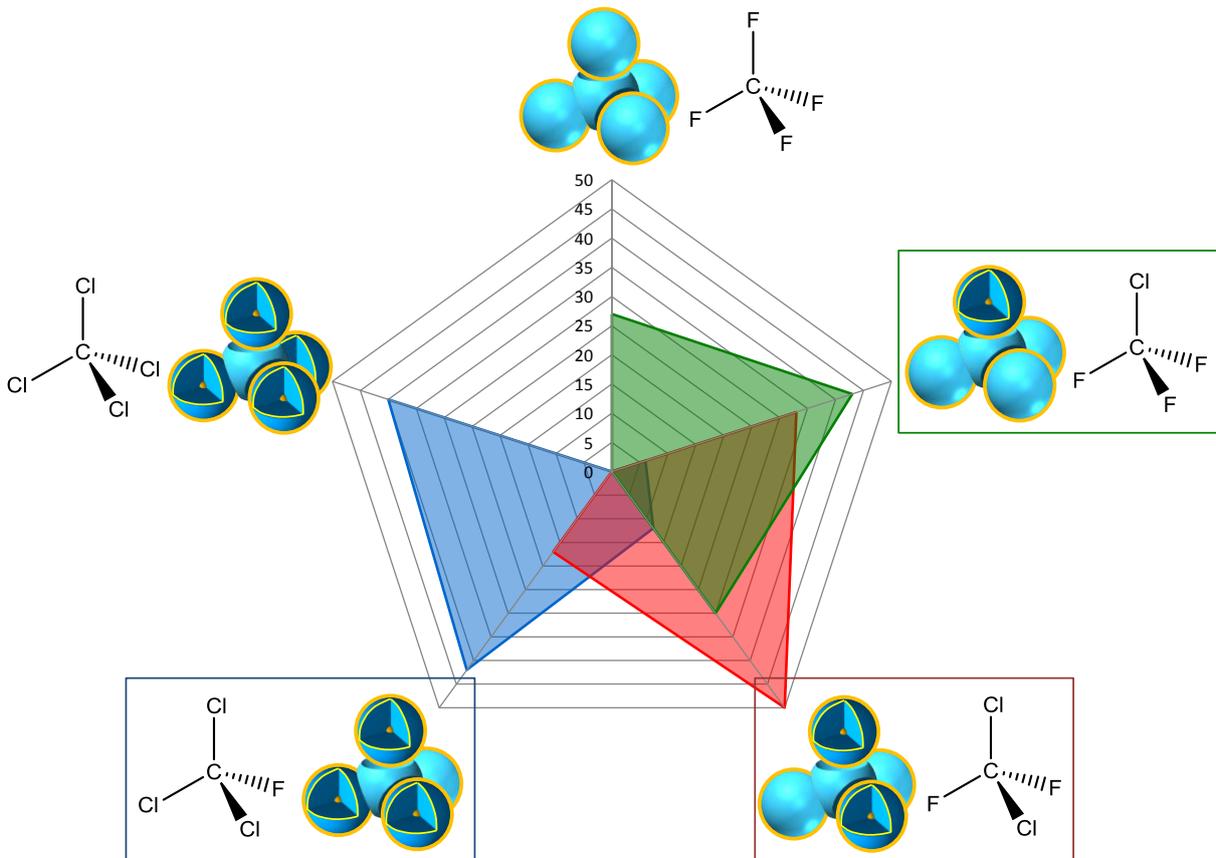


Figure 4.4 : Distribution morphologique des clusters obtenus à l'issue de l'assemblage entre des particules à patches, des particules de silice et des particules cœur-écorce en trois ratios différents : 4/1/3 (en bleu, statistique sur 164 clusters), 4/2/2 (en rouge, statistique sur 116 clusters) et 4/3/1 (en vert, statistiques sur 155 clusters). Les cadres bleu, vert et rouge représentent les molécules colloïdales visées.

II. Vers la synthèse de molécules colloïdales chirales

La notion de chiralité en chimie et en biochimie est très importante puisqu'elle induit une rupture de la symétrie d'un système. Par définition, deux objets sont dits « chiraux » lorsque ceux-ci sont l'image l'un de l'autre dans un miroir plan et non-superposables. A l'échelle moléculaire, un composé chiral a deux « énantiomères » et peut présenter soit un centre stéréogène (carbone hybridé sp^3 asymétrique), soit une axe de chiralité autour duquel des substituants sont dans une disposition spatiale fixe qui n'est pas superposable à son image dans un miroir, soit un plan de chiralité. Deux énantiomères possèdent des propriétés physiques (température d'ébullition, solubilité) et chimiques identiques à l'exception de leur pouvoir rotatoire, c'est-à-dire leur capacité à dévier le plan de polarisation d'une lumière incidente chacun dans un sens opposé. La molécule de bromochlorofluorométhane est l'exemple le plus simple d'une molécule chirale, représentée en représentation de Cram (Figure 4.5).

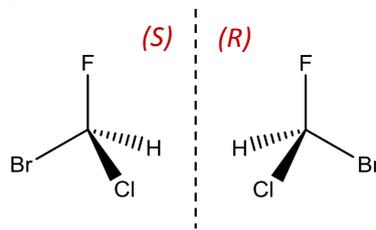


Figure 4.5 : Représentation des deux énantiomères de $CHBrClF$: celui de configuration absolue (S) à gauche et celui de configuration absolue (R) à droite.

De nombreuses équipes se sont intéressées à la synthèse de composés colloïdaux chiraux ces deux dernières décennies. En 2008, Bibette et coll. ont reporté l'assemblage de particules colloïdales magnétiques en structure hélicoïdale chirale [4]. Les auteurs ont ainsi synthétisé des particules à deux patches asymétriques analogues à des « altères » séparées par une « ceinture » magnétique. En présence d'un champ magnétique, ces « ceintures » s'assemblent entre elles sous forme de chaînes et les contraintes stériques imposées par les patches imposent la morphologie de l'assemblage. Si la différence de taille entre les deux patches est suffisamment grande, une seule hélicité est observable (droite ou gauche).

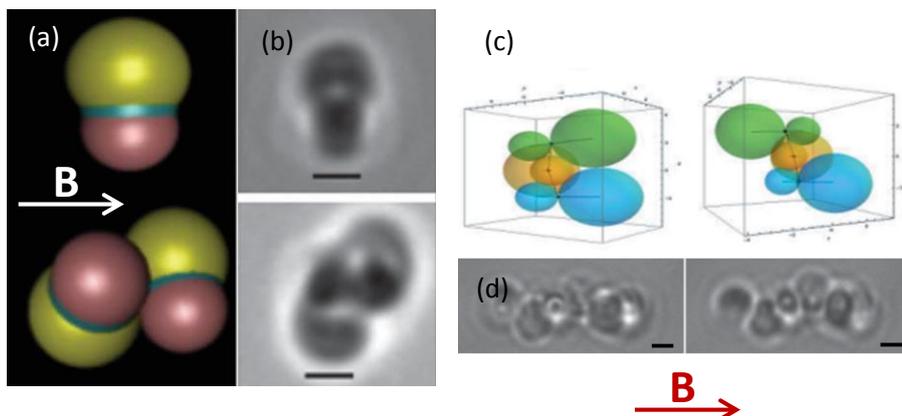


Figure 4.6 : (a) Schémas des particules à patches asymétriques contenant une « ceinture » magnétique (en bleu) et leur assemblage sous un champ magnétique B , (b) clichés de microscopie optique de ces particules (champ magnétique de 10 mT), (c) schémas représentant les deux façons d'assembler trois particules à patches asymétriques (avec deux hélicités différentes), (d) clichés de microscopie optique d'assemblages sous champ magnétique de cinq particules à patches asymétriques d'hélicité droite et gauche ; barres d'échelle : $1 \mu m$ [4].

Gansel *et coll.* ont développé la synthèse de nanohélices d'or d'un micromètre de rayon et d'une dizaine de micromètres de long [5]. Ces nanohélices possèdent toute la même chiralité axiale. Plus récemment, Oda *et coll.* ont reporté la synthèse de nanohélices de silice chirales à partir de structures formées par l'auto-assemblage de tensio-actifs géminés jouant le rôle de gabarits [6], [7]. Les centres chiraux des structures formées se situent au niveau de l'ion tartrate qui possède deux carbones asymétriques. Le contrôle du contre-ion permet de jouer sur le ratio entre les formes (+)-dextrogyre et (-)-lévogyre de l'ion tartrate (selon la projection de Fischer) et ainsi changer la chiralité de l'hélice formée.

Wolf *et coll.* ont utilisé la méthode d'assemblage séquentielle de particules assistée par capillarité dans le but d'obtenir des clusters tétraédriques chiraux (Figure 4.7) [8]. En faisant s'écouler une gouttelette de solution contenant un premier type de particules d'un micromètre de diamètre dans une direction spécifique sur un substrat contenant des trous triangulaires, ils ont pu piéger une particule dans l'angle des trous suivant la direction de l'écoulement. En répétant ce processus parallèlement aux deux autres axes des trous, des trimères de particules sont obtenus. Enfin, une quatrième particule plus petite (0,78 μm de diamètre) peut être placée au sommet des trois particules précédemment positionnées. Le cliché de MEB de la Figure 4.7c montre l'aspect tridimensionnel des clusters synthétisés. En contrôlant la séquence de dépôt des particules, les deux énantiomères de ces clusters peuvent être obtenus.

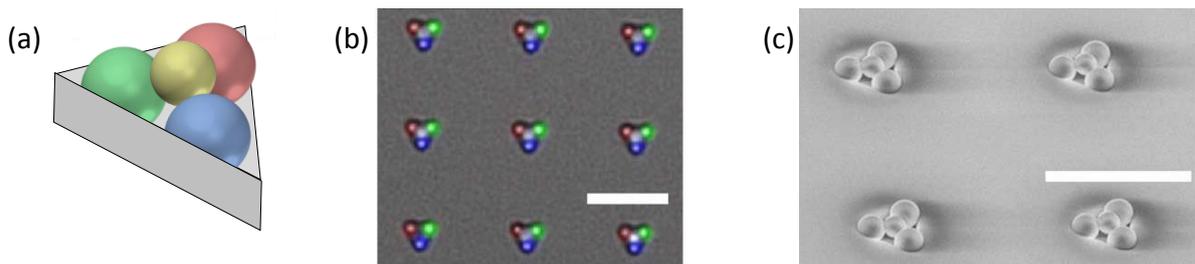


Figure 4.7 : (a) Schéma d'un cluster chiral formé au sein d'un trou triangulaire ; (b) cliché de microscopie de fluorescence en champ clair des clusters obtenus ; (c) cliché de MEB des clusters observés avec un angle d'incidence de 45° ; barres d'échelle : $5 \mu\text{m}$ [8].

En 2012, Kotov *et coll.* ont publié la synthèse de clusters pyramidaux chiraux composés de deux nanoparticules d'or de 15 et 25 nm de diamètre, d'une nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre et d'un point quantique de CdSe@ZnS [9]. En fonctionnalisant les quatre particules avec des monobrins d'ADN qui peuvent s'hybrider deux par deux, les clusters visés ont pu être obtenus à partir de deux dimères préalablement formés. La configuration absolue des clusters synthétisés a été établie selon les règles de priorité de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), c'est-à-dire dans l'ordre décroissant du numéro atomique (Z) et dans le cas d'une même valeur de Z, dans l'ordre décroissant de la taille de la particule. Le cliché de MET de la Figure 4.8b présente l'énantiomère (S) obtenu à près de 70% en rendement morphologique.

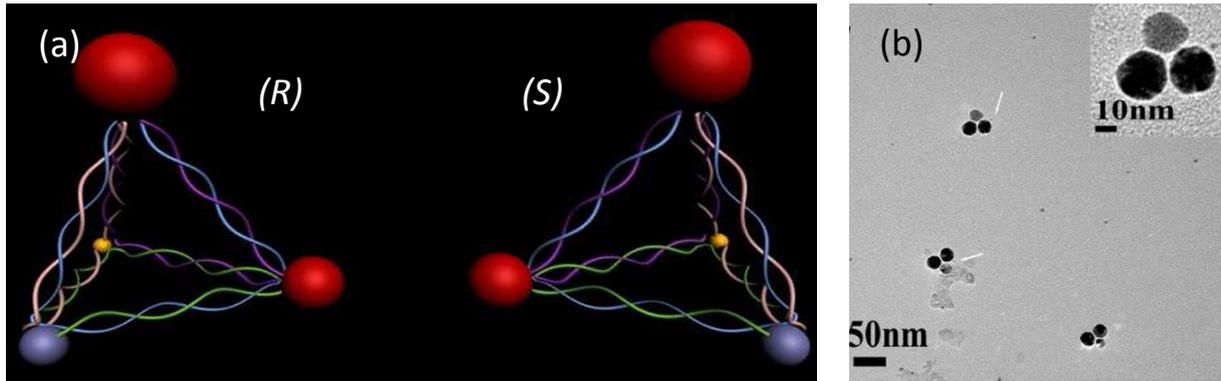


Figure 4.8 : (a) Schémas des deux clusters pyramidaux chiraux de configuration absolue (R) et (S) formés à partir de deux nanoparticules d'or de tailles différents (en rouge), une nanoparticule d'argent (en bleu) et un point quantique (en jaune) ; (b) cliché de MET de l'énantiomère (S) formé [9].

Plus récemment, Chaikin *et coll.* ont reporté la formation de clusters chiraux par l'auto-assemblage programmé de trois particules micrométriques à la surface d'une quatrième particule sphérique « enveloppée » par un origami d'ADN [10]. En effet, cet origami permet de positionner trois patches chimiquement différents à la surface de la sphère, qui rendent possible le greffage régiosélectif des particules fonctionnalisées en surface par des brins d'ADN complémentaires. Chaque lot de particules « satellites » étant fonctionnalisé par des séquences d'ADN différentes, une particule d'un lot donné ne peut se greffer que sur un patch bien précis de la sphère « hôte » (Figure 4.9). En travaillant avec un second origami, les auteurs ont pu interchanger les séquences d'ADN présents sur deux des trois patches et ainsi synthétiser des lots de clusters énantiomériquement purs.

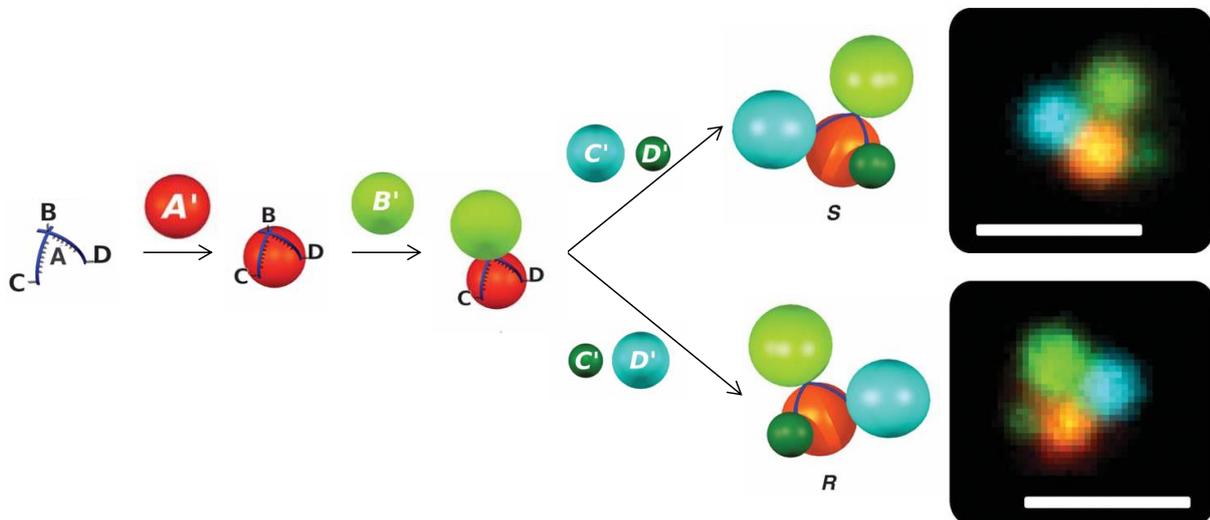


Figure 4.9 : Schéma de synthèse de clusters colloïdaux chiraux par auto-assemblage programmé et clichés de microscopie confocale des clusters obtenus ; barres d'échelle : 2 µm

En nous basant sur les résultats présentés au paragraphe précédent, nous avons cherché à synthétiser des molécules colloïdales chirales en assemblant le même atome colloïdal central avec quatre types de satellites différents. Nous avons donc dans un premier temps synthétisé quatre lots de nanoparticules de type « cœur-écorce » or-silice de diamètre total 100 nm et en faisant varier le diamètre du cœur d'or (15 – 25 – 35 – 45 nm). L'observation et la différenciation au MET de ces

nanoparticules sont en effet possibles du fait de la différence de densité électronique entre l'or et la silice. Après fonctionnalisation de la surface de ces particules par des groupements acide carboxylique, les premiers tests d'assemblage de celles-ci avec des particules à patches n'ont pas donné de résultats probants. Ceci peut être dû à la différence de densité des particules cœur-écorce, qui peut influencer sur leur stabilité colloïdale et par conséquent sur leur assemblage avec les particules de silice à patches. Le Tableau 4.1 recense les valeurs calculées de la densité des particules en considérant que la densité de la silice est de 2,2 et celle de l'or de 19,3.

Tableau 4.1 : Valeurs calculées des densités des particules cœur-écorce or-silice en fonction du diamètre du cœur d'or pour un diamètre total de 100 nm

Diamètre du cœur d'or (en nm)	Épaisseur de l'écorce de silice (en nm)	Densité calculée
15	42,5	2,26
25	37,5	2,47
35	32,5	2,93
45	27,5	3,76

Deux voies alternatives ont donc été développées (Figure 4.10). La première consiste en la synthèse de quatre lots de nanoparticules de silice de diamètres différents. L'avantage de cette méthode est l'observation facile des nanoparticules et leur différenciation par analyse en MET. La seconde consiste en la préparation de quatre lots de nanoparticules de silice de diamètre identique mais modifiées par des fluorophores différents. Cette stratégie s'appuie sur la microscopie de fluorescence à haute résolution, qui sera détaillée ultérieurement.

