

EVALON : **E**valuation in-situ de l'**A**ffinité interfaciale de **L**igands **O**rganiques pour des **N**anoparticules en suspension

François Ribot, LCMCP-UMR7574,
UPMC/CNRS/Collège de France,
Paris

Journées Nationales Nanosciences et
Nanotechnologies 2012

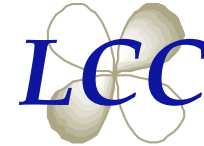
AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE
ANR



Partenaires

- **LCC** – UPR 8241 (Laboratoire de Chimie de Coordination), CNRS, Toulouse.

- G. Spataro*, Y. Coppel, M. Kahn (RS)



- **LPEM** – UMR 8213 (Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux), ESPCI-ParisTech / UPMC, Paris.

- E. Cassette*, B. Dubertret (RS)



- **LCMCP** – UMR 7574 (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris), UPMC / CNRS/ Collège de France, Paris.

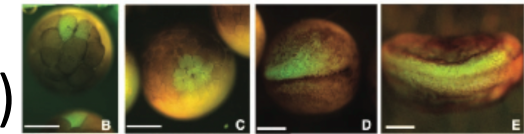
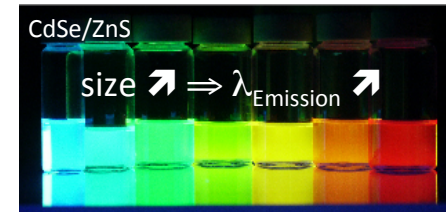
- H. Ben Sassi, L. Van Lokeren*



COLLÈGE
DE FRANCE
1530

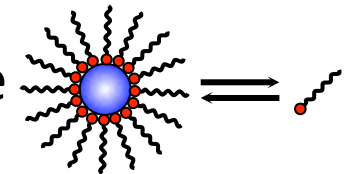
Contexte

- Propriétés particulières des NPs
- Intérêt des NPs dans un grand nombre de domaines (imagerie, diagnostique, ...)



B. Dubertret et al. *Sci.* **2002**, 298, 1759

- NP@Ligand : importance des ligands de surface



- Synthèse / Stabilisation

"To move beyond the qualitative phenomenology and general framework for kinetic shape control [...], detailed knowledge of selective surface adhesion energies on nanocrystal, including dependence of adhesion energy on coverage and co-adhesion is essential."

Yin, Y. and Alivisatos, A.P. *Nature Materials* **2005**, 437, 664-670.

- Compatibilité avec le milieu d'application / Fonctionnalisation

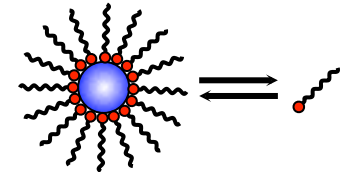
➔ **Besoin d'une meilleure caractérisation des interactions entre NPs et ligands, en suspension**

Objectifs

- Meilleure compréhension des processus et paramètres qui contrôlent la synthèse et la fonctionnalisation des nanoparticules
- Mesure de l'affinité interfaciale
- Mesure de la dynamique entre ligands libres et ligands liés

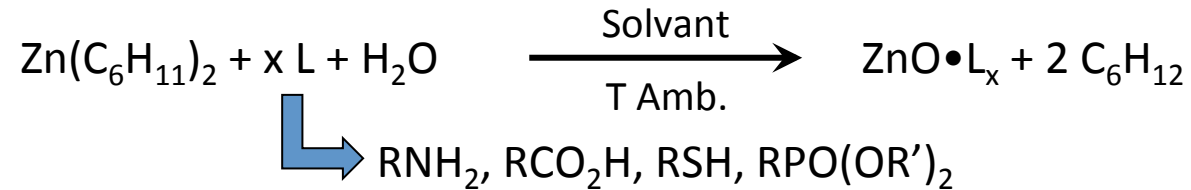
Stratégies

- Trois familles de nanoparticules : Au, ZnO, et CdSe
 - Synthèses "bottom-up"
 - Caractérisations "standards" (MET, DRX, ...)
- Différents types de ligands : thiols, amines, phosphines, acides carboxyliques, ...
- Outil principal : RMN en solution
 - ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ... (sélectivité ☺, sensibilité ☹)
 - PGSE et DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)
 - NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)



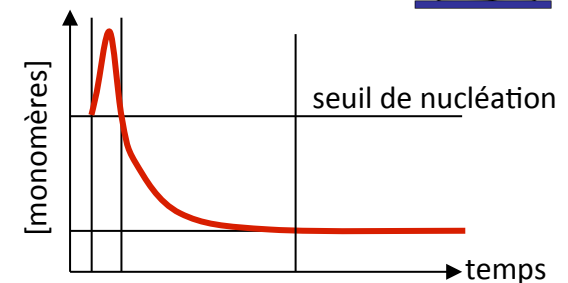
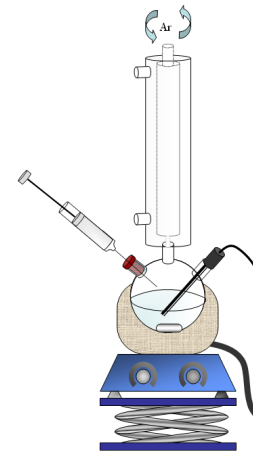
Synthèse des nanoparticules (1)

