Membranes organiques bidimensionnelles

Serge Palacin

▶ **To cite this version:**

Serge Palacin. Membranes organiques bidimensionnelles. L'Actualité Chimique, 1995, 186, pp.17-19. cea-01057104

HAL Id: cea-01057104
https://cea.hal.science/cea-01057104

Submitted on 21 Aug 2014

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.

Membranes organiques bidimensionnelles

Serge Palacin* *docteur ès sciences*

Prix 1992 de la division Chimie physique de la Société Française de Chimie

Dès les années 60, il est clairement apparu que l'interprétation des mécanismes biologiques devait se concevoir à l'échelle moléculaire et non plus à celle du système. De cette diminution d'échelle sont nés deux grands domaines de convergence entre biologistes et chimistes : la chimie biomimétique, qui vise à reproduire artificiellement les fonctions biologiques sur des systèmes simples, et la chimie abiotique, que Jean-Marie Lehn définit comme s'inspirant des mécanismes du vivant pour réaliser des fonctionnalités inexistantes dans la nature [1].

Le traitement moléculaire de l'information, improprement dénommé électronique moléculaire, procède de cette filiation. Déjà, des matériaux organiques conducteurs, voire supraconducteurs, des ferro-aimants, des diodes électroluminescentes ou des dispositifs de doublement de fréquence de la lumière envahissent nos laboratoires tandis que les cristaux liquides ou les polymères conducteurs s'insinuent sur le marché [2]. Dans tous les cas, le problème majeur est l'assemblage, qui fait passer de la molécule au matériau, de l'imagination du chimiste aux contraintes du manufacturier. Les physico-chimistes suivent en cela le chemin inverse des biologistes, du microscopique au macroscopique, et on peut d'ores et déjà attendre de fructueuses découvertes de ce croisement programmé.

L'élaboration de membranes organiques polymérisées bidimensionnellement constitue, à cet égard, un défi passionnant et nouveau. Très peu d'équipes de recherche se sont en effet intéressées à un domaine qui allie la chimie macromoléculaire à la physico-chimie des membranes. La raison essentielle provient du contrôle de la dimensionnalité des systèmes. Pourtant, d'un point de vue tant théorique que pratique, l'obtention de matériaux à caractère hautement bidimensionnel est de la toute première importance. D'un point de vue théorique, on s'attend à ce que de telles membranes présentent des propriétés physiques identiques, à l'échelle microscopique, dans les deux directions du plan. Une telle organisation constitue un domaine d'étude totalement vierge pour le moment, en raison de l'absence de composés à étudier. D'un point de vue pratique, la polymérisation en milieu organisé (membranes, micelles, vésicules, couches..) et, a fortiori, si elle est bidimensionnelle, offre un potentiel d'application énorme pour la préparation de matériaux d'une grande stabilité thermique et mécanique, ou pour la synthèse de membranes autosustentées et poreuses permettant l'étude de la perméabilité gazeuse ou ionique.

Pour répondre aux critères requis par la synthèse de telles membranes, il faut tout d'abord choisir des molécules adaptées à la formation d'un polymère bidimensionnel. Celles que nous avons sélectionnées possèdent une symétrie 4 et sont tétrafonctionnalisables, de manière à pouvoir se lier chimiquement à quatre de leurs voisines. Les molécules utilisées dans ce but appartiennent à la famille des porphyrines, composés d'origine naturelle indispensables aux processus d'oxydation en biologie, que l'on retrouve par exemple dans l'hème de l'hémoglobine ou dans la chlorophylle. Ces molécules, macrocycles plans conjugués, possèdent non seulement la symétrie recherchée, mais encore des propriétés physiques et chimiques adaptées à notre dessein. D'autre part, il faut posséder un outil de travail adapté à l'étude de l'organisation moléculaire dans un plan. La technique de Langmuir-Blodgett (LB), qui permet l'élaboration d'un film d'épaisseur monomoléculaire à la surface de l'eau et de multicouches (films LB) par dépôts successifs s'impose comme le moyen de garantir le caractère bidimensionnel des systèmes étudiés [3]. En effet, en jouant sur la contrainte géométrique imposée par la structure lamellaire des films LB, il est possible de «préorganiser» les unités monomères (macrocycles porphyriniques) dans une configuration proche du polymère 2D recherché et compatible avec lui. Les molécules de départ, tétrafonctionnalisées, seront donc organisées côte à côte dans le plan. Les sites actifs pourront être reliés les uns aux autres par des réactions de condensation sous l'action de réactifs adéquats (*figure 1*), la réaction de polycondensation s'effectuant à l'état solide. Le nombre des mouvements moléculaires est limité. La bidimensionnalité est conservée tout au long de la polycondensation.