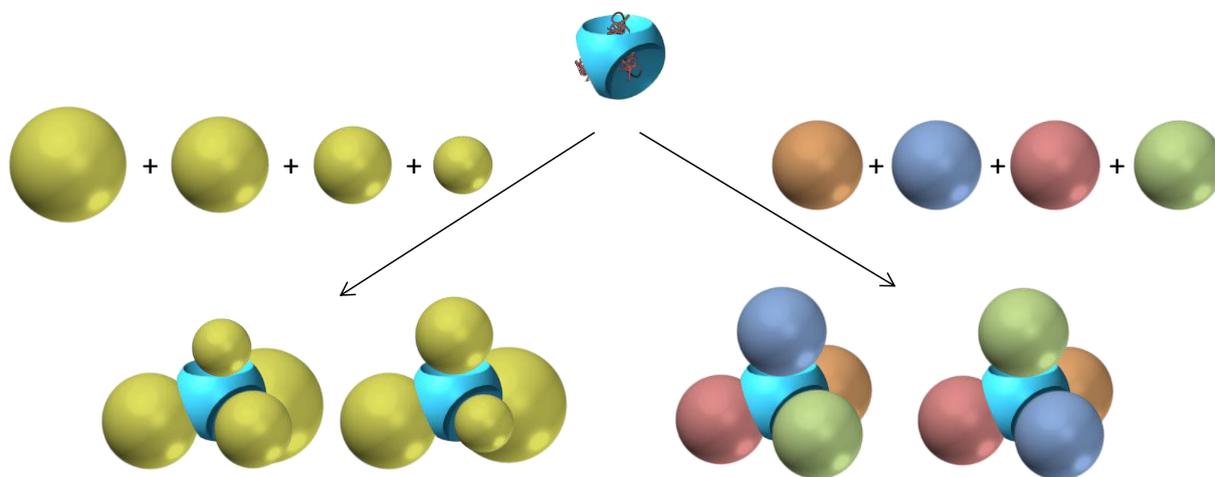


Figure 4.10 : Schémas d'assemblage entre une particule à quatre cavités mimant un atome de carbone hybridé sp^3 et quatre satellites de tailles différentes (à gauche) ou de compositions chimiques différentes (à droite) donnant lieu à deux molécules colloïdales énantiomères l'une de l'autre.

1. Vers la formation de molécules colloïdales chirales via l'assemblage de quatre satellites de tailles différentes

Le premier essai d'assemblage réalisé a consisté à mélanger les particules à patches avec quatre lots de nanoparticules de silice de tailles différentes dans les proportions stœchiométriques 1 - $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{4}$. Une étude statistique par analyse de clichés de MET a été réalisée sur 143 clusters afin de

déterminer dans un premier temps si chacun des lots de particules de silice présente la même réactivité vis-à-vis des chaînes de polystyrène aminées présentes au fond des cavités. L'étude a montré que sur toutes les cavités comblées par un satellite, 26% d'entre elles possèdent une nanoparticule de silice de 60 nm de diamètre, 24% ont une particule de silice de 80 nm de diamètre, 31% ont une particule de silice de 100 nm de diamètre et 19% ont une particule de silice de 130 nm de diamètre, à une précision de $\pm 5\%$. La taille des particules de silice ne semble donc pas influencer leur réactivité.

Il existe 68 manières de positionner quatre satellites (nommés A, B, C, D) aux sommets d'un tétraèdre, les molécules colloïdales formées pouvant contenir un, deux, trois ou quatre satellites au total. Parmi toutes ces possibilités, dix d'entre elles présentent une chiralité. Huit molécules colloïdales sont chirales puisqu'elles possèdent trois satellites différents plus un sommet vide (Figure 4.11a-d). A l'échelle moléculaire, ces molécules colloïdales sont les analogues d'amines tertiaires substituées par trois groupements différents, en plus du doublet non-liant de l'azote. Les deux derniers énantiomères colloïdaux possédant quatre satellites différents présentent également une chiralité mimant celle de la molécule de bromochlorofluorométhane (Figure 4.11e).

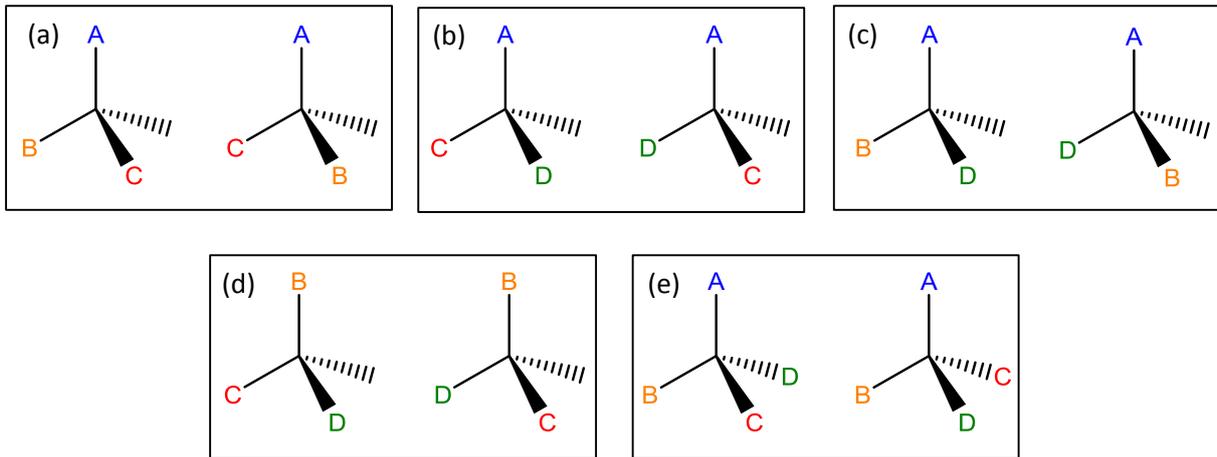


Figure 4.11 : Modèles de molécules colloïdales chirales obtenues en positionnant trois (a-d) ou quatre (e) satellites aux sommets d'un tétraèdre.

L'analyse des clichés de MET des échantillons réalisés a donc logiquement révélé la présence de nombreuses morphologies différentes (Figure 4.12). Bien que la microscopie électronique en transmission soit une technique de caractérisation fournissant des informations bidimensionnelles, il est possible de visualiser la position des satellites par rapport aux cavités via l'élongation des chaînes de polystyrène. Par conséquent, il nous a été possible de distinguer des molécules colloïdales chirales contenant quatre satellites différents assemblés autour d'une particule à patches (Figure 4.12 b). D'après les règles de Cahn-Ingold-Prelog, l'ordre de priorité des satellites se fait par ordre décroissant de leur taille. La molécule colloïdale de la Figure 4.12 b est donc dans une configuration R. Les molécules colloïdales des Figure 4.12 c-d-h-i-j-k correspondent aux combinaisons possibles représentées sur les Figure 4.11 a-b-c-d. La molécule colloïdale de la Figure 4.12 h, de configuration R est l'énantiomère du celle de la Figure 4.12 i, de configuration S. Il en est de même pour les molécules colloïdales des Figure 4.12 j et k. En revanche, il a également été trouvé de nombreuses molécules colloïdales non chirales. Le cluster de la Figure 4.12 e ne possède que deux satellites, bien que différents, il ne respecte pas la définition de la chiralité. Les molécules colloïdales des Figure 4.12

f et g possèdent respectivement trois et quatre satellites mais dans chaque cas, deux d'entre eux sont identiques.

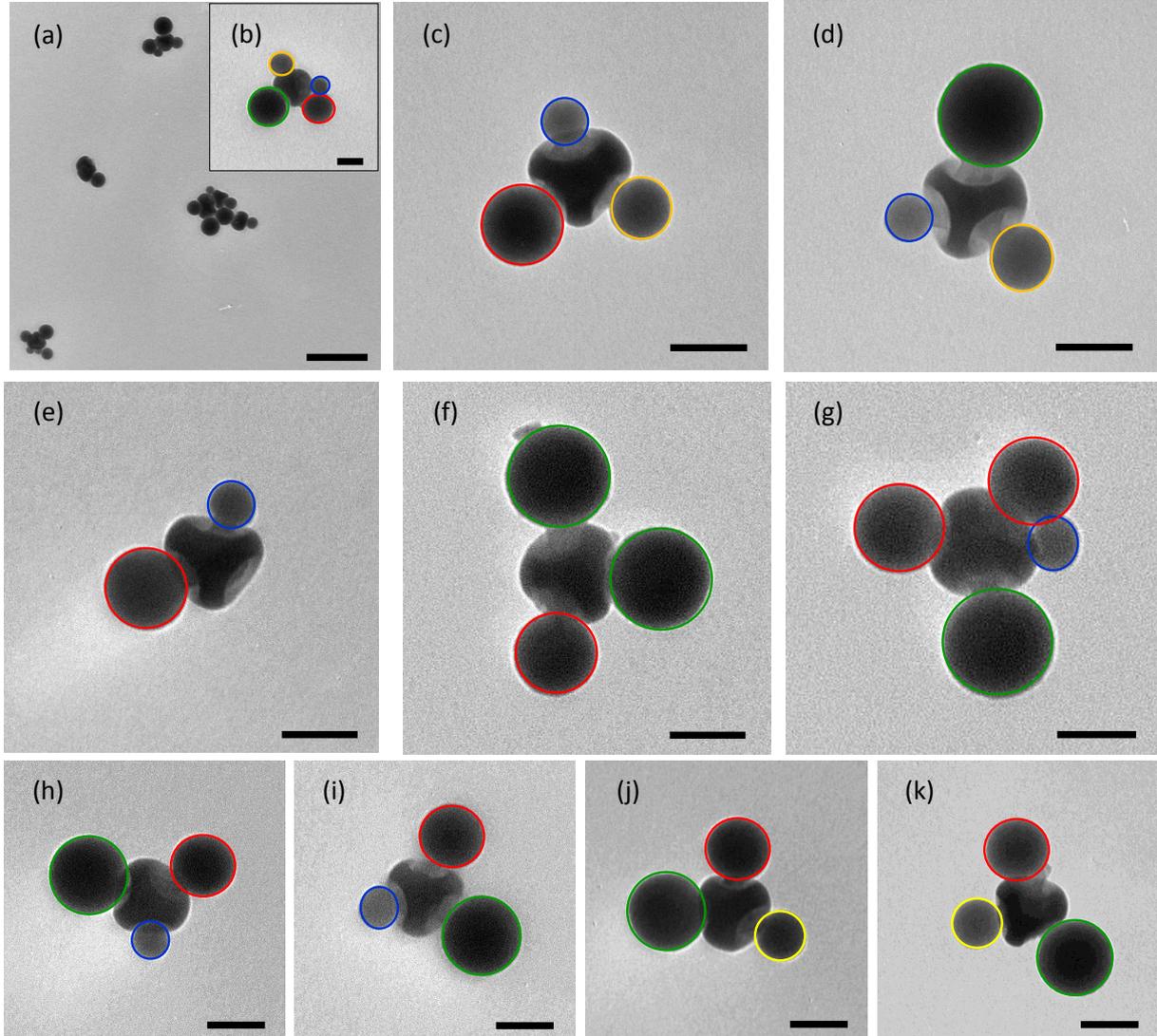


Figure 4.12 : Clichés de MET de clusters obtenus suite à l'assemblage entre des particules à quatre cavités avec quatre lots de particules de silice de tailles différentes. Les particules de silice de 60 nm de diamètre sont entourées en bleu, celles de 80 nm sont entourées en jaune, celles de 100 nm sont entourées en rouge et celles de 130 nm sont entourées en vert ; barres d'échelle : 500 nm (a) et 100 nm (encart (b), (c-k)).

Une étude statistique a été réalisée sur 172 molécules colloïdales observées (Figure 4.13). Chaque cluster possède en moyenne 3 satellites et 33% de ces clusters sont chiraux, 86% d'entre eux correspondant aux cas (a-d) représentés sur la figure 4.11 et 14% d'entre eux au cas (e). Aucun cluster sans satellite n'a été observé.

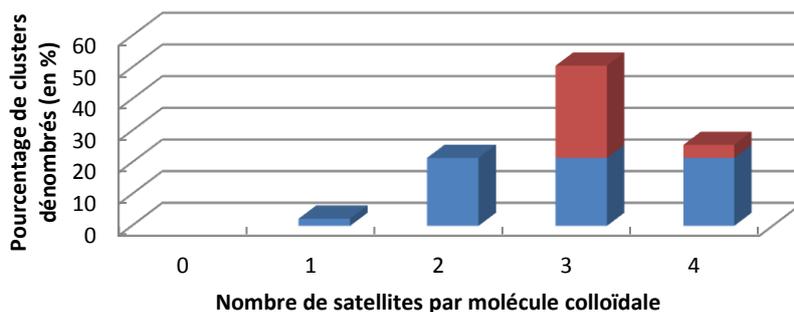


Figure 4.13 : Répartition de la morphologie de 172 molécules colloïdales observées. Les valeurs en bleu représentent des particules non chirales et celles en rouge représentent les particules chirales.

Une caractérisation en cryo-MET a été réalisée afin de déterminer avec certitude la configuration absolue d'une molécule colloïdale chirale (Figure 4.14). Bien que cette molécule colloïdale soit entourée de quatre satellites de tailles différentes, deux satellites de 60 nm de diamètre semblent être liés aux chaînes de polystyrène présentes dans la même cavité, ce qui n'altère pas son caractère chiral. L'observation de cette molécule colloïdale à différents angles nous a permis de visualiser la position des satellites autour de la particule à patchs et ainsi de reconstruire le cluster obtenu. Celui est de configuration S.

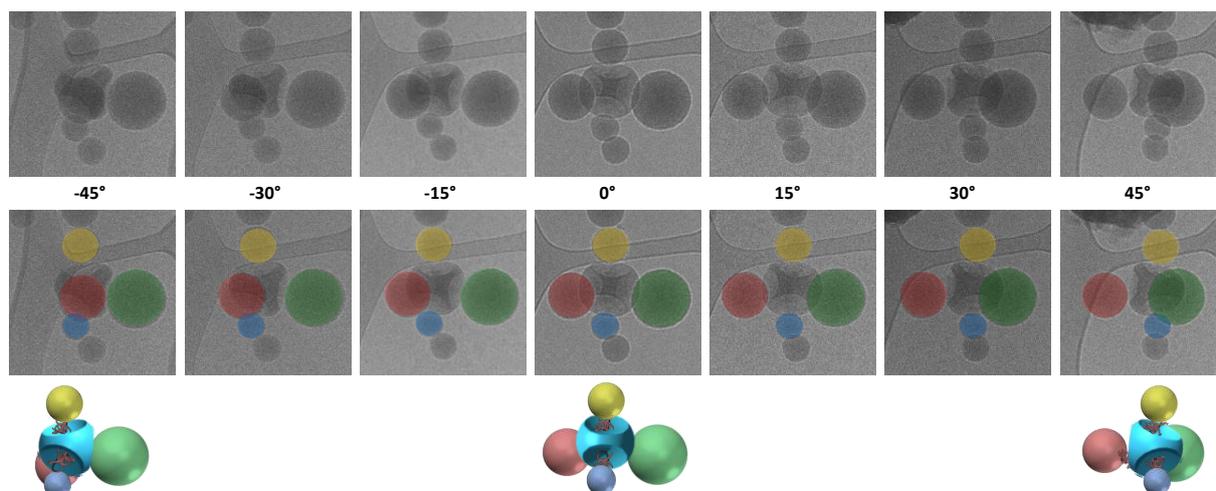


Figure 4.14 : Clichés de cryo-MET d'une molécule colloïdale chirale composée de quatre satellites de tailles différentes observée à différents angles (-45° à +45°).

2. Vers la formation de molécules colloïdales chirales via l'assemblage de quatre satellites contenant quatre fluorophores différents

a. Synthèse de nanoparticules de silice fluorescentes

Quatre lots de nanoparticules de silice fluorescentes ont été synthétisés en utilisant les fluorophores représentés sur la Figure 4.15.

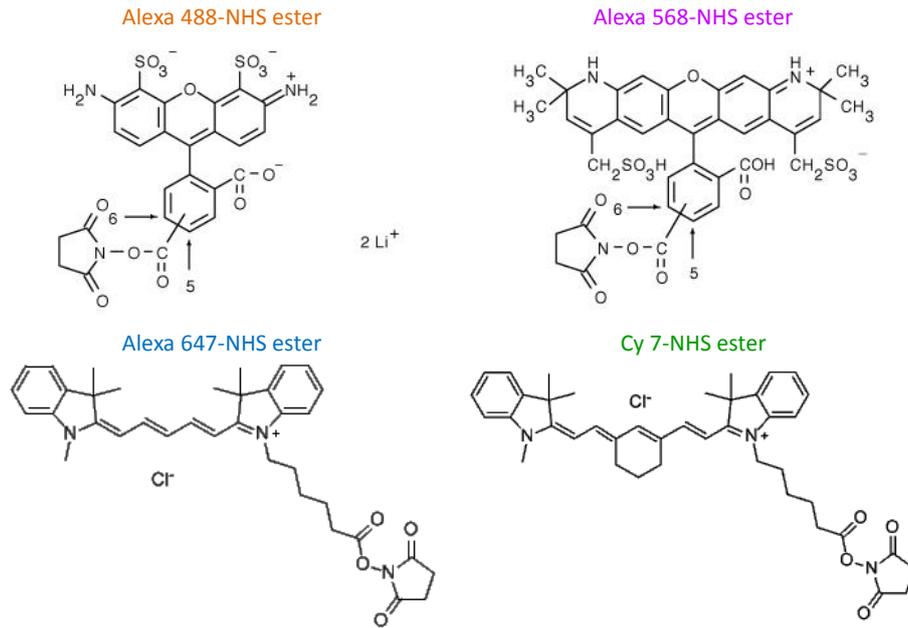


Figure 4.15 : Schémas des différents fluorophores utilisés lors de la fonctionnalisation des nanoparticules de silice.

