

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 584 518**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **85 10325**

⑤① Int Cl⁴ : G 08 G 83/00; H 01 L 39/00, 43/00, 47/00.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 5 juillet 1985.

③⑦ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 9 janvier 1987.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRI-
CITE, Société Anonyme. — FR.*

⑦② Inventeur(s) : Patrick Cassoux, Olivier Kahn et Alain Le
Méhauté.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Danièle Laroche, SOSPI.

⑤④ Structures macromoléculaires et procédé de fabrication de telles structures.

⑤⑦ Structures macromoléculaires et procédé de fabrication de
telles structures.

Nouvelles structures macromoléculaires présentant une orga-
nisation cantorienne et susceptibles d'applications dans les
domaines de l'électrochimie, la cryoélectricité, le magnétisme,
l'électrotechnique et l'électronique moléculaire.

FR 2 584 518 - A1

Structures macromoléculaires et procédé de fabrication de telles structures

La présente invention concerne des structures macromoléculaires trouvant des applications notamment dans les domaines de l'électrochimie, la cryoélectricité, le magnétisme, l'électrotechnique, l'électronique moléculaire ; elle concerne également des procédés de fabrication de telles structures.

La présente invention a pour but de réaliser de nouveaux matériaux présentant des propriétés particulièrement intéressantes dans les domaines précités.

La présente invention a pour objet des structures macromoléculaires caractérisées par le fait qu'elles présentent une organisation dite cantorienne définie comme l'existence d'une séquence d'ions, d'atomes, ou de molécules présentant des propriétés de self-similarité selon l'échelle d'analyse.

Une telle macromolécule peut être définie par exemple de la manière suivante.

On part d'une première entité ou molécule α et d'une seconde entité ou molécule β ; on définit une séquence f qui permet de réaliser une molécule $A = f(\alpha, \beta)$ et une molécule $B = f(\alpha, \alpha)$, puis une molécule $A_2 = f(A_1, B_1)$ et une molécule $B_2 = f(A_1, A_1)$, et ainsi de suite jusqu'à n , avec $A_n = f(A_{n-1}, B_{n-1})$ et $B_n = f(A_{n-1}, A_{n-1})$.

Les macromolécules qui résultent de la synthèse selon f ont une structure à homothétie interne, c'est-à-dire une structure qui, à certains égards (séquence des atomes, séquence de macromères, état de spins, polarisabilité, état d'oxydoréduction...), présente une invariance d'échelle quant à l'organisation interne. Il en résulte des effets coopératifs, induits par les propriétés d'homothétie de la métrique au niveau moléculaire, sur les propriétés physico-chimiques macroscopiques du matériau telles qu'elles peuvent être décrites dans les articles suivants :

- A. Le Méhauté et G. Crépy - Solid State Ionics 9/10 (1983) - p. 17 à 30.

- A. Le Méhauté - Journal of Statistical Physics - 36 - 5/6 (1974) - p. 665

- A. Le Méhauté - Séminaire Hausdorff sur la notion de dimension non entière (Masson).

Ces macromolécules, lorsqu'elles sont topologiquement unidimensionnelles, présentent une dimension fractale inférieure à 1.

5 La séquence f peut être alors telle que :

$A_n = A_{n-1} B_{n-1} A_{n-1}$ et $B_n = A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1}$, la dimension fractale des molécules étant donnée par $\log 2 / \log 3$.

La séquence f peut être telle que :

10 $A_n = A_{n-1} B_{n-1} A_{n-1} B_{n-1} A_{n-1}$ et $B_n = A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1}$, la dimension fractale des molécules étant donnée par $\log 3 / \log 5$.

La séquence f peut être telle que :

$A_n = A_{n-1} B_{n-1} A_{n-1} B_{n-1}$, $B_n = A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1}$
ou $A_n = A_{n-1} A_{n-1} B_{n-1} B_{n-1}$, $B_n = A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1}$,
la dimension fractale des molécules étant donnée par $\log 2 / \log 4$.

15 De manière générale les structures macromoléculaires selon l'invention sont montées à la manière dont CANTOR fait ses découpages géométriques ou diadiques (cf B. MANDELBROT "the geometry of the nature" Freeman - 1982).

La présente invention a également pour objet divers procédés d'obtention des molécules précédentes.

