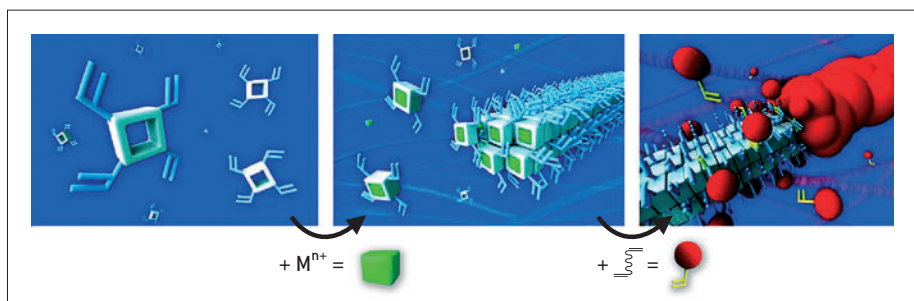


Synthèse de nouveaux matériaux supramoléculaires par auto-assemblage

Dans le cadre du programme Simulation, et en particulier du Projet Cibles Laser, les chercheurs du CEA - Le Ripault, en collaboration avec l'Université de Tours, ont décrit la synthèse de matériaux innovants par auto-assemblage moléculaire non covalent. De tels matériaux supramoléculaires présentent des propriétés chimiques et mécaniques très intéressantes. Leur fonctionnalisation ouvre de belles perspectives dans des domaines allant de la catalyse aux biomatériaux.

A. Balland-Longeau • L. Moreau CEA - Le Ripault

J. Thibonnet Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Biomolécules (PCMB), Université François Rabelais, Tours



Représentation graphique en 3D du mode de synthèse des nouveaux matériaux supramoléculaires.

Vers de nouveaux matériaux supramoléculaires

Sur la base de la chimie développée pour les matériaux pour les cibles Laser [1,2], il a été possible d'obtenir des gels par auto-assemblage supramoléculaire d'un ligand à structure spécifique, dérivé du cyclène nommé le Tétra-StyrylCyclène (TSC). Ce ligand original TSC mis en présence de sels métalliques (chlorures de cuivre, nickel, ou zinc) dans un solvant polaire, permet l'obtention de gels supramoléculaires à température ambiante : il s'agit donc de gels dans lesquels aucune liaison covalente n'intervient, et constitués de fibres supramoléculaires comme en témoignent les analyses associées. Ce processus est connu dans la littérature de la chimie supramoléculaire [3,4].

Les observations par microscope électronique à balayage (MEB) de ces objets (figure 1) montrent un réseau de nanofibres entrelacées, se présentant sous la forme de rubans pouvant atteindre des longueurs voisines du millimètre et quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. La présence du métal et sa répartition homogène, en tant qu'élément constitutif des fibres, ont également été confirmées par microscopie électronique à transmission (MET). Par ailleurs, ces fibres diffractent les rayons X indiquant qu'elles possèdent une structure cristalline et organisée sur

de longues distances, caractéristique du haut degré d'organisation propre aux systèmes supramoléculaires. Étant donné l'affinité des ligands macrocycliques azotés pour les métaux, et compte tenu du rapport Métal/Ligand = 1 observé dans de telles structures fibrillaires, il est possible que les molécules de ligands TSC ainsi que les ions métalliques interagissent suivant une organisation spécifique 1D. De plus, ce type d'organisation permettrait des interactions stabilisantes entre les noyaux aromatiques des ligands. Lors de l'assemblage moléculaire, effectué sans formation de liaisons covalentes puisque les fonctions styréniques du ligand TSC potentiellement polymérisables ne sont pas consommées, il a donc été montré qu'une partie de ces fonctions est présente à la surface des fibres et peut participer à une polymérisation ultérieure.

Fonctionnalisation des matériaux supramoléculaires

Lorsque ces fibres sont fabriquées dans les mêmes conditions mais cette fois-ci, en présence d'AIBN (α, α' -azobisisobutyronitrile) et d'un monomère réticulant (Divinylbenzène -DVB-, par ex.), et que l'on chauffe le gel obtenu à 70 °C, un matériau poreux constitué de fibres

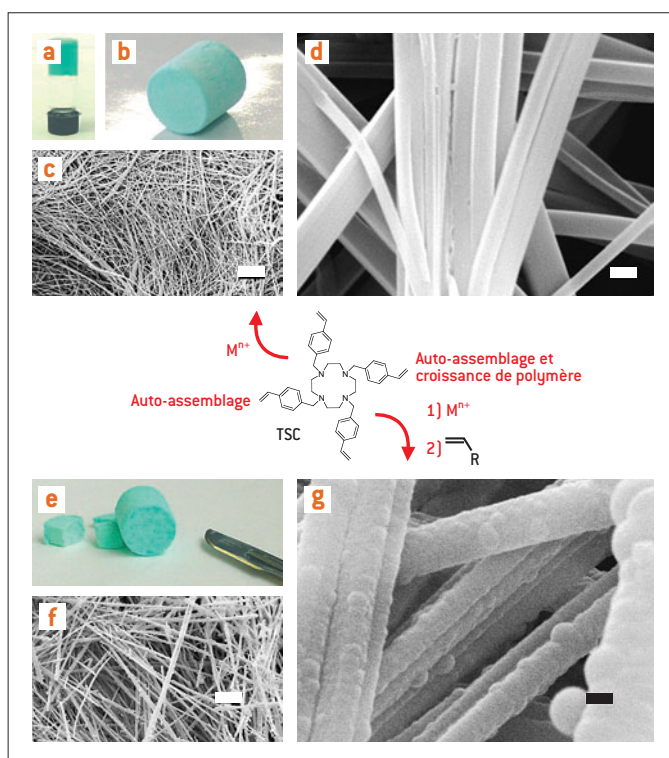


Figure 1. Schéma global d'obtention de matériaux supramoléculaires innovants obtenus à partir du ligand TSC par auto assemblage supramoléculaire en présence de sels métalliques.

