

SOFFT



THÈSE

présentée par :

Caroline de GRACIA LUX

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Amphiphiles Semi-Fluorés Non-Polaires :

Synthèse - Nanostructuration d' Espaces à 2D et 3D

Soutenue publiquement le 24 septembre 2010 devant la commission d'examen:

Prof. André LASCHEWSKY

Rapporteur externe

Dr. Jean-Marc VINCENT

Rapporteur externe

Dr. Daniel GUILLOU

Examinateur interne

Dr. Marie Pierre KRAFFT

Directeur de thèse

"Smooth seas do not make skillful sailors "

Proverbe africain

Remerciements

Cette thèse, effectuée au sein de l'Institut Charles Sadron (ICS), est l'aboutissement de trois années de travail dans l'équipe SOFFT (Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques). Je remercie Jean François Legrand, directeur de l'ICS, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à remercier Marie Pierre Krafft, Directeur de Recherche à l'Université de Strasbourg, pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité et pour son soutien. Merci sincèrement de m'avoir donné l'opportunité de présenter nos résultats lors de deux congrès internationaux.

Je remercie Monsieur André Laschewsky, Professeur à l'Université de Golm-Potsdam, Monsieur Jean-Marc Vincent, Chargé de Recherche à l'Université de Bordeaux I, ainsi que Monsieur Daniel Guillon, Directeur de l'ECPM pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres de l'équipe SOFFT. En particulier, un grand merci à Nicole Benoit pour son soutien dans le labo durant ces trois années et à Gilles Waton qui a toujours été de bon conseil.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de l'ICS qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Je tiens en particulier à adresser mes remerciements à Christophe Contal pour les expériences de microscopie à force atomique, Marc Schmutz pour celles de microscopie électronique à transmission, Pierre Muller pour m'avoir initiée à la Balance de Langmuir, Cathy Saettel pour les expériences de calorimétrie, Marie-France Peguet pour les analyses élémentaires et à Nicolas Giuseppone pour les solvants anhydres. Merci également à Jean-Marc Strub de l'IPHC pour les expériences de MALDI.

Je tiens aussi à remercier les membres de l'IPCMS avec lesquels j'ai collaboré: Jean-Louis Gallani pour m'avoir initiée à la microscopie à l'angle de Brewster, ainsi que pour son aide et sa disponibilité lors des expériences ; Bertrand Donnio et Benoît Heinrich pour leur aide lors des expériences de diffraction des rayons X et de dilatométrie, et également pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances pour les interprétations ; et enfin Cyril Bourgogne pour les simulations de dynamique moléculaire.

Je remercie de tout mon cœur mon mari pour ses encouragements et son soutien. Merci d'avoir été toujours là pour moi, dans les moments de joie et de doute inhérents à ce travail de thèse.

Enfin, merci chaleureusement à tous ceux que je n'ai pas cité, en espérant n'oublier personne...

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine des molécules amphiphiles semi-fluorées et s'étend de la synthèse de nouvelles architectures à l'investigation de leurs propriétés d'auto-assemblage à 2D (interface air/eau et films fins déposés sur substrats solides) et à 3D (état solide et en dispersion dans l'eau). Il s'articule principalement autour de l'élaboration et de l'étude de films fins obtenus par auto-assemblage d'amphiphiles semi-fluorés, avec pour objectif de créer des surfaces décorées par des nanodomains de tailles et formes contrôlées.

La première partie de ce travail analyse la compression de nano-objets auto-assemblés constitués de diblocs $FnHm$ ($F(CF_2)_n(CH_2)_mH$), conduisant à la formation de films composites à plusieurs niveaux de structuration à l'échelle nanométrique. La notion de rupture de film ou « collapse » des monocouches de $FnHm$ est remise en cause et élucidée par des résultats obtenus grâce à différentes techniques multi-échelles (isothermes de compression obtenues sur balance de Langmuir, microscopie à l'angle de Brewster (BAM), microscopie à force atomique (AFM) après transfert des films). La nature du second niveau de structuration dépend des longueurs des chaînes du dibloc (développement d'une bicouche ($F8H20$) ou d'inflorescences ($F10H16$) au dessus du tapis de micelles).

La deuxième partie est consacrée à la synthèse et à l'étude du comportement d'une nouvelle famille de tétrablocs semi-fluorés ($C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})CH—CH(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})$, « di($FnHm$) ». Ces tétrablocs géminis ont un comportement singulier à la fois dans leur état solide et à la surface de l'eau, qui diffère de leurs analogues diblocs $FnHm$. Les analyses calorimétrique et dilatométrique révèlent que tous les composés présentent une transition réversible du 1^{er} ordre avant la fusion. Elle correspond à une augmentation de la mobilité des chaînes hydrocarbonées et est associée à un changement de l'organisation moléculaire des segments fluorés, mis en évidence par des études de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) (transition entre une phase smectique modulée de type ruban et une phase lamellaire de type hexatique B). L'organisation lamellaire a été confirmée par microscopie électronique en transmission après cryofracture pour le di($F8H16$). L'imagerie de la surface (à l'échelle du nanomètre par AFM), sur films transférés (ou obtenus par spin-coating) révèle qu'ils

s'auto-assemblent en micelles de surface dont la compression engendre la formation d'une seconde couche superposée, elle-même composée de micelles de surface.

Dans une dernière partie, une nouvelle famille d'amphiphiles triaffines $F_nH_mEO_x$ ($F_n = C_nF_{2n+1}$; $H_m = C_mH_{2m+1}$; $EO_x = CH_3(OC_2H_4)xO$) récemment synthétisée au sein de l'équipe, a fait l'objet d'une étude de leur aptitude à la nanostructuration à l'interface eau/air (2D) et dans l'eau (3D). L'observation des films transférés de $F_7H_{10}EO_2$ par AFM montre la formation de micelles de surfaces sphériques multicompartimentées. La cryo-TEM d'une émulsion dans l'eau révèle la formation d'aggrégats sphériques d'une centaine de nanomètres, dont l'éventuelle multicompartimentation est délicate à évaluer, en coexistence avec de petites micelles.