- ZnO : hydrolyse de précurseur organométallique



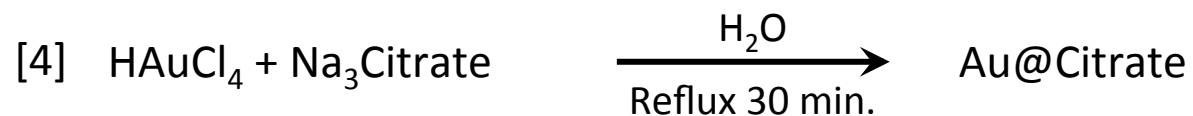
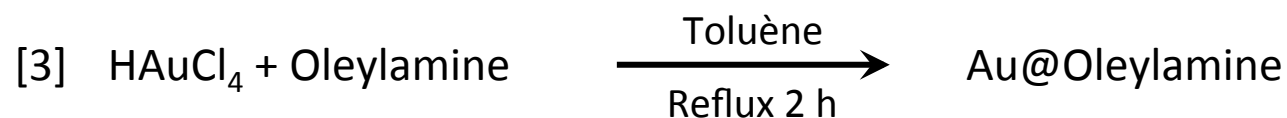
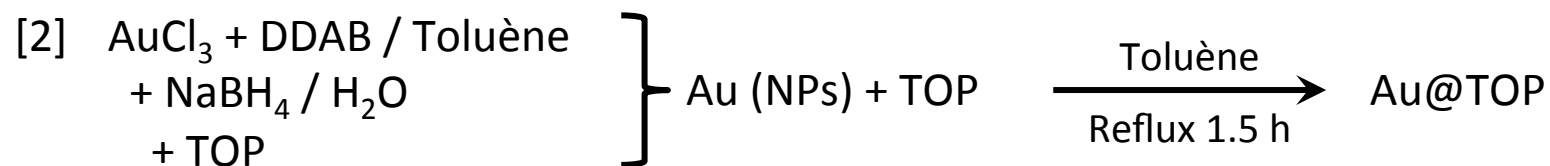
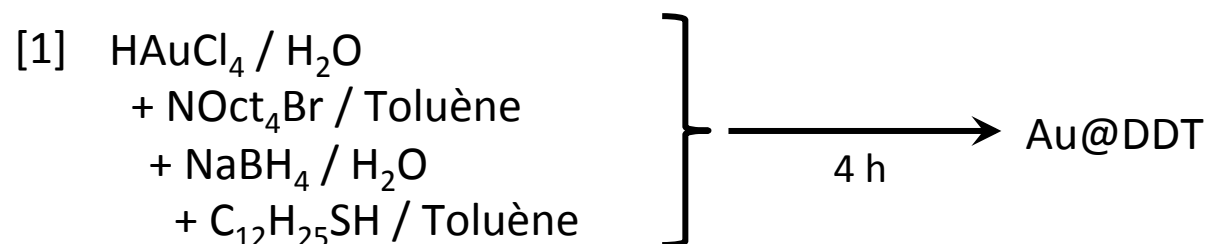
- CdSe et CdSe/CdS : "one pot", injection, "SILAR"

- Synthèse à haute température (200° - 300°C)
- Atmosphère inerte
- Solvant : octadécane
- Précurseurs : $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CR})_2$, Se, TOPS
- Ligands : $\text{RNH}_2, \text{RCO}_2\text{H}, \text{RSH}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{PO}$



Synthèse des nanoparticules (2)

- Au : réduction de sel d'or



Purification, quantité et reproductibilité !

(1) M. Brust *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 802; & V. Leff *et al.* *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7036.

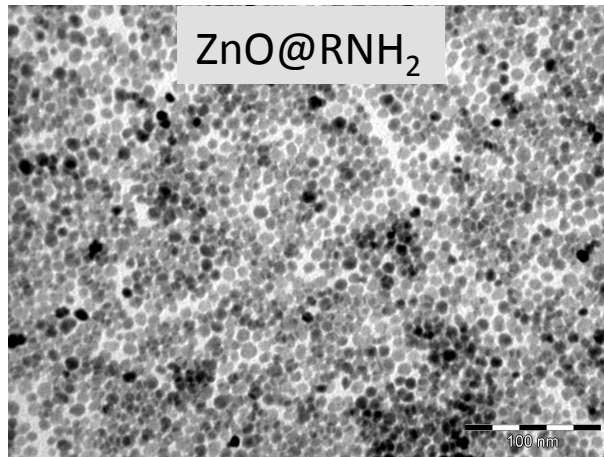
(2) B.L.V. Prasad *et al.* *Chem. Mater.* **2003**, 15, 935.

(3) H. Hiramatsu *et al.* *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2509.

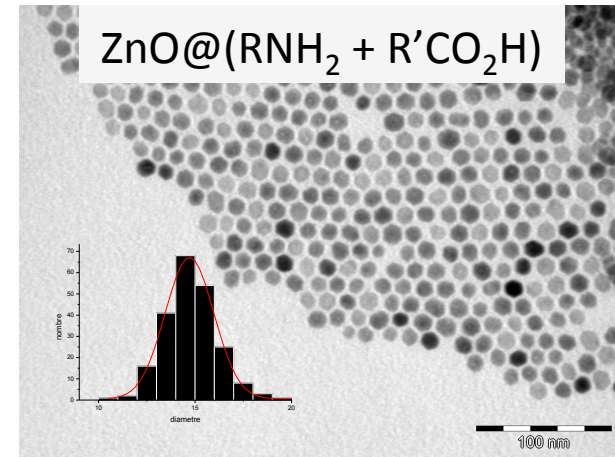
(4) K. Subramanya Mayya *et al.* *Langmuir* **2003**, 19, 6987; & J. Turkevich *et al.* *Discussion Faraday Soc.* **1951**, 55.

