

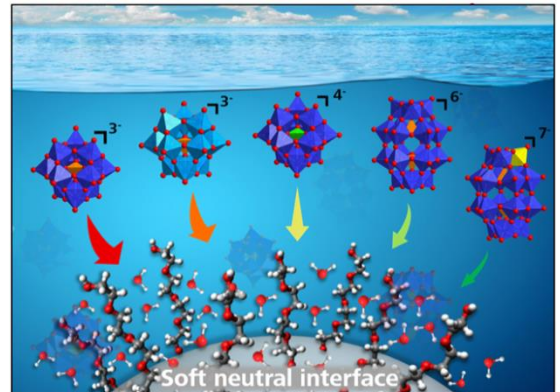


These L2IA (oct. 2021)

Institut de Chimie Séparative de Marcoule
UMR5257 (CEA, CNRS, UM, ENSCM)

Nano-ions en interaction avec des surfaces fonctionnalisées

Les ions de taille nanométrique (ou nano-ions) ont récemment fait l'objet de plusieurs études à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (équipe L2IA) pour leur forte propension à interagir de façon non-covalente avec des interfaces organiques hydrophiles et non chargées comme des assemblages de molécules tensioactives (objets micellaires, vésicules, cristaux liquides lyotropes), des surfaces de bulles d'une mousse ou de gouttelettes d'émulsion. Ces études ont permis de mieux comprendre l'origine de ce type d'interaction lié à une propriété chaotrope (ou salting-in) des ions déjà connus depuis plus de 100 ans (effet « Hofmeister ») mais largement exacerbé lorsque la densité de charge de ces ions devient très faible (<12 charges par nm³). Il s'agit d'un mécanisme complexe lié à la déshydratation simultanée de l'ion et de la molécule ou assemblage supramoléculaire avec lesquels il peut interagir, le tout avec un gain enthalpique sur l'énergie libre du système. Ce processus d'interaction est thermosensible, réversible et est suffisamment prononcé pour induire changements de forme ou de conformations moléculaires et supramoléculaires, transitions de phase en phase liquide, le tout à des concentrations ioniques inférieures au milli-molaire. Nous avons même pu observer plus récemment dans le domaine du biologique que l'on pouvait mettre en compétition les interactions électrostatiques avec les interactions « super » chaotropes lorsqu'il existe des hétérogénéités de distribution de charge en surface à l'échelle nanométrique.



L'objectif de ce projet est donc d'étudier des interfaces donc on maîtrise la construction de cette hétérogénéité polaire de surface (chargé/non chargée, hydrophile/hydrophobe) par greffage d'une surface solide par des molécules de type PEG de différentes longueurs, des acides carboxyliques, des fonctions aminées, des fonctions sucres (glucose ou saccharose). L'avantage de ce greffage est qu'il permet de faire varier la longueur des chaînes, la densité de greffage et la distribution de fonctions pour simuler une hétérogénéité sur une surface suffisamment grande pour en caractériser une réponse vis-à-vis d'une interaction avec des nano-ions en solution mis en contact. Cette approche par greffage d'une surface plane offre donc une plus grande diversité de surface permettant de récolter des informations très riches sur la physicochimie de l'interaction des nano-ions avec leur environnement, des informations qui seront intégrées dans un plus vaste programme d'intelligence artificielle pour la recherche de grandes familles de composé surperchaotropes organiques et inorganiques. La caractérisation des ions adsorbés se fera par des mesures de réflectivité X sur appareils de laboratoire mais aussi X et neutrons sur grands instruments, GiSAXS, XPS, fluorescence X, microbalance à quartz, caractérisation sur lesquelles nous avons toutes les compétences en interne au laboratoire. Enfin nous explorerons le greffage sur électrodes fonctionnalisées qui permettrait d'effectuer des mesures électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique et voltampérométrie cyclique) directes i) de caractérisation et ii) sélectivité lors de la mise en jeu de compétition et échange ionique..



La potentialité de l'utilisation de ces ions avec des objets biologiques se révèle extrêmement importante pour leur extraction, leur séparation et leur vectorisation avec des études en cours de lancement au sein de l'équipe et avec des collaborations nationales et internationales.

Publications sur le sujet, issues de nos travaux :

- P. Schmid et al. *J. Colloid Interface Sci* 587 (2021) 347-357.
- S. Yao et al. *Inorg. Chem. Front.*, 2020
- T. Merhi et al. *Chem. Eur. J.* 26(61) (2020) 13935-13947
- M. Hohenschutz, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 21 (2020) 8084-88
- T. Buchecker et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2019) 141, 6890–6899
- L. Girard et al. *J. Mol. Liq.*, (2019) 293, 111280
- T. Buchecker et al. *Chem. Comm.* 54 (2018) pp1833-36
- A. Malinenko et al. *Langmuir* 34(5) (2018) 2026-38
- A. Zaulet et al. *J. Organomet. Chem.* 865 (2018) 214-225
- T. Buchecker, et al. *Chem. Eur. J.*, 23(35), (2017) 8434–8442
- B. Naskar et al. *J. Phys. Chem C* 119(36) (2015) 20985-92
- P.-M. Gassin, et al. *Langmuir* 31 (8) (2015) 2297 – 2303
- D. Brusselle et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52(46), 12114 – 12118 (2013)
- P. Bauduin et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50(23), 5298 – 5300 (2011)

Fundings: The student will be paid by the university during the project for a total duration of 3 years.

Formation and researched skills: Soft condensed Matter, surface functionalization, physics and physical-chemistry of solutions.

Contact : Pierre Bauduin (pierre.bauduin@cea.fr) and Luc Girard (luc.girard@enscm.fr)

Laboratoire des ions aux interfaces (LI2IA) ICSM UMR 5257 - BP 17171 - 30207 Bagnols sur Cèze cedex