Mots clés : amphiphile semi-fluoré, dibloc, tétrabloc, auto-assemblage, micelle de surface, collapse, nano-compartimentation des espaces

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1	7
<i>Amphiphiles fluorés et nano-compartimentation de l'espace</i>	
I. Introduction	7
II. Propriétés physico-chimiques générales des chaînes fluorées	7
III. Auto-assemblage de copolymères et d'amphiphiles partiellement fluorés en objets de taille micro- ou nanométrique	10
1. En phase aqueuse : systèmes colloïdaux à compartiments	10
1.1. Micelles de tensioactifs	10
1.2. A partir de polysavons séquencés	13
1.3. A partir de tensioactifs macromoléculaires	14
1.3.1. Polymères hydrophiles à groupements terminaux hydrophobes	15
1.3.2. Copolymères à blocs linéaires	16
a. EO- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PB	16
b. PVBM- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PVBFP	17
c. EHA- <i>b</i> -OEGA- <i>b</i> -FA	18
d. EO- <i>b</i> -EHA- <i>b</i> -FA	20
e. EO- <i>b</i> -PBLG- <i>b</i> -PFPE- <i>b</i> -PBLG- <i>b</i> -EO	21
f. PtBS- <i>b</i> -PB- <i>b</i> -PtBMA	22
1.3.3. Copolymères en étoile	23
a. de type « mikto-arm »	23
b. à blocs et hyperbranchés	25
2. Aux interfaces : hémimicelles de surface (<i>FnHm</i>)	27
2.1. Formation et caractérisation des nano-objets	27
2.2. Applications en science des matériaux	33
Chapitre 2	37
<i>Monocouches de Langmuir d'alcanes semi-fluorés FnHm : Compression de micelles de surface auto-assemblées – Persistance des hémimicelles et nanostructuration de l'espace du 2D vers le 3D</i>	
I. Généralités sur les monocouches de Langmuir	37
II. Les monocouches de Langmuir de diblocs <i>FnHm</i> : Etat de l'art	39
1. Isothermes de compression	39
2. Orientation des molécules à l'interface	41
III. Principe des expériences	44
IV. Résultats	46
<u>Publication 1</u>	49
“Compression of self-assembled nano-objects: 2D/3D transitions in films of (perfluoroalkyl)alkanes – Persistence of an organized array of surface micelles.”	
de Gracia Lux C., Gallani J.-L., Waton G., Krafft M.P., Chem. Eur. J. 2010 , 16, 7186-7198.	
V. Compléments de résultats	65

Chapitre 3	67
<i>Amphiphiles semi-fluorés d'architecture gémini di(FnHm) : Synthèse - Etat solide - Auto-assemblages en micelles de surface</i>	
I. Les amphiphiles géminis : Etat de l'art	67
II. Synthèse des tétrablocs	70
<u>Publication 2</u>	75
<i>"Non-polar gemini amphiphiles self-assemble into stacked layers of nano-objects."</i> <i>de Gracia Lux C., Krafft M.P., Chem. Eur. J. 2010, 16, 11539-11542.</i>	
III. Structure de l'état solide des tétrablocs	93
1. Etat solide des diblocs FnHm : Etat de l'art	93
2. Résultats	97
<u>Publication 3</u>	99
<i>"Solid state structure of fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks."</i> <i>de Gracia Lux C., Donnio B., Heinrich B., Krafft M.P., à soumettre dans Soft Matter</i>	
3. Compléments de résultats	129
IV. Comportement aux interfaces air/eau et air/solide	130
<u>Publication 4</u>	133
<i>"Formation and stacking of self-assembled surface micelles in thin films."</i> <i>de Gracia Lux C., Gallani J.-L., Waton G., Krafft M.P., Small 2010, submitted June 2010</i>	
V. Comportement en dispersion dans l'eau des tétrablocs	165
1. Agrégation des FnHm dispersés dans l'eau : Rappel	165
2. Caractérisation des agrégats de di(F8H16) dispersés dans l'eau par DLS et TEM	166
Chapitre 4	169
<i>Etude d'une nouvelle famille d'amphiphiles triaffines FnHmEOx : Monocouches à l'interface eau/air - Films transférés - Dispersion dans l'eau</i>	
I. Structure moléculaire des triaffines	169
II. Résultats	170
<u>Publication 5</u>	173
<i>"Self-assembly of Y-shaped triaffine amphiphile – Surface micelles with compartments and aggregation in water."</i> <i>Sanchez-Dominguez M., de Gracia Lux C., Benoit N., Krafft M.P., à soumettre dans Langmuir</i>	
III. Compléments de résultats	187
Conclusion générale	189

Annexes

1- Tension et pression de surface	193
2- Microscopie à l'angle de Brewster	195
3- Microscopie à force atomique	196
4- Diffraction des rayons X aux petits angles	197
5- Microscopie électronique à transmission après cryofracture et cryo-TEM	198
6- Diffusion dynamique de la lumière	199
Abbréviations	201
Liste des Publications et communications	205

Introduction Générale

La notion de nanotechnologie, ou miniaturisation de la matière à l'échelle du nanomètre, est suggérée la première fois dans le discours visionnaire (« There is plenty of room at the bottom ») de Richard Phillips Feynman en 1959 devant l'American Physical Society.¹ Son propos augure la possibilité, en théorie, de manipuler avec précision la matière à l'échelle atomique. Il invite tous les scientifiques à conquérir le nanomonde, un territoire jusqu'alors inexploré. Selon lui, l'encyclopédie Britannica pourrait alors être contenue sur une tête d'épingle! A cette échelle, la gravité serait à négliger au profit des forces de Van der Waals et de la tension de surface. Norio Taniguchi² est le premier en 1974 à utiliser le terme de nanotechnologie, popularisé par la suite par Kim Eric Drexler³ dans les années 80. Dès lors, la nanoscience est définie comme l'ensemble des études, des procédés de fabrication et de manipulation de dispositifs et matériaux à l'échelle nanométrique.

La fabrication de nano-objets, ou nano-composants, peut être contrôlée par deux approches différentes. La voie suivie par l'électronique depuis une trentaine d'années est celle dite « top-down » ou voie descendante. Elle consiste à façonner de façon irréversible, un matériau support par traitement chimique, mécanique ou optique. Cette stratégie a réussi des sauts technologiques importants mais nécessite de nombreuses étapes, des coûts d'équipement très importants et se confronte à une limite de résolution d'une centaine de nm.

La méthode alternative dite « bottom-up » permet de dépasser les limites physiques rencontrées par l'approche « top-down », et de réduire les étapes et les frais de production. Dans cette approche, l'assemblage atome par atome, ou molécule par molécule, rend possible l'élaboration de matériaux complexes possédant des caractéristiques ajustables (tailles, propriétés, fonctions). Néanmoins, les deux

¹ Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M., *The Feynman lectures on Physics*, Addison-Wesley Educational Publishers Inc., **1970**.

² Taniguchi, N., *On the Basic Concept of 'Nano-Technology'*, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng., Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, **1974**.

³ Drexler, K. E., *Engines of Creation: the Coming Era of Nanotechnology*, Doubleday, **1986**.

principales limitations de cette approche viennent des difficultés d'une production de masse et du nombre limité de molécules et de macromolécules capables d'auto-assemblage.

