

Les polymères supramoléculaires : bilan et perspectives

Résumé Les polymères supramoléculaires sont des chaînes de monomères reliés par des interactions non covalentes. La réversibilité qui en résulte peut rendre ces systèmes adaptables, auto-réparables, faciles à mettre en œuvre ou recyclables. Ces caractéristiques s'avèrent utiles pour améliorer les propriétés (mécaniques, catalytiques, électroniques, biomédicales...) de nombreux matériaux.

Mots-clés Chimie supramoléculaire, chimie macromoléculaire, auto-assemblage, liaison hydrogène.

Abstract **Supramolecular polymers: achievements and prospects**

Supramolecular polymers are chains of monomers held by non-covalent interactions. The dynamic nature of the non-covalent bonds makes these systems adaptive, healable and easy to process and recycle. These features are particularly useful to improve the properties (mechanical, catalytic, electronic, biomedical...) of numerous materials.

Keywords Supramolecular chemistry, macromolecular chemistry, self-assembly, hydrogen bond.

Définition et apport des polymères supramoléculaires

Par analogie avec les polymères, les polymères supramoléculaires sont définis comme l'enchaînement d'un grand nombre d'unités de répétition (les monomères), mais ces derniers sont reliés entre eux par des interactions plus faibles que les liaisons covalentes utilisées classiquement dans le cas des polymères (voir *figure 1*). Ce concept récent se situe à

l'interface entre deux disciplines : la chimie macromoléculaire et la chimie supramoléculaire [1]. Les interactions utilisées sont principalement la liaison hydrogène, l'empilement de molécules aromatiques, l'interaction métal-ligand ou la formation de complexe hôte-invité [2]. L'intérêt d'utiliser des interactions faibles réside principalement dans la réversibilité qu'elles permettent. En effet, les chaînes supramoléculaires peuvent se casser plus facilement que des chaînes covalentes, mais elles peuvent également

