

Formation réseaux nanoporeux covalents fonctionnalisés



T. Faury^{1,2}, O. Ourdjini¹, M. Abel¹, S. Clair¹, M. Koudia¹, F. Dumur², D. Gigmes², L. Porte¹

1 Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (im2np) équipe Nanostructuration, Campus Saint Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20

2 Laboratoire Chimie Provence (LCP) équipe CROPS, Campus Saint Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20

Résumé

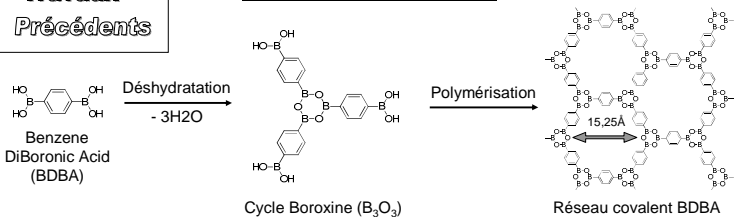
La réalisation de réseaux moléculaires sur des substrats monocristallins est un sujet d'actualité dans le domaine des nanosciences. La chimie supramoléculaire, utilisant des liaisons non covalentes permet la construction de films monomoléculaires auto-assemblés présentant peu de défauts. Cependant la cohésion de ces films reste assez faible et la réalisation de structures plus robustes bâties à l'aide d'interactions covalentes représente un enjeu important. L'acide benzène diboronique (BDBA) permet d'obtenir des réseaux polymères covalents bidimensionnels. De tels réseaux ont pu être formés expérimentalement. L'objectif de cette étude est de fonctionnaliser les pores afin de favoriser la capture d'atomes ou de petites molécules. Pour cela de nouvelles briques moléculaires ont été synthétisées.

Dispositif expérimental

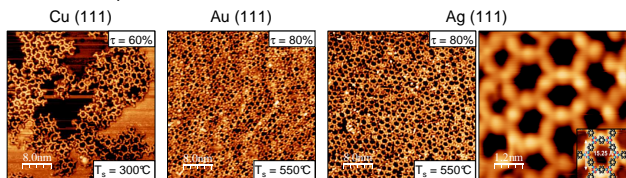
Fonctionnalisation du réseau polymère BDBA

Travaux Précédents

Formation du réseau de BDBA



Dépôt de BDBA sur différents substrats

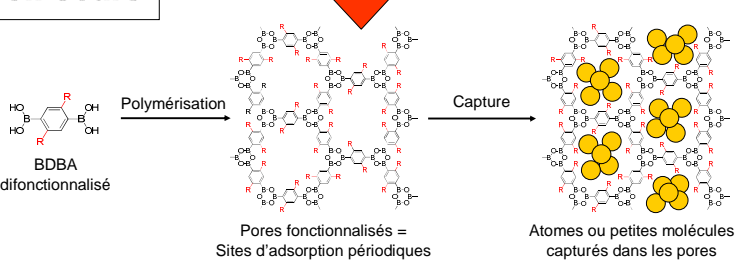


- Taux de réaction (τ)
- T° de stabilité (T_d)

- Obtention d'un réseau polymère covalent nanoporeux sur 3 surfaces différentes
- Réseau plus régulier et plus stable sur Ag (111)
- Moins de défauts
- Pores hexagonaux de 15,25 Å
- Stabilité thermique élevée

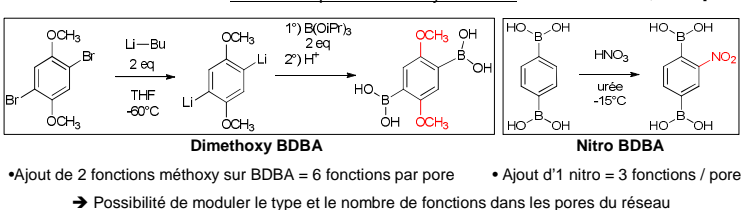
Fonctionnalisation des pores

Projet en cours



- Besoin d'augmenter la réactivité des pores pour favoriser l'attraction :
 - Masque moléculaire (2D) pour implantation de métaux (agrégats dans les pores)
 - Croissance des cristaux (3D) pour le stockage de molécules de gaz*