Ces fluorophores ont été choisis pour les raisons suivantes :

- i) chaque fluorophore contient une fonction NHS ester qui permet de le greffer sur des fonctions amines en solution basique. Comme l'ont montré Natte *et coll.*, les fluorophores peuvent être greffés de manière covalente à la surface de la silice via l'utilisation de l'APTES [11].
- ii) Leurs maxima d'absorption et d'émission sont suffisamment différents pour permettre de les exciter et de les détecter sélectivement par microscopie à super-résolution. La Figure 4.16a présente les spectres d'absorption et d'émission normalisés des quatre fluorophores solubilisés dans l'éthanol. Le maximum d'absorption se situe à 494 nm pour l'Alexa 488, 575 nm pour l'Alexa 568, 651 nm pour l'Alexa 647 et 750 nm pour le Cy7. Le maximum d'émission se situe à 517 nm pour l'Alexa 488, 600 nm pour l'Alexa 568, 672 nm pour l'Alexa 647 et 773 nm pour le Cy7.

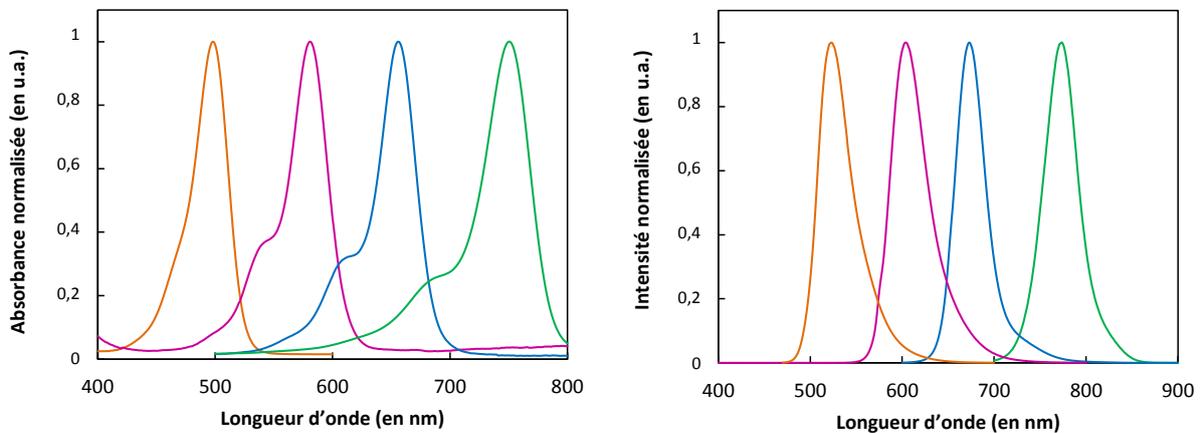


Figure 4.16 : Spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) normalisés des quatre fluorophores en solution dans l'éthanol.

Les nanoparticules de silice fluorescentes ont été synthétisées via l'ajout d'un fluorophore et de l'APTES dans un milieu hydro-alcoolique contenant des prégermes de nanoparticules de silice de 25 nm de diamètre. Durant la synthèse, l'APTES est ajouté en excès par rapport au fluorophore. Le TEOS est ensuite ajouté au pousse-seringue afin de faire croître la taille des nanoparticules jusqu'à atteindre un diamètre de 100 nm (Figure 4.17).

Protocole 4.1 : Synthèse de nanoparticules de silice fluorescentes de 100 nm.

Dans un ballon monocol de 50 mL sont introduits 22,75 mL d'éthanol absolu, 1,75 mL d'une solution d'ammoniaque (30%mass. dans l'eau), 1 mL de la solution de pré-germes de silice de 25 nm de diamètre (de concentration $1,8 \cdot 10^{18}$ particules/L). Le mélange est placé sous agitation à 20°C. Un volume de 3 mL de TEOS est ajouté à l'aide d'un pousse-seringue à la vitesse de 0,5 mL/h. Des solutions de fluorophores dans du DMF ont préalablement été préparées et dont les concentrations ont été reportées dans le tableau ci-dessous.

Dans un Eppendorf de 2 mL sont introduits 1 mL de solution de fluorophore avec un volume d'APTES correspondant à un excès molaire de 5 par rapport au fluorophore. Après deux minutes au vortex, ce mélange est introduit dans le ballon contenant la dispersion colloïdale dès le début de l'ajout du TEOS. Deux heures après la fin de l'ajout, le diamètre moyen des nanoparticules est vérifié par MET par analyse statistique d'au moins 600 particules et leur concentration par la technique des extraits secs. La fluorescence des particules de silice est caractérisée en spectroscopie de fluorescence après trois cycles de lavage de la dispersion par centrifugation-redispersion (12000 g ; 10 min ; 20 mL d'éthanol absolu).

Fluorophores	Masse molaire (en g/mol)	Masse (en g)	Volume DMF (en mL)	Concentration (en mol/L)
Alexa 488	643,41	0,001	10	$1,55 \cdot 10^{-4}$
Alexa 568	791,8	0,001	10	$1,26 \cdot 10^{-4}$
Alexa 647	1250	0,001	10	$8,00 \cdot 10^{-5}$
Cy7	682,29	0,01	10	$1,47 \cdot 10^{-3}$

Le cliché de MET de la Figure 4.17 présente les nanoparticules de silice obtenues après l'incorporation du fluorophore Cy7. Les nanoparticules ont un diamètre de 100 ± 3 nm. Des clichés similaires ont été obtenus avec les trois autres fluorophores.

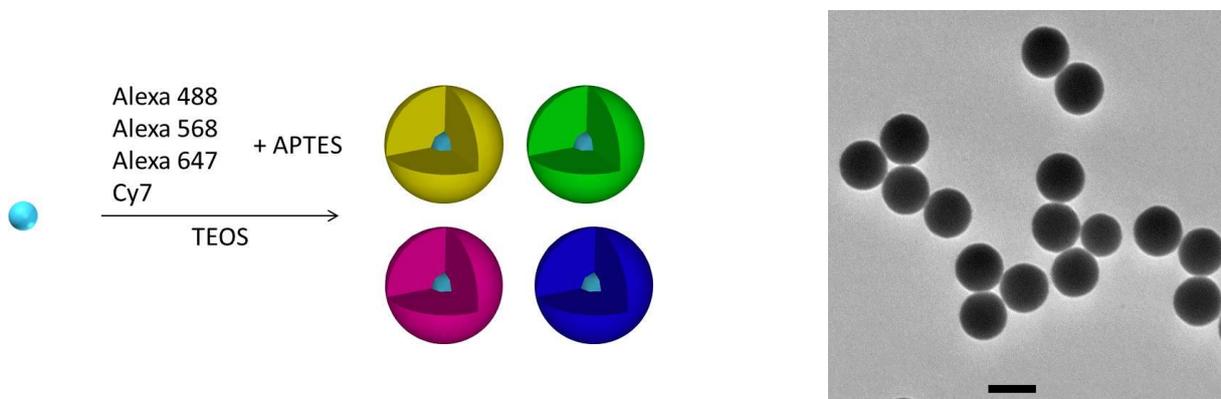


Figure 4.17 : Schéma de la synthèse de nanoparticules fluorescentes (à gauche) et cliché de MET des nanoparticules obtenues en utilisant le fluorophore Cy7 (à droite) ; barre d'échelle : 100 nm.

Afin de valider l'incorporation des fluorophores dans les nanoparticules de silice, des spectres de fluorescence de ces nanoparticules dispersées dans l'éthanol ont été réalisés (Figure

4.18). Pour les trois lots contenant un fluorophore de type « Alexa », les spectres de fluorescence présentent un léger déplacement hypsochrome des bandes d'émission par rapport aux spectres des molécules en solution dans l'éthanol. Ceci est très probablement dû au changement d'indice de réfraction du milieu environnant. Le maximum d'émission reste inchangé dans le cas du lot de nanoparticules greffées avec du Cy7.

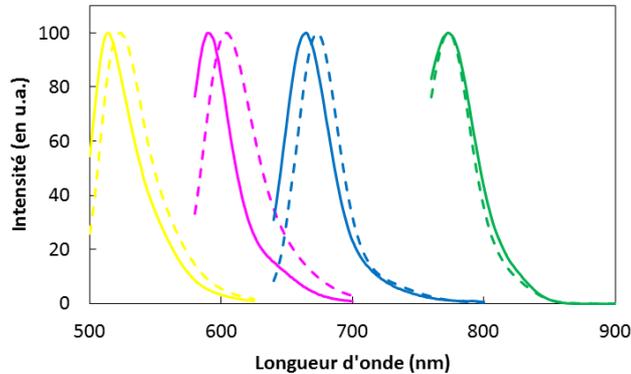


Figure 4.18 : Spectres de fluorescence normalisés des fluorophores en solution dans l'éthanol (en traits pointillés) et incorporés dans les nanoparticules de silice (en traits pleins).

Les nanoparticules de silice fluorescentes ainsi obtenues ont été aminées puis carboxylées en surface via les protocoles 2.11 et 2.12.

b. Analyse par microscopie à super-résolution

Comme énoncé précédemment, les fluorophores utilisés ont été choisis de telle sorte que leurs longueurs d'onde d'absorption et d'émission soient suffisamment distinctes afin de pouvoir appliquer un filtre sélectif propre à chaque fluorophore lors de l'étude par microscopie à super-résolution. L'étude des assemblages à l'aide de cette technique a été réalisée au *Laboratoire Photonique, Numérique et Nanosciences* (LP2N) en collaboration avec Laurent Cognet et Pierre Bon.

La microscopie de super-résolution est une technique qui permet de contourner les limites classiques de résolution (limite de diffraction) afin de réaliser des images d'objets en microscopie optique mais avec une résolution à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur l'observation d'un seul émetteur fluorescent à la fois. La méthode employée consiste en la reconstruction numérique d'une image issue de la combinaison des localisations spatiales de chaque émetteur fluorescent individuel observé dans une série temporelle d'images de la même zone. Etant donné qu'un grand nombre de détections doit être acquis pour reconstituer l'objet observé, le procédé d'acquisition est relativement lent (de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes) [12].

Différentes techniques de microscopie à super-résolution peuvent être employées mais elles ont globalement le même but : n'avoir dans un état fluorescent à un instant donné qu'une très faible proportion de toutes les molécules fluorescentes présentes dans le champ de vision. Les plus utilisées sont la microscopie PALM (en anglais : *photo-activated localization microscopy* ou *microscopie par localisation photoactivée*) ou encore la microscopie STORM (en anglais : *Stochastic Optical Reconstruction Microscopy* ou *microscopie par reconstruction stochastique optique*). Ces deux

techniques sont basées sur l'activation ou la désactivation de molécules fluorescentes via des flashes de lumière. Ces molécules « s'allument » de façon aléatoire grâce à la propriété stochastique de la photo activation. Nous avons utilisé la microscopie dSTORM (pour direct STORM [13]). Cette technique repose sur l'utilisation de fluorophores ayant une forte propension à passer dans un état triplet sombre (comme par exemple l'Alexa 647), et de solutions tampon généralement basés sur l'utilisation de thiol et de glucose oxydase afin de favoriser l'état OFF des fluorophores devant l'état ON en présence de forte excitation lumineuse.

Plus précisément, nous avons utilisé la dSTORM combinée à une nouvelle approche optique développée au LP2N (dénommée « SELFI » pour *self-interferences* [14] permettant non seulement de localiser latéralement au sein de l'image les émetteurs, mais également de remonter à leur positionnement axial. Cela nous a permis de reconstruire l'organisation des émetteurs en 3D, ce qui est essentiel compte tenu de l'architecture 3D des molécules colloïdales chirales ciblées. Le schéma de l'appareillage utilisé est détaillé sur la Figure 4.19. Les particules dispersées dans l'éthanol sont déposées sur une lame en verre qui est placée au niveau de l'objectif du microscope. Le laser vient exciter la molécule fluorescente à la longueur d'onde appropriée après avoir traversé un filtre dichroïque. La longueur d'onde d'émission du fluorophore et quelques autres sont réfléchies sur le miroir semi réfléchissant du filtre dichroïque. Seule la longueur d'onde d'émission du fluorophore étudié est transmise à travers un filtre à l'émission mis en place pour le système. Enfin, le signal est détecté sur la caméra, qui marque la fin du chemin optique (Figure 4.19).

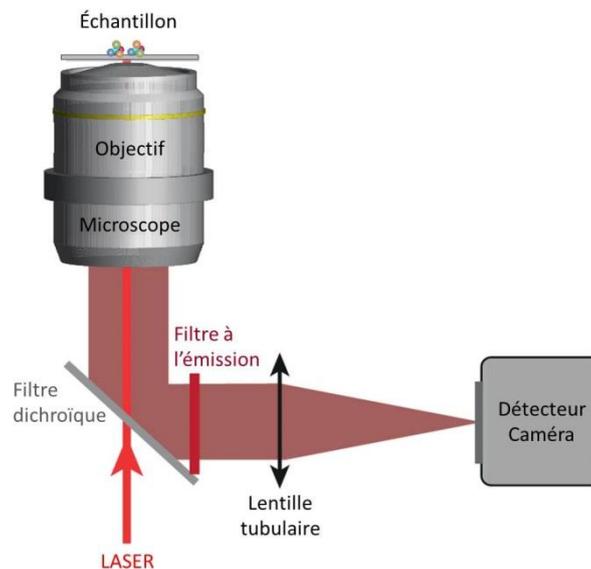


Figure 4.19 : Schéma du système optique mis en place lors de l'observation des assemblages de particules par microscopie à super-résolution.

Avant même d'observer les particules assemblées, nous avons étudié les particules de silice dans lesquelles ont été incorporés les fluorophores et dont la surface a été fonctionnalisées avec des acides carboxyliques. Cela dans le but de voir si le fait que les fluorophores soient greffés dans la silice ainsi que la présence d'autres fonctions organiques ne modifie pas l'intensité d'émission et la longueur d'onde d'émission de ces fluorophores. Par manque de temps, seules les particules de silice greffées avec les Alexa 488, 568 et 647 ont pu être observées. Les clichés de microscopie à super-résolution de la Figure 4.20 montrent l'efficacité de l'incorporation des fluorophores au sein des

nanoparticules de silice. En effet, malgré le fait que quelques particules se soient agrégées entre elles, l'intensité d'émission de fluorescence est suffisante pour l'observation des particules. Celle-ci se situe aux alentours de 2000 photons par pixel observé, ce qui est une valeur correcte pour la visualisation des futurs assemblages.

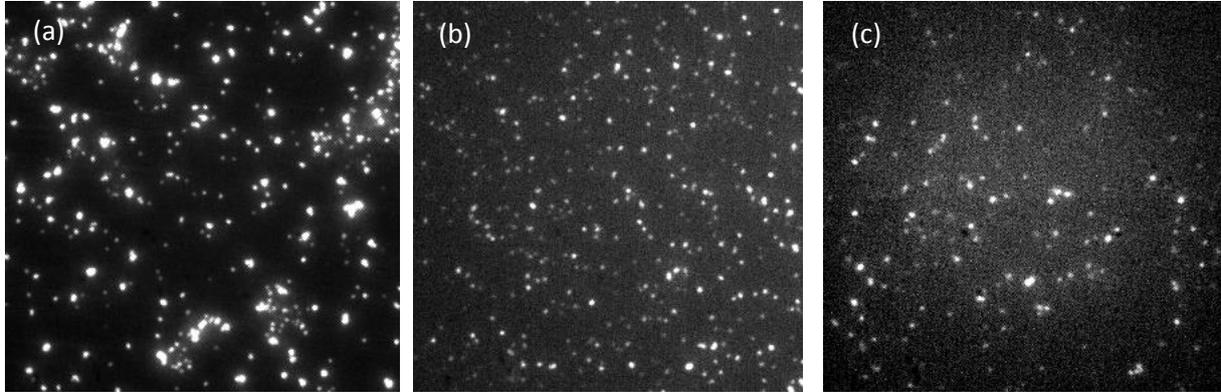


Figure 4.20 : Clichés de microscopie à super-résolution des nanoparticules de silice rendues fluorescentes avec l'Alexa 488 (a), l'Alexa 568 (b) et l'Alexa 647 (c)

Les quatre lots de particules de silice fluorescentes et carboxylées en surface ont été mélangés avec les particules à 4 cavités dont les chaînes résiduelles de PS ont été aminées en proportions stœchiométriques (1 - $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{4}$). L'analyse par microscopie à super-résolution a permis de mettre en évidence la formation de molécules colloïdales composées d'un ou plusieurs satellites fluorescents (Figure 4.21a). Sur l'image de la Figure 4.21b, les zones bleues, vertes et rouges correspondent respectivement aux positions des fluorophores Alexa 488, Alexa 568 et Alexa 647. L'analyse du cliché de microscopie à super-résolution après correction des dérives appliquées a permis de positionner le centre de chacun des satellites (repéré par un cercle de la même couleur que le fluorophore détecté). Le cercle blanc représente le barycentre des trois cercles de couleur, et peut être considéré comme le centre de la particule de silice centrale. La mesure des distances entre le centre de chaque satellite et le centre de la particule centrale a permis de trouver les valeurs de 118 nm, 110 nm et 96 nm. L'analyse du cliché de MET d'une molécule colloïdale du même lot a conduit à des distances de 111 nm, 105 nm et 103 nm (Figure 4.21c). Même si cette analyse n'a pu être réalisée que sur une seule particule, la cohérence des valeurs obtenues montre que la microscopie à super-résolution a un fort potentiel dans l'analyse de particules chirales fluorescentes.