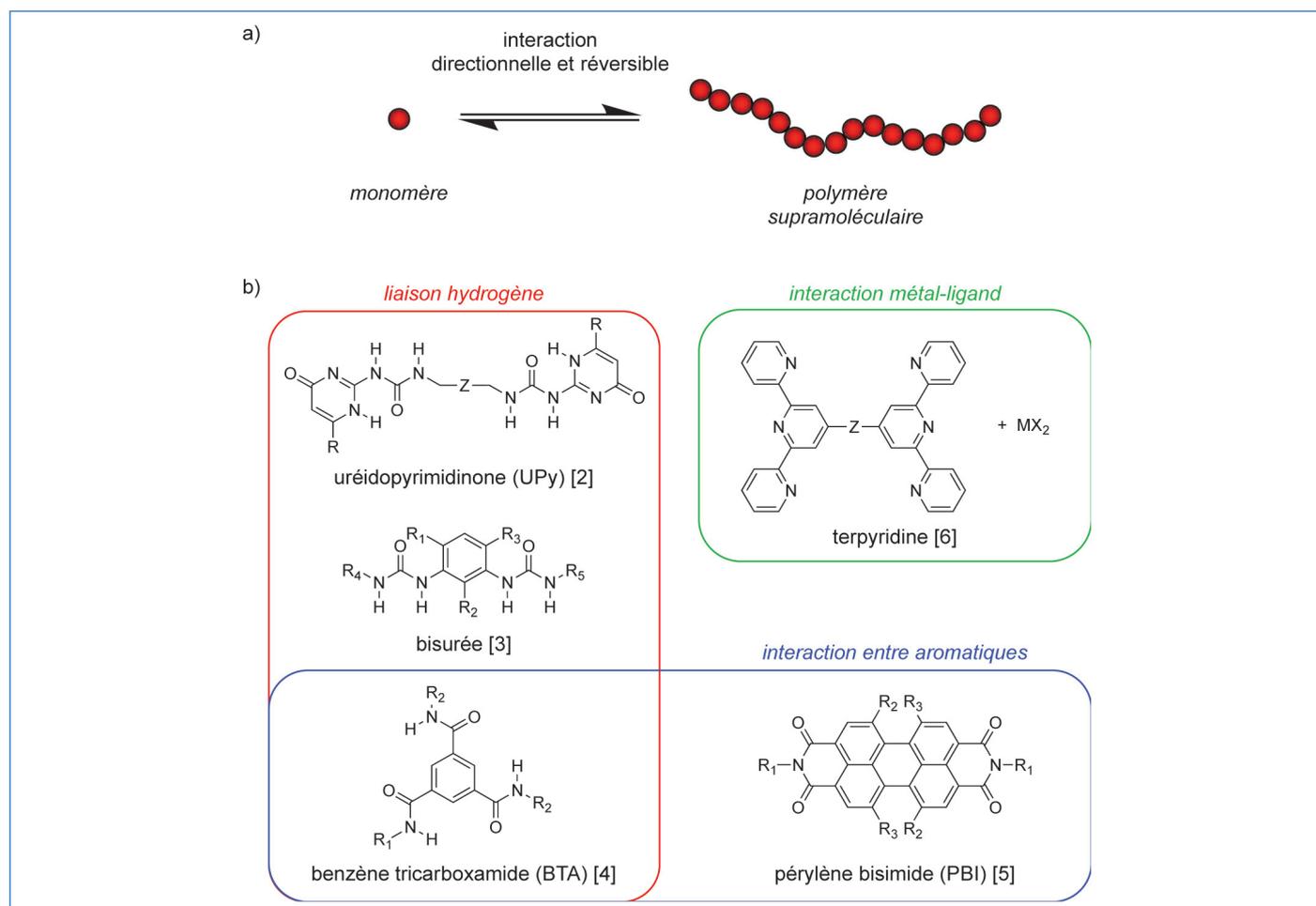


Figure 1 - Structure schématique d'un polymère supramoléculaire (a) et exemples de monomères (b) formant des polymères supramoléculaires [2-6].

se reformer spontanément à température ambiante, ce qui présente un intérêt évident dans le domaine de l'auto-réparation [7]. Ces systèmes sont également plus sensibles à une élévation de température que les polymères covalents puisque le temps de vie de l'association diminue avec la température ; par conséquent, les polymères supramoléculaires peuvent être mis en œuvre à une température plus basse. De façon générale, ces systèmes sont stimuli-sensibles, le stimulus pouvant être la température mais aussi la lumière, le pH, des conditions oxydantes ou réductrices, ou simplement un additif entrant en compétition avec la formation du polymère supramoléculaire.

D'autre part, dans le contexte actuel de développement durable, la présence de liaisons faibles est un atout car elle facilite le recyclage et la dégradation du matériau.

Le caractère dynamique des polymères supramoléculaires permet également de moduler leur composition en ajoutant simplement un comonomère au système [8]. Celui-ci peut s'insérer dans les chaînes et par conséquent, modifier leurs propriétés, alors qu'une nouvelle synthèse serait nécessaire dans le cas de polymères covalents (voir encadré 1).

Enfin, la réversibilité des interactions permet de s'approcher d'un état d'équilibre thermodynamique pour lequel les produits secondaires (par définition moins stables) disparaissent spontanément. Cette correction spontanée des erreurs permet d'assembler des systèmes complexes difficilement envisageables par synthèse purement covalente. De nombreux exemples particulièrement convaincants se

trouvent dans la nature (par exemple l'assemblage spontané d'un virus à partir du brin d'ARN et de la protéine virale). Toute proportion gardée, des cylindres Janus (possédant deux faces de structures chimiques différentes) sont des structures complexes qui sont difficilement accessibles par synthèse covalente alors qu'elles le sont par assemblage supramoléculaire (encadré 2) [9].