Nous nous proposons de décrire en termes simples les différentes étapes tant de la conception que de la réalisation, par la technique LB, d'édifices moléculaires à base d'unités porphyriniques, polymérisés dans les deux directions du plan

* Commissariat à l'Énergie Atomique, service de Chimie moléculaire, CE Saclay, bât. 125, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : (1) 69.08.63.54. Fax : (1) 69.08.79.63.

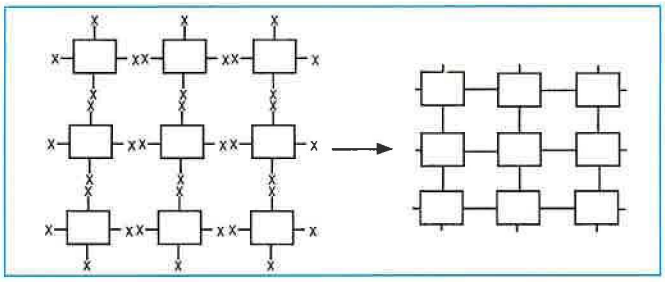

Figure 1 - **Représentation schématique de la formation d'un polymère bidimensionnel après réaction chimique des groupements fonctionnels portés par les monomères.**

La technique de Langmuir-Blodgett est la clé de voûte de notre stratégie. En effet, elle nous permet, au prix de quelques modifications chimiques des molécules utilisées, de préorganiser les monomères macrocycliques dans la géométrie finale. La réalisation de films organiques ultraminces par la technique LB (*figure 2*) nécessite l'utilisation de molécules amphiphiles, dont la partie hydrophile, qui contient les groupes chimiques actifs, est greffée à l'extrémité d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques hydrophobes d'au moins 16 carbones.

Contrairement aux molécules formant des micelles possédant des chaînes nettement plus courtes (8 à 12 carbones), les amphiphiles utilisés ici ne sont pas entraînés dans la phase aqueuse mais restent à la surface de l'eau. On peut ainsi former un film monomoléculaire organisé et compact en diminuant la surface disponible par compression mécanique des molécules à l'aide d'une barrière mobile (*figure 2a*). Le film de Langmuir (semi-solide) ainsi obtenu est d'épaisseur monomoléculaire, sa stabilité étant assurée par les interactions de Van der Waals entre chaînes grasses voisines.

A ce stade, les orientations moléculaires sont définies par les positions respectives des parties hydrophiles et hydrophobes sur les molécules. Nous avons montré que des macrocycles plans, tels que des porphyrines ou des phtalocyanines sur lesquels quatre chaînes aliphatiques sont greffées s'organisent en formant un pavage régulier du plan de la monocouche, chaque macrocycle étant parallèle à la surface de l'eau [4]. Le film réalisé à l'interface air-eau peut alors être transféré sur différentes surfaces solides ou substrats (verre, quartz, fluorine...) par plongées successives du substrat à travers le film (*figure 2b*). A chaque opération, une monocouche est déposée sur la précédente sans que les orientations moléculaires définies à l'interface air-eau soient modifiées. La structure obtenue correspond à des multicouches à l'état solide ou films LB.

