

## Une polymérisation sélective pour un mariage en or

Dans un article intitulé « On-surface polyarene synthesis by cycloaromatization of isopropyl substituents », paru en 2022 dans *Nature Synthesis* [1], des chercheurs de l'EMPA-Dubendorf (Suisse) et de l'Institut Max Planck de Mayence (Allemagne) ont montré qu'une nouvelle réaction de couplage (C-C) et de formation de polymères pouvait être réalisée sur une surface métallique d'or, réaction inédite jusqu'à présent.

En effet, l'immobilisation de molécules organiques choisies (diisopropyle-p-terphényle) à la surface de certaines faces cristallines d'or (Au (111) et/ou Au (110)), suivie du couplage des groupes isopropyle (formation d'une liaison C-C), constitue une nouvelle voie de polymérisation organique. Une telle cycloaromatization d'alcanes au départ de groupes alkyle aussi peu réactifs n'avait pas encore été obtenue et revendiquée ! (figure 1).

Il en résulte des produits aromatiques et polyaromatiques particulièrement d'intérêt pour leurs propriétés optiques et/ou de transport de charges et facilement obtenus à partir de ressources naturelles renouvelables.

### Principales étapes de la réaction

La cycloaromatization des groupements isopropyle a lieu via deux intermédiaires stables 2 et 3 (figure 1). L'initiation résulte de la déshydrogénation sélective des groupes isopropyle en groupes isopropényle catalysée par l'or suite à une adsorption spécifique du réactif ! Le couplage intermoléculaire des groupes méthylène (CH<sub>2</sub>) conduit alors à la formation de l'intermédiaire 3 qui, par suite d'une nouvelle cycloaromatization, conduit à 4 et ainsi à la polymérisation ; tous ces composés étant visibles et identifiés au microscope à force atomique. Il est à noter que sur une surface isotropique Au (111), les chaînes polymériques sont souvent réticulées, alors que sur une surface anisotropique Au (110), les polymères sont linéaires et non réticulés. Ce résultat montre bien l'influence de l'organisation géométrique de la surface du catalyseur sur l'adsorption et l'activation du réactif ainsi que sur la conversion

des intermédiaires formés. Certains des travaux réalisés par exemple dans le cadre du GdR Or-Nano (voir encadré) ont également montré que la catalyse à l'or était fonction de la taille et de la morphologie des particules mises en œuvre.

### Extension de la réaction

Une certaine généralisation du concept de formation d'un noyau aromatique a conduit à la synthèse d'un copolymère, à partir de deux groupes arylène différents, alternant ainsi les entités arylène et phénylène. L'exemple choisi a été obtenu en déposant le 2,7 diisopropylpyrène (5) (figure 2a) sur une surface d'or (Au (111)) portée à 235 °C. La caractérisation STM montre bien la polymérisation de la molécule (intermédiaires 6 et 7) et les images AFM d'un segment de polymère montrent également la structure du polymère attendue avec une alternance d'entités pyrényle et phénylène (figure 2b).

### De l'expérience à la théorie

Les expériences de synthèse sont réalisées à la surface de substrats d'or dans des conditions d'ultra vide ( $2 \times 10^{-10}$  mbar) à partir de réactifs déposés par sublimation. Une fois le réactif déposé, il est porté à une certaine température (180, 200 ou 235 °C selon l'exemple choisi). Après chaque étape d'activation ou de transformation, la surface est refroidie à 4,5 K pour caractériser (STM et AFM) l'état initial et l'avancement de la réaction étape par étape : état initial d'adsorption, formation et identification de chaque intermédiaire et des polymères obtenus.

La caractérisation des produits et des états stabilisés des intermédiaires réactionnels utilise la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique sans contact. En outre, les résultats expérimentaux sont supportés par des calculs théoriques (DFT) qui participent à l'identification des intermédiaires réactionnels, évaluent les états énergétiques de chaque étape et permettent de proposer un mécanisme réactionnel de cycloaromatization.