Enjeux du domaine

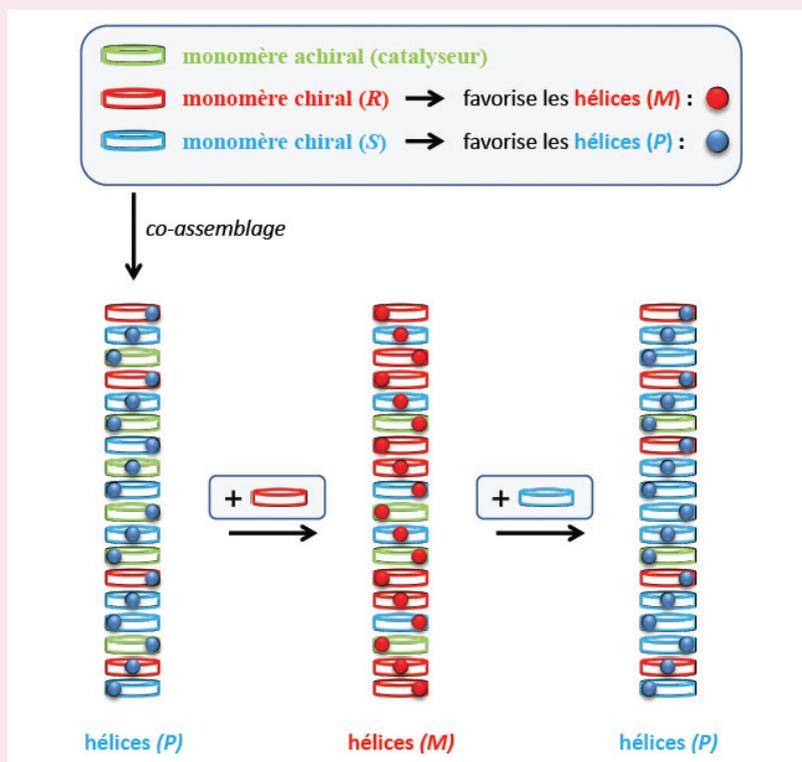
La mise au point de polymères supramoléculaires se heurte à deux types de difficultés. La première résulte de la compétition due à une multitude d'interactions qui entrent en compétition avec l'interaction que l'on désire utiliser pour former le polymère supramoléculaire. Par exemple, un solvant, l'humidité ambiante, la présence d'un additif ou la température peuvent perturber l'équilibre entre le monomère et le polymère supramoléculaire. La stratégie consiste donc à mettre au point des systèmes utilisant des interactions faibles... mais pas trop.

L'autre difficulté apparaît lorsque l'on désire caractériser la structure des polymères supramoléculaires. Par exemple, du fait de leur caractère dynamique, la longueur et la dispersité des chaînes ou la façon dont s'enchainent les unités d'un copolymère ne peuvent pas être déterminées par les méthodes classiques pour les polymères covalents. La solution consiste souvent à utiliser un modèle d'association basé sur des paramètres thermodynamiques qu'il faut déterminer

Encadré 1

Contrôle en temps réel de l'énantiosélectivité d'un catalyseur supramoléculaire [8]

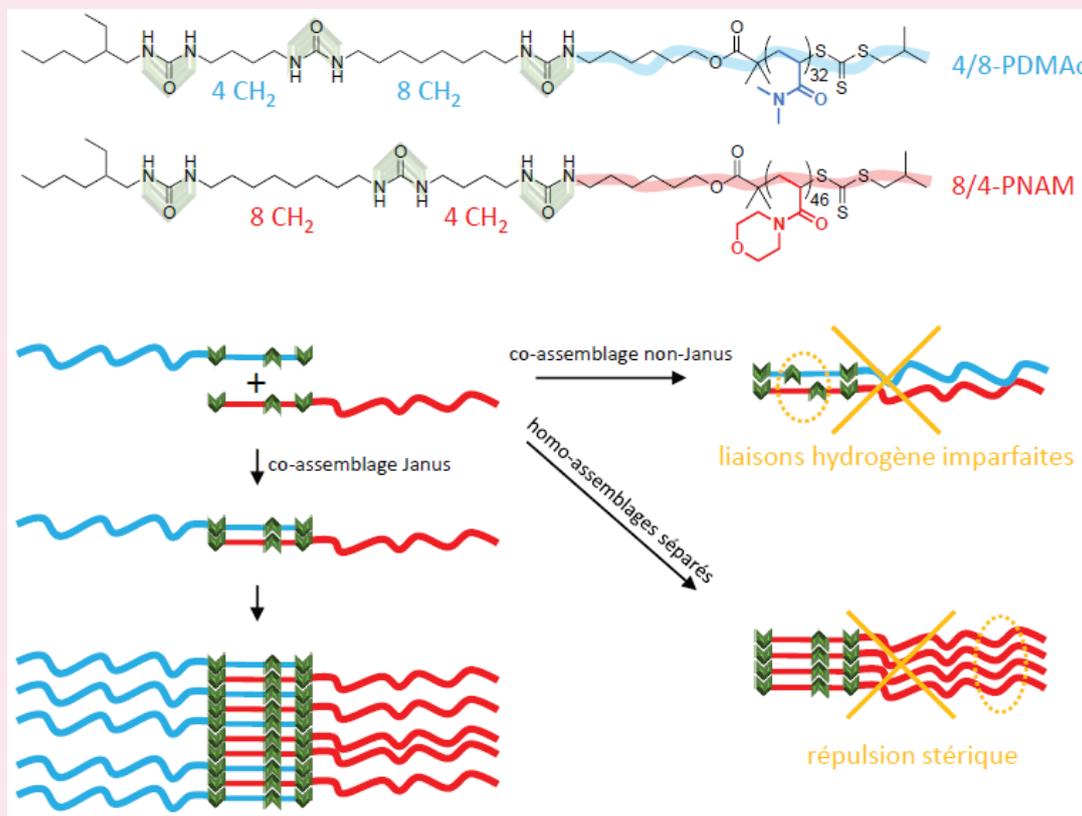
Un polymère supramoléculaire est formé par co-assemblage d'un monomère achiral (coordonné à un atome de cuivre pour ses propriétés catalytiques en hydrosilylation des cétones) et d'un mélange non racémique de deux monomères énantiomères. L'énantiomère en excès impose l'hélicité du polymère supramoléculaire, ce qui induit un biais chiral au niveau du site catalytique. L'ajout d'un excès du monomère chiral présent initialement en défaut permet d'inverser l'hélicité du polymère supramoléculaire et par conséquent, d'inverser aussi la stéréosélectivité du catalyseur.



Encadré 2

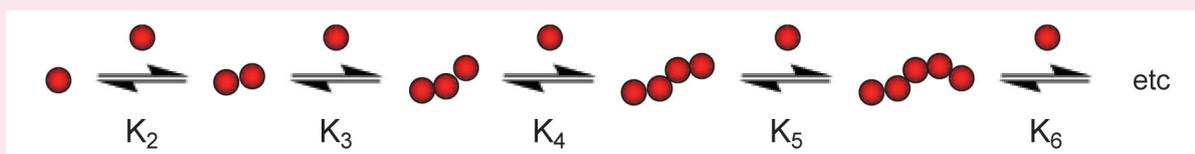
Nano-cylindres Janus par co-assemblage de deux polymères [9]

Les particules Janus sont des colloïdes anisotropes avec deux faces de compositions différentes. L'introduction d'un motif de reconnaissance à base d'urées sur une chaîne polymère permet d'assembler ces chaînes en longues particules cylindriques du fait des liaisons hydrogène entre urées. La dissymétrisation du motif de reconnaissance permet d'imposer une orientation relative aux chaînes. De cette façon, des nano-cylindres Janus de diamètre de l'ordre de 10 nm et de longueur de l'ordre du micron ont été obtenus.



Encadré 3

Détermination de la longueur d'un polymère supramoléculaire [2]



À l'équilibre thermodynamique, un polymère supramoléculaire peut être décrit par un ensemble de lois d'action de masse reliant les différentes espèces en présence. Moyennant quelques hypothèses, il est possible de réduire le nombre de paramètres thermodynamiques et de déterminer expérimentalement leur valeur. Dans le cas le plus simple où l'on peut négliger la présence d'espèces cycliques et où toutes les étapes de croissance de chaînes ont la même stabilité ($K_n = K$ pour tout $n \geq 2$), alors un seul paramètre (K) est nécessaire pour calculer les masses moyennes du polymère supramoléculaire. Ce paramètre peut être déterminé expérimentalement par dosage des extrémités de chaînes par spectroscopie (infrarouge, RMN ou de fluorescence) ou par calorimétrie de titration isotherme (ITC). Cette technique consiste à injecter goutte à goutte la solution du polymère supramoléculaire dans une cellule calorimétrique contenant le solvant pur. La dilution du polymère supramoléculaire entraîne sa dissociation, et donc un échange de chaleur qui est proportionnel au nombre d'interactions rompues [21].

expérimentalement (en général par des techniques spectroscopiques ou calorimétriques) (voir encadré 3) [2]. Dans ce contexte, les avancées récentes dans le domaine de la microscopie – telles que SIM (« structured illumination microscopy ») [10], STORM (« stochastic optical reconstruction microscopy ») [11] ou PAINT (« point accumulation for imaging in nanoscale topography ») [12] – sont particulièrement encourageantes.

Souvent, l'assemblage tel que représenté de façon idéale sur la figure 1 est en compétition avec d'autres formes, telles que des fibres formées par agrégation latérale des chaînes. Dans ce cas, les techniques de diffusion de rayonnement ou les techniques de microscopie sont particulièrement utiles, en prenant garde aux artefacts, puisque la structure des polymères supramoléculaires peut évoluer lors de la préparation des échantillons.

Perspectives

De nombreux polymères supramoléculaires se sont révélés avoir des propriétés remarquables en termes mécaniques – un matériau cicatrisable à température ambiante avec un module de l'ordre du GPa [13] –, catalytiques – un catalyseur énantio-sélectif qui nécessite 50 fois moins de molécules chirales que de sites catalytiques [14] –, électroniques – des fibres dont la croissance est dirigée par des électrodes, ce qui permet de créer des contacts électriques [15] – ou biomédicales – une matrice modulable et facile à mettre en œuvre pour la croissance cellulaire [16]. Fort de ces exemples, le développement d'autres polymères supramoléculaires fonctionnels est certainement un axe de recherche fécond pour l'avenir.

Par ailleurs, la plupart des systèmes existants ont été étudiés dans leur état d'équilibre (au besoin métastable). Or il est maintenant clair qu'il existe souvent plusieurs types d'assemblages en compétition entre eux et qu'il est possible d'exercer un contrôle cinétique afin de favoriser l'une ou l'autre structure [17]. Le contrôle cinétique des assemblages supramoléculaires est un domaine encore très peu exploré qui donne accès à des concepts originaux. Par exemple, déclencher la formation d'un polymère supramoléculaire par ajout d'un amorceur au monomère (par analogie à la polymérisation en chaîne), et donc obtenir un polymère supramoléculaire de faible dispersité, pouvait paraître impossible jusqu'à récemment. Or cela s'avère faisable en utilisant un monomère bloqué dans une conformation qui l'empêche de polymériser et un amorceur capable de débloquent cette conformation [18]. Dans cet exemple, le monomère est piégé dans une conformation stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires. La polymérisation nécessite la rupture de ces liaisons hydrogène intramoléculaires, ce qui ne se fait pas spontanément mais uniquement au contact de l'amorceur ou des extrémités du polymère supramoléculaire.

Un autre développement en cours concerne les systèmes hors équilibre, pour lesquels l'assemblage supramoléculaire est couplé à un processus dissipatif. Si un polymère supramoléculaire peut être stabilisé par une réaction chimique et déstabilisé par une autre réaction chimique, alors le polymère supramoléculaire est stable uniquement dans les conditions où la première réaction l'emporte, donc typiquement si le substrat de la première réaction est présent en excès [19-20]. Par analogie aux filaments d'actine qui ne sont stables qu'en présence d'ATP, un tel système permet donc de programmer dans le temps la croissance et la décroissance du polymère supramoléculaire, en contrôlant la cinétique des deux réactions chimiques.