Les nanotubes de type Rosette sont un exemple de système obtenu par cette approche bottom-up. Cette structure cylindrique est obtenue par assemblage spontané de disques hexamériques eux-mêmes formés par auto-assemblage de six briques bicycliques.⁴ La fonctionnalisation des briques de base permet un ajustement des dimensions et des propriétés du nanotube, ouvrant un champ large d'applications à ces nouveaux nanomatériaux (électronique, photonique, catalyse, encapsulation et délivrance de principes actifs). Cette organisation par auto-assemblage de briques de base est également la voie que la nanoélectronique du futur cherche à emprunter. Récemment, la combinaison de la photolithographie (approche top-down), avec l'auto-assemblage électrostatique couche par couche a permis la formation de couches minces conductrices, par nanostructuration du silicium avec des motifs de 70 nm.⁵

Une alternative pour créer des couches minces conductrices nanostructurées consiste à former des moules, appelés gabarits, par auto-assemblages de molécules organiques. Les principaux avantages de cette approche sont le faible coût et la diversité des formes qui peuvent être obtenues selon la nature de la molécule choisie (monocouches, sphères, tubules...).

Grâce à leur capacité d'auto-organisation sur l'eau et sur substrats solides, en formant des réseaux de micelles de surface, les diblocs semi-fluorés, $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$, (F_nH_m) sont des composés de choix pour l'élaboration de surfaces décorées par des nanodomains de tailles et formes bien contrôlées par l'approche « bottom-up ». Ces tensioactifs atypiques, car dépourvus de tête polaire, ont fait l'objet depuis une trentaine d'années de travaux théoriques et expérimentaux, avec des applications potentielles récentes en science de matériaux (gabarits, catalyse). L'intérêt potentiel de ces

⁴ Moralez, J. G.; Raez, J.; Yanmazaki, T.; Motkuri, R. K.; Kovalenko, A.; Fenniri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8307.

⁵ Hah, J. H.; Mayya, S.; Hata, M.; Jang, Y.-K.; Kim, H.-W.; Ryoo, M.; Woo, S.-G.; Cho, H.-K.; Moon, J.-T. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, 24, 2209.

composés est renforcé par leur tolérance biologique, à l'origine de leur utilisation en médecine (traitement chirurgical du décollement de la rétine).

Cette thèse comprend quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons l'état de l'art sur les mélanges de tensioactifs fluorés et hydrocarbonés formant des micelles, les systèmes colloïdaux à base d'amphiphiles polymères semi-fluorés (micelles multicompartimentées) et les surfaces nanostructurées par les tensioactifs partiellement fluorés et les diblocs *FnHm* (hémimicelles de surface). Diverses morphologies sont obtenues par nanoségrégation de phase provoquée par les incompatibilités entre les différents blocs. Leurs stratégies d'élaboration, les facteurs expérimentaux régissant l'auto-assemblage 2D ou 3D et leurs applications sont exposés.

Le deuxième chapitre réévalue la compression à l'interface air/eau de nano-objets constitués de diblocs *FnHm* conduisant à la formation de films composites stratifiés à l'échelle nanométrique. Nous montrons que les monocouches de diblocs *FnHm*, constituées de micelles de surface formant un réseau dense et organisé à la surface de l'eau, sont capables de résister à la compression et de prendre part à la formation de films nanostructurés dans la troisième dimension. Ces résultats sont obtenus par différentes techniques opérant aux échelles micrométrique ou nanométrique (isothermes de compression sur balance de Langmuir couplées à la microscopie à l'angle de Brewster (BAM), observation des films transférés par la méthode de Langmuir-Blodgett (LB) sur substrat solide par microscopie de force atomique (AFM)). Ces résultats sont rassemblés dans une publication intitulée « Compression of self-assembled nano-objects – 2D/3D Transitions in films of (perfluoroalkyl)alkanes – Persistence of an organized array of surface micelles », *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7186-7198.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse d'une nouvelle famille d'amphiphiles tétrablocs, partiellement fluorés et hydrocarbonés, obtenus par un couplage de type Wurtz entre deux halogénures d'alkyle semi-fluorés. Leur formule est $(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})CH—CH(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})$, di(*FnHm*). C'est la toute première famille de tétrablocs géminis, non polaires synthétisée et étudiée. La synthèse est rapportée dans une publication intitulée « Non-polar gemini amphiphiles self-assemble into stacked layers of nano-objets », *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11539-11542.

Des expériences de diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS), de calorimétrie (DSC) et de dilatométrie, associées à la microscopie électronique à transmission après cryofracture, montrent l'existence d'une transition solide-solide entre une phase smectique modulée de type ruban, à basse température, et une phase lamellaire (bicouche) de type hexatique B, à haute température. Dans les deux phases, les chaînes hydrocarbonées sont plus ou moins fluides et ségrégées par les segments fluorés rigides et ordonnés (réseau rectangulaire à basse température et hexagonal à haute température). Le projet de publication intitulé « Solid state structure of fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks », *Soft Matter* **2010**, to be submitted, expose le comportement à l'état solide de ces composés.

Le comportement à 2D, à la surface de l'eau, de ces tétrablocs géminis diffère de celui de leurs analogues *FnHm*. Les tétrablocs di(*FnHm*) forment des monocouches de Langmuir, stables sur l'eau, constituées de micelles de surface. Lorsque cette monocouche de micelles est soumise à une compression dans une cuve de Langmuir, un second niveau de micelles, en coexistence avec le premier, est visualisé sur l'eau par BAM et après transfert sur substrat solide (mica et silicium) par AFM. Ces observations sont également faites après spin-coating sur substrat mouillé. Ces résultats sont présentés dans une publication intitulée « Formation and stacking of self-assembled surface micelles in thin films », *Small* **2010**, submitted.

Dans le quatrième chapitre, une nouvelle famille d'amphiphiles triaffines $C_nF_{n+1}(C_mH_{2m+1}O)C=C(H)COO((CH_2CH_2O)_xCH_3)$, *FnHmEOx* ($Fn = C_nF_{2n+1}$; $Hm = C_mH_{2m+1}$; $EOx = CH_3(OC_2H_4)_xO$) récemment synthétisée au sein de l'équipe SOFFT, fait l'objet d'une étude de leur aptitude à former des nanostructures à compartiments dans l'eau (3D) et à l'interface eau/air (2D). Grâce à la réunion de trois segments d'affinités antagonistes au sein de la même molécule, ces composés amphiphiles forment des films stables à la surface de l'eau. Après transfert sur silicium, l'observation de ces films par AFM montre qu'ils présentent un réseau de nano-objets. Dispersés dans l'eau, ils forment des agrégats et des micelles, déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et visualisés par cryo-TEM. Cette étude est exposée dans un projet de publication intitulé « Compartmented Surface Micelles of a Y-Shaped Triaffine Amphiphile », *Langmuir* **2010**, to be submitted, dans laquelle nous présentons les résultats obtenus pour le composé *F10H7EO2*.