(a) Photographie d'un gel supramoléculaire ; (b) Photographie d'un objet supramoléculaire obtenu après séchage ; (c) et (d) Images MEB d'un objet supramoléculaire séché (barres d'échelle respectives : 20 μm et 0,5 μm) ; (e) Photographie d'un objet supramoléculaire obtenu après séchage et polymérisation radicalaire en présence du DVB ; (f) et (g) Images MEB d'un objet supramoléculaire "core-shell" (barres d'échelles respectives : 20 μm et 0,5 μm).

fonctionnalisées recouvertes de polymère est obtenu. Nous observons des points de croissance de polymère au MEB par rapport aux fibres non fonctionnalisées. Ce matériau, une fois séché, manipulable très aisément, possède une masse volumique d'environ 30 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ (figure 1). L'accès à une nouvelle classe de matériaux supramoléculaires de type « core-shell » ou fibres enrobées a ainsi été démontré.

Sur des fibres à base de TSC et de zinc, nous avons montré, en milieu dilué, qu'il était possible de polymériser un monomère acrylique fluorescent, le méthacrylate de fluorescéine.

La microscopie électronique à balayage confirme que les fibres sont enrobées de polymères et la microscopie de fluorescence ($\lambda = 490 \text{ nm}$) montre que les fibres fluorescent, ceci indiquant clairement que le méthacrylate de fluorescéine a polymérisé à leur surface (figure 2).

Conclusion

Ces travaux innovants montrent l'accès à une nouvelle classe de matériaux supramoléculaires : il s'agit de fibres supramoléculaires à base de briques éléments de type TSC et d'un métal (tel que *Cu*, *Zn*, *Ni*...) qui peuvent être fonctionnalisées par croissance de polymères à leur surface, notamment par polymérisation radicalaire [5]. Ces fibres supramoléculaires originales constituent de tout nouveaux substrats, simples d'accès pour la préparation d'objet organique 1D pouvant être post-fonctionnalisés de façon versatile afin d'apporter diverses fonctionnalités et, *in fine*, des propriétés intrinsèques optiques, thermiques, mécaniques, magnétiques... Leur fonctionnalisation ouvre de belles perspectives dans le domaine de la catalyse, des matériaux pour les énergies renouvelables, du traitement d'effluents et des biomatériaux en médecine.

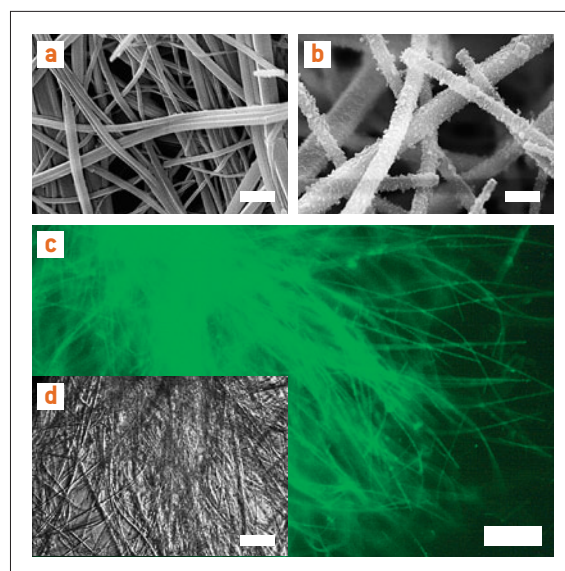


Figure 2. (a) Image MEB de fibres à base de TSC et de chlorure de zinc (barre d'échelle = 500 nm). (b), (c) et (d) Images des fibres à base de TSC et de zinc après polymérisation du méthacrylate de fluorescéine. (b) Image MEB (barre d'échelle = 500 nm), (c) Image obtenue par microscopie de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 490 \text{ nm}$, barre d'échelle = 500 μm), (d) Image obtenue par microscopie optique en lumière naturelle (barre d'échelle = 500 μm).

RÉFÉRENCES

- [1] A. BALLAND-LONGEAU, L. MOREAU, J. THIBONNET, E. VELASQUEZ, "Procédé de préparation de matériaux polymériques dopés par des éléments et matériaux obtenus par ce procédé", Brevet CEA n° 07 58126, 8/10/2007.
- [2] L. MOREAU, C. LEVASSORT, B. BLONDEL, C. DE NONANCOURT, J. THIBONNET, A. BALLAND-LONGEAU, "Recent advances in Development of Materials for Laser Target", *Laser and Particle Beams*, DOI:10.1017/S0263034609000317 (2009).
- [3] L.F. LINDOY, I.M. ATKINSON, "Self-Assembly in Supramolecular Systems", Royal Society Chemistry, Cambridge, (2000).
- [4] J.-M. LEHN, "Supramolecular chemistry", VCH Eds, New York, 1995.
- [5] L. MOREAU, A. BALLAND-LONGEAU, P. MAZABRAUD, A. DUCHÊNE, J. THIBONNET, "Supramolecular and core-shell materials from self-assembled fibers", *J. Chem. Commun.*, **46**, DOI:10.1039 (2010).