Caractérisation des nanoparticules (1)

- ZnO

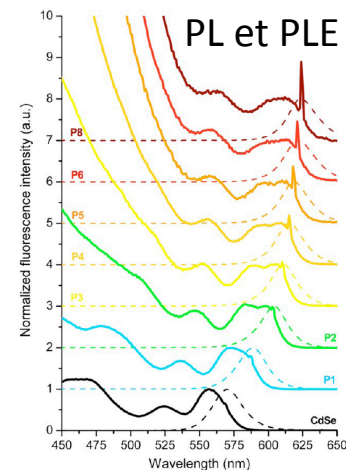
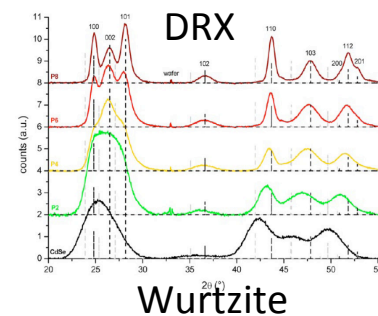
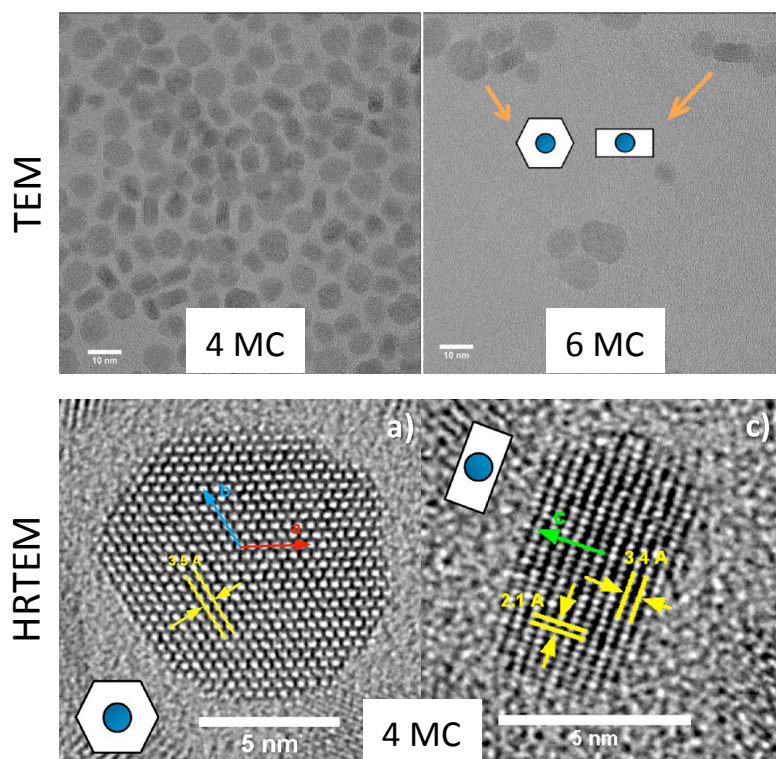


TEM



Caractérisation des nanoparticules (2)

- CdSe / CdS : coque plate ("dot in plate")
Croissance SILAR de CdS sur un cœur sphérique de CdSe ($r=1.6\text{nm}$)

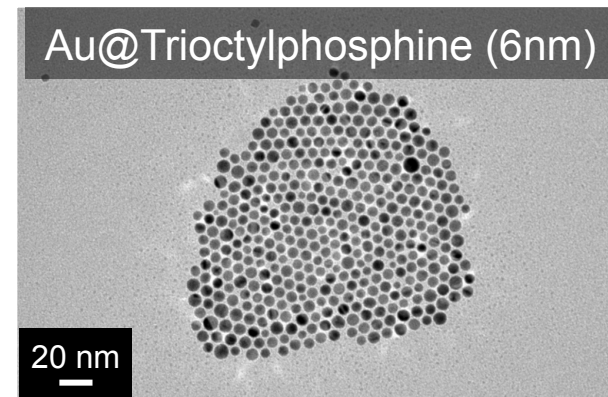
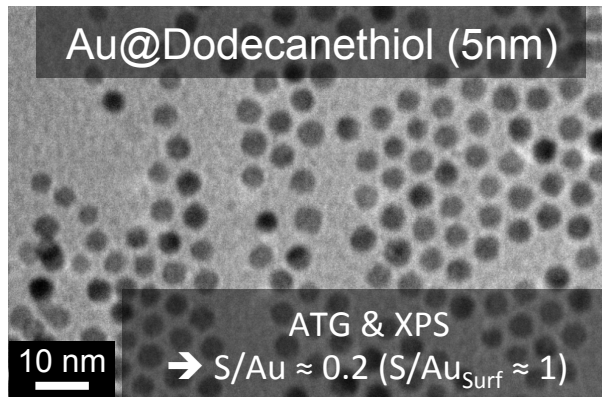


Des propriétés remarquables :

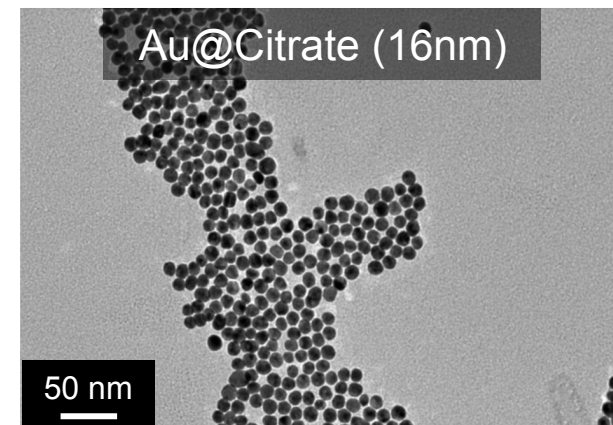
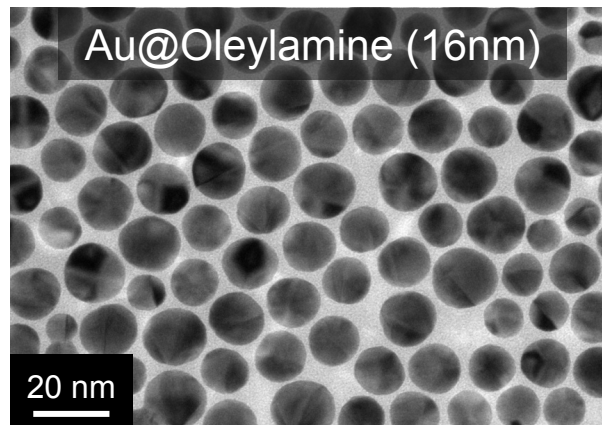
- éclatement du 1^{er} exciton
- Emission fortement polarisée 2D ($\perp c$)
- Orientation spontanée sur substrat

Caractérisation des nanoparticules (3)