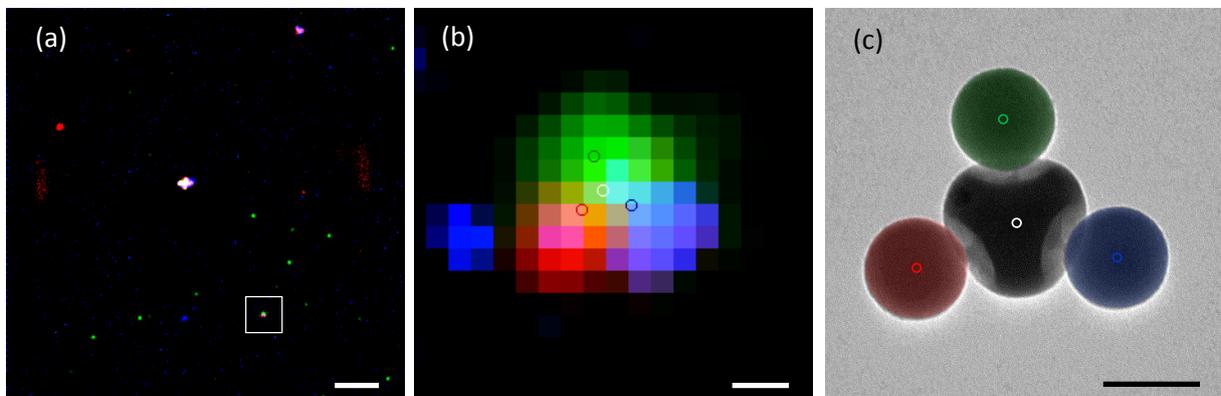


Figure 4.21 : Clichés de microscopie à super-résolution de l'assemblage entre des particules à patches et les quatre lots de particules de silice fluorescentes en conditions stœchiométriques (a,b) ; cliché de MET d'une molécule colloïdale chirale obtenue (c) ; barres d'échelle : 5 μ m (a), 50 nm (b), 100 nm (c).

c. Reconstruction 3D des molécules colloïdales formées

Durant l'observation des molécules colloïdales formées, et plus particulièrement l'observation des particules de silice contenant le fluorophore Alexa 647, un effet de clignotement des fluorophores a pu être remarqué. Il est dû à l'alternance entre l'état brillant et l'état noir de l'ensemble des fluorophores. Ceci est très intéressant en imagerie super-résolutive puisqu'il permet de réaliser la reconstruction 3D du système étudié. Afin de tirer profit de ce phénomène, et pour valider la formation de molécules colloïdales tridimensionnelles en solution, un assemblage entre des particules à cavités et des particules de silice contenant l'Alexa 647 a été réalisé.

Les cartographies de reconstruction de la localisation des satellites fluorescents de la Figure 4.22 présentent la localisation des fluorophores Alexa 647 dans un repère (Oxyz). La position des fluorophores est repérée selon l'axe z par une évolution de couleur : du bleu (pour les petites valeurs de z) au rouge (pour les grandes valeurs de z). Ces cartographies permettent de déterminer trois zones distinctes de l'espace correspondant à trois satellites contenant chacun des fluorophores.

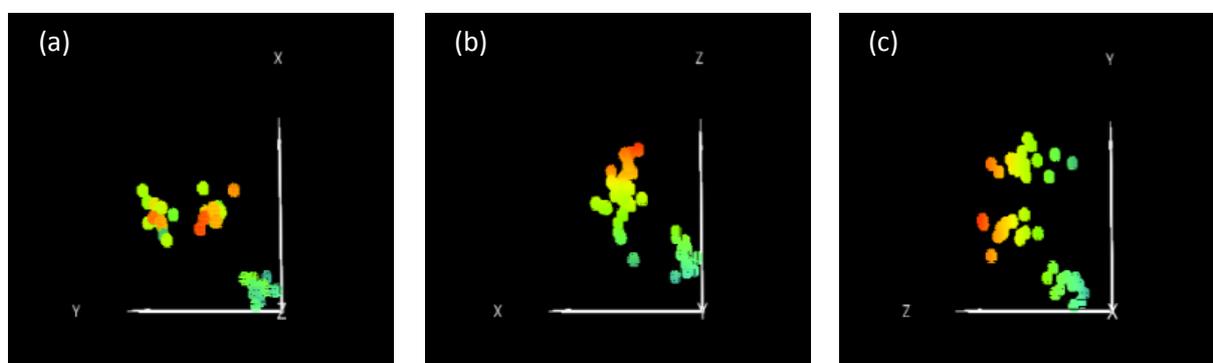


Figure 4.22 : Cartographies de la localisation des fluorophores Alexa 647 pour une molécule colloïdale composée de trois satellites de silice autour d'une particule à cavités dans le plan (xOy) (a), dans le plan (xOz) (b) et dans le plan (yOz) (c).

Les résultats encourageants de ces dernières expériences peuvent être mis à profit dans le but de réaliser la reconstruction en trois dimensions de molécules colloïdales chirales en utilisant trois autres fluorophores qui posséderaient les mêmes propriétés de clignotement que l'Alexa 647.

Conclusion

Nous avons montré qu'en assemblant deux types de satellites différents avec des particules à quatre cavités et en jouant sur la stœchiométrie du système, des molécules colloïdales mimant des molécules du type AX_nY_m ont pu être obtenues.

L'assemblage de particules à quatre cavités mimant un atome hybridé sp^3 avec quatre lots différents de particules de silice a conduit à la formation de molécules colloïdales chirales. Les différents lots de particules de silice peuvent être distingués soit par leur taille, soit par leur composition chimique (via l'ajout de fluorophores). La méthode qui consiste à réaliser un assemblage dans les conditions stœchiométriques a conduit à la formation de molécules colloïdales chirales comportant trois ou quatre satellites différents. Selon la position des satellites et en respectant les règles CIP, la configuration absolue des molécules colloïdales a pu être déterminée ainsi que l'énantiométrie entre plusieurs d'entre elles.

Références

- [1] J. Rodriguez-Fernandez, J. Perez-Juste, F. J. Garcia de Abajo, L. M. Liz-Marzan, *Langmuir* **2006**, 22, 7007.
- [2] C. Fernandez-Lopez, C. Mateo-Mateo, R. A. Alvarez-Puebla, J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, *Langmuir* **2009**, 25, 13894.
- [3] C. Coutant, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, « Synthèse, assemblage et caractérisation de matériaux plasmoniques pour une application aux métamatériaux », **2014**.
- [4] D. Zerrouki, J. Baudry, D. Pine, P. Chaikin, J. Bibette, *Nature* **2008**, 455, 380.
- [5] J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden, M. Wegener, *Science* **2009**, 325, 1513.
- [6] N. Ryu, Y. Okazaki, K. Hirai, M. Takafuji, S. Nagaoka, E. Pouget, H. Ihara, R. Oda, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 5800.
- [7] Y. Okazaki, T. Buffeteau, E. Siurdyban, D. Talaga, N. Ryu, R. Yagi, E. Pouget, M. Takafuji, H. Ihara, R. Oda, *Nano Lett.* **2016**, 16, 6411.
- [8] S. Ni, J. Leeman, I. Buttinoni, L. Isa, H. Wolf, *Sci. Adv.* **2016**, 2, 1501779
- [9] W. Yan, L. Xu, C. Xu, W. Ma, H. Kuang, L. Wang, N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15114.
- [10] M. Y. Ben Zion, X. He, C. C. Maass, R. Sha, N. C. Seeman, P. M. Chaikin, *Science* **2017**, 358, 633.
- [11] K. Natte, T. Behnke, G. Orts-Gil, C. Würth, J. F. Friedrich, W. Österle, U. Resch-Genger, J. *Nanoparticle Res.* **2012**, 14.
- [12] A. G. Godin, B. Lounis, L. Cognet, *Biophys. J.* **2014**, 107, 1777.
- [13] S. van de Linde, A. Löschberger, T. Klein, M. Heidbreder, S. Wolter, M. Heilemann, M. Sauer, *Nat. Protoc.* **2011**, 6, 991.
- [14] P. Bon et coll., *Nature Methods*, accepté.

Chapitre V

Vers de nouveaux atomes colloïdaux

De nombreuses études théoriques ont été consacrées à l'auto-assemblage de particules présentant quatre patchs répartis en géométrie tétraédrique, car la structure « diamant » qui pourrait en découler est susceptible de conduire à des cristaux photoniques présentant une bande interdite complète [1]. Les travaux théoriques se sont en premier lieu basés sur le modèle de la molécule d'eau développé par Kolafa et Nezbeda [2], qui ont décrit les deux atomes d'hydrogène et les deux doublets non-liants de l'oxygène central par quatre sites d'interaction disposés en configuration tétraédrique autour d'une sphère dure. Ce modèle a notamment permis de mettre en évidence que ces particules à 4 patchs présentent une séparation de phases gaz-liquide métastable [3]. Sciortino *et coll.* ont récemment réalisé une étude théorique dans laquelle ils ont analysé l'influence de la taille de 4 patchs attractifs localisés à la surface de particules sphériques (Figure 5.1) [4]–[6]. Ils ont ainsi montré que, pour une large gamme de température et de pression, la phase diamant est en compétition avec d'autres structures du type cubique centrée présentant une énergie similaire. La phase diamant est stabilisée lorsque l'entropie augmente, c'est-à-dire lorsque la taille des patchs et donc les interactions inter-particulaires diminuent [7].

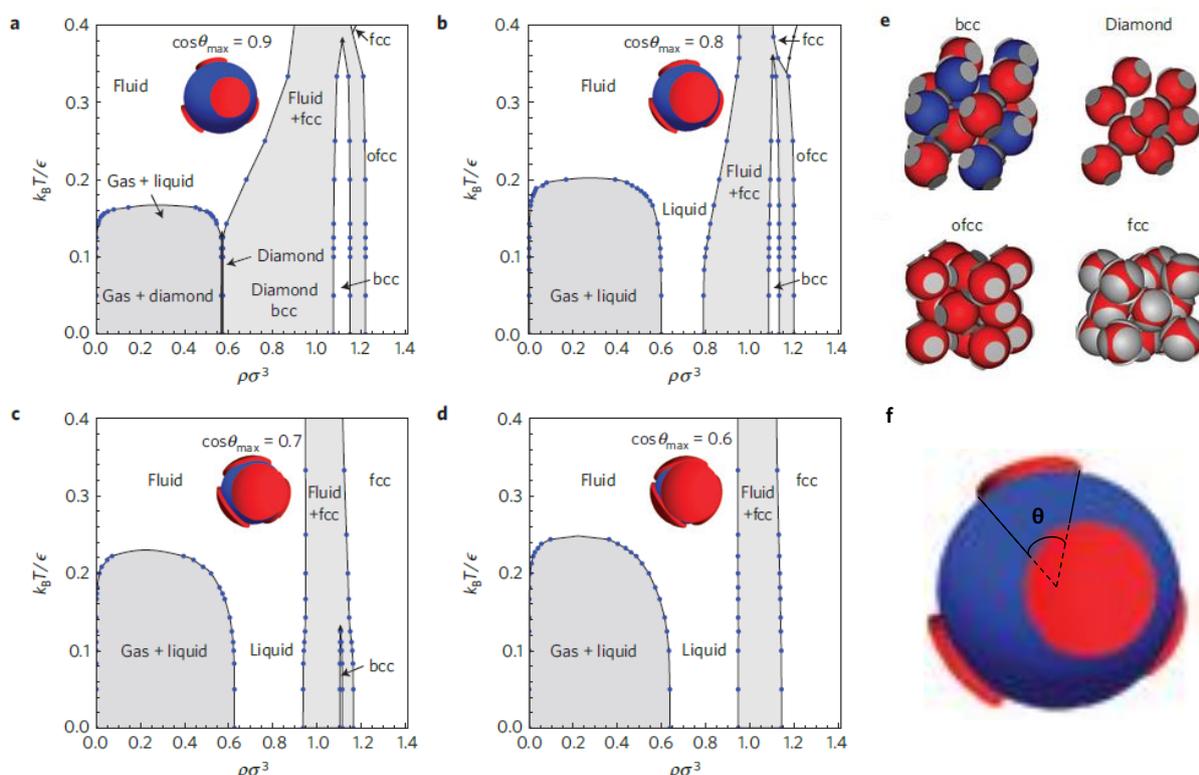


Figure 5.1 : (a-d) Diagrammes de phases de particules à quatre patchs surfaciques dans la représentation densité / température pour différentes valeurs de $\cos \theta$; (e) Schémas des structures obtenues : cubique centré, diamant, cubique à faces centrées ordonnée et cubique à faces centrées désordonnée; (f) schéma montrant que θ est l'angle ouvert par un patch depuis le centre de la particule.

Dans le but d'étudier expérimentalement l'influence de ce rapport de taille entre patch et particule, nous avons développé une stratégie de synthèse de particules présentant 4 patchs surfaciques de taille ajustable. Nous avons ainsi procédé à la recroissance du cœur de silice de tétrapodes silice / PS jusqu'à encapsuler la quasi-totalité des satellites (Figure 5.2).

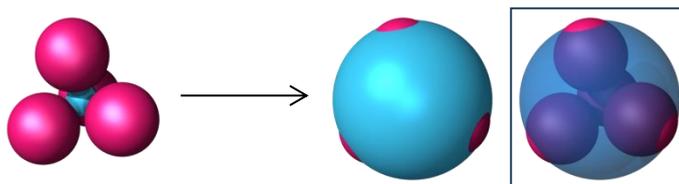


Figure 5.2 : Schéma de l'étape de recroissance extrême du cœur de silice de tétrapodes silice / PS. Le schéma encadré correspond à une vue en transparence de la particule obtenue.

Nous avons dans un premier temps développé un modèle géométrique afin de rendre compte de l'évolution du diamètre des patches de PS et de la valeur de $\cos \theta$ au cours de la recroissance. La Figure 5.3 présente les résultats obtenus pour des tétrapodes constitués initialement d'un cœur de silice de 55 nm de diamètre entouré par 4 nodules de PS de 134 nm de diamètre. Nous avons légèrement simplifié le problème en considérant que les contacts entre le cœur et les nodules sont ponctuels. Au fur et à mesure de sa croissance, le cœur de silice épouse la forme des nodules de PS. Lorsqu'il atteint leur équateur, son rayon vaut 116 nm et la valeur du $\cos \theta$ est de 0,33. Pour atteindre la valeur de 0,9, il faut laisser grossir la particule de silice jusqu'à un rayon de 155 nm, le diamètre des patches de PS valant alors 69 nm.

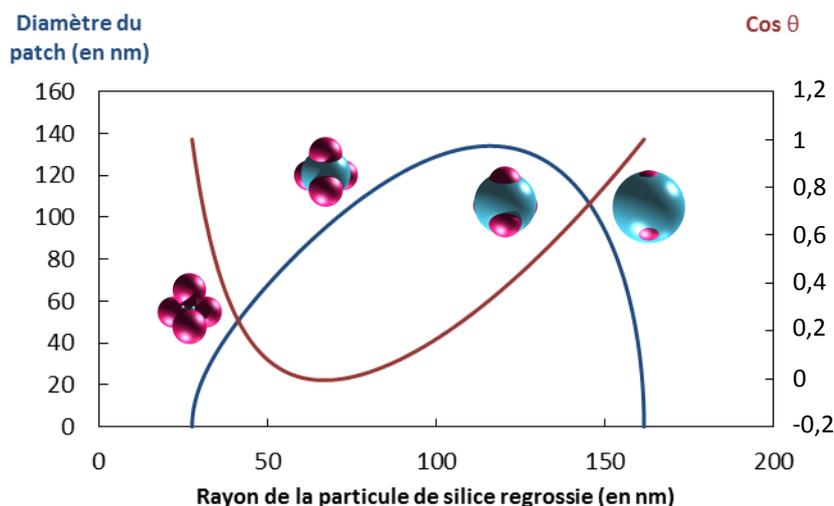


Figure 5.3 : Évolution du diamètre des patches de PS (en bleu) et de la valeur de $\cos \theta$ (en rouge) lors de la recroissance du cœur de silice de tétrapodes silice / PS.

I. Recroissance en une étape

1. Evolution de la morphologie des particules en fonction du volume de TEOS ajouté

Nous avons dans un premier temps reproduit l'étape de recroissance du cœur de silice des tétrapodes présentée au chapitre II en ajoutant une quantité de TEOS plus importante. Le paramètre n représente le ratio entre le volume de TEOS ajouté et le volume de la dispersion de tétrapodes injecté dans le milieu hydro-alcoolique. Jusque là, nous nous étions contentés de la valeur de $n = 0,1$.

Protocole 5.1 : Recroissance du cœur de silice des tétrapodes silice-PS et dissolution des nodules de PS.

Dans un ballon monocol de 100 mL sont introduits 45,5 mL d'éthanol absolu, 3,5 mL d'ammoniaque et 1 mL de la dispersion des tétrapodes silice / PS et le mélange est homogénéisé à l'aide d'un barreau aimanté. Puis un volume correspondant à $10n$ mL d'une solution de TEOS (à 10 % vol. dans l'éthanol absolu) est ajouté à la vitesse de 1 mL/h à 20°C (pour des valeurs de n allant de 0,1 à 0,5). Pour les valeurs de n supérieures à 0,5, un volume correspondant à n mL de TEOS pur est ajouté à la vitesse de 0,1 mL/h à 20°C. Une heure après la fin de l'ajout, une fraction est prélevée pour analyse au MET. La dissolution des nodules de PS est effectuée par addition de 15 mL de THF à 5 mL de la solution obtenue précédemment. Les particules sont ensuite lavées au THF par 3 cycles de centrifugation à 10000 g pendant 10 minutes puis redispersion dans 30 mL de THF. Elles sont ensuite dispersées dans l'éthanol par 2 cycles de centrifugation/redispersion à 12000 g pendant 10 min avant d'être observées au MET.

Les clichés de MET des Figure 5.4 et 5.5 présentent la morphologie des particules obtenues pour n allant de 0,1 à 5, respectivement avant et après la dissolution des nodules de PS. On note que plus la quantité de TEOS ajoutée est importante, plus le diamètre de la silice est élevé. A partir du lot où $n = 0,3$, on observe un phénomène de nucléation hétérogène secondaire caractérisé par la présence à la surface des nodules de PS de germes de silice qui grossissent pour les ratios supérieurs.