Dans le cas précis de ce travail, nous avons choisi d'utiliser une variante de la technique LB, dite «semi-amphiphile» [5].

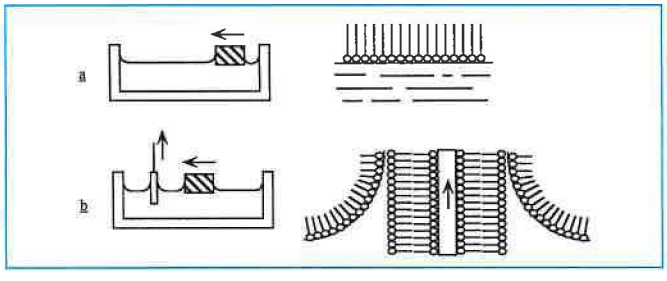

Figure 2 - **a) Formation du film monomoléculaire à la surface de l'eau. b) Transfert du film sur un substrat solide.**

Cette stratégie particulière consiste à utiliser des molécules «non amphiphiles» donc sans chaîne aliphatique, mais chargées et solubles dans l'eau. Elles pourront alors être adsorbées sous un film monomoléculaire préformé par des molécules amphiphiles de charge opposée (phosphates ou ammoniums amphiphiles par exemple). Le film ainsi formé, dit «semi-amphiphile», car composé de l'association de partenaires amphiphiles et non amphiphiles, peut alors être transféré sur un substrat solide par la technique LB classique. Nous avons donc préparé des porphyrines tétracationiques hydrosolubles, et comportant sur la périphérie quatre fonctions alcyne vrai, destinées au greffage latéral entre macrocycles voisins. Les multicouches obtenues contiennent donc des plans de porphyrines insérés dans la matrice amphiphile de phosphate (*figure 3*).

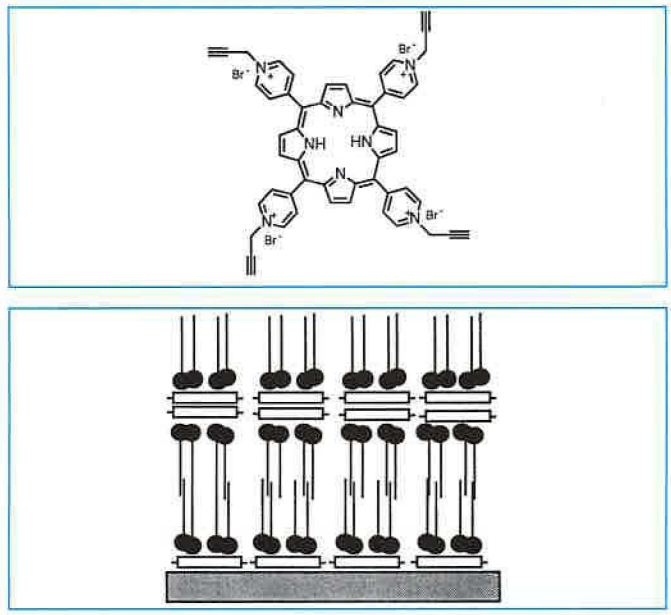

Figure 3 - **Porphyrine tétraacétylénique et structure des films LB semi-amphiphiles formés par association de la porphyrine cationique et de quatre phosphates amphiphiles.**

La caractérisation chimique et structurale des films LB ainsi obtenus est effectuée par diverses techniques spectroscopiques : la diffraction des rayons X aux petits angles [6], le dichroïsme linéaire dans l'infrarouge et le visible [7], la résonance paramagnétique électronique [8], ou enfin la «pesée» du film LB à l'aide d'une balance à quartz. Les principaux résultats sont conformes à nos attentes : l'association d'une porphyrine et de quatre phosphates amphiphiles impose aux macrocycles porphyriniques et aux triples liaisons une orientation préférentielle parallèle au plan du substrat. Cette géométrie est évidemment favorable à l'établissement d'une polycondensation bidimensionnelle ultérieure. La forte solubilité de ces films dans le chloroforme est conforme à ce qui est attendu pour des espèces semi-amphiphiles associées à l'état solide par des interactions de Van der Waals entre chaînes aliphatiques.