20 Selon un premier procédé, on effectue une synthèse par voie chimique utilisant une procédure chimique de blocage-déblocage asymétrique des molécules pour l'élaboration de la séquence f. Les molécules de départ sont choisies de préférence parmi les composés azotés et les
25 composés soufrés ou sélénisés. Les bloqueurs asymétriques sont des composés aminés choisis de préférence parmi des éthylènes diamines et des éthylènes triamines.

Selon un second procédé, on met en oeuvre une synthèse asymétrique faisant intervenir une adsorption sélective sur des surfaces qui sont
30 ensuite mises en contact pour assurer les réactivités asymétriques ; lesdites surfaces sont couvertes par exemple de polymères conducteurs choisis parmi les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, et leurs dérivés. Le contrôle des processus d'adsorption-désadsorption est par exemple assuré par voie électrochimique. La réactivité est

assurée par des techniques de type chromatographique, les surfaces étant mises en contact par pression et baignées dans des solutions d'échange.

Dans ce second procédé, les molécules de départ sont choisies de préférence parmi les composés de coordination soufrés et sélénisés et
5 parmi les composés de coordination azotés.

La présente invention a également pour objet des utilisations des structures macromoléculaires précédemment définies comme pigments magné-
tiques ou comme supraconducteurs macromoléculaires.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention
10 apparaîtront au cours de la description des exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Dans un premier mode de réalisation, on part d'une molécule α et d'une molécule β pouvant présenter deux liaisons disponibles et on choisit un mode de synthèse de manière à former par exemple :

15 - une molécule $A_1 = \alpha \beta \alpha$

- une molécule $B_1 = \alpha \alpha \alpha$

et on recommence la même démarche pour obtenir avec A_1 et B_1

- une molécule $A_2 = A_1 B_1 A_1 = \alpha \beta \alpha \alpha \alpha \alpha \beta \alpha$

- une molécule $B_2 = A_1 A_1 A_1 = \alpha \beta \alpha \alpha \beta \alpha \alpha \beta \alpha$

20 et ainsi de suite avec A_{n-1} , B_{n-1} pour A_n , B_n

Dans l'exemple cité, la molécule a une dimension cantorienne égale à $\log 2 / \log 3$.

Dans un second exemple, la séquence choisie est d'une autre nature ; elle est telle que :

25 $A_1 = \alpha \beta \alpha \beta \alpha$

$B_1 = \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha$

$A_2 = A_1 B_1 A_1 B_1 A_1 = \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha$

30 $B_2 = A_1 A_1 A_1 A_1 A_1 = \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \beta \alpha$

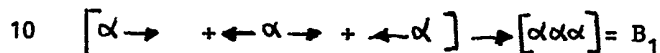
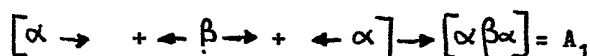
etc., etc.

Une telle molécule a alors une dimension cantorienne égale à $\log 3 / \log 5$.

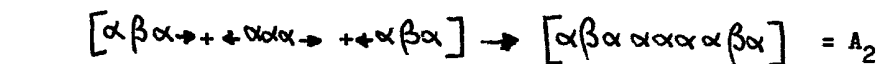
Comme on le voit à la lumière de ces exemples, les molécules
35 formées présentent des propriétés de similarité interne au sens cantorien du terme, et c'est la séquence f qui définit la loi de similarité.

Pour que les molécules initiales puissent se lier l'une à l'autre, il faut qu'elles puissent réagir tant à droite qu'à gauche de la séquence.

Schématiquement, on note le blocage des liaisons par des crochets et les liaisons libres par des flèches. Ainsi à titre d'exemple la synthèse des molécules A_1 et B_1 peut être schématisée de la manière suivante :

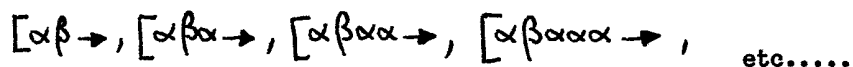


puis

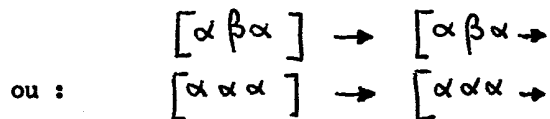


On peut dire que, par cette première méthode, c'est la séquence qui réagit.