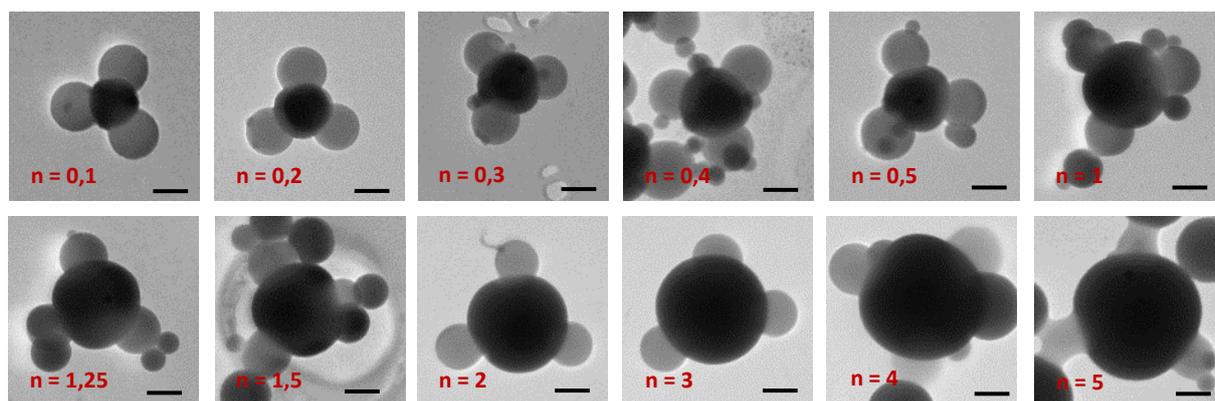


Figure 5.4 : Clichés de MET des particules hybrides silice / PS au fur et à mesure de la recroissance du cœur de silice de tétrapodes en fonction du volume de TEOS ajouté à 20 °C; barres d'échelle : 100 nm.

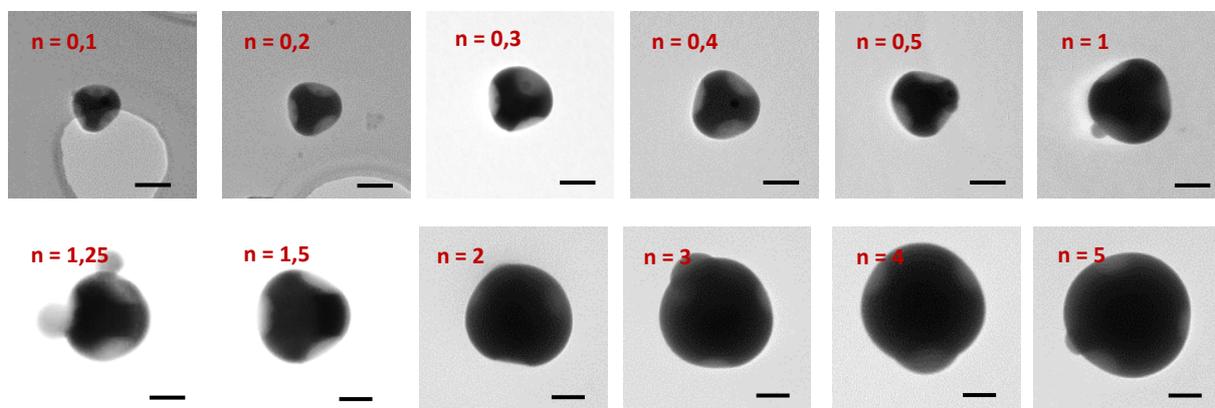


Figure 5.5 : Clichés de MET des particules de silice obtenues au fur et à mesure de la recroissance du cœur de silice de tétrapodes silice / PS à 20 °C et après dissolution des nodules de PS dans le THF ; barres d'échelle : 100 nm.

2. Analyse statistique des morphologies

Une analyse statistique des clichés de MET a été réalisée dans le but de déterminer les valeurs moyennes du diamètre des particules de silice, du diamètre des cavités, du diamètre des nodules de PS et de la distance entre les nodules de PS par projection. La Figure 5.6a montre que i) le diamètre moyen des nodules de PS reste égal à 137 ± 9 nm ; ii) le diamètre des cavités augmente dans un premier temps (tant que $n \leq 1$) puis reste constant pour $n > 1$; iii) la distance moyenne entre les centres des nodules de PS croît continuellement avec l'ajout de TEOS. Ces résultats mettent en évidence que le grossissement du cœur de silice induit un écartement des nodules de PS. La Figure 5.6b montre que la valeur de $\cos \theta$ croît linéairement avec la taille du cœur de silice et n'est pas en accord avec les résultats obtenus par le modèle géométrique développé, ce qui est la conséquence de l'écartement des nodules au fur et à mesure de la recroissance du cœur.

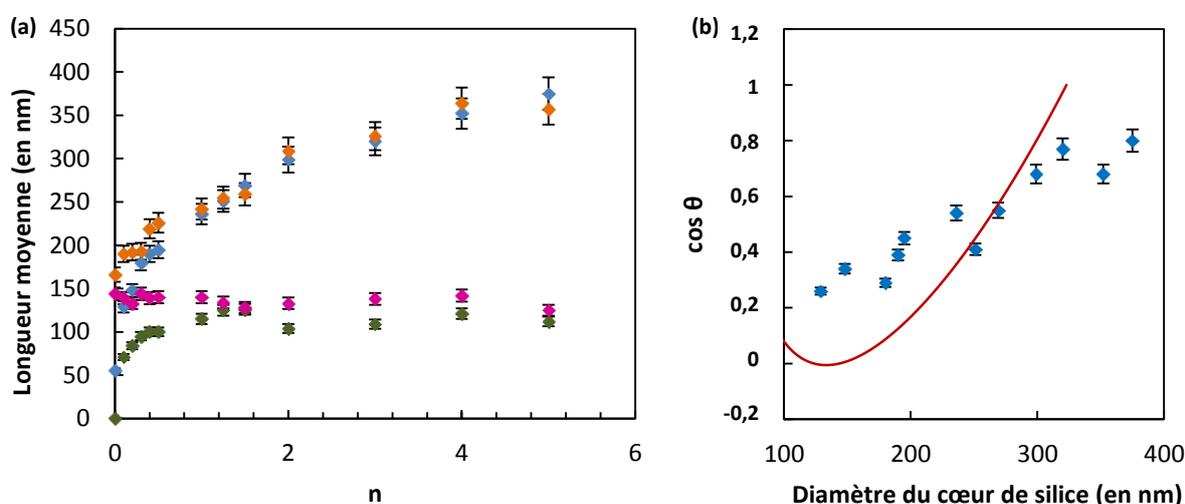


Figure 5.6 : (a) Évolution du diamètre moyen des particules de silice (en bleu), du diamètre moyen des nodules de PS (en rose), du diamètre des cavités formées (en vert) et de la distance moyenne entre les nodules de PS (en orange) ; (b) évolution de $\cos \theta$ en fonction du diamètre du cœur de silice (valeurs expérimentales en bleu et théoriques en rouge)

Ce phénomène est assez inattendu, car notre stratégie de recroissance des cœurs de silice, telle qu'affirmée déjà au chapitre II, était basée exclusivement sur le principe d'une polycondensation régiosélective du TEOS. Le fait que les nodules de PS s'écartent au fur et à mesure prouve que la polycondensation a également lieu à l'interface silice / PS et ne peut s'expliquer que par la migration d'une partie du TEOS au travers des nodules de PS, ce qui est réaliste tant qu'il reste organophile, c'est-à-dire peu hydrolysé. Ce phénomène de gonflement des nodules de PS par une partie du TEOS peut aussi expliquer l'apparition des germes de silice en surface des nodules. En effet, au-delà d'une certaine concentration de TEOS dans les nodules de PS, l'interface PS / silice ne suffirait plus pour le consommer et l'excès se verrait contraint de polycondenser sous la forme de germes à la surface des nodules.

Quoiqu'il en soit, cette méthode ne permet pas d'obtenir des particules à patches surfaciques puisque les nodules de PS s'écartent au fur et à mesure de la recroissance du cœur de silice et que la surface des nodules de PS se pollue progressivement de nouvelles nanoparticules de silice.

II. Etude cinétique de l'étape de recroissance

1. Effet de la concentration en TEOS

Afin de déterminer les conditions expérimentales permettant de faire regrossir le cœur de silice des tétrapodes sans former de nuclei secondaires, nous avons étudié l'influence du volume de TEOS ajouté. Pour cela, trois lots de tétrapodes silice / PS ont été traités par l'ajout instantané de différents volumes de TEOS correspondant à des valeurs de n égales à 0,1, 1 et 10.

Protocole 5.2 : Regrossissement du cœur de silice des tétrapodes silice-PS à différentes concentrations en TEOS

Dans un ballon monocol de 25 ml muni d'un barreau aimanté sont introduits 9,1 mL d'éthanol absolu, 0,7 mL d'ammoniaque et 0,2 mL de la dispersion de tétrapodes. Après 5 minutes d'agitation, un volume de TEOS de 20 μL ($n = 0,1$), 200 μL ($n = 1$) ou 2 mL ($n = 10$) est ajouté d'un seul coup. La réaction est laissée sous agitation à 20°C. Une fraction de 50 μl du mélange est prélevée toutes les 5 minutes puis dispersée dans 1 ml d'éthanol absolu afin de réaliser une analyse au MET.

Les clichés de MET de la Figure 5.7 montrent que pour une faible concentration en TEOS ($n = 0,1$), la morphologie des tétrapodes évolue peu en une heure. Le cœur de silice grossit légèrement et aucun germe secondaire ne se forme. Pour une concentration en TEOS correspondant à une valeur de $n = 1$, les germes apparaissent au bout de 15-20 minutes. Un résultat similaire a d'ailleurs été obtenu lors de la recroissance du cœur de silice de bipodes et tripodes (Figure 5.8). Lorsque la concentration en TEOS est dix fois plus élevée ($n = 10$), les germes de silice apparaissent après seulement 5 minutes, ce qui est cohérent puisque dans ce cas-là les nodules de PS sont plus vite « saturés » en TEOS.

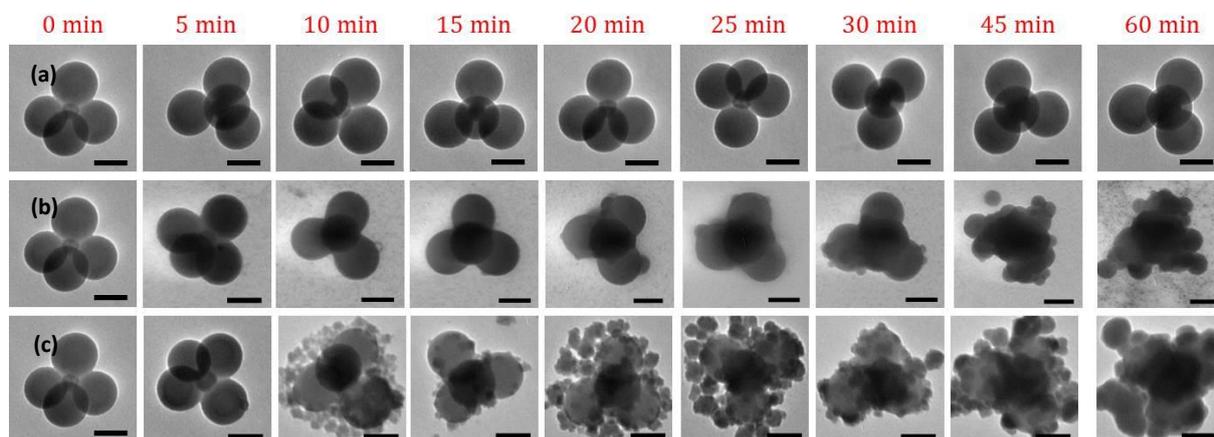


Figure 5.7 : Clichés de MET montrant l'évolution morphologique des tétrapodes au cours du temps après ajout à 20 °C de différents volumes TEOS : $n = 0,1$ (a), $n = 1$ (b) et $n = 10$ (c) ; barres d'échelles : 100 nm

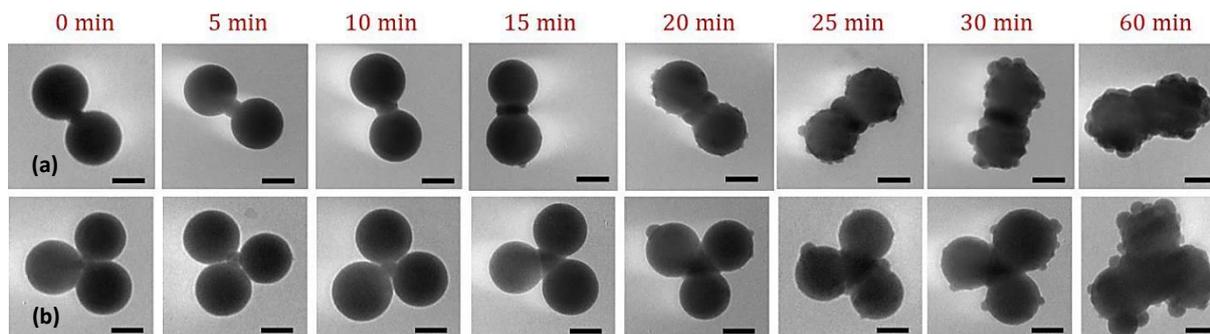


Figure 5.8 : clichés de MET montrant l'évolution morphologique de bipodes (a) et de tripodes (b) au cours du temps après ajout à 20 °C de TEOS tel que $n = 1$; barres d'échelle : 100 nm

Une étude statistique a été réalisée pour déterminer les diamètres moyens des cœurs de silice des tétrapodes au fur et à mesure de la recroissance. La Figure 5.9 montre qu'à partir de 30 minutes, les diamètres n'évoluent quasiment plus dans les trois cas. Pour $n = 0,1$, les cœurs de silice atteignent un diamètre de 85 ± 3 nm. Pour $n = 1$, ils atteignent logiquement un diamètre plus important (208 ± 4 nm) mais celui-ci ne vaut que 160 ± 2 nm pour $n = 10$. Ceci s'explique par le fait que des germes de silice qui se forment au bout de 5 minutes consomment par la suite une grande partie du TEOS pour leur propre croissance.

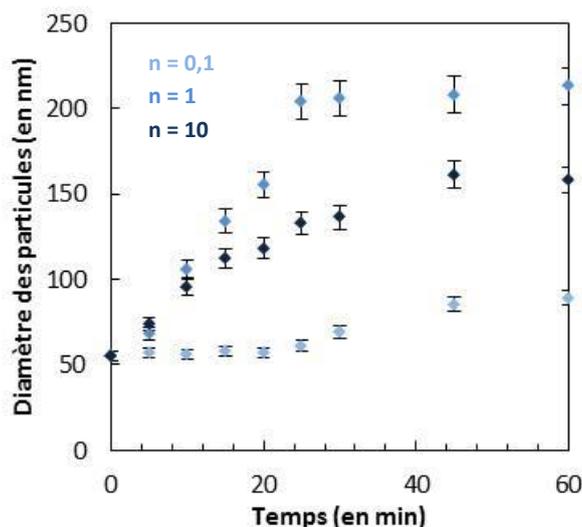


Figure 5.9 : Évolution avec le temps du diamètre moyen des cœurs de silice des tétrapodes en fonction du volume de TEOS ajouté dans le milieu.

Dans un souci d'optimisation du temps d'expérience et de la quantité de TEOS utilisée, nous avons choisi de travailler par la suite dans les conditions où $n = 1$.

2. Effet de la température

L'expérience avec $n = 1$ a été reproduite à la fois à 0°C et à 50°C (protocole 6.3).

Protocole 5.3 : Recroissance du cœur de silice des tétrapodes silice / PS à différentes températures

Dans un ballon monocol de 25 ml muni d'un barreau aimanté sont introduits 9,1 mL d'éthanol absolu, 0,7 mL d'ammoniaque et 0,2 mL de la dispersion de tétrapodes. Après 5 minutes d'agitation dans un bain d'eau glacée, un volume de TEOS de 200 μ L ($n = 1$) est ajouté d'un seul coup. La réaction est laissée sous agitation à 0°C. Une fraction de 50 μ L du mélange est prélevée toutes les 5 minutes puis dispersée

dans 1 ml d'éthanol absolu afin de réaliser une analyse au MET. La même expérience a été conduite dans un bain d'huile thermostaté à 50°C.

Les clichés de MET de la Figure 5.10 montrent que la nucléation hétérogène secondaire (observé dès 15-20 min à 20°C) intervient au bout de 10 min à 50°C et est différée au-delà de 45 min à 0°C confirmant que l'hydrolyse/polycondensation du TEOS est un phénomène thermo-activé.

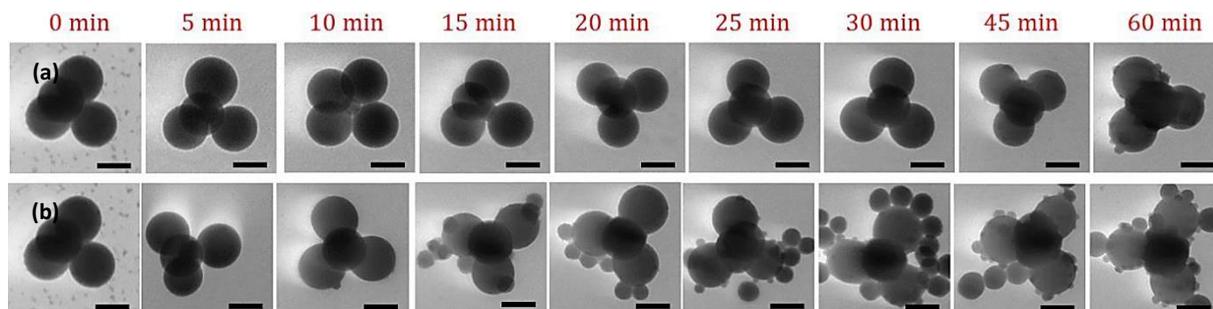


Figure 5.10 : Clichés de MET montrant l'évolution morphologique de tétrapodes au cours du temps après ajout de TEOS ($n = 1$) à 0°C (a) et à 50°C (b) ; barres d'échelles : 100 nm

Le dépouillement statistique des clichés de MET montrent qu'à 0°C après une heure de réaction le diamètre des particules de silice atteint seulement 184 nm (Figure 5.11). A 50°C, cette même valeur est atteinte en 35 minutes, mais au détriment de la présence de nombreux germes de silice à la surface des nodules de PS.