Enfin, la coopérativité des assemblages présents dans la nature est une source d'inspiration car elle est indispensable pour assembler des briques élémentaires nanométriques en objets de formes et de dimensions précises. Contrôler l'assemblage d'un monomère en longues chaînes monodimensionnelles est donc une première étape qui permet maintenant d'envisager le contrôle de l'agencement de ces chaînes entre elles, par exemple sous forme de fibrilles de diamètre prédéterminé.

- [1] Lehn J.-M., Supramolecular polymer chemistry: scope and perspectives, *Polym. Int.*, **2002**, *51*, p. 825-839.
- [2] T.F.A. de Greef *et al.*, Supramolecular polymerization, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 5687-5754.
- [3] B. Isare, S. Pensec, M. Raynal, L. Bouteiller, Bisurea-based supramolecular polymers: from structure to properties, *C. R. Chim.*, **2016**, *19*, p. 148-156.
- [4] S. Cantekin, T.F.A. de Greef, A.R.A. Palmans, Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 6125-6137.
- [5] Z. Chen, A. Lohr, C.R. Saha-Möller, F. Würthner, Self-assembled π -stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 564-584.
- [6] A. Winter, U.S. Schubert, Synthesis and characterization of metallo-supramolecular polymers, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, p. 5311-5357.
- [7] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, **2008**, *457*, p. 977-980.
- [8] J.M. Zimbron *et al.*, Real-time control of the enantioselectivity of a supramolecular catalyst allows selecting the configuration of consecutively formed stereogenic centers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 14016-14019.
- [9] S. Han *et al.*, Straightforward preparation of supramolecular Janus nanorods by hydrogen bonding of end-functionalized polymers, *Nature Commun.*, **2020**, *11*, doi: 10.1038/s41467-020-18587-2.
- [10] A. Sarkar *et al.*, Self-sorted, random, and block supramolecular copolymers via sequence controlled, multicomponent self-assembly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, p. 7606-7617.
- [11] L. Albertazzi *et al.*, Probing exchange pathways in one-dimensional aggregates with super-resolution microscopy, *Science*, **2014**, *344*, p. 491-495.
- [12] B. Adelizzi *et al.*, Painting supramolecular polymers in organic solvents by super-resolution microscopy, *ACS Nano*, **2018**, *12*, p. 4431-4439.
- [13] Y. Yanagisawa, Y. Nan, K. Okuro, T. Aida, Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking, *Science*, **2018**, *359*, p. 72-76.
- [14] Y. Li, A. Hammoud, L. Bouteiller, M. Raynal, Emergence of homochiral benzene-1,3,5-tricarboxamide helical assemblies and catalysts upon addition of an achiral monomer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, p. 5676-5688.
- [15] V. Faramarzi *et al.*, Light-triggered self-construction of supramolecular organic nanowires as metallic interconnects, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, p. 485-490.
- [16] P.Y.W. Dankers *et al.*, A modular and supramolecular approach to bioactive scaffolds for tissue engineering, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, p. 568-574.
- [17] P.A. Korevaar *et al.*, Pathway complexity in supramolecular polymerization, *Nature*, **2012**, *481*, p. 492-496.
- [18] J. Kang *et al.*, A rational strategy for the realization of chain-growth supramolecular polymerization, *Science*, **2015**, *347*, p. 646-651.
- [19] J. Boekhoven *et al.*, Transient assembly of active materials fueled by a chemical reaction, *Science*, **2015**, *349*, p. 1075-1079.
- [20] J. Leira-Iglesias *et al.*, Oscillations, travelling fronts and patterns in a supramolecular system, *Nature Nanotech.*, **2018**, *13*, p. 1021-1027.
- [21] M. Bellot, L. Bouteiller, Thermodynamic description of bis-urea self-assembly: competition between two supramolecular polymer, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 14176-14182.

Laurent BOUTEILLER,

Directeur de recherche au CNRS, Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232, Équipe Chimie des Polymères, Paris.

*laurent.bouteiller@sorbonne-universite.fr