Selon une seconde méthode, la synthèse de la molécule A_2 prédéterminée peut être réalisée unité par unité ; autrement dit on réalise successivement :



Que ce soit dans la première ou dans la seconde méthode, la synthèse exige d'assurer à volonté le blocage ou le déblocage des liaisons de façon totalement asymétrique, afin d'obtenir par exemple :

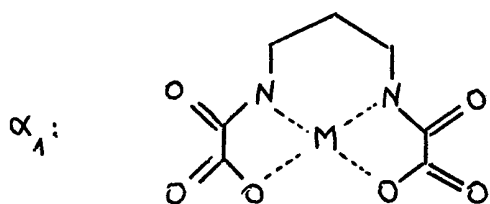


30 Par ailleurs les molécules α , β , doivent avoir des structures particulières pour pouvoir subir les réactions prévues.

Dans une première série d'exemples, on peut mettre en oeuvre des composés complexants azotés de type ci-après.

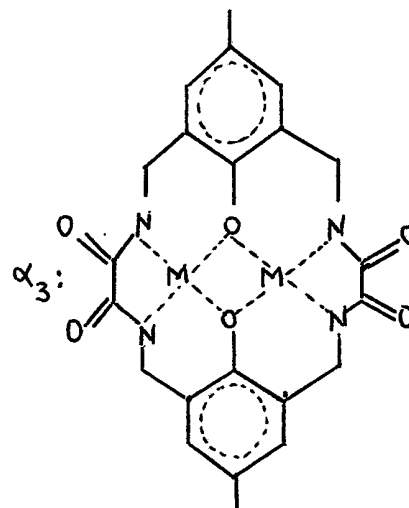
α peut présenter les formes suivantes :

- 5 -

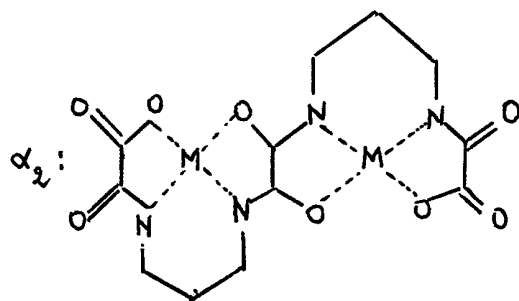


5

où M est un métal



10



15

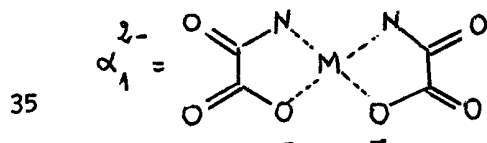
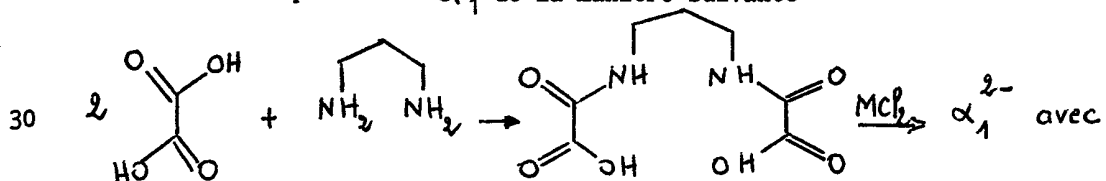
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ sont analogues, mais M est remplacé par M' , M' étant par exemple, le manganèse, le cuivre, cobalt, le fer, ou de façon générale tout métal de transition.

On va développer ci-dessous deux voies de synthèse, une voie chimique et une voie physico-chimique pour réaliser des molécules selon l'invention.

25

On s'intéresse d'abord à la voie de synthèse chimique :

On fabrique l'ion α_1^{2-} de la manière suivante

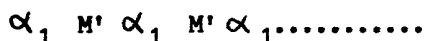


α_1^{2-} réagit avec tout composé de type $M'X_2$ (X étant par exemple le chlore) dans le méthanol pour donner :



5

En laissant faire la réaction on forme naturellement une chaîne bimétallique de la forme :



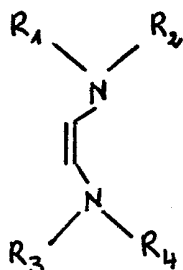
10

Or une telle molécule ne répond pas à la structure cantorienne selon l'invention.