La réaction chimique de polycondensation envisagée est une réaction de couplage oxydant entre deux fonctions alcynes terminales par action du chlorure cuivreux ammoniacal, devant conduire à la formation d'un lien diacétylénique covalent (C≡C-C≡C) [9]. Les porphyrines utilisées possèdent donc

quatre fonctions alcynes terminales greffées aux quatre points cardinaux de la molécule. La réaction chimique de polycondensation peut être menée

– (i) soit par diffusion aqueuse des réactifs dans lees films LB ;
– (ii) soit par introduction des réactifs sous le film monomoléculaire formé à l'interface air-eau [10].

La première voie permet une étude spectroscopique complète des films à l'état solide. Nous observons par spectroscopie infrarouge la disparition des vibrations caractéristiques de la fonction alcyne terminale de départ et l'apparition de la fonction diacétylénique après couplage. La réaction a lieu même si son mécanisme n'est sans doute pas celui attendu.

D'autre part, aucune réorganisation structurale des macrocycles n'est observée à la suite de la diffusion des réactifs. Ce résultat garantit que la polycondensation ne peut être que bidimensionnelle. La diffraction des rayons X en transmission permet de valider le modèle structural du polymère bidimensionnel (*figure 4*). Enfin, les films ainsi polymérisés sont hautement insolubles contrairement aux films monomères de départ, résultat compatible et même attendu avec la formation d'un polymère suffisamment étendu dans les deux directions du plan. Il est même possible, après traitement des films polymérisés par des vapeurs acides, de décrocher la partie aliphatique du matériau sans éliminer le polymère de porphyrines. On obtient ainsi des films ultraminces (quelques Å) du polymère bidimensionnel.

La seconde voie de polymérisation permet de juger des modifications mécaniques apportées par la polymérisation. Il est clair, en effet, que la polymérisation renforce les propriétés mécaniques du film. La résistance de la monocouche polymérisée a pu être appréciée dans une expérience où le film a été déposé et maintenu sur les trous (de 0,05 mm^2) d'une petite grille de microscope. Ces membranes «autosustentées» sont observées par microscopie optique (*figure 5*) et électronique. La solidité du film polymérisé et son élasticité sont donc suffisantes pour permettre le maintien «dans le vide» d'un film d'épaisseur monomoléculaire (de l'ordre de 60 Å). Cette constatation signifie également que la polymérisation s'est suffisamment étendue à la surface du film puisque les membranes formées atteignent des tailles macroscopiques de plusieurs centièmes de mm^2. Ce résultat tout à fait remarquable rend compte de la grande solidité des matériaux hautement bidimensionnels [11].

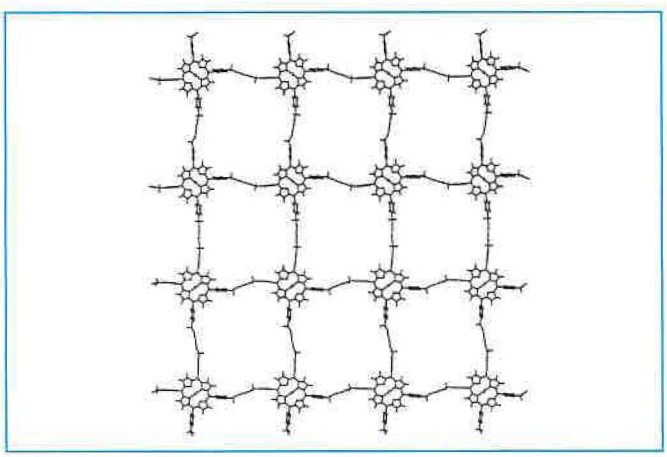

Figure 4. - Modélisation moléculaire du polymère 2D covalent ; la distance moyenne entre macrocycles voisin est de 26,6 Å.