- Au

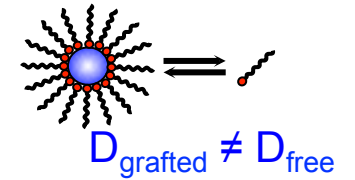
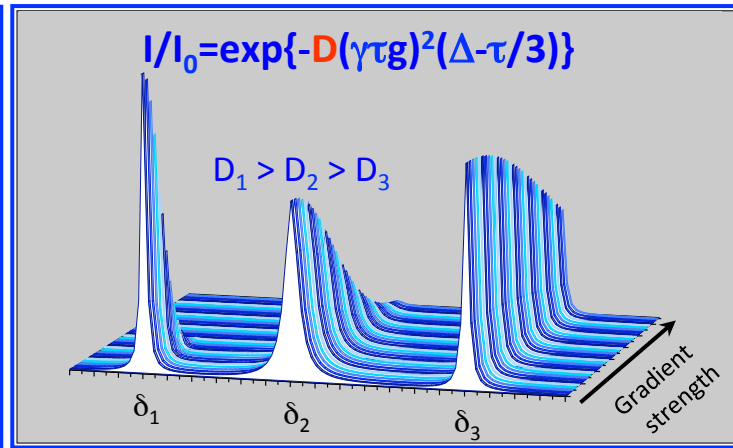
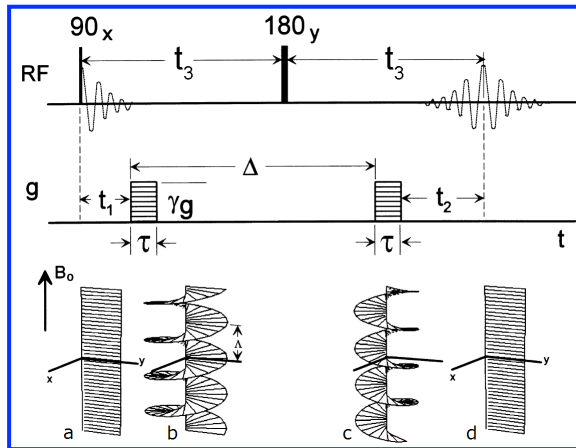


TEM



Les outils RMN (1)

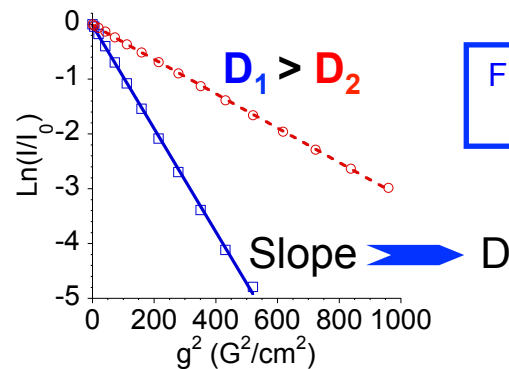
- PGSE et DOSY : Mesure des coefficients de diffusion



^1H ,
 ^{19}F , ^{31}P , ...

$g: 0 \rightarrow 50 \text{ G.cm}^{-1}$
 $\Delta: 100 - 1000 \text{ ms}$
 $\tau: 1 - 10 \text{ ms}$

During gradient pulses : $B_0 + gz \Rightarrow \omega_0 = f(z)$



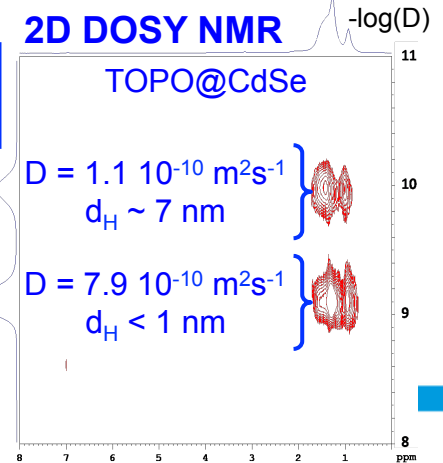
Processing

Fit (Least Square)
for given δ

Global processing
(Fit, ILT, ...)

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}$$

Diffusion axis

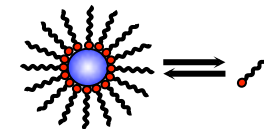


Species are sorted

{ - size
- interaction

Les outils RMN (2)

- PGSE et DOSY : Quantification des espèces ?



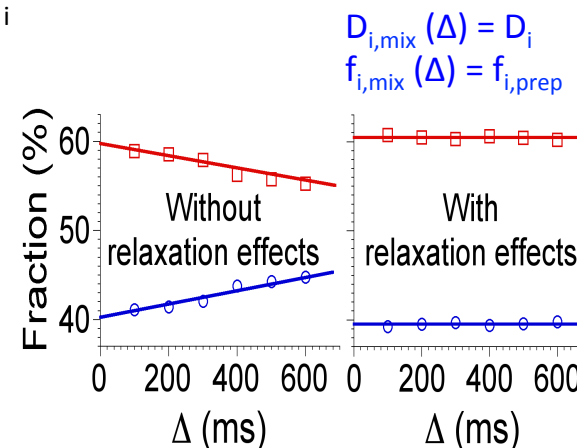
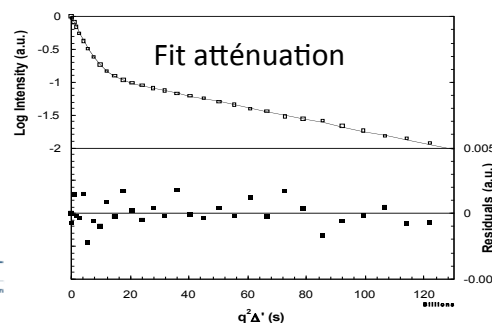
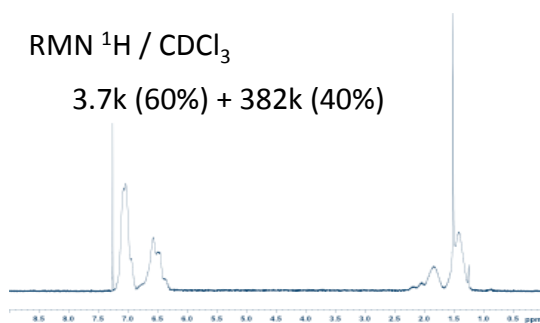
$$I_{\text{Echo}} = \sum [I_0 \times \Psi_{\text{Diff}}(D, P) \times \Phi_{\text{Relax}}(T_1, T_2, P)]$$

$\left\{ \begin{array}{l} D : \text{coefficient de diffusion} \\ T_1 \text{ et } T_2 : \text{temps de relaxation} \\ P : \text{délais dans l'expérience} \end{array} \right.$

→ Etude de mélanges binaires et ternaires de polystyrène

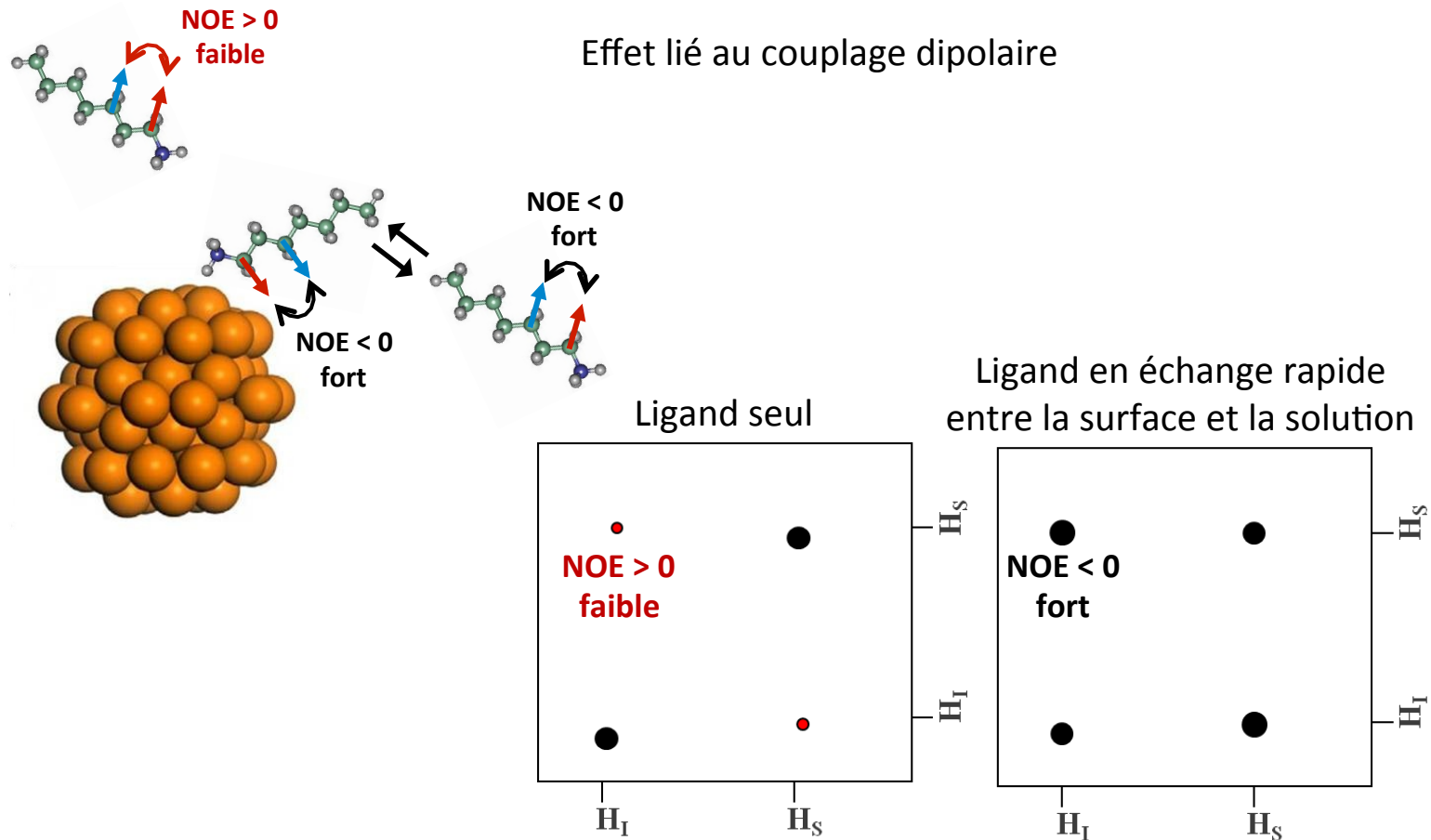
(Mw = 3.7 - 29.3 - 212.4 - 382 - 1880 / IP < 1.05)

- 1) Préparation de mélanges calibrés / CDCl₃
- 2) Mesures (indépendantes) des T₁ et T₂
- 3) Analyse des atténuations DOSY → D_i et f_i



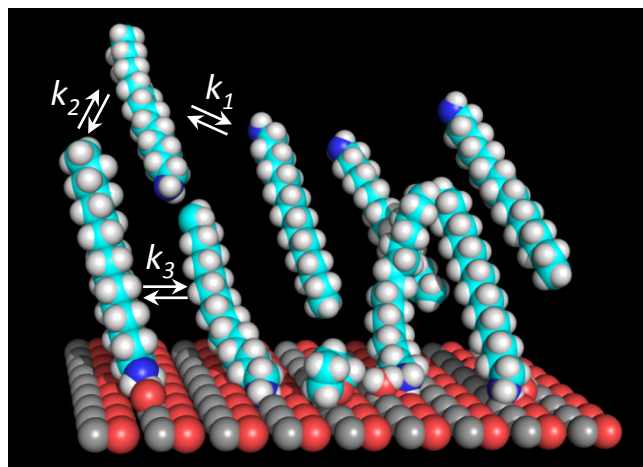
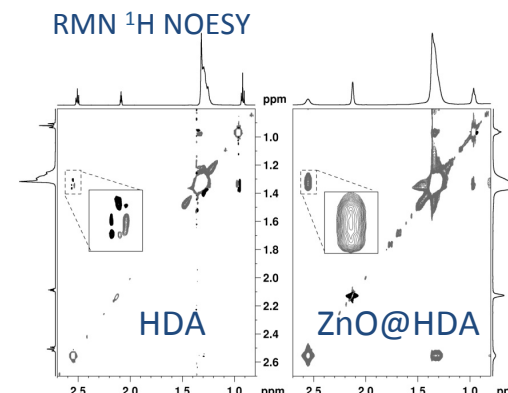
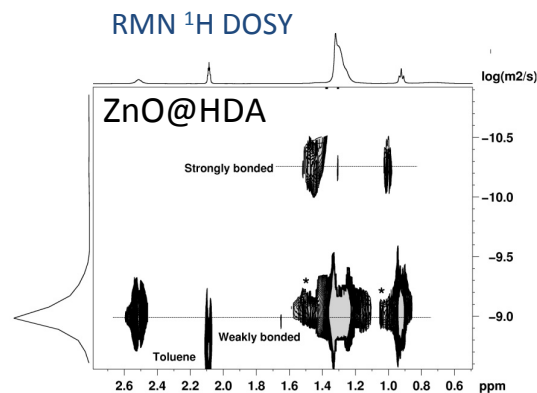
Les outils RMN (3)

- NOESY : Mesure de la vitesse de réorientation



Nanoparticules de ZnO

- Nanoparticules de ZnO stabilisées par des amines



Un système plus complexe qu'il n'y paraît !

- Amines fortement associées ($\sim 2\%$)
- Amines faiblement associées (8-18%)
- Amines libres (80-90%)
- THF (solvant d'hydrolyse) et H_2O

Un système dynamique

- $k_1 \sim 25 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
- $k_2 \sim 50 \text{ s}^{-1}$
- $k_3 \sim 13 \text{ s}^{-1}$

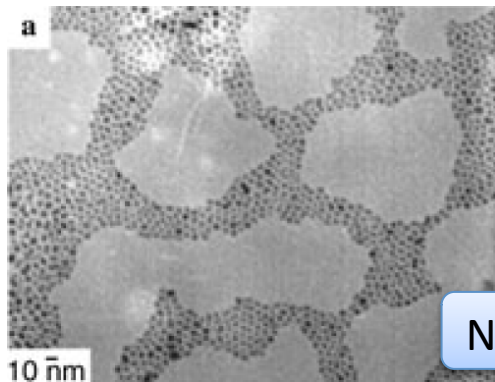
Auto-assemblage de NPs de ZnO (1)

- Agrégation réversible en solution

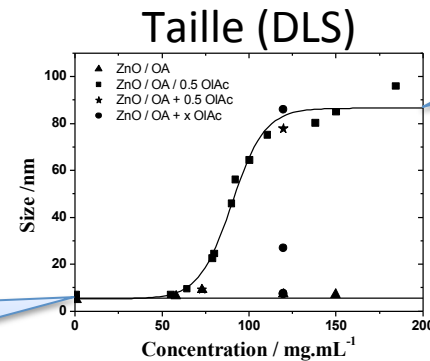
ZnO@(alkylamine + 0.5 acide carboxylique)
dans THF ou Toluène

- Octylamine ($C_8H_{17}NH_2$)
- Dodécylamine ($C_{12}H_{25}NH_2$)
- Hexadécylamine ($C_{16}H_{33}NH_2$)

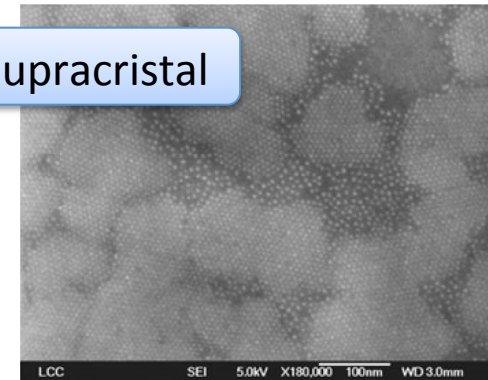
- Acide oléique ($C_{17}H_{33}CO_2H$)
- Acide dodécanoïque ($C_{11}H_{23}CO_2H$)
- Acide octanoïque ($C_7H_{15}CO_2H$)



NPs



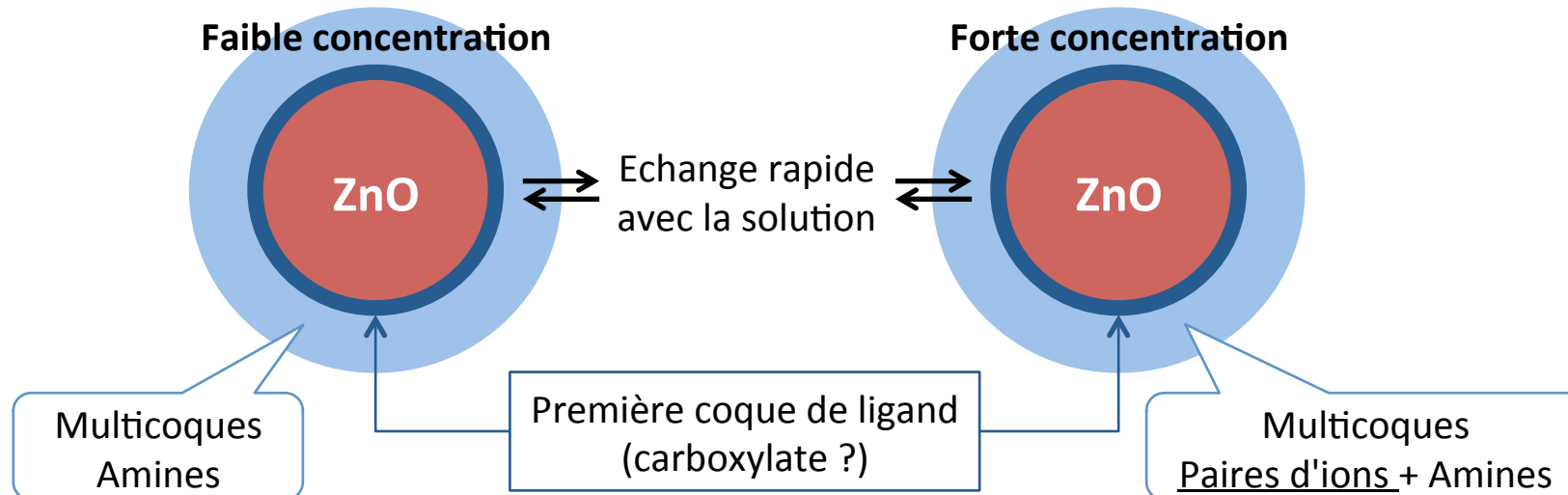
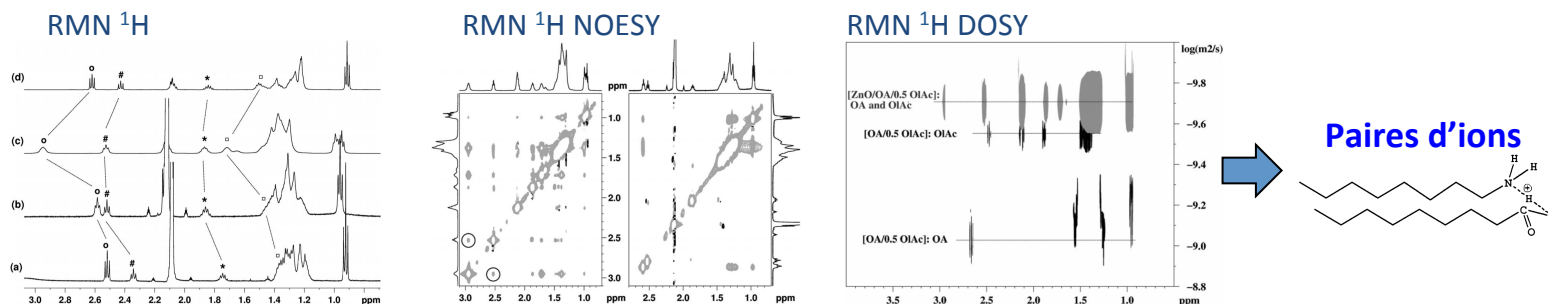
Supracristal



Auto-assemblage de NPs de ZnO (2)

- Evolution des coques de ligands

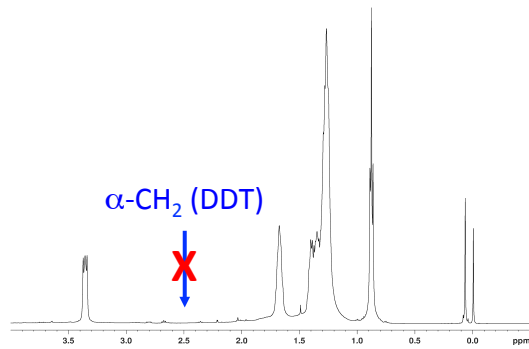
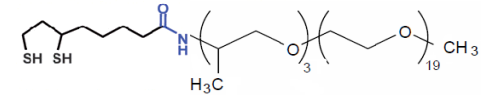
ZnO@(alkylamine + 0.5 acide carboxylique)



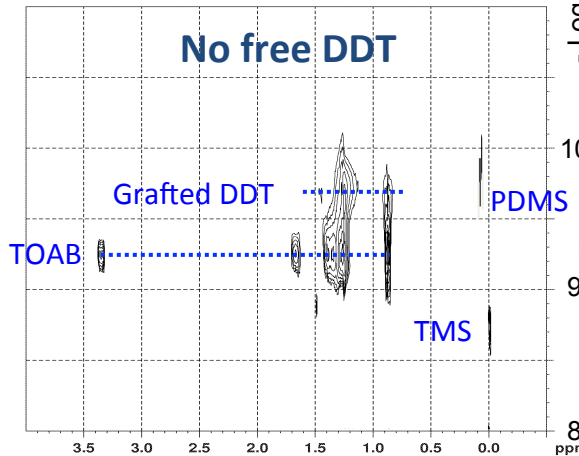
Nanoparticules d'or (1)

- Au@Dodecanethiol

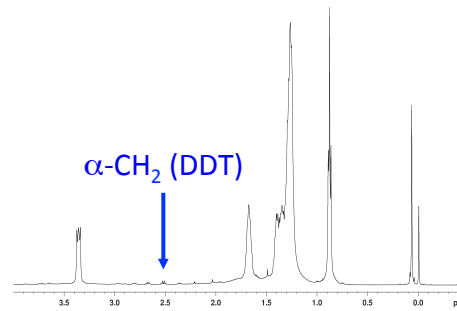
^1H NMR & ^1H DOSY NMR / CDCl_3



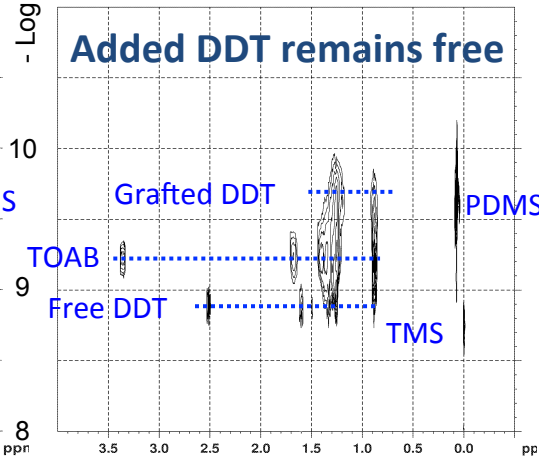
[DDT] = 11 mM



No free DDT

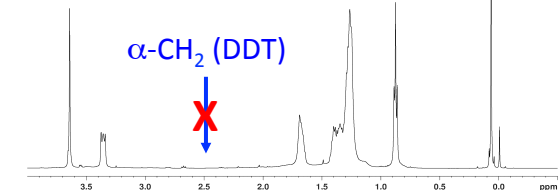


[DDT] = 11 mM + 0.7 mM

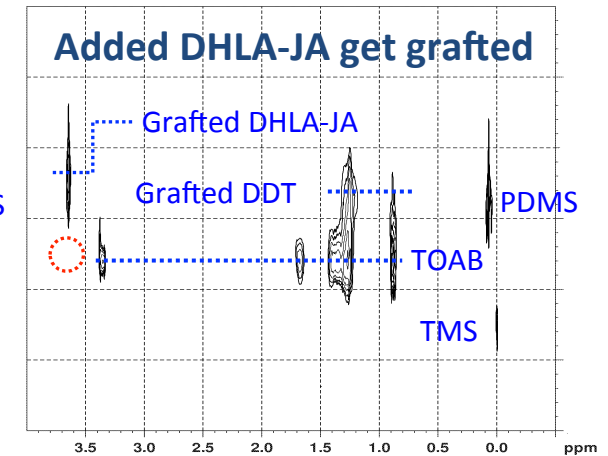


Added DDT remains free

OCH_2 (DHLLA-JA)



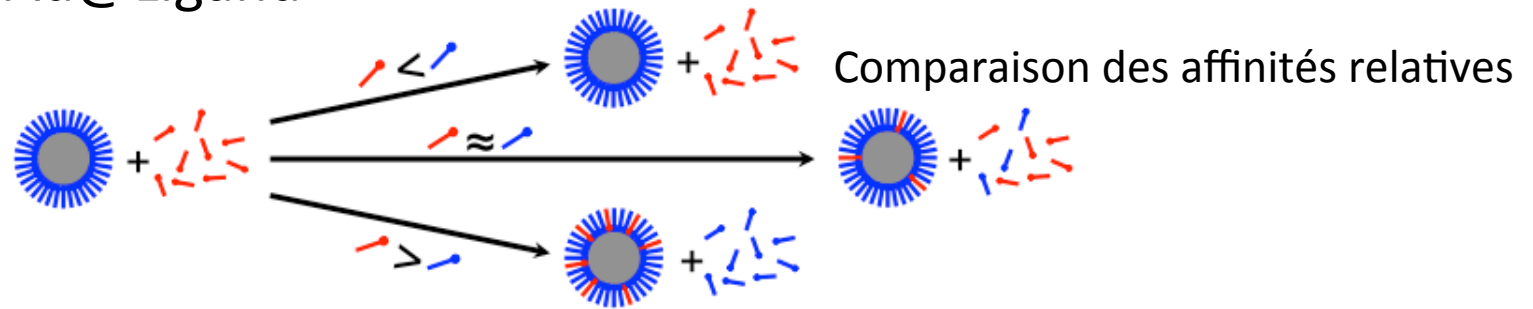
[DDT] = 11 mM & [DHLLA-JA] = 0.9 mM



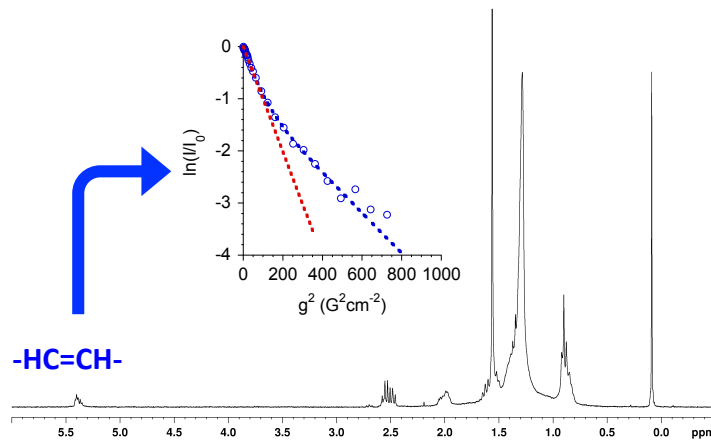
Added DHLLA-JA get grafted

Nanoparticules d'or (2)

- Au@Ligand

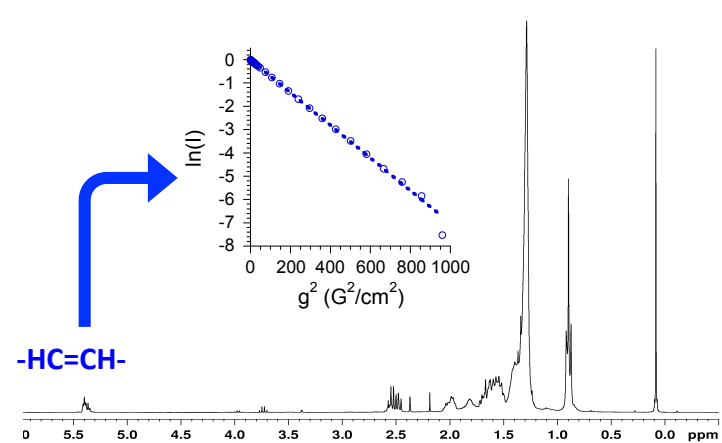


Au@DDT + ODSH (25%)



ODSH libre + ODSH lié

Au@TOP + ODSH (25%)



ODSH libre

ODSH : cis-9-octadécène-1-thiol

Conclusions

- Les techniques de RMN en solution, en particulier la DOSY et la NOESY, sont pertinentes pour l'étude des systèmes NP@Ligand en suspension.
- Quantification par RMN DOSY possible
- Différents systèmes ont été étudiés.
- Possibilité d'établir une échelle relative d'affinité.

- Production :
 - 9 articles publiés
 - Thèse E. Cassette (19/10/2012)



Merci pour votre attention

