

Nanotubes de diamides auto-assemblés en solvants organiques: études structurales et utilisation comme gabarits

Philippe Mésini^{a,*}, François-Xavier Simon^a, Nancy Diaz^a, Marc Schmutz^a

^a Institut Charles Sadron, 6 rue Boussingault, 67000 Strasbourg

Résumé – Une famille de composés diamides s’auto-assemblent pour former des nanotubes dans certains solvants organiques. La structure de ces nanotubes a été étudiée par MET après cryofracture et par diffusion des RX et des neutrons aux petits angles, pour déterminer la géométrie de ces particules, puis par des méthodes spectroscopiques pour identifier les liaisons non-covalentes responsables de l’auto-assemblage. Ces nanotubes ont servi de gabarit pour former des matériaux polymères mésoporeux.

1. Etudes structurales de nanotubes auto-assemblés

De nombreux analogues du BHPB10 (figure 1) sont capables de s’auto-assembler pour former des objets fibrillaires de quelques microns de long et de quelques dizaines de nm de large. La formation de ces objets est réalisée en dissolvant les composés à chaud dans le solvant désiré et en laissant refroidir à température ambiante. On obtient à l’échelle macroscopique des gels qui sont thermoréversibles, ce qui montre que les molécules s’auto-assemblent par des liaisons non-covalentes.

La forme de ces auto-assemblages a été étudiée par cryofracture des organogels correspondant. Selon la structure de l’analogue, il s’agit soit de rubans plats, soit, comme dans le cas de BHPB10 lui-même, de nanotubes. La microscopie électronique et, en parallèle, des mesures de la diffusion des RX et des neutrons à petits angles nous ont permis de mesurer les caractéristiques géométriques des nanotubes : confirmation de la forme tubulaire, rayon interne et externe des nanotubes et estimation de la polydispersité des rayons. Les deux types de techniques donnent des résultats cohérents qui convergent pour montrer qu’il existe une corrélation entre le diamètre des nanotubes et la taille du groupe ester.

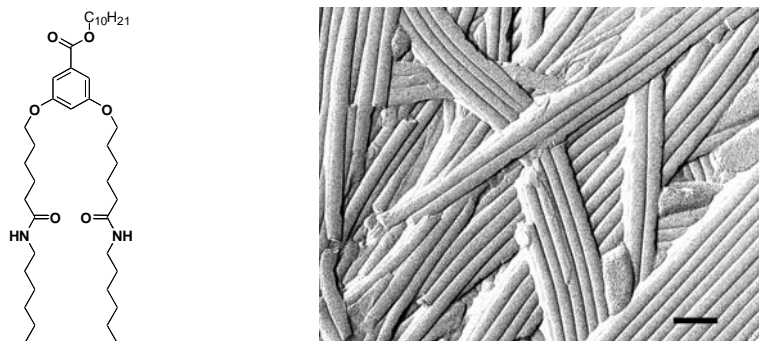


Figure 1 – Gauche: structure de BHPB10, un des diamides étudiés. Droite: cryofracture effectuées sur BHPB10/cyclohexane à 1% en poids. Barre = 100 nm

Dans cet exposé, on présentera également des études spectroscopiques par IR et UV qui permettent d’identifier les liaisons non covalentes responsables de la formation de ces particules, en particulier des liaisons H entre les groupes alides et des interactions π - π entre les parties aromatiques.

2. Utilisation de rubans hélicoïdaux et de nanotubes comme gabarit pour la formation de matériaux mésoporeux

Le solvant dans lequel les nanotubes de BHPB10 se forment peut être remplacé par un monomère réticulable. Par cryofracture, nous avons montré que l’éthylèneglycol diacrylate conservait la forme des agrégats obtenus dans C_6H_{12} : on obtient des rubans hélicoïdaux à faible concentration et des nanotubes lorsque la concentration augmente. Le monomère est ensuite photopolymérisé pour former une résine contenant les particules auto-assemblées. Ces dernières, qui ne doivent leur cohésion qu’à des liaisons non-covalentes, peuvent

* Auteur à contacter : mesini@ics.u-strasbg.fr – Tel : 03 88 41 40 70

être redissoutes en utilisant un solvant dissociant les liaisons H. La structure de la résine obtenue a été étudiée par tomographie sur des sections minces. Les tomogrammes obtenus montrent que la résine contient des pores qui sont la réplique des nanoparticules utilisées avec une bonne résolution. En particulier, il est possible d'obtenir des mésopores hélicoïdaux qui moulent les rubans auto-assemblés. A plus hautes concentrations en gabarit, on obtient des résines ayant des pores cylindriques. Des mesures de porosimétrie menées sur ces échantillons montrent que la distribution en taille de ces pores est étroite et que leur taille moyenne est bien imposée par le diamètre des nanotubes utilisés comme gabarit.

3. Références

- [1] N. Diaz; F.-X. Simon; M. Schmutz ; M. Rawiso ; G. Decher; J. Jestin; P. J. Mesini, *Self-assembled diamide nanotubes in organic solvents*. *Angew Chem Int Ed Engl* **44** (2005) 3260-4.
- [2] F. X. Simon; N. S. Khelfallah; M. Schmutz; N. Diaz; P. J. Mesini, *Formation of Helical Mesopores in Organic Polymer Matrices*. *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3788-3789.