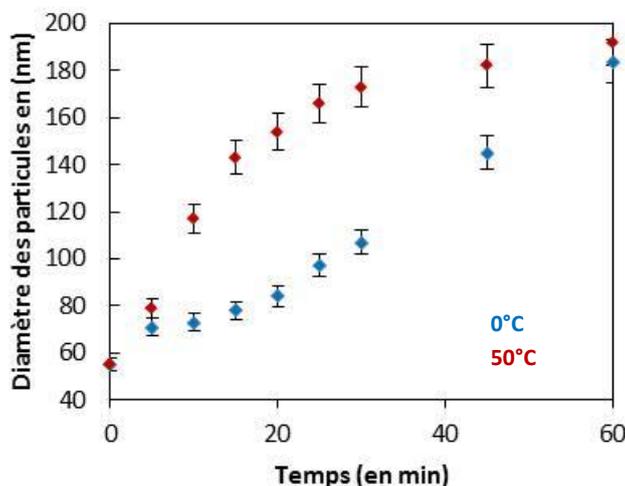


Figure 5.11 : Influence de la température sur l'évolution avec le temps du diamètre des cœurs de silice des tétrapodes.

Dans le but de contrôler la taille du cœur de silice, d'optimiser le temps de réaction et la quantité de TEOS utilisée, et d'éviter la formation de germes de silice, nous avons choisi de travailler avec un volume de TEOS correspondant à $n = 1$, à température ambiante et sur des séquences de 15 minutes.

III. Recroissance en plusieurs étapes

Cette nouvelle stratégie consiste à réaliser une succession d'étapes de recroissance de 15 minutes avec un volume de TEOS correspondant à $n = 1$, entrecoupées d'un cycle de centrifugation / redispersion permettant d'éliminer l'excès de TEOS n'ayant pas réagi (Figure 5.12).

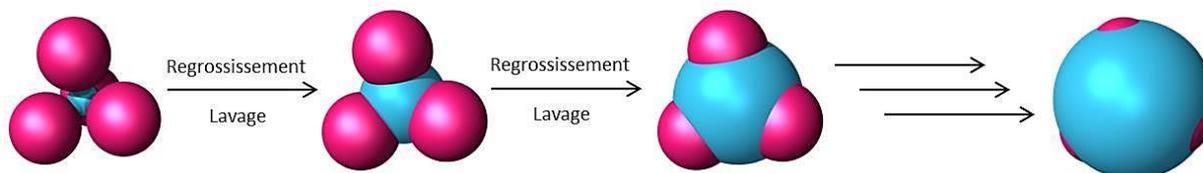


Figure 5.12 : Schéma du principe de recroissance du cœur de silice des multipodes selon un processus multi-étapes

Protocole 5.4 : Recroissance multi-étapes du cœur de silice des tétrapodes silice / PS

Dans un ballon monocol de 25 mL muni d'un barreau aimanté sont introduits 9,1 mL d'éthanol absolu, 0,7 mL d'ammoniaque et 0,2 mL de la dispersion de tétrapodes. Après 5 minutes d'agitation, un volume de TEOS de 200 μ L ($n = 1$) est ajouté d'un seul coup. La réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 15 minutes. Le milieu réactionnel est versé dans un tube Falcon de 50 ml contenant au préalable 15 ml d'éthanol absolu. Après 3 cycles de centrifugation (12000 g/5 minutes) et redispersion dans l'éthanol, les particules sont finalement redispersées dans 10 mL d'une solution hydro-alcoolique préalablement préparée (de ratio volumique éthanol absolu/ammoniaque/eau : 91/7/2%). Ce protocole est à renouveler pour obtenir les générations supérieures.

Les clichés de MET de la Figure 5.13 présentent la morphologie des tétrapodes regrossis après une série de huit étapes (Génération 1 à 8). On note que le cœur de silice grossit en épousant strictement la forme des nodules de PS sans qu'aucun germe de silice ne se forme à la surface de ces derniers.

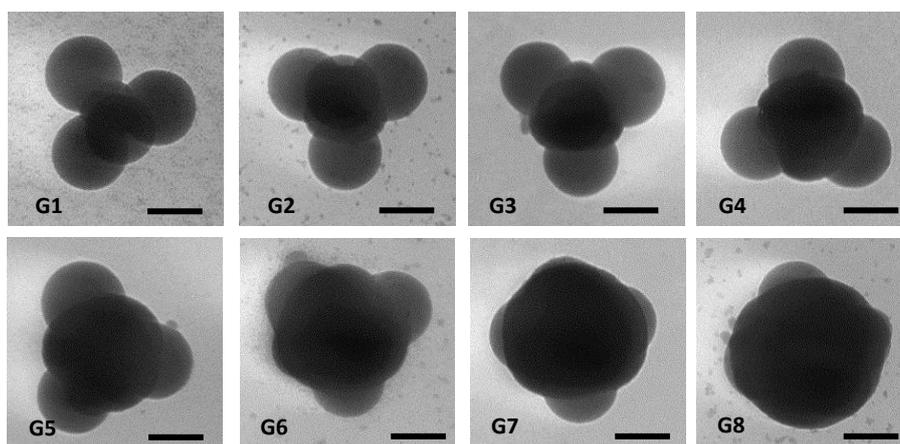


Figure 5.13 : Clichés de MET des tétrapodes dont le cœur de silice a été regrossi après 1 (G1) à 8 (G8) étapes; barres d'échelle : 100 nm

Les générations 2, 4, 6 et 8 ont été caractérisées en analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* en anglais). Les cartographies EDX (Figure 5.14) présentent clairement un élargissement de la particule de silice. La superposition des trois cartographies montre le cœur de silice englobant progressivement les nodules de PS sans les expulser.

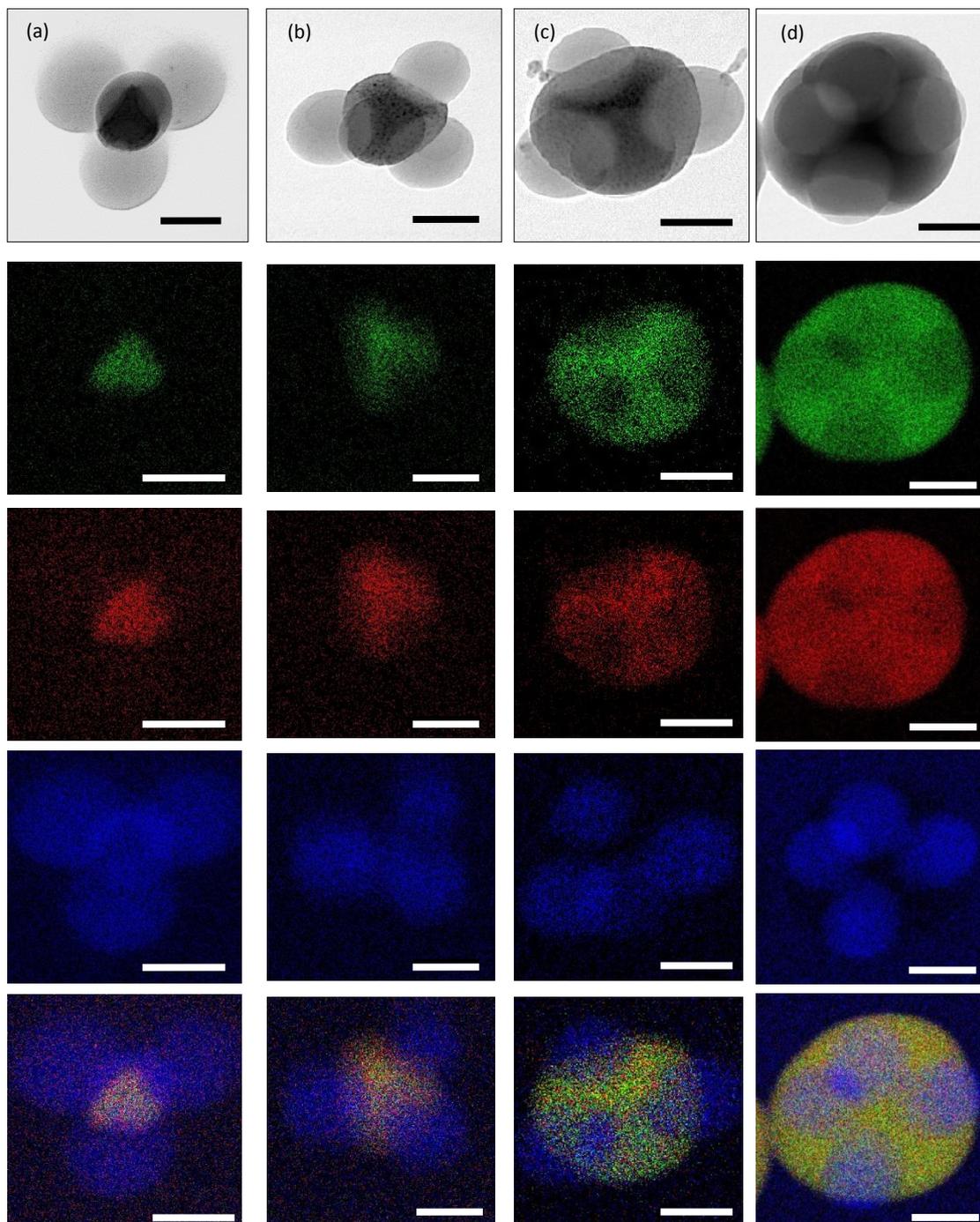


Figure 5.14 : Clichés de MET et cartographies EDX des particules obtenues à l'issue des générations 2 (a), 4 (b), 6 (c) et 8 (d). Les clichés verts représentent la distribution du silicium (Si), ceux en rouge de l'oxygène (O) et ceux en bleu du carbone (C) ; barres d'échelle : 100 nm.

Une étude statistique a été réalisée sur chacun des lots et les graphiques de la Figure 5.15 présentent les évolutions des différents paramètres étudiés précédemment. Au cours des différentes étapes de recroissance, le diamètre moyen des nodules de PS reste constant, égal à : 134 ± 4 nm. De même, la distance moyenne entre deux centres de nodules de PS mesurée par projection sur la grille de MET est de 153 ± 12 nm. A partir de la génération 6, il devient difficile de mesurer le diamètre des nodules de PS ainsi que la distance entre deux centres de deux nodules. Deux explications peuvent être apportées pour cela. La première réside en le fait que la densité électronique de la silice étant

plus importante que celle du PS, plus la particule de silice sera grosse et moins les nodules positionnés à l'intérieur seront visibles. La seconde est que pour de faibles taux de recroissance, les tétrapodes ont tendance à se déposer sur la grille de MET en prenant appui sur trois de leurs nodules. Plus tard, c'est la surface de silice qui vient progressivement en contact avec la grille de MET rendant aléatoire l'orientation des nodules de PS vis-à-vis de l'axe d'observation. L'évolution de la valeur de $\cos \theta$ en fonction du diamètre du cœur de silice a également été étudiée (Figure 5.15b). Les valeurs expérimentales mesurées à partir des clichés de MET sont en bon accord avec celles déterminées à partir du modèle géométrique. La recroissance du cœur de silice a donc bien lieu de manière conformationnelle autour des nodules de PS.

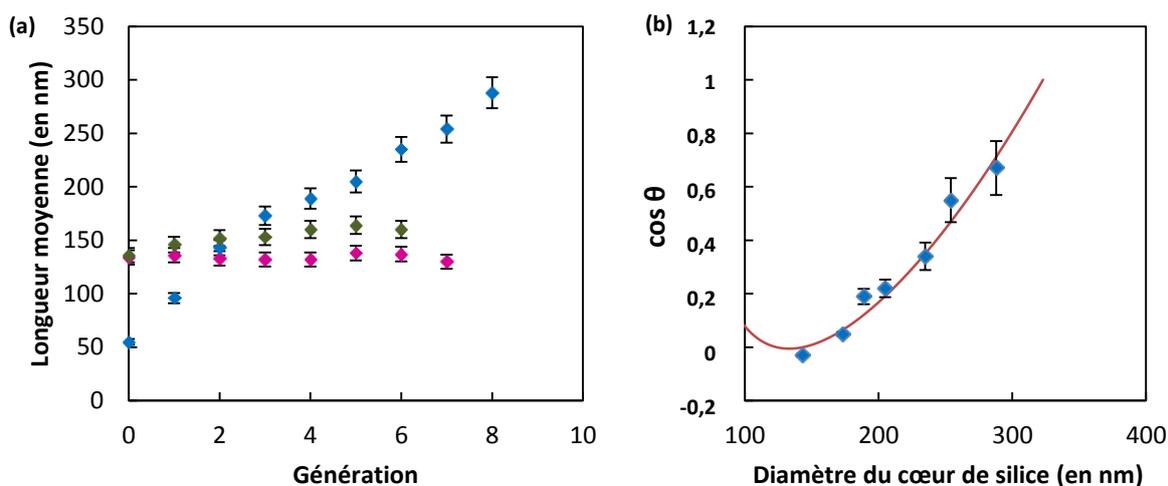


Figure 5.15 : (a) Évolution du diamètre moyen des cœurs de silice (en bleu), du diamètre moyen des nodules de PS (en rose) et de la distance moyenne entre les nodules de PS (en vert) après chaque cycle de recroissance / lavage ; (b) évolution de la valeur de $\cos \theta$ en fonction du diamètre des cœurs de silice (points expérimentaux en bleu et modèle théorique en rouge)

Les nodules de PS des générations 2 et 8 ont été dissouts dans le THF et une analyse EDX a été réalisée sur les particules à cavités obtenues (Figure 5.16). Les clichés ont été dimensionnés de telle façon qu'ils soient tous à la même échelle. Après lavages dans le THF, seul le cœur de silice à cavités reste. Les chaînes de PS greffées de manière covalente au fond des cavités restent présentes aux diverses générations. Le diamètre moyen de cavités mesurées sur les particules de la génération 2 est de 93 nm et il est de 140 nm pour celles de la génération 8. Il serait donc nécessaire et judicieux de prolonger le grossissement des particules afin d'atteindre un diamètre des patches de 69 nm, ce qui correspond à une valeur de $\cos \theta$ de 0,9.

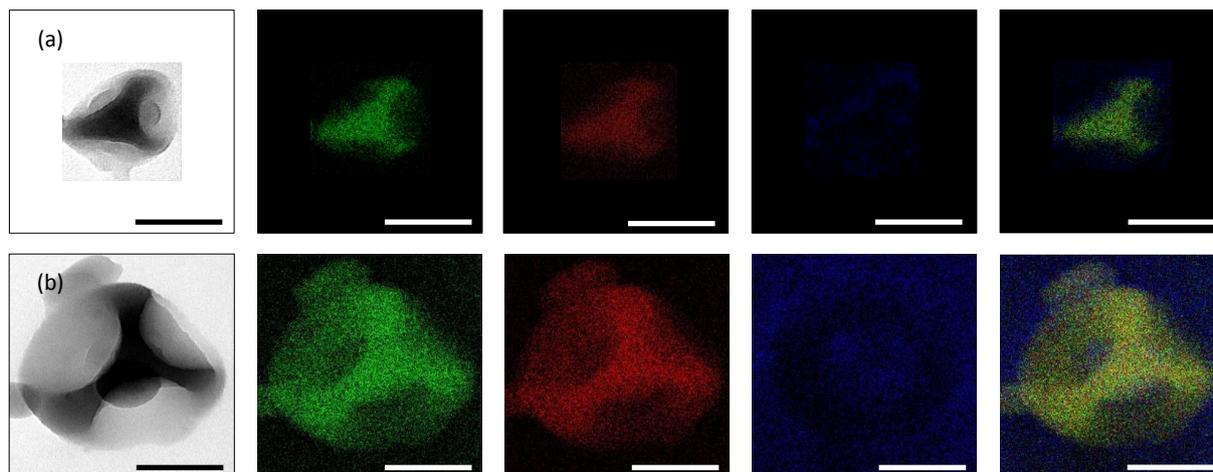


Figure 5.16 : Clichés d'analyse EDX des générations 2 (a) et 8 (b). Les clichés verts représentent la distribution du silicium (Si), ceux en rouge de l'oxygène (O) et ceux en bleu du carbone (C) ; barres d'échelle : 50 nm.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que l'ajout d'un volume plus élevé de TEOS sur des multipodes par la méthode décrite dans le chapitre 2 ne permettait pas d'obtenir des particules à patchs de taille variable. Nous avons donc développé un procédé multi-étapes permettant de faire grossir le cœur de silice de multipodes de manière conformationnelle en évitant la formation de germes secondaires de silice à la surface des nodules de polystyrène. Les particules obtenues présentent à leur surface des patchs de PS dont la taille est ajustable via le contrôle de l'ajout de TEOS. Elles sont ainsi de bons candidats pour l'élaboration par auto-assemblage de cristaux colloïdaux présentant une structure diamant.

Références

- [1] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Physical Review Letters* **1990**, 65, 3152
- [2] J. Kolafa, I. Nezbeda, *Molecular Physics* **1987**, 61, 161
- [3] F. Romano, P. Tartaglia, F. Sciortino, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, 19, 322101
- [4] F. Romano, E. Sanz, F. Sciortino, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 134, 174502
- [5] F. Smallenburg, F. Sciortino, *Nature Physics* **2013**, 9, 554
- [6] G. Munaó, D. Costa, F. Sciortino, C. Caccamo, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 134, 194502
- [7] E. G. Noya, C. Vega, J. P. K. Doye, A. A. Louis, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, 132, 234511

Conclusion générale et **perspectives**

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse, la fonctionnalisation et l'assemblage de nanoparticules à patchs par voies covalentes ou supramoléculaires pour obtenir des molécules colloïdales de plus en plus complexes.