Nouveaux précurseurs synthétisés



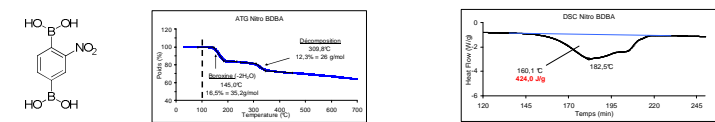
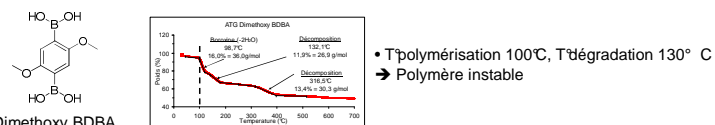
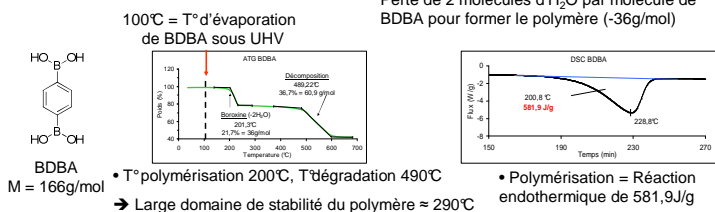
- Ajout de 2 fonctions méthoxy sur BDBA = 6 fonctions par pore
- Ajout d'1 nitro = 3 fonctions / pore
- Possibilité de moduler le type et le nombre de fonctions dans les pores du réseau

*[Yaghi and al; JACS, 2007, 139, 12914]

Réaction de polymérisation

Réaction de polymérisation

- Mise en évidence de la polymérisation par analyses thermiques: Analyse thermogravimétrique (ATG) et Differential scanning calorimetry (DSC)



- T° polymérisation 200°C, T° dégradation 490°C
- Large domaine de stabilité du polymère \approx 290°C
- T° polymérisation 100°C, T° dégradation 130° C
- Polymère instable
- T° polymérisation 145°C, T° dégradation 310°C
- Bon domaine de stabilité du polymère \approx 150°C
- Polymérisation = Réaction endothermique de 581,9J/g
- Polymérisation = Réaction endothermique de 424J/g

Molécule	M (g/mol)	Polymérisation		1ère Dégradation
		T° (°C)	ΔH (J/g)	T° (°C)
BDBA	166	201,3	581,9	488,2
Dimethoxy BDBA	223	98,7	-	132,1
Nitro BDBA	216	145,0	424,0	309,8

Tableau récapitulatif des propriétés des molécules

Influence de la fonctionnalisation sur les propriétés

- Augmentation de la masse molaire (ajout de groupements fonctionnels sur BDBA)
 - Diminution des T° de polymérisation
 - Forte diminution de la T° de dégradation

Conclusions sur la formation des réseaux à partir des nouveaux précurseurs

- Dimethoxy BDBA:
 - T° de polymérisation < à 100°C (T° d'évaporation de BDBA sous UHV)
 - T° de dégradation (130°C) trop proche de la T° de polymérisation
 - Pas possible de l'évaporer sans polymériser ou dégrader la molécule dans le creuset
- Nitro BDBA:
 - T° de polymérisation > à 100°C
 - T° de dégradation vers 310 °C
 - Bonne possibilité d'évaporation, domaine de stabilité du polymère = 150°C

Conclusion

La polymérisation de la molécule de BDBA a été largement étudiée au laboratoire dans le but de maîtriser la formation de réseaux covalents sur des substrats métalliques. Ces assemblages ont été réalisés et ont conduit à des réseaux hexagonaux avec un paramètre de maille de 15,25 Å.

L'objectif étant d'utiliser ces réseaux pour l'implantation d'atomes ou de petites molécules, les pores doivent pouvoir attirer ces cibles. L'attraction des pores peut être renforcée par l'ajout de groupements fonctionnels sur le cycle aromatique de BDBA. Dans cette idée, deux nouveaux précurseurs ont été synthétisés : le dimethoxy BDBA et le nitro BDBA.

Bien que le dépôt et la formation du réseau BDBA soient maîtrisés, les nouvelles molécules fonctionnalisées n'ont pas le même comportement. En effet les analyses thermiques ont montré des températures de polymérisation et de dégradation différentes de celles de BDBA. Il semble que plus la masse molaire de la molécule est importante, c'est-à-dire le nombre et la taille des fonctions ajoutées, plus ces températures caractéristiques diminuent. Les conditions de dépôt de ces molécules devront être optimisées pour permettre l'obtention de réseaux nanoporeux covalents fonctionnalisés.

De tels réseaux 2D obtenus sur des surfaces métalliques pourront être utilisés comme masque moléculaire pour l'implantation d'atomes. Une seconde possibilité serait de faire croître des cristaux à partir de ces structures et ainsi former des réseaux 3D, intéressants pour le stockage de molécules gazeuses.