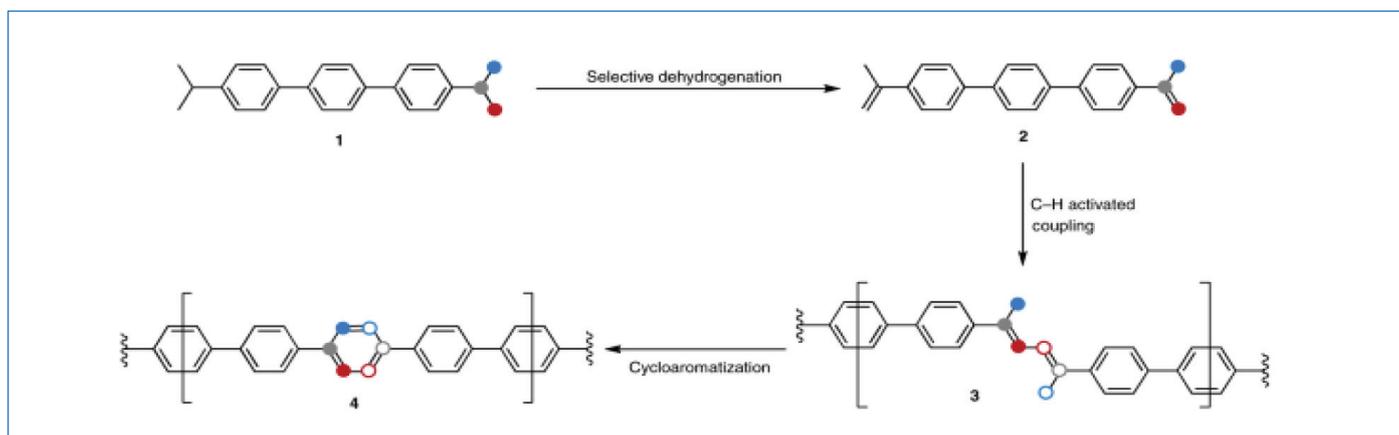


Figure 1 - Formation de nouveaux noyaux phényles à partir d'isopropylterphényles et de polymères (issue de [1], © Nature Synthesis).

## Encadré

### Le GdR Or-Nano

En France, suite au GdR n° 2986 créé en 2006, Or-Nano est un groupement de recherche (GdR n° 2002) soutenu par le CNRS depuis 2017. Il est centré autour de l'or nanométrique : nanoparticules d'or, films d'or nanométriques et nanoparticules d'alliage contenant de l'or.

Outre la synthèse, réactivité et fonctionnalisation des nanoparticules, trois thèmes sont prioritaires :

- l'ouverture vers les thérapies à bases de nanoparticules d'or ;
- la plasmonique avancée en lien avec la biologie, la catalyse et la nanoélectronique ;
- et enfin, les nouvelles approches théoriques.

En janvier 2018, dans une publication de *L'Actualité Chimique* intitulée « Les nanoparticules d'or pour la catalyse » [2], H. Guesmi et C. Louis mentionnaient que depuis la possible préparation de nanoparticules de taille inférieure à 5 nm, l'or pouvait être un métal actif en catalyse.

En outre, lors de l'oxydation du monoxyde de carbone, il avait été montré que l'activité résultait de l'augmentation de la proportion des atomes de surface (< 3 nm,) mais aussi de l'augmentation des atomes de basse coordination. Puis, à partir de la chimie computationnelle (DFT), les propriétés électroniques de nanoparticules d'or (état électronique, transfert d'électrons...) avaient permis de progresser dans les mécanismes réactionnels et d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation (oxydation ou hydrogénation sélective, photocatalyse et plasmon...).

Récemment, lors de la tenue de la conférence Or-Nano à Lyon en mars 2022 [3], D. Bourissou (LHFA - Toulouse), dans sa conférence « Gold, a brilliant transition metal » et publications associées, proposait quelques étapes clés et intermédiaires pouvant être appliqués à la catalyse hétérogène à l'or, non sans rapport avec l'objet des travaux de l'EMPA. Il en est de même de H. Guesmi de l'ICGM-Montpellier qui, dans sa présentation « Toward a realistic picture of reactive surface of gold nanoparticles » et publications associées mentionne les transformations morphologiques de nanoparticules d'or en fonction de leur taille et du milieu réactionnel.