Pour contrôler la structure cantorienne de la chaîne on met en oeuvre des bloqueurs, par exemple un tétraéthyléthylène diamine, un tétraméthyléthylène diamine, un pentaéthylédiéthylène triamine, ou un pentaméthylédiéthylène triamine.

15

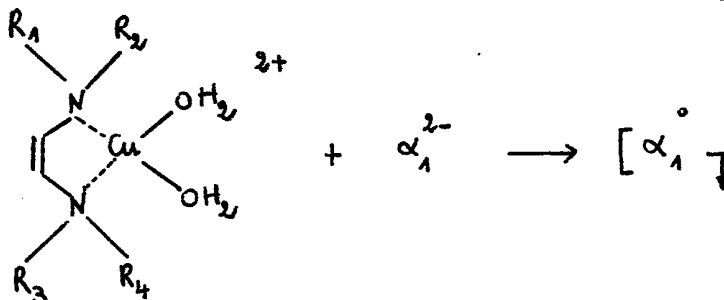
Ainsi le tétraméthyléthylène diamine répond à la formule générale suivante :



20

25

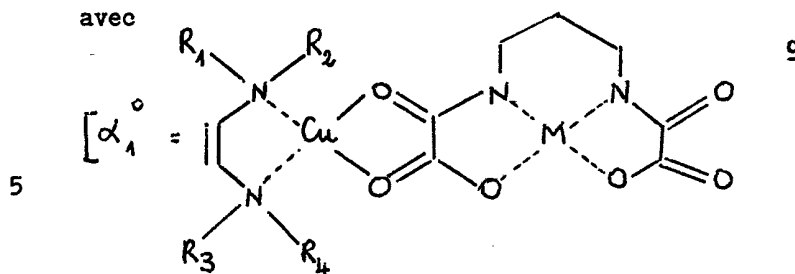
et il est apte à complexer des ions cuivre, par exemple en milieu aqueux, pour donner un composé que l'on fait réagir avec α_1^{2-}



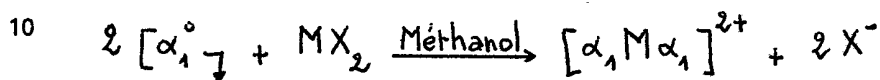
30

35

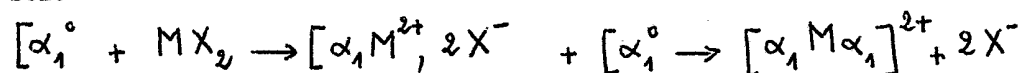
avec



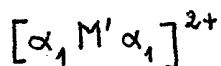
Si l'on fait réagir $[\alpha_1^{\circ}]$ sur MX_2
dans le méthanol on obtient :



soit



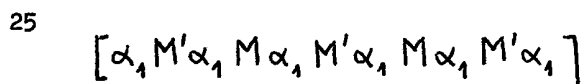
15 De la même manière on peut obtenir :



On réduit par voie électrochimique ce composé et on aboutit respectivement à



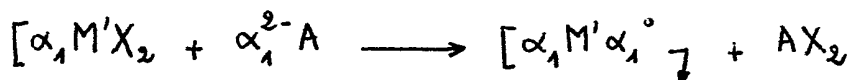
On mélange alors ces deux corps en quantité stœchiométrique avec MX_2 dans l'eau pour obtenir :



La suite de réactions peut être reprise et poursuivie pour former des séquences cantorienne. La réduction précédente peut également se faire par voie chimique sur un corps choisi parmi le lithium, le sodium, le magnésium, le butyl-lithium, le naphthalène-sodium.... etc.

Selon la seconde méthode de synthèse précitée (unité par unité), on reprend la molécule intermédiaire obtenue plus haut $[\alpha_1 M' X_2]^{\circ}$

que l'on fait réagir avec α_1^{2-} en présence d'eau ou de méthanol :



- 5 La séquence cantorienne qui caractérise l'ordre des M, M', montée ici unité par unité se superpose à un ordre binaire de sites de complexation



On décrit ci-dessous une autre méthode d'obtention des structures macromoléculaires selon l'invention, par voie physico-chimique.

- 15 Le principe de cette méthode consiste à mettre en oeuvre deux feuilles métalliques, ou deux feuilles sur lesquelles on a déposé un polymère conducteur choisi par exemple parmi les polypyrroles, les polyacétylènes, les polythiophènes et leurs dérivés. On réalise une adsorption des molécules précitées α^{2-} sur l'une des faces de ces feuilles.

- 20 Le blocage asymétrique est ainsi assuré sur la surface. Cette opération étant faite, les deux feuilles métalliques sont calendrées et leurs faces étant disposées en regard l'une de l'autre, elles traversent un bain constitué par exemple d'un solvant tel que le méthanol et un sel de type $M'Cl_2$. Il y a alors adhésion des feuilles par coordination de l'ion M' sur les oxygènes latéraux des molécules α^{2-} . On obtient $\alpha M' \alpha$. L'adhésion aux deux faces est ensuite rompue par un passage dans un autre bain et application aux feuilles d'un potentiel négatif par rapport au bain.

On a ainsi obtenu $\alpha M' \alpha^{2-}$.

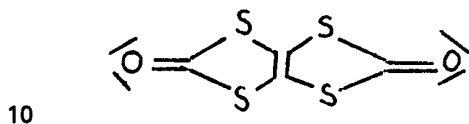
- 30 On répète l'opération précédente avec d'une part $\alpha M' \alpha^{2-}$ et d'autre part α^{2-} pour obtenir $\alpha M' \alpha M \alpha$; puis encore une autre fois avec cette dernière molécule et $\alpha M' \alpha^{2-}$, de manière à créer la structure macromoléculaire recherchée c'est-à-dire



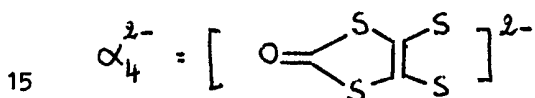
L'opération peut être répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir le matériau recherché ; cette opération peut être menée bloc par bloc, ou unité par unité.

Dans une deuxième série d'exemples, on met en oeuvre des composés soufrés susceptibles de se prêter aux synthèses cantoriennes.

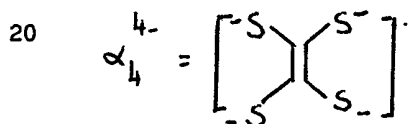
Une molécule α_4 se présente par exemple sous la forme suivante :



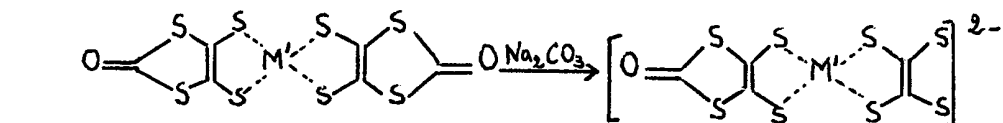
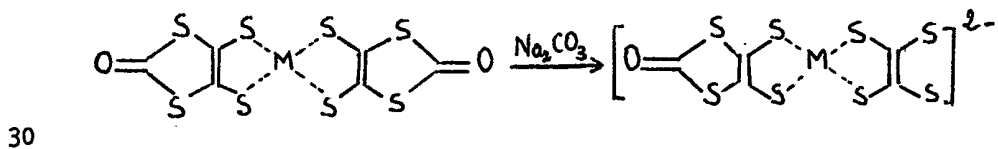
Par passage dans une base faible telle que Na_2CO_3 on obtient l'anion



Par contre par usage de NaOMe et en portant la solution à 70°C on obtient l'anion :



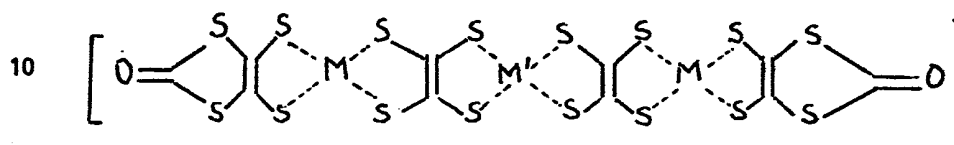
De même que précédemment on peut complexer l'anion α_4^{2-} à l'aide de MX_2 pour obtenir un composé qui peut lui même subir les ouvertures précédentes puis subir de nouvelles réactions :



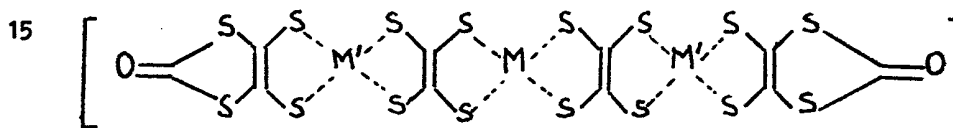
Na_2CO_3 peut être remplacé par d'autres sels d'acide faible, par exemple de manière non limitative Na_2SO_3 , NaHSO_3 .