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de mesurer la diversité des voies de synthèse et d'auto-assemblage de particules elles-mêmes très variées : de taille micrométrique ou nanométrique, isotropes ou à patchs. L'avènement de la technologie ADN a aussi contribué au développement de nouvelles structures colloïdales, mais n'a pas été retenue pour cette étude pour des raisons de savoir-faire, de coût et de stabilité des assemblages envisagés. Cette étude bibliographique nous a montré que les voies covalentes n'ont pas été très explorées pour l'assemblage de particules à patchs et qu'elles présentent sans doute un avantage particulier pour obtenir des molécules colloïdales (structures « zéro dimension »).

Nous avons ensuite capitalisé sur le savoir-faire accumulé au cours des travaux de thèse précédents pour obtenir avec de bons rendements des multipodes hybrides silice-polystyrène et les décliner en particules à patchs cavitaires au fond desquels nous avons fonctionnalisé les résidus de polystyrène de diverses manières. Ainsi, plusieurs lots de nanoparticules de silice à patchs ont été obtenus. En parallèle, plusieurs lots de nanoparticules sphériques de silice fonctionnalisées en surface par différentes fonctions chimiques ont été préparés. Toutes ces briques colloïdales ont été caractérisées par différentes techniques validant la présence des fonctions chimiques souhaitées. Il a été montré que le rendement morphologique des particules à patchs n'était pas maximum : l'une des perspectives à ces travaux serait d'optimiser encore les protocoles de synthèse des multipodes hybrides silice-polystyrène ou d'employer des techniques de purification comme la centrifugation par gradient de densité.

Les briques élémentaires ont ensuite été utilisées pour étudier différentes voies d'assemblages covalents ou supramoléculaires. Cette étude a permis de se rendre compte que les voies d'assemblage les plus pertinentes sont celles réalisées dans un bon solvant des chaînes de polystyrène modifié. Parmi elles, la voie du couplage peptidique est celle qui permet d'obtenir les meilleurs taux de remplissage des cavités et donc les lots de molécules colloïdales les plus homogènes. Utilisés en proportions stœchiométriques, les satellites sont majoritairement fixés aux cavités sans néanmoins les remplir toutes. Ce comportement ne dépend pas de la valence des particules à patchs. Des lots de molécules colloïdales simples silice-silice telles que CF_4 , BF_3 , H_2O ou CO_2 ont néanmoins pu être obtenus avec un taux de pureté correct et une perspective à ce travail pourrait être de les purifier. Ces nouvelles structures pourraient à leur tour devenir des briques colloïdales dans l'élaboration d'architectures encore plus grandes.

L'un des buts ultimes du projet « ENLARgER » est d'élaborer un cristal colloïdal tridimensionnel de structure diamant, qui est le Graal dans le domaine des cristaux photoniques depuis près de 30 ans. Sous certaines conditions de contraste optique, il posséderait en effet une bande photonique complète et permettrait de guider et confiner la lumière pour les dispositifs de transmission optique d'informations [1]. Pour atteindre cet objectif à partir de nos particules à patchs cavitaires comme briques élémentaires, il faudra prendre en compte les deux limitations

suivantes : la première est que pour associer deux particules à patches il nous faut une particule sphérique qui ne jouerait plus le rôle d'atome colloïdal satellite comme dans notre étude, mais celui d'un doublet électronique colloïdal. La seconde et principale difficulté est que pour construire une structure cristalline tridimensionnelle par assemblage, il faut veiller à minimiser drastiquement les défauts d'empilement, ce qui implique d'instaurer un système permettant de corriger toute faute d'empilement, via des cycles de désassemblage/réassemblage par exemple. Or la chimie covalente en général et notamment le couplage peptidique que nous avons développé ne sont pas réversibles et aboutiraient selon toutes vraisemblances à l'obtention de structures partiellement voire complètement désordonnées (verres colloïdaux). Une alternative serait de considérer comme briques élémentaires les assemblages à trois particules que nous avons qualifiés de molécules d'eau colloïdales. Si l'on considère que les deux sphères pré-remplissant deux des quatre cavités sont désormais des doublets électroniques colloïdaux alors leur assemblage, sous réserve d'une certaine réversibilité à imaginer et mettre en œuvre, pourrait permettre d'atteindre la structure diamant (Figure 1).

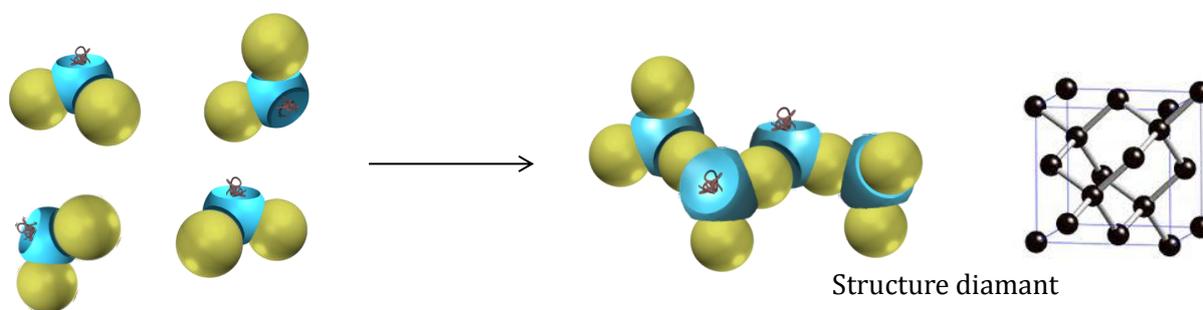


Figure 1 : Schéma d'assemblage de molécules colloïdales mimant la molécule d'eau vers la formation d'une structure du type diamant.

Basée sur le même principe, la structure du graphène pourrait être obtenue en assemblant des particules trivalentes avec des particules sphériques dans un ratio 2/3. Un assemblage coplanaire pourrait être réalisé en confinant ces particules le long d'une interface, par exemple l'interface air-liquide d'une cuve de Langmuir (Figure 2).

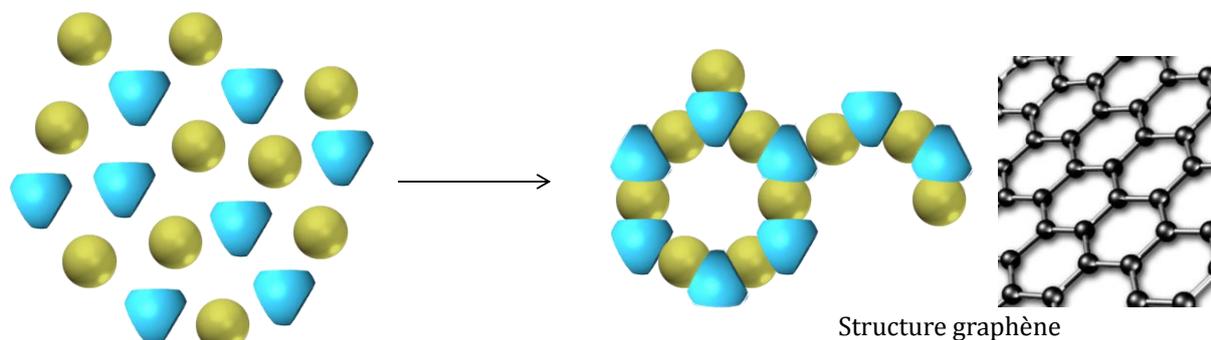


Figure 2 : Schéma d'assemblage de particules à trois cavités mimant des atomes de carbone hybridés sp^2 et des particules sphériques vers la formation d'une structure du type graphène.

De même, une étude en concentration et en rapport stœchiométrique de particules divalentes et de particules sphériques permettrait d'établir un diagramme de prédominance entre les molécules colloïdales mimant la molécule de CO_2 et des chaînes linéaires mimant les carbynes (Figure 3a). Des

premiers essais ont été réalisés et ont montré la formation de chaînes alternant des particules à patchs et des particules de silice sphériques sur une dizaine d'unités malgré quelques fautes d'empilement (Figure 3b).

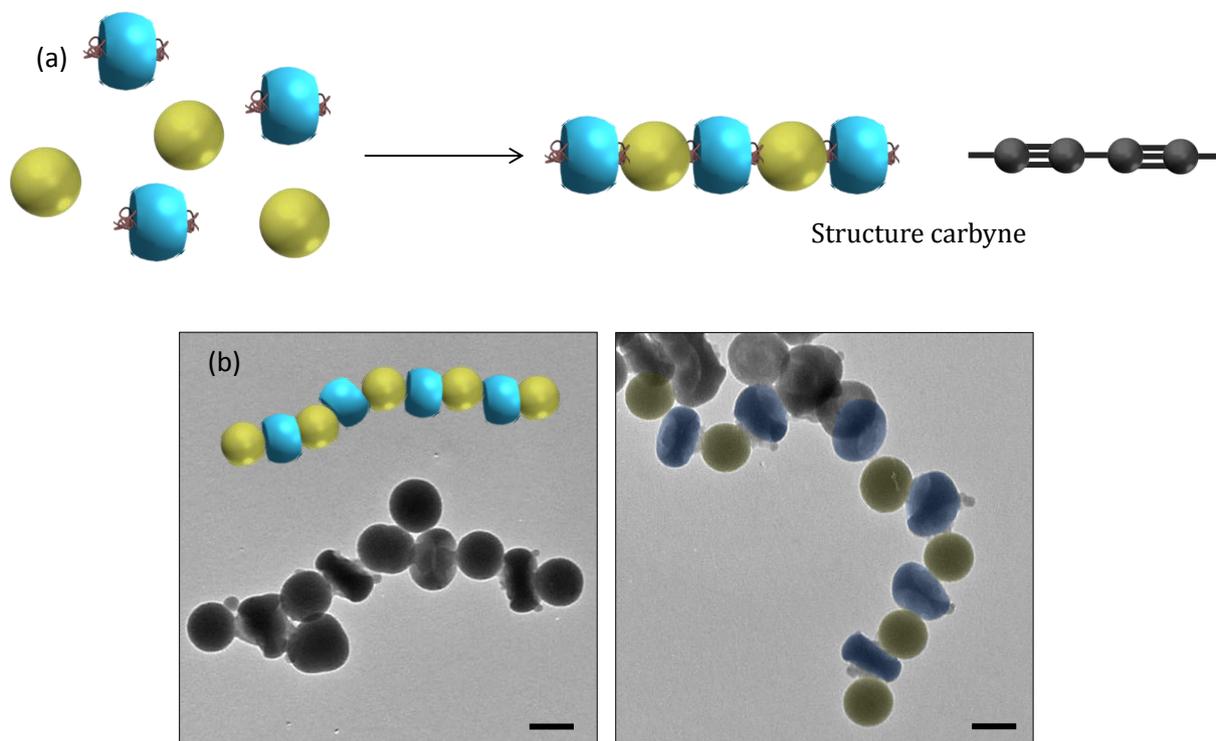
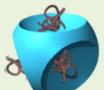
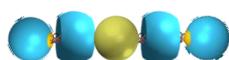


Figure 3 : (a) Schéma d'assemblage de particules à deux cavités mimant des atomes de carbone hybridés sp et des particules sphériques vers la formation d'une structure du type carbyne ; (b) Clichés de MET de chaînes obtenues après assemblage ; barres d'échelle : 100 nm.

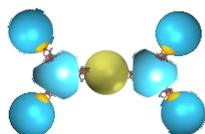
Une perspective menant à la formation de molécules colloïdales isolées serait d'utiliser des particules monovalentes ayant un patch fonctionnalisé comme satellites afin de les assembler avec les particules à patchs préalablement synthétisées et fonctionnalisées. Cela permettrait d'éviter qu'un satellite puisse ponter deux cavités en même temps. Le Tableau 1 et la Figure 4 représentent quelques structures possibles à partir des briques colloïdales synthétisées. Les particules monovalentes jouent le rôle d'atomes colloïdaux et les particules isotropes ajoutées en deuxième lieu jouent le rôle de doublet électronique colloïdal. Dans le cas où le nombre de particules monovalentes ajouté serait inférieur au nombre de cavités d'une particule à patchs, les synthons obtenus à l'issue de l'assemblage pourraient servir de « briques intermédiaires » pour l'élaboration d'édifices plus grands. Par exemple, l'ajout de trois particules monovalentes sur une particule à quatre cavités formerait un synthon du type $^{\bullet}CH_3$. L'ajout d'une particule de silice isotrope à deux synthons réalisés précédemment permettrait de les lier ensemble et de construire la molécule colloïdale mimant l'éthane.

Tableau 1 : Récapitulatif général des différentes structures possiblement obtenues par assemblage entre des particules à patches, des particules Janus jouant le rôle d'atomes colloïdaux monovalents et de particules de silice isotropes jouant le rôle de doublets électroniques colloïdaux.

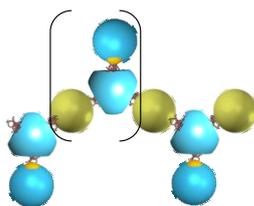
Valence des particules à patches	Nombre de particules monovalentes ajoutées 	Molécule colloïdale / synthon obtenu(e)	Nombre de particules isotropes ajoutées 	Structure obtenue
2 	2	AX_2		
	1	$AX1E1$	$\frac{1}{2}$	Acétylène
	0		1	Cumulène
3 	3	AX_3		
	2	$AX2E1$	$\frac{1}{2}$	Éthylène
	1	$AX1E2$	1 (faible dilution)	Polyacétylène
			1 (haute dilution)	Benzène
	0		$\frac{3}{2}$	Graphène
4 	4	AX_4		
	3	$AX3E1$	$\frac{1}{2}$	Éthane
	2	$AX2E2$	1 (faible dilution)	Polyéthylène
			1 (haute dilution)	Cyclohexane
	1-1'-1''-1'''-1''''	« CBrClFH »		
	0		2	Diamant



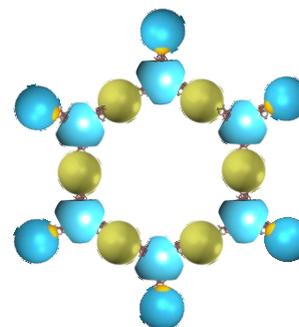
Acétylène



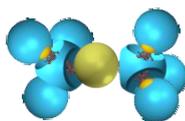
Éthylène



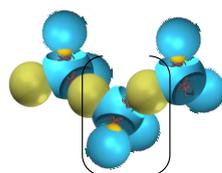
Polyacétylène



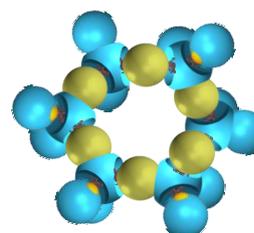
Graphène



Éthane



Polyéthylène



Cyclohexane

Figure 4 : Schéma des structures obtenues en mélangeant des particules à patches (multivalentes) avec des particules monovalentes et des particules isotropes dans des proportions spécifiques.

Basé sur le même principe, une alternative serait de réaliser une succession d'assemblages covalents entre des particules à deux cavités et deux lots de particules sphériques différents. Cette méthode aurait pour but de maîtriser l'allongement des chaînes colloïdales par ajout alternatif de deux types de satellites entre chaque particule à patches (des satellites de silice et des particules cœur-écorce par exemple que l'on distingue facilement en MET). Les particules ajoutées à chaque étape seraient ajoutées en léger excès afin de ne pas former des agrégats et le surplus n'ayant pas été assemblé pourrait être séparé par centrifugation. Ce type de synthèse pourrait être assimilé à une « polymérisation colloïdale contrôlée » (Figure 5).

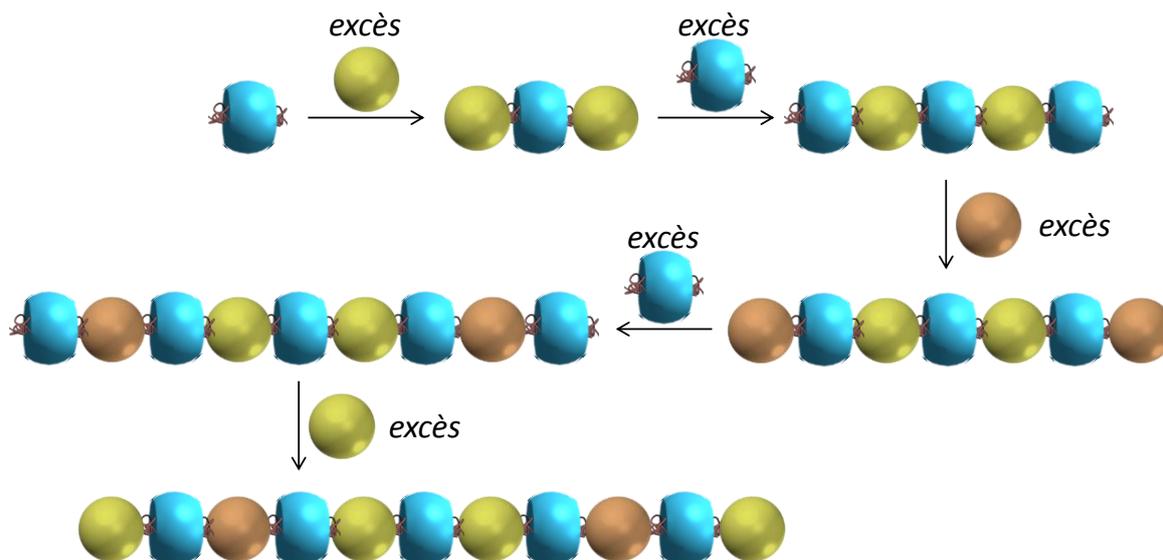


Figure 5 : Schéma d'un procédé de « polymérisation colloïdale » par assemblages successifs de particules à deux cavités et de deux types de particules sphériques isotropes ajoutées alternativement.