• [www.or-nano.com](http://www.or-nano.com)

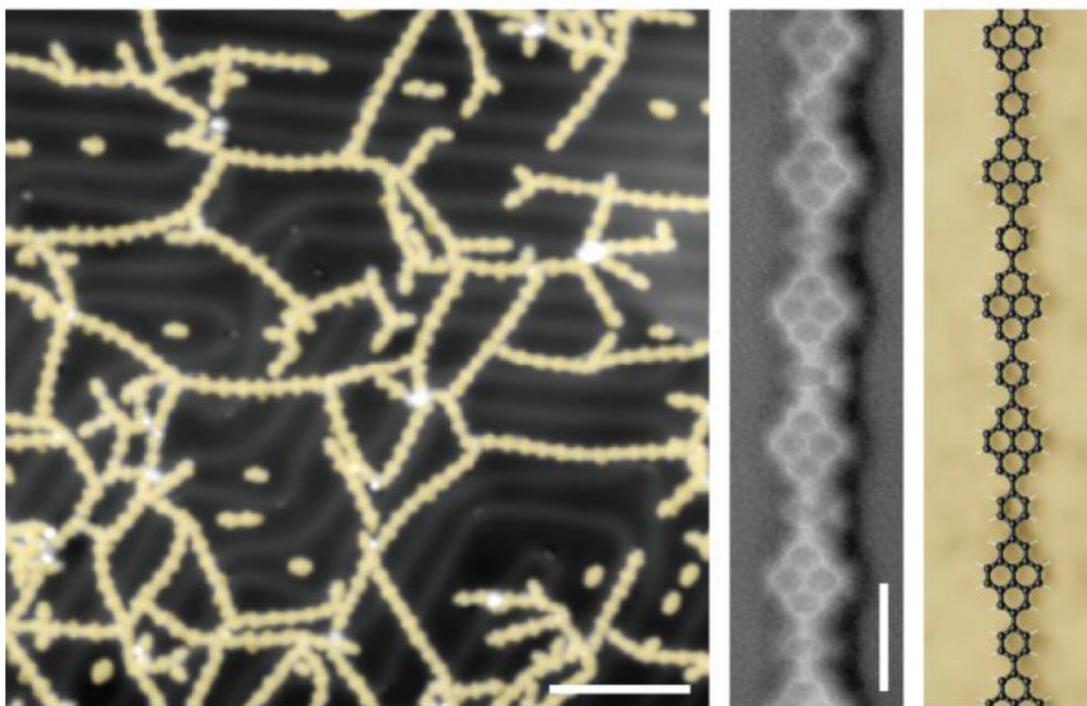
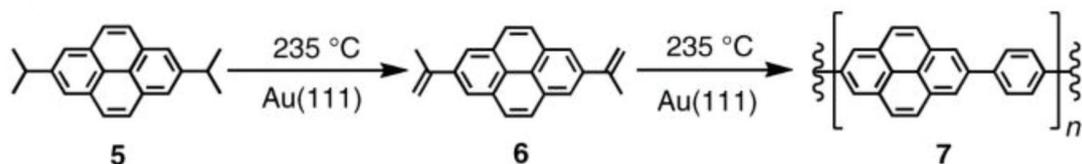


Figure 2 - Formation d'un copolymère poly (2,7-pyrènylène-1,4-phénylène) à la surface de Au (111) (issue de [1], © Nature Synthesis).

[1] A. Kinikar, M. Di Giovannantonio, J.I. Urgel *et al.*, On-surface polyarene synthesis by cycloaromatization of isopropyl substituents, *Nature Synthesis*, **2022**, 1, p. 289-296, <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00032-5>

[2] H. Guesmi, C. Louis, Les nanoparticules d'or pour la catalyse, *L'Act. Chim.*, **2018**, 425, p. 17-20.

[3] <http://or-nano.insp.upmc.fr/or-nano-lyon-2022.html>

**Joël BARRAULT,**

Directeur de recherche honoraire CNRS, conseiller scientifique de Valagro recherche.

\* [joel2.barrault@gmail.com](mailto:joel2.barrault@gmail.com)