Et on coordonne deux de ces anions sur M d'une part et sur M' d'autre
5 part avec $M'Cl_2$ ou MCl_2

On obtient alors :

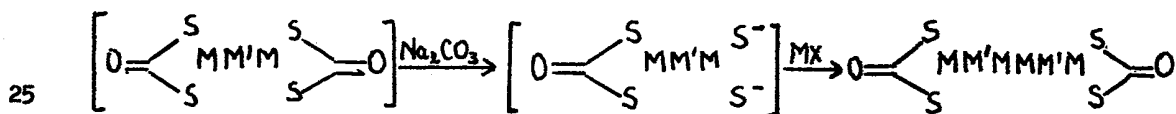


ou

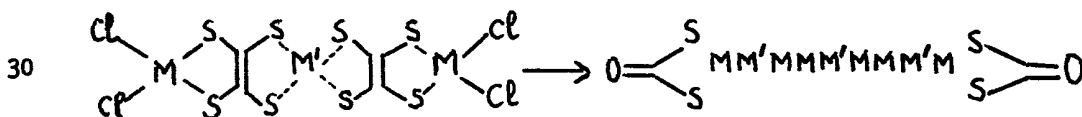


On peut alors opérer suivant deux modes de réalisation pour poursuivre
20 la réaction :

1)

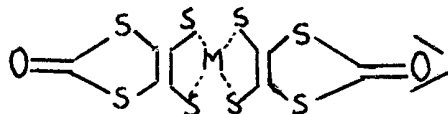


2)

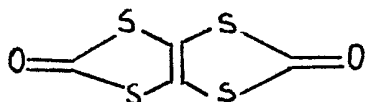


Ces premiers modes se prêtent assez mal à l'élaboration ultérieure de
35 structures cantoriennes car il y a répartition du motif de façon symé-

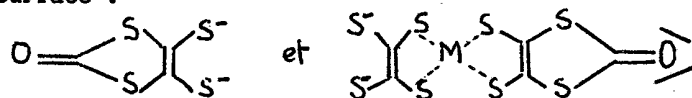
trique, ce qui n'est en général pas le cas dans les structures cantoriennes. Par contre la seconde méthode physico-chimique précédemment décrite se prête très bien à la synthèse des molécules cantoriennes. Ainsi on dépose sur deux surfaces métalliques un film de polymère conducteur, tel que CH_x , et on y adsorbe la molécule :



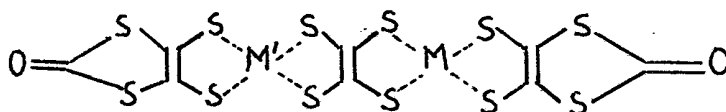
ainsi que la molécule :



Par réduction chimique ou électrochimique on obtient sur chaque surface :



Puis dans une solution aqueuse ou alcoolique de $\text{M}'\text{Cl}_2$ on obtient à température ambiante :



qui peut elle-même être ouverte afin que la réaction soit poursuivie.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits. En particulier, le soufre peut, dans les exemples précédents, être remplacé par le sélénium et l'on peut superposer à l'ordre cantorien métallique (M, M') un ordre cantorien (S, Se) dont la dimension peut, à volonté, être la même ou non.

Le matériaux cantoriens décrits sont destinés à des applications électrotechniques.

On s'intéresse tout d'abord à une application en transport macroscopique de l'électricité.

Pour ce faire ces matériaux sont mis purs ou en mélange avec des polymères conducteurs, tels que le polyacétylène, le polythiophène, le polyparaphénylène, les polypyrroles...., dans des filières et l'on réalise des fils conducteurs électroniques à l'aide de ces matériaux. Ces fils

5 présentent, en particulier à basse température, des propriétés de conductivité électrique supraconductrice qui autorisent

1 - la fabrication de lignes de transport de courant

2 - la fabrication de cryoalternateurs et d'alternateurs supraconducteurs.

10 On peut également mettre ces matériaux en transfert de charge avec des matériaux de type TCNQ ou de façon générale de tout composé donneur d'électrons. Il apparaît alors sur ces matériaux des propriétés de conduction anormale susceptibles d'être utilisées dans le transport de l'électricité.

15 Les matériaux cantoriens peuvent être aussi appliqués comme valve ou soupape électrique.

Le fait de soumettre ces matériaux à des champs magnétiques intenses conduit à des transitions de phases qui affectent la conductivité en transition ; ils peuvent être utilisés dans la fabrication de soupapes

20 contrôlées (électriquement, thermiquement, magnétiquement, optiquement).

La présente invention s'applique également en électronique moléculaire pour la réalisation de propriétés spécifiques de conductivité entre fonctions moléculaires.

25 Dans un autre domaine l'invention s'applique à la réalisation de pigments magnétiques. La métrique est alors imposée à des matériaux sur la base de corrélation cantorienne entre spins. Il se développe alors des corrélations sur de très longues distances susceptibles de permettre la fabrication de pigments magnétiques.

30 Ces applications n'ont été données qu'à titre d'exemples.

REVENDECATIONS

- 1/ Procédé de fabrication de structures macromoléculaires, caractérisé par le fait que l'on part d'une première molécule α , d'une seconde molécule β , et d'une séquence f, et que l'on réalise les composés
- 5 $A_1 = f(\alpha, \beta) \quad B_1 = f(\alpha, \alpha)$
 $A_2 = f(A_1, B_1) \quad B_2 = f(A_1, A_1)$

 $A_n = f(A_{n-1}, B_{n-1}) \quad B_n = f(A_{n-1}, A_{n-1}),$
- 10 lesdits composés présentant une organisation fractale définie comme l'existence d'une séquence d'ions, d'atomes ou de molécules présentant des propriétés de self similarité.
- 2/ Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la séquence f est elle que :
- 15 $A_n = A_{n-1} B_{n-1} A_{n-1} \quad \text{et} \quad B_n = A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1}$
- 3/ Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la séquence f est telle que :
- $A_n = A_{n-1} B_{n-1} A_{n-1} B_{n-1} A_{n-1} \quad \text{et} \quad B_n = A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1}$
- 20 4/ Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la séquence f est telle que :
- $A_n = A_{n-1} B_{n-1} A_{n-1} B_{n-1} \quad \text{et} \quad B_n = A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1}$
- 5/ Procédé de fabrication selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la séquence f est telle que :
- 25 $A_n = A_{n-1} B_{n-1} B_{n-1} A_{n-1} \quad \text{et} \quad B_n = A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1} A_{n-1}$
- 6/ Procédé de fabrication des structures selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'elles sont synthétisées par voie chimique avec utilisation d'une procédure de blocage-déblocage asymétrique des molécules pour élaborer les séquences f.
- 30 7/ Procédé de fabrication des structures selon la revendication 6, caractérisé par le fait que les molécules de départ sont choisies parmi les composés azotés et parmi les composés soufrés et sélénisés.

- 8/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé par le fait que les bloqueurs asymétriques sont des composés aminés choisis parmi des éthylènes diamines et des éthylènes triamines.
- 9/ Procédé de fabrication des structures selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il consiste en une méthode de synthèse asymétrique faisant intervenir une adsorption sélective sur des surfaces qui sont ensuite mises en contact pour assurer les réactivités asymétriques.
- 10/ Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé par le fait que lesdites surfaces sont couvertes par des polymères conducteurs choisis parmi les polyacétylènes, polypyrroles, polythiophènes, et leurs dérivés.
- 11/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé par le fait que le contrôle du processus d'adsorption-désadsorption est assuré par voie électrochimique.
- 12/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications 9, 10, 11 caractérisé par le fait que la réactivité est assurée par des techniques de type chromatographique, les surfaces collées étant mises en contact et baignées dans des solutions d'échange.
- 13/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé par le fait que les molécules de départ sont choisies parmi les composés de coordination soufrés et les composés de coordination azotés.
- 14/ Structures macromoléculaires obtenues par le procédé selon l'une des revendications précédentes.
- 15/ Application des structures selon la revendication 14 aux pigments magnétiques.
- 16/ Application des structures selon la revendication 14 aux supraconducteurs électroniques moléculaires.