Notre étude nous a également permis de montrer qu'il est possible d'imiter des molécules faites de plusieurs types d'atomes satellites jusqu'à la formation de clusters chiraux. Dans un premier temps, nous avons montré qu'en jouant sur le ratio entre des particules de silice sphériques et des particules cœur-écorce or-silice de même diamètre et en respectant les conditions stœchiométriques, leur assemblage avec des particules tétravalentes a conduit à la formation de nouvelles molécules colloïdales du type AX_nY_m mimant les molécules CCl_3F , CCl_2F_2 ou $CClF_3$. Par la suite, nous avons tenté d'obtenir des molécules colloïdales mimant la molécule de bromochlorofluorométhane qui est chirale. Pour cela, deux voies permettant de distinguer quatre lots de satellites ont été explorées. La première en utilisant quatre lots de nanoparticules de silice sphériques de tailles différentes et la seconde quatre lots de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec quatre fluorophores différents. La première technique permet de distinguer rapidement les différents satellites par analyse en MET. La seconde nous a permis de collaborer avec l'équipe de Laurent Cognet et de Pierre Bon du LP2N (Talence) afin de caractériser les assemblages de particules fluorescentes via la microscopie à super-résolution. Nous avons montré que, par un assemblage en conditions purement statistiques et stœchiométriques, de nombreuses molécules colloïdales ont pu être obtenues dont certaines sont chirales. Cette méthode ne permet pas d'obtenir exclusivement des molécules colloïdales chirales, encore moins d'obtenir un lot énantiomériquement pur. Seul un mélange racémique peut être obtenu. L'une des perspectives envisageables serait de développer une voie d'assemblage multi-étapes où les satellites seraient ajoutés les uns après les autres et où entre

chaque étape, un lavage par centrifugation-redisersion serait effectué (Figure 6). Dans ce cas d'assemblage, l'étape (iii) est celle qui induit la chiralité.

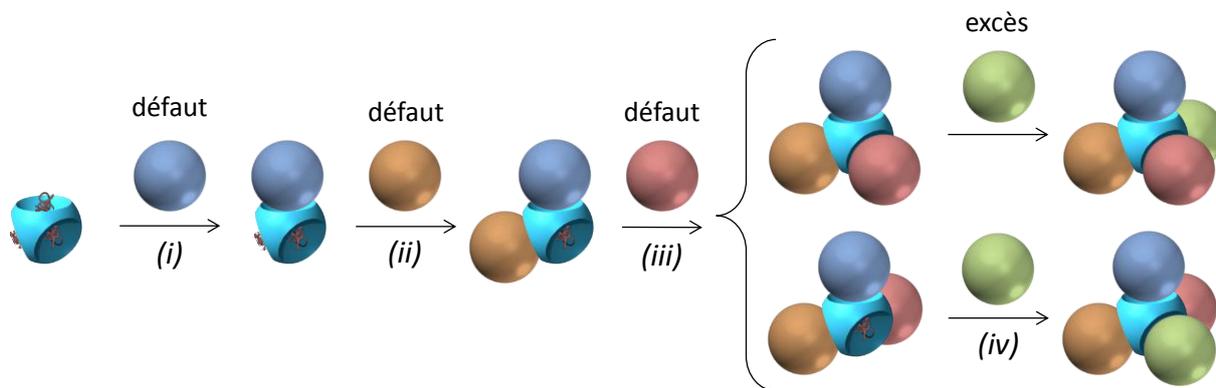


Figure 6 : Schéma du principe d'assemblages successifs vers la formation de molécules colloïdales chirales. Les étapes (i), (ii), (iii) et (iv) représentent l'ajout d'un satellite en défaut par rapport au cluster qui lui précède puis du lavage de l'échantillon afin d'éliminer les produits secondaires non désirés.

Enfin, nous avons développé une voie de synthèse de particules à patchs surfaciques originales par recroissance intensive du cœur de silice de tétrapodes silice/polystyrène. Des recroissance multi-étapes (méthode générationnelle) se sont avérées particulièrement efficaces pour contrôler la taille des patchs selon un modèle de croissance prédéfini. Plusieurs perspectives s'offrent à ce travail : la première serait d'étendre cette méthode à d'autres multipodes (monopodes, bipodes, tripodes, hexapodes, dodécapodes). La seconde serait de les assembler par voie hydrophobe (par gonflement/dégonflement des nodules de polystyrène) ou par voie covalente en fonctionnalisant les chaînes de polystyrène avec des groupements chimiques (Figure 7).

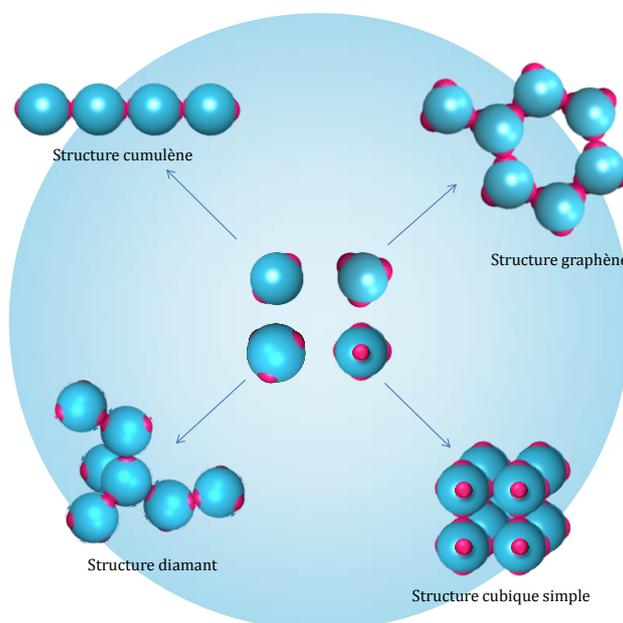


Figure 7 : Schéma des structures possiblement obtenues par assemblage des particules à patchs surfaciques.

Références

- [1] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 3152.

Annexe

Techniques de caractérisation

Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Cette technique de microscopie est basée sur l'interaction entre les électrons émis par une lampe (au tungstène) et les électrons de l'échantillon à analyser. Le faisceau d'électrons émis par la lampe traverse l'échantillon qui doit être suffisamment mince. L'image électronique de l'échantillon, transformée en image optique via un système de lentilles magnétiques est projetée sur un écran phosphorescent. Le réglage du contraste nous permet d'être renseignés sur la densité électronique et l'épaisseur de l'échantillon analysé.

L'échantillon est préparé par déposition d'une solution de nanoparticules sur des grilles de cuivre quadrillées recouvertes d'un film Formvar-carbone. L'analyse est réalisée une fois la grille sèche. Le microscope utilisé au laboratoire est de la marque Hitachi, modèle H600.

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Cette technique de microscopie repose sur l'interaction électrons-matière. Comme pour le MET, les électrons sont produits par une lampe et accélérés par un canon à électrons. Leur interaction avec l'échantillon à analyser génère des électrons secondaires de basse énergie, repérés par un détecteur qui amplifie leur signal. La nature de l'échantillon et sa topographie influent sur l'intensité du signal électrique, ce qui permet d'obtenir une cartographie à trois dimensions de l'échantillon lorsqu'il est balayé par le faisceau.

Avant d'être analysé, l'échantillon est métallisé par traitement au plasma d'or. L'échantillon peut être une grille de cuivre (comme pour le MET) ou une lamelle de verre sur laquelle a été déposé une goutte séchée de solution de nanoparticules. Le microscope utilisé au laboratoire est de la marque Hitachi, modèle S-4500.

Cryo-Microscopie Électronique en Transmission (CryoMET)

Cette technique particulière de microscopie réside essentiellement en la préparation des échantillons. 5 μ L des particules en suspension sont déposés sur une grille de microscopie à trous cuivre/carbone Lacey préalablement rendue hydrophile par traitement plasma (2 mA, 40 s, 0,3 mbar). Puis celle-ci est congelée très rapidement dans l'éthane liquide à -160°C de manière à figer l'échantillon dans son état dans une glace amorphe, donc non cristalline. Cette procédure est réalisée sur un automate de cryofixation Leica EM GP. Cela permet de conserver la morphologie des nanoparticules lorsqu'elles sont en solution et de s'affranchir des effets de séchage sur une grille de cuivre. Le principe de la microscopie électronique (en transmission ou à balayage) est similaire à ceux détaillés ci-dessus. L'échantillon est placé dans un porte échantillon Gatan (USA) maintenu dans de l'azote liquide. Puis les observations sont réalisées sur un microscope électronique en transmission de la marque FEI Tecnai F20 à 200kV.

Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

Cette technique d'analyse spectroscopique permet de déterminer la taille de particules en suspension dans une solution. Une lumière laser à 633 nm éclaire la cuve contenant la suspension colloïdale, qui émet une lumière diffuse dans toutes les directions. L'intensité de la lumière diffusée est mesurée à un angle de rétrodiffusion de 173° au cours du temps du fait du mouvement brownien

et de l'agitation thermique des particules. L'intensité totale obtenue constituée d'interférences constructrices et destructrices permet de connaître la vitesse des particules. Une fonction d'autocorrélation permettant de comparer le signal à lui-même mais avec un décalage temporel permet d'induire une grandeur τ qui représente un temps de relaxation. Ce temps est inversement proportionnel au coefficient de diffusion des particules (D) par la relation :

$$\frac{1}{\tau} = 2 \cdot D \cdot q^2$$

Où q est le vecteur d'onde. Puis, l'équation de Stokes-Einstein permet d'obtenir le rayon hydrodynamique (R_h) des particules via l'équation :

$$R_h = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du fluide.

Les analyses en DLS ont été réalisées avec un Zetasizer Nano ZS de la marque Malvern.

Zétamétrie

Cette technique permet de calculer le potentiel zêta (ζ) qui représente l'intensité de la répulsion ou de l'attraction électrostatique ou électrique entre particules sous l'application d'un champ électrique. La mesure réalisée expérimentalement est celle de la mobilité électrophorétique des particules. Les particules en solution possèdent une charge électrique du fait des ions qui l'entourent. La formule de Hunter permet de relier expérimentalement le champ électrique E et la norme du vecteur vitesse des particules v via l'équation :

$$v = \mu \cdot E$$

Où μ représente la mobilité électrophorétique des particules.

Le potentiel zêta (ζ), lié à la mobilité électrophorétique des particules (μ), est ensuite obtenu par la relation de Henry :

$$\mu = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta} \cdot \zeta \cdot f_1(Ka)$$

où ϵ_0 représente la permittivité du vide et ϵ_r celle du milieu, η la viscosité du milieu et $f_1(Ka)$ est une fonction dépendante de la taille des particules et de la constante de Debye-Hückel, elle peut valoir 1 ou 3/2.

- Lorsque $f_1(Ka) = 1$, l'étendue de la double couche est très grande devant la taille des particules, la relation induite est la relation de Hückel.
- Lorsque $f_1(Ka) = 3/2$, la taille des particules est grande devant l'épaisseur de la double couche, la relation induite est l'expression de Smoluchowski.

Ces deux modèles permettent de calculer le potentiel zêta par mesure expérimentale de la mobilité électrophorétique des particules.

Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées avec un Zetasizer Nano ZS de la marque Malvern.

Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier en Réflexion Diffuse (DRIFTS)

Cette technique non destructive de spectroscopie infrarouge est utilisée pour des échantillons en poudre, qui peuvent être mélangés à du bromure de potassium si ceux-ci sont trop absorbants.

Lorsqu'un rayonnement infrarouge éclaire la surface de l'échantillon, plusieurs processus peuvent se produire : la lumière peut être adsorbée par l'échantillon, elle peut pénétrer dans l'échantillon puis se disperser ou encore être réfléchi à la surface de l'échantillon. C'est sur ce dernier phénomène qu'est basée la spectroscopie DRIFT. La lumière infrarouge interagit ainsi avec les particules à analyser. La réflexion diffuse de la lumière dans toutes les directions de l'espace est collectée par un miroir de forme ellipsoïdale ou paraboloidale. Ce miroir de sortie dirige ensuite l'énergie collectée vers le détecteur du spectrophotomètre, qui enregistre le faisceau infrarouge altéré sous forme d'un signal d'interférogramme, et qui génère par la suite un spectre infrarouge. Ce spectre donne le logarithme de l'inverse d'une réflectance $\log(1/R)$ en fonction du nombre d'onde du faisceau infrarouge (en cm^{-1}).

Le spectromètre utilisé est de la marque Bruker, modèle *IFS Equinox 55 FTIR spectrophotometer*.

Spectroscopie UV-visible

Cette technique de spectroscopie met en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans les domaines de l'ultraviolet (100-400 nm), du visible (400-750 nm) et du proche infrarouge (750-1200 nm). Ces photons sont obtenus grâce aux transitions électroniques que subissent les molécules, complexes à analyser (en solution) sous l'effet du rayonnement dans ces gammes de longueurs d'onde. Les éléments constituant un spectrophotomètre sont : la source lumineuse (lampe au tungstène et au xénon), un monochromateur (permettant de séparer les longueurs d'onde) et un détecteur.

Cette technique d'analyse est souvent utilisée à des fins quantitatives. En effet, le spectrophotomètre mesure l'intensité lumineuse (I) traversant l'échantillon à analyser et la compare à l'intensité lumineuse initiale (I_0). Ce rapport $\frac{I}{I_0}$ est ainsi appelé la transmittance (T). Le spectre d'absorbance d'un composé donne alors son absorbance (A), qui vaut : $A = -\log(T)$ en fonction de la longueur d'onde. Enfin, la loi de Beer-Lambert permet de retrouver la concentration molaire en composé chimique grâce à l'équation :

$$A_\lambda = \epsilon_x \cdot l \cdot C_x$$

Où A_λ est l'absorbance à une longueur d'onde λ (sans unité), ϵ_x est le coefficient d'extinction molaire du composé à la longueur d'onde λ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), l est la longueur de la cuve (en cm) et C_x est la concentration molaire du composé (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le spectrophotomètre utilisé est de la marque Jasco, modèle *V-670 Spectrophotometer*. Il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceau et à simple monochromateur (constitué d'un double réseau pour les domaines du visible et du proche infrarouge).

Spectroscopie d'émission de fluorescence

Cette technique de spectroscopie, similaire à spectroscopie UV-visible, permet d'analyser l'émission de fluorescence d'un composé chimique. Un faisceau lumineux fixé à une longueur d'onde spécifique vient exciter l'échantillon qui va émettre à une longueur d'onde plus grande (donc à une énergie plus faible). Les sources lumineuses peuvent être multiples : lasers, photodiodes, lampes au xénon ou aux

vapeurs de mercure. La lumière provenant de la source passe par un monochromateur puis par l'échantillon. La fluorescence émise par le composé chimique est concentrée sur un autre monochromateur qui est positionné avec un angle de 90° par rapport au premier. La lumière résultante est ensuite captée par un détecteur de sortie. Le spectre obtenu après traitement du signal fournit une intensité de fluorescence (sans unité) en fonction de la longueur d'onde.

Le spectrophotomètre utilisé est de la marque Jasco, modèle *FP-8300 Spectrophotometer*. Ce fluorimètre dispose d'une bande passante variable en excitation et en émission et d'un double monochromateur haute performance.

Synthèse et assemblages covalents de particules à patchs : vers de nouvelles molécules colloïdales.

La notion de valence est très répandue à l'échelle de l'atome et est à l'origine de la diversité et des propriétés des composés covalents (molécules, macromolécules, cristaux). L'un des grands challenges à l'heure actuelle est de décliner cette notion de valence à l'échelle des particules, qui pourraient devenir des briques élémentaires programmées, c'est-à-dire la matière première de nouveaux matériaux qui seraient obtenus par assemblage spontané. Dans ce contexte, nous avons développé des particules à patchs possédant à leur surface des discontinuités chimiques et topologiques permettant de limiter le nombre de particules voisines et d'engendrer des interactions directionnelles avec ces dernières. L'objectif de nos travaux consiste dans un premier temps à imiter les hybridations simples de l'atome de carbone divalent (sp), trivalent (sp^2) et tétravalent (sp^3). Des particules de silice contenant un nombre spécifique de cavités dans lesquelles se trouvent des chaînes de polystyrène ont été synthétisées et fonctionnalisées sélectivement. Des molécules colloïdales constituées d'une particule à patchs, au centre, entourée de nanoparticules satellites en nombre contrôlé ont été obtenues par assemblages covalents ou supramoléculaires. Ces premiers clusters miment la géométrie de molécules simples telles que CF_4 , BF_3 , CO_2 ou H_2O . En différenciant des lots de satellites soit par leur taille, soit par leur composition chimique, nous avons montré qu'il est possible d'étendre la formation de molécules colloïdales vers de structures plus complexes du type AX_nY_m ($n+m = 4$) ou encore des molécules colloïdales chirales. Enfin, nous avons développé une autre voie permettant d'obtenir de nouveaux atomes colloïdaux contenant un nombre défini de patchs surfaciques de taille contrôlée.

Mots clés : *Particules à patchs, assemblage, valence, molécules colloïdales, chimie covalente, clusters chiraux.*

Synthesis and covalent assembly of patchy particles: toward new colloidal molecules.

The concept of valence is well-known at the atomic level and is at the origin of the diversity and properties of covalent compounds (molecules, macromolecules, crystals). Nowadays, one of the major challenges is to decline this notion of valence at the scale of colloidal particles, which could become programmed elementary bricks, that is to say the raw material of new materials that would be obtained by spontaneous assembly. In this context, we have developed patchy particles with chemical and topological discontinuities at their surface that limit the number of neighboring particles and induce directional interactions with them. The objective of our work consists first in imitating simple hybridizations of the divalent (sp), trivalent (sp^2) and tetravalent (sp^3) carbon atoms. The silica particles containing a specific number of cavities in which residues of polystyrene chains are chemically and selectively functionalized. Colloidal molecules consisting of a patchy particle, in the center, surrounded by satellite nanoparticles in controlled number were obtained by covalent or supramolecular routes. These first clusters mimic the geometry of simple molecules such as CF_4 , BF_3 , CO_2 or H_2O . By differentiating batches of satellites either by their size or by their chemical composition, we have shown that it is possible to extend the formation of colloidal molecules to more complex AX_nY_m ($n + m = 4$) structures or chiral colloidal molecules. Finally, we have developed another way to obtain new colloidal atoms containing a precise number of surface patches with a controlled area.

Keywords: *Patchy particles, assembly, valence, colloidal molecules, covalent chemistry, chiral clusters.*