Enfin, des annexes regroupent les techniques expérimentales mises en place pour caractériser l'état solide des tétrablocs di(*FnHm*)(SAXS, TEM après cryofracture), à l'interface eau/air (BAM) ou après transfert sur substrat solide (AFM) et dispersés dans l'eau (diffusion dynamique de la lumière (DLS), cryo-TEM). La balance de Langmuir fait l'objet d'un développement dans le corps du manuscrit. Enfin, une conclusion générale dresse le bilan des résultats obtenus au cours de ces trois années de travaux de thèse, et ouvre quelques perspectives sur d'éventuelles futures expériences.

Ce manuscrit est construit selon la structure générale suivante : hormis le chapitre 1, bibliographique, chaque chapitre, ou sous-chapitre, correspondant à un projet particulier, contient un rappel bibliographique situant le contexte, un résumé factuel des résultats, et la publication ou le projet d'article.

Amphiphiles fluorés et nano-compartimentation de l'espace

I. Introduction

Les objectifs de ce travail de thèse se concentrent sur la synthèse de nouveaux amphiphiles perfluoroalkylés, l'élaboration, la caractérisation et le contrôle de leurs propriétés d'auto-assemblage, et en particulier leur comportement aux interfaces.

Ce chapitre présente l'état actuel des connaissances relatives au comportement auto-associatif dans l'eau d'amphiphiles moléculaires ou macromoléculaires semi-fluorés, ainsi que leur comportement aux interfaces air/eau et air/solides. Après avoir rappelé les propriétés physico-chimiques générales des chaînes fluorées, les séparations de phase dans les micelles par des mélanges de tensioactifs fluorés et hydrocarbonés, et l'utilisation des chaînes fluorées pour induire des nanoségrégations au sein d'auto-assemblages à 2 ou 3 dimensions sont illustrées par des exemples tirés de la littérature. Le comportement auto-associatif dans l'eau de copolymères amphiphiles semi-fluorés à blocs, en peigne, linéaires, en étoile classique et de type « miktoarm » est présenté. Diverses morphologies de micelles multicompartimentées sont obtenues par nanoségrégation de phase provoquée par les incompatibilités entre les différents blocs. L'état de l'art sur les surfaces nanostructurées par des films fins de diblocs *F_nH_m*, et leurs analogues acides carboxyliques, sur substrats solides ainsi que leurs applications potentielles en science des matériaux sont exposés.

II. Propriétés physico-chimiques générales des chaînes fluorées

Avant de décrire les caractéristiques des amphiphiles fluorés, rappelons les différences de propriétés qui apparaissent lorsque tous les atomes d'hydrogène d'une molécule sont remplacés par des atomes de fluor, passant ainsi d'un hydrocarbure (*HC*)

à un fluorocarbure ou perfluorocarbure (*FC*). Cette substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor modifie très fortement les propriétés physiques et chimiques de la molécule.

La plupart des caractéristiques propres aux chaînes fluorées résultent de la structure et des propriétés spécifiques de l'atome de fluor : sa forte électronégativité, sa faible polarisabilité, sa liaison très forte avec le carbone due à un très bon recouvrement de leurs orbitales 2s et 2p respectives. La liaison carbone-fluor est celle qui possède l'énergie de cohésion intramoléculaire la plus forte (487 kJ mol⁻¹ dans le CF₄ contre 418 kJ mol⁻¹ dans le CH₄). La taille de l'atome de fluor permet également, en partie, d'expliquer les propriétés particulières des chaînes fluorées. Atome relativement petit, son rayon de Van der Waals (1.47 Å) est cependant beaucoup plus élevé que celui de l'hydrogène (1.20 Å), (Table 1).

Table 1. Paramètres atomiques de l'atome de fluor comparés à ceux d'autres atomes.¹

Atome	Potentiel d'ionisation (kcal mol ⁻¹)	Affinité électronique (kcal mol ⁻¹)	Polarisabilité Atomique (Å ³)	Rayon de Van der Waals (Å)	Electronégativité de Pauling X _P
H	313.6	17.7	0.667	1.20	2.20
F	401.8	79.5	0.557	1.47	3.98
Cl	299.0	83.3	2.18	1.75	3.16
Br	272.4	72.6	3.05	1.85	2.96
I	241.2	70.6	4.7	1.98	2.66
C	240.5	29.0	1.76	1.70	2.55
N	335.1	-6.2	1.10	1.55	3.04
O	314.0	33.8	0.82	1.52	3.44

Ainsi, les *FCs* possèdent des propriétés physico-chimiques remarquables, parmi lesquelles de faibles interactions intermoléculaires, une rigidité et une stabilité plus importantes que celles de leurs analogues *HCs*. Les constantes diélectriques des *FCs* et leurs indices de réfraction sont très faibles. Ils combinent une hydrophobie extrême et une lipophobie prononcée, à l'origine de très faibles tensions de surface, d'énergies de cohésion faibles, responsables d'une importante capacité de dissolution des gaz et d'excellentes propriétés d'étalement. De plus, ils sont reconnus pour leur exceptionnelle inertie chimique et biologique.

¹ Bégué, J.-P.; Bonnet-Delpon, D. *Chimie bioorganique et médicinale du fluor*; EDP Science: Paris, 2005.

Les alcanes présentant une substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor sur une partie de leur chaîne sont des alcanes semi-fluorés, de formule $F(CF_2)_n(CH_2)_mH$, qualifiés de diblocs « *FnHm* » (Fig. 1). Malgré l'absence de tête polaire, ils présentent un caractère amphiphile marqué résultant de la combinaison d'éléments incompatibles : les blocs lipophile/hydrophobe (*Hm*) et fluorophile, lipophile/hydrophobe (*Fn*), non miscibles entre eux^{2,3,4,5}. Ils présentent une activité de surface importante capable de réduire très fortement la tension de surface des hydrocarbures⁶. La forte électronégativité des atomes de fluor induit un moment dipolaire important au niveau de la jonction CF_2-CH_2 , ainsi qu'une constante diélectrique plus élevée que celle des *FCs* ou *HCs* correspondants.

La liaison covalente d'une chaîne fluorée (*Fn*) et d'une chaîne hydrocarbonée (*Hm*), nécessaire à la formation d'un dibloc *FnHm*, génère des frustrations énergétiques et stériques responsables de leurs propriétés à la fois spécifiques et très différentes de celles des *Fn* et *Hm* analogues. Malgré la simplicité de la structure de ces tensioactifs dits « primitifs »⁷, la Figure 1 illustre le fait qu'ils ne sont pas simplement amphiphiles (affinités différentes, non miscibilité) mais également amphistériques (sections transverses ($\varnothing Fn$ et $\varnothing Hm$) différentes $\varnothing Fn \sim 27-30 \text{ \AA}^2$, $\varnothing Hm \sim 18-21 \text{ \AA}^2$) et amphidynamiques (conformations et régimes dynamiques distincts).

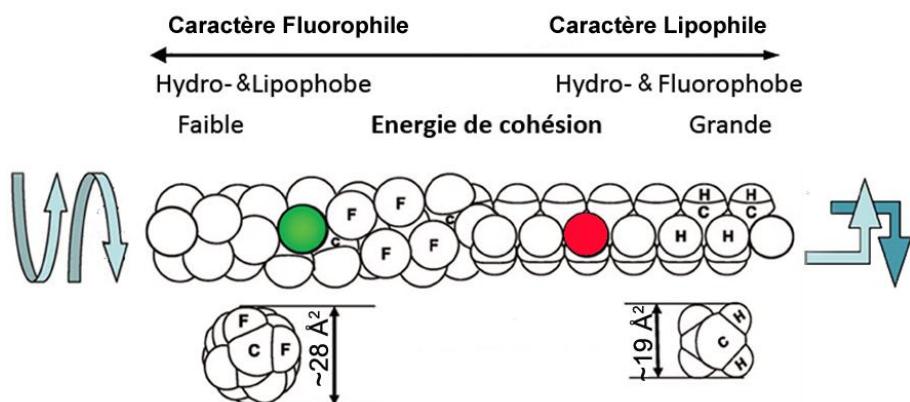


Figure 1. Représentation d'une chaîne alkyle linéaire partiellement fluorée ou dibloc *Fnhm* : association des caractères amphiphile, amphistérique et amphidynamique, d'après [4].

² Riess, J. G., *Tetrahedron* **2002**, 58, 4113.

³ Krafft, M. P., *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* **2006**, 44, 4251.

⁴ Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I.; Seger, W. F. C.; Thompson, R. L., *Langmuir* **1995**, 11, 977.

⁵ Krafft, M. P.; Riess, J. G. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1714.

⁶ Gaines, G. L., *Langmuir* **1991**, 7, 3054.

⁷ Turberg, M. P.; Brady, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7797.

III. Auto-assemblage de copolymères et d'amphiphiles partiellement fluorés en objets de taille micro- ou nanométrique

Cette partie du chapitre est consacrée à une mise au point bibliographique concernant les différents types de nanostructurations à 2D et 3D induites par des amphiphiles partiellement fluorés. Leur hydrophobie extrême, associée à un caractère lipophobe prononcé, place les chaînes fluorées comme moteurs puissants de l'auto-assemblage. Des ségrégations à l'échelle micro- et nanométrique induisent la compartimentation des espaces à deux ou trois dimensions d'auto-assemblages moléculaires en solution ou aux interfaces (micelles multicompartimentées, vésicules, bicouches, hémimicelles de surface...). Les études de mélanges de tensioactifs fluorés et hydrocarbonés ioniques révèlent la possibilité, sans visualisation directe, de ségrégations des micelles. En solution aqueuse, des études sur des copolymères à blocs semi-fluorés, ont mis en évidence la formation de micelles multicompartimentées d'architectures contrôlées. Aux interfaces, la formation de surfaces nanostructurées par les acides fluorés ou les diblocs *F_nH_m*, obtenues par Langmuir Blodgett ou spin-coating, ont fait l'objet de nombreux travaux.⁵

1. En phase aqueuse: systèmes colloïdaux à compartiments

1.1. Micelles de tensioactifs

Dans les années 70, les premières études réalisées sur des mélanges de tensioactifs fluorés et hydrocarbonés à tête polaire⁸ suggèrent que l'incompatibilité et la non miscibilité des chaînes fluorées et hydrocarbonées induiraient la formation de micelles ségrégées (Schéma 1a). Cependant, leur conclusion quant à l'absence de micelles mixtes a été sujette à controverse et invalidée en partie, sans visualisation directe de l'organisation des molécules au sein des micelles, mais par différentes techniques indirectes (principalement par des mesures de concentrations micellaires critiques (CMC), RMN du proton (¹H) et du fluor (¹⁹F) dont les déplacements chimiques (δ) sont caractéristiques de l'environnement des groupements, fluorescence, diffraction des

⁸ Murkerjee, P.; Yang, A. Y. S., *J. Phys.Chem.* **1976**, 80, 1388.

neutrons aux petits angles (SANS), études théoriques). Une revue récente présente l'état de l'art à la fois des certitudes et des confusions relatives aux phénomènes de ségrégation dans les micelles formées de mélanges de tensioactifs fluorés et hydrocarbonés (mélanges de tensioactifs anioniques, cationiques, catanioniques).⁹ Les mélanges de tensioactifs anioniques sont ceux qui ont été le plus étudiés. Le schéma 1b présente une micelle mixte obtenue avec un mélange de tensioactifs anioniques (dodécanoate de sodium ($C_{11}H_{23}CO_2Na$) et perfluoroctanoate de sodium ($C_7F_{15}CO_2Na$)). Les déplacements chimiques (en RMN 1H et ^{19}F)¹⁰, associés à des résultats de SANS^{11,12} ne sont compatibles qu'avec l'existence d'une population de micelles homogène avec des ségrégations intra-micellaires. Les preuves qu'il n'existe ni totale démixtion ou ségrégation des tensioactifs (Schéma 1a₁), ni unique formation de micelles parfaitement mixtes (Schéma 1a₂), ont également été apportées par l'étude des déplacements chimiques (RMN 1H et ^{19}F) réalisée sur un mélange de décylsulfate de sodium ($C_{10}H_{21}SO_4Na$) et de perfluoroctanoate de sodium. Les résultats sont en faveur avec une seule population de micelles, mixtes, mais possédant préférentiellement des zones de tensioactifs fluorées et hydrocarbonées respectivement coordinées entre eux.¹³

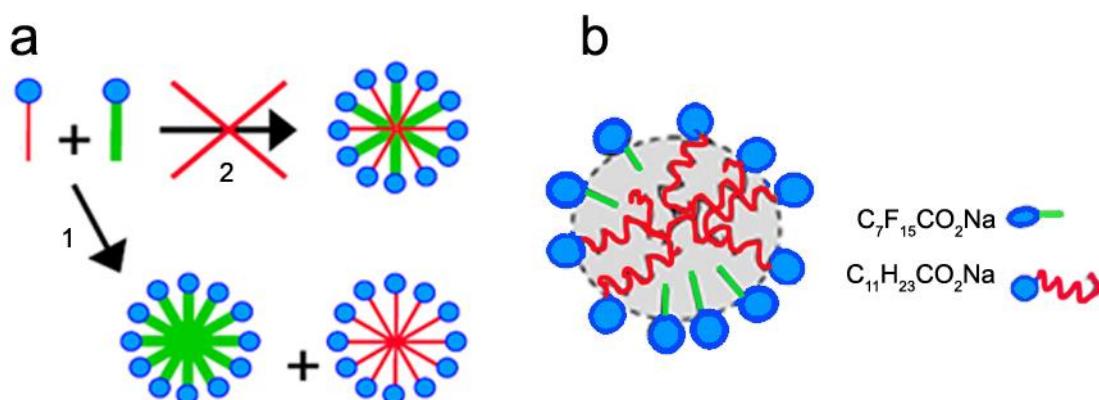


Schéma 1. Modèles de ségrégations possibles des micelles obtenues par mélange de tensioactifs anioniques fluorés et hydrocarbonés : a) démixtion totale, d'après [8] ou b) ségrégation intramoléculaire, d'après [10].

⁹ Peyre, V. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 305.

¹⁰ Amato, M. E.; Caponetti, E.; Chillura Martino, D.; Pedone, L. *J. Phys.Chem. B* **2003**, *107*, 10048.

¹¹ Caponetti, E.; Chillura Martino, D.; Floriano, M. A.; Triolo, R. *Langmuir* **1993**, *9*, 1193.

¹² Pedone, L.; Chillura Martino, D.; Caponetti, E.; Floriano, M. A.; Triolo, R. *J. Phys.Chem. B* **1997**, *107*, 10048.

¹³ Nordstierna, L.; Furó, I.; Stilbs, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6704.

Au milieu des années 90, H. Ringsdorf propose de créer des micelles nano-compartimentées, dans l'optique de former des systèmes synthétiques subdivisés et contrôlés, à l'image de certains systèmes biologiques.^{14,15} Plusieurs groupes se sont ensuite consacrés à développer des stratégies pour préparer ces micelles compartimentées obtenues par auto-assemblage de copolymères amphiphiles. Le processus d'auto-organisation peut mettre en jeu plusieurs types d'interactions : électrostatiques de courte portée, par liaisons hydrogènes ou par répulsion hydrophobe.

Les nouveaux systèmes colloïdaux formés possèdent une couronne hydrosoluble et un cœur renfermant des nanodomains hydrophobes ségrégés. Les sous domaines existants dans le cœur hydrophobe sont incompatibles et se présentent comme des compartiments bien séparés capables de propriétés de solubilisation sélective. Les molécules composées de blocs fluorés et hydrocarbonés hydrophobes sont des candidats de choix dans beaucoup d'études menées. Une revue récente discute des stratégies possibles pour obtenir de tels systèmes.¹⁶ Ces systèmes ne tirent pas seulement leur intérêt dans le challenge que présente leur élaboration. En effet, la coexistence de nanodomains différenciés au sein même de micelles, capables de solubilisations sélectives, ouvre le champ à des applications potentielles en médecine, en pharmacie et dans le domaine des biotechnologies^{16,17} (nano-capsules, délivrance de principes actifs).

Deux classes de copolymères sont utilisées dans la construction de ces micelles multicompartimentées (Schéma 2) : les polysavons séquencés en peigne (polymères issus d'unités monomériques elles mêmes amphiphiles) et les tensioactifs macromoléculaires (macromolécules constituées de segments polymériques présentant des hydrophilie/hydrophobie différentes).¹⁸

¹⁴ Ringsdorf, H. In *Conference on Supramolecular Chemistry: Molecular Recognition and Drug-Receptor Interactions*, Salamanca (Spain), Aug 29-Sept 3 1996; Salamanca (Spain), Aug 29-Sept 3 1996.

¹⁵ Ringsdorf, H.; Lehmann, P.; Weberskirch, R. In *217th National Meeting of the American Chemical Society* Anaheim, CA, March 21-25, 1999.

¹⁶ Laschewsky, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 274.

¹⁷ Lutz, J.-F.; Laschewsky, A., *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 813.

¹⁸ Laschewsky, A., *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 124, 1.

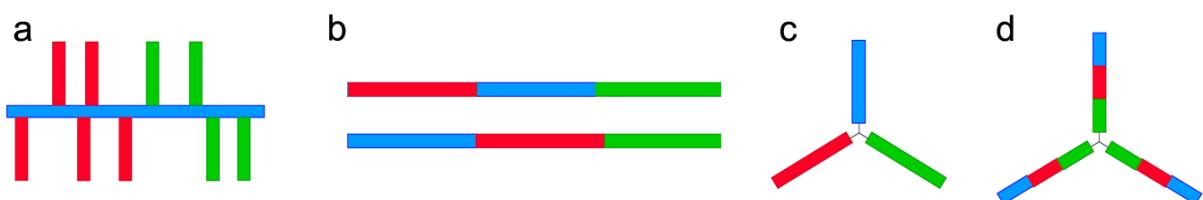


Schéma 2. Représentation schématique des architectures moléculaires des copolymères à blocs ABC utilisés dans la formation de micelles multicompartimentées. a) Polysavon séquencé en peigne, b) tribloc linéaire, c) étoile « miktoarm » et d) étoile à blocs. A : segment hydrophile (bleu), B : segment hydrocarboné (rouge) C : segment fluoré (vert).

1.2. A partir de polysavons séquencés

Deux groupes se sont principalement intéressés à l'élaboration de micelles à deux compartiments hydrophobes à partir de polysavons séquencés. La copolymérisation de monomères hydrosolubles acrylamides en présence de tensioactifs polymérisables fluorés et hydrocarbonés engendre la formation in-situ d'un polymère auquel sont attachés deux types de micelles (hydrocarbonées et fluorées) le long du squelette hydrophile (Schéma 3).¹⁹ La structure de ce système a pu être établie par des expériences de viscosité et de fluorescence. Néanmoins, dans cet exemple, aucune interface commune n'existe entre les domaines hydrophobes incompatibles au profit d'une ségrégation des deux amphiphiles en micelles.

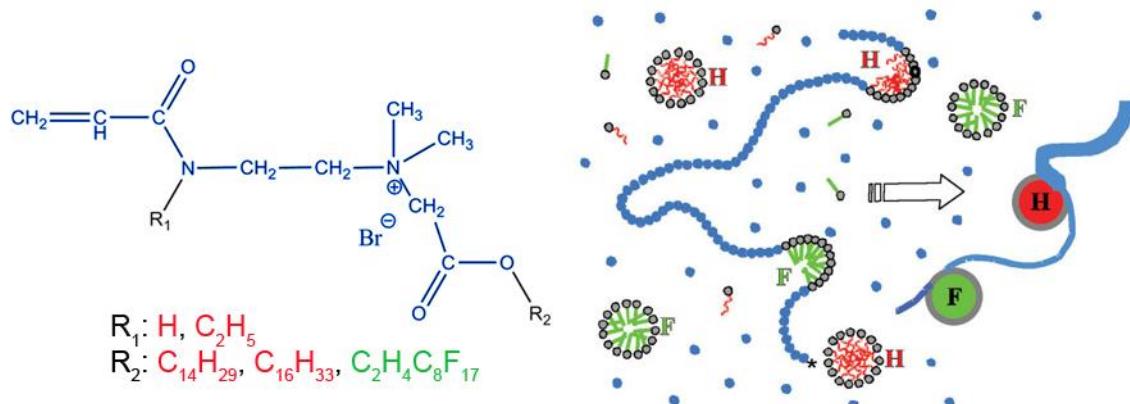


Schéma 3. Formules semi-développées des tensioactifs utilisés en copolymérisation avec l'acrylamide (gauche) et représentation schématique des micelles **H** et **F** sur le squelette poly(acrylamide), respectivement formées par les tensio-actifs hydrocarbonés et fluorés, d'après [19].

Par la suite, la formation de micelles multicompartimentées a été obtenue par des polysavons type copolymères en peigne obtenus par copolymérisation de tensioactifs

¹⁹ Stähler, K.; Selb, J.; Candau, F., *Langmuir* **1999**, 15, 7565.

cationiques polymérisables possédant des chaînes hydrocarbonées ou fluorées. Ces systèmes sont synthétisés de deux façons différentes : par copolymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT de motifs styrènes modifiés²⁰ (par addition de chaînes hydrocarbonées ou fluorées), ou par polyadditions séquencées d'α-ω-diamines modifiées avec le 1,4-dibromobut-2-ène (Schéma 4).²¹ Lorsque le polysavon possède des blocs partiellement fluorés et hydrocarbonés distincts et non une répartition statistique par enchaînement aléatoire des monomères, une ségrégation des domaines hydrophobes est mise en évidence (par étude des signaux RMN et temps de relaxation, de la viscosité réduite, de l'activité de surface et l'aptitude à solubiliser sélectivement une sonde hydrocarbonée ou fluorée).

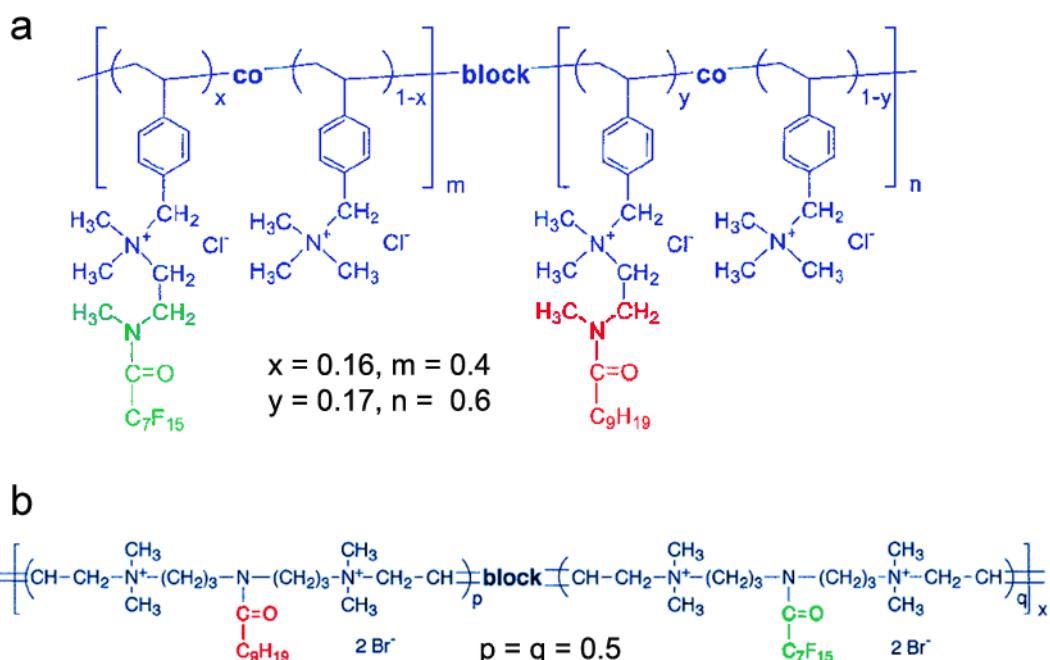


Schéma 4. Copolymères à blocs, de type peigne, utilisés pour la formation de micelles multicompartimentées, a) d'après [20], b) d'après [21].

1.3. A partir de tensioactifs macromoléculaires

La seconde méthode d'obtention de micelles multicompartimentées, repose sur l'auto-assemblage dans l'eau, de structures macromoléculaires amphiphiles (Schéma 2) constituées d'un segment hydrophile (noté A) et de deux segments hydrophobes et incompatibles (notés B et C).

²⁰ Kotzев, A.; Laschewsky, A.; Rakotoaly, R. H., *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3257.

²¹ Kotzev, A.; Laschewsky, A.; Adriaensens, P.; Gelan, J., *Macromolecules* **2002**, 35, 1091.

1.3.1. Polymères hydrophiles à groupements terminaux hydrophobes

Les premiers exemples rapportés dans la littérature sont des polymères hydrophiles avec des groupements terminaux hydrophobes et incompatibles. Le premier tribloc, de type BAC (Schéma 5), a été synthétisé par polymérisation cationique vivante du 2-méthyl-2-oxazoline.²² Il est constitué d'un segment central hydrophile (P_x) ayant à chacune des extrémités, un segment hydrophobe, respectivement fluoré (F') ou hydrocarboné (L_n) de longueurs bien définies ($F' = C_8F_{17}CH_2CH_2$ et $L_n = C_4H_8N_2C_nH_{2n+1}$, $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$).

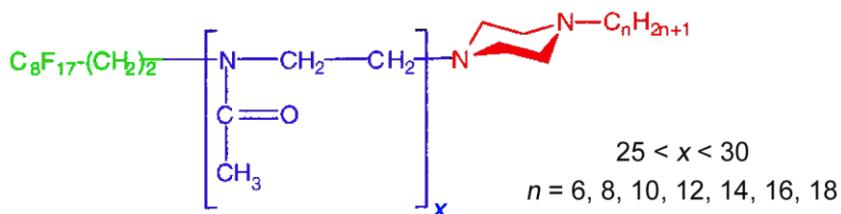


Schéma 5. Formule semi développée du copolymère $F'P_xL_n$, d'après [22]

Le comportement auto-associatif dans l'eau de cette série de composés a premièrement été étudié par diffusion de la lumière, fluorescence (en présence du pyrène utilisé comme sonde) et relaxation en RMN du fluor. Le modèle présenté (Schéma 6), indique que les segments hydrocarbonés et fluorés commenceront à se ségrégner à des concentrations dans l'eau différentes, pour former deux populations de micelles, ayant des coeurs exclusivement hydrocarbonés (dès 0.03% en poids) ou fluorés (31% en poids), et reliées par des segments polymériques hydrophiles. A ce stade, la séparation en microdomaines de la structure des micelles reste incertaine.

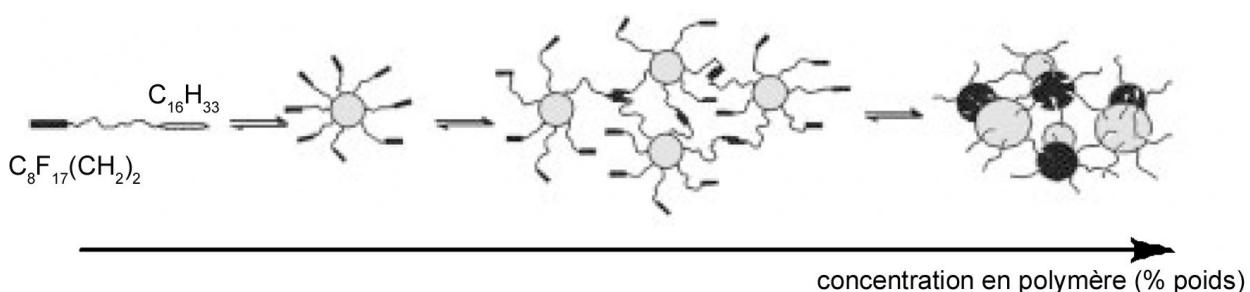


Schéma 6. Modes d'agrégations possibles du copolymère $F'P_{25}L_{16}$ en fonction de sa concentration dans l'eau, d'après [22]

²² Weberskirch, R.; Preuschen, J.; Spiess, H. W.; Nuyken, O., *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 995.

Plus récemment, il a été montré que ces copolymères, possédant des segments hydrophiles plus longs ($x = 35, 57, 72$ et $n = 16$) forment des micelles cylindriques (de rayon $\sim 3\text{-}4$ nm et de longueur $\sim 18\text{-}36$ nm), dont le cœur peut accueillir un dopant fluoré (1, 4-diiodoperfluorobutane) quand le bloc hydrophile est suffisamment long ($x = 57, 72$). Ce résultat, mis en évidence par SAXS sur des solutions micellaires, confirme l'existence d'un compartiment entièrement fluoré au sein du cœur hydrophobe de la micelle.²³ Le schéma 4 propose une représentation schématique de l'agrégation.

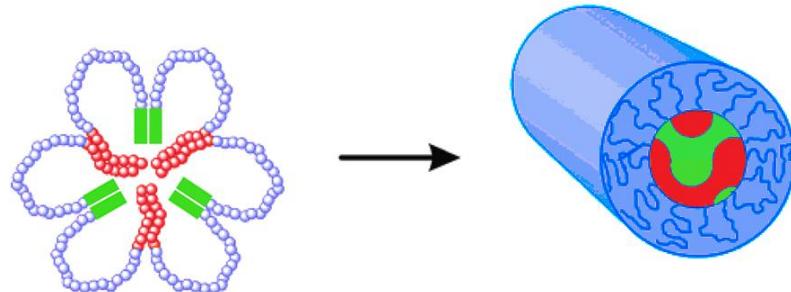


Schéma 4. Représentation schématique de l'agrégation de $\text{F}'\text{PxL}_{16}$ dans l'eau ($\text{F}' = \text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{L}_{16} = \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{P}_x = [\text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}_2\text{H}_4]_x$, avec $x = 35, 57, 72$), d'après [23].

Une autre stratégie pour obtenir des micelles multicompartimentées consiste à mettre en solution aqueuse une macromolécule possédant trois segments polymériques d'affinités antagonistes. Récemment, de nouveaux types de micelles multicompartimentées en solution aqueuse ont été visualisés par microscopie électronique à transmission après cryogénérisation de la solution (cryo-TEM).

1.3.2. Copolymères à blocs linéaires

a. EO-*b*-PS-*b*-PB

Dans un premier exemple, l'introduction sélective, d'une chaîne fluorée (C_6F_{13}) au sein des blocs poly(styrène) d'un copolymère à bloc poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(styrène)-*b*-1,2-poly(butadiène), EO-*b*-PS-*b*-PB, modifie fortement la morphologie des agrégats formés dans l'eau.²⁴ Des expériences de diffusion dynamique de la lumière, de diffraction des rayons X et neutrons aux petits angles, associées à une visualisation directe par microscopique électronique en transmission (TEM), montrent que la

²³ Kubowicz, S.; Thünemann, A. F.; Weberskirch, R.; Möhwald, H., *Langmuir* **2005**, 21, 7214.

²⁴ Zhou, Z.; Li, Z.; Ren, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10182.

morphologie des micelles formées, n'est plus sphérique avec un cœur homogène, hydrophobe PS-PB, et une couronne hydrophile EO. En effet, l'introduction des segments fluorés induit la formation d'une micelle ellipsoïdale avec un cœur ségrégué. La compartimentation du cœur de la micelle semble limitée à deux domaines hydrophobes concentriques (modèle cœur/enveloppe ou oignon, Fig. 2).

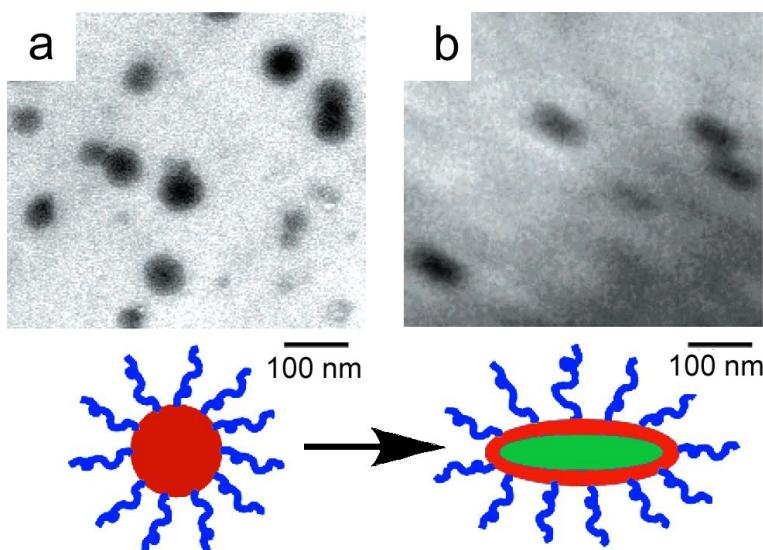


Figure 2. Images de TEM de micