

SYNTHÈSE DE CRYPTOPHANES OPTIQUEMENT ACTIFS POUR LA PRÉPARATION DE NANOPARTICULES D'OR CHIRALES

STAGE M2 - Année 2022-2023

La chiralité dans les nanomatériaux est un domaine de recherche en pleine expansion depuis quelques années. De la même manière qu'une molécule organique chirale n'est pas surposable à son image dans un miroir, les nanoparticules inorganiques peuvent également posséder des propriétés chirales. Il est ainsi possible de tirer parti de la forte interaction entre la structure cristalline des particules et la lumière pour aboutir à des propriétés optiques chirales comme un fort dichroïsme circulaire électronique (ECD) ou une fluorescence polarisée circulairement (CPL). Un avantage décisif des matériaux est que ces propriétés chirales peuvent être obtenues dans un large spectre de longueur d'ondes allant du visible à l'infrarouge. De telles propriétés sont particulièrement recherchées dans une variété de contextes à la fois applicatifs et fondamentaux en catalyse asymétrique, en spintronique ou encore pour la détection de biomarqueurs.

La synthèse de nanoparticules chirales peut se faire de deux manières : une synthèse énantiosélective directe où une molécule organique chirale vient se greffer sur la surface du métal et guide la croissance dans un sens privilégié constitue une première approche. Une fonctionnalisation post-synthèse est également possible. Dans ce cas, le ligand initial est remplacé par un ligand chirale et c'est l'interaction entre la surface de la nanoparticule et le ligand qui engendrent les propriétés chiroptiques. La molécule chirale la plus utilisée dans la littérature est la cystéine mais toute molécule chirale peut potentiellement servir cette fonction. C'est dans cette perspective d'exploration de nouveaux initiateurs de chiralité que se place ce projet inter-axe. Pour ce projet, nous souhaiterions tester les cryptophanes chiraux pour la préparation et la fonctionnalisation de nanoparticules chirales. Il s'agira dans un premier temps de préparer l'*anti*-cryptophane hexa-phénol de symétrie D_3 . Ce cryptophane constituera une excellente plate-forme organique pour préparer de nouveaux cryptophanes portant des groupements soufrés à ses extrémités. La présence de résidus soufrés est supposée faciliter les interactions entre l'or et la matrice organique. Les molécules préparées pourront ensuite être dédoublées par HPLC sur phase stationnaire chirale dans le but d'obtenir les deux énantiomères et vérifier nos hypothèses de travail avec les nanoparticules. On pourra envisager pour ce travail des nanoparticules d'or simples ou à géométrie anisotrope comme des bipyramides bien maîtrisées au laboratoire. Nous envisageons également une synthèse énantiosélective de nanoparticules à partir de germes que l'on fera recroître en présence de cryptophanes énantio-purs en milieu organique. Enfin, nous testerons l'échange de surface sur des nanoplaquettes semi-conductrices.

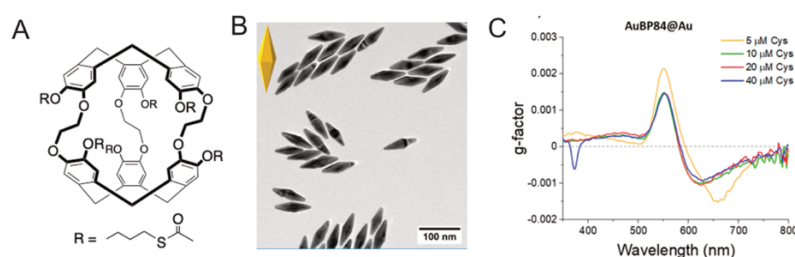


Figure 1: A) structure moléculaire d'un cryptophane B) image de microscopie électronique en transmission de pyramides de d'or C) Spectre de dichroïsme circulaire de bipyramides fonctionnalisées à la cystéine

L'étudiant M2 aura, pendant la durée de son stage (5 mois), pour mission la préparation et la caractérisation de ces nouvelles plateformes organiques. Il participera également à l'élaboration des nanomatériaux et à l'étude de leurs propriétés chiroptiques. Ce stage recouvre un large domaine de la chimie et se situe plus particulièrement à l'interface entre chimie organique/supramoléculaire/science des matériaux et nanotechnologie.

Contact : Thierry Brotin. E-mail : thierry.brotin@ens-lyon.fr