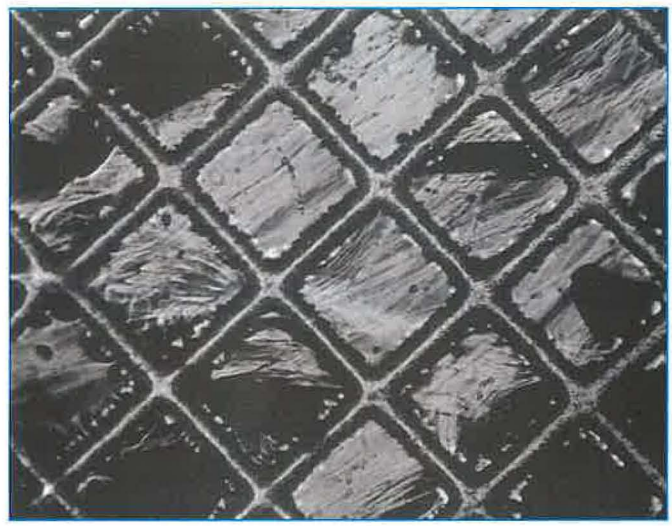

Figure 5 - **Image de microscopie optique en réflexion du film polymérisé déposé sur les trous d'une grille.**

Le travail décrit ici est exploratoire et constitue le premier essai de polymérisation bidimensionnelle au sein de membranes organiques. La construction de plans monomères préorganisés dans une structure proche du polymère recherché était essentielle pour permettre non seulement la réalisation de la réaction chimique mais aussi pour restreindre le plus possible les phénomènes de réorganisation qui pourraient conduire à la destruction des films. La technique LB apparaît donc comme une méthode tout à fait adaptée à ce type d'étude. La voie est dorénavant ouverte pour de nouvelles investigations qui combineront au mieux les ressources infinies de la chimie moléculaire facilitée par la technique LB [12].

Remerciements

L'auteur remercie Florence Porteu et Didier Lefèvre, qui ont réalisé la plupart des expériences décrites ici, Annie Ruaudel-Teixier et André Barraud qui les ont initiées, ainsi que Pierre-Antoine Albouy, Gilbert Zalczer, Monique Roulliay, Patrick Berthault et Peter Balog qui y ont participé activement.

Références

[1] Lehn J.M., Leçon inaugurale au Collège de France 1980 , *Interdiscip. Sci. Rev.*, **1985**, *10*, p. 72.
[2] *L'électronique moléculaire*, Rapport Arago 7 de l'Office Français des Techniques Avancées, Masson (Paris), **1988**.
[3] Roberts G.G., *Langmuir-Blodgett films*, Plenum Press (New York), **1990**.
[4] Palacin S., Ruaudel-Teixier A. , Barraud A., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, p. 6237. Porteu F., Palacin S., Ruaudel-Teixier A., Barraud A., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 7438.
[5] Palacin S., Barraud A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 45.
[6] Lesslauer W., *Acta Cryst.*, **1974**, B30, p. 1927.
[7] Vandevyver M., Ruaudel-Teixier A., Barraud A., Maillard P. , Gianotti C., *J. Colliod Interf. Sci.*, **1983**, *85*, p. 571.
[8] Lesieur P., Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **1986**.
[9] Viehe H.G., *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, **1979**, 598.
[10] Porteu F., Palacin S., Ruaudel-Teixier A., Barraud A., *Makromol. Chem Macromol. Symp.*, **1991**, *46*, p. 37.
[11] Lefevre D., Porteu F., Balog P., Roulliay M. , Zalczer G., Palacin S., Langmuir, **1993**, *9*, p.150.
[12] Ruaudel-Teixier A., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, **1988**, *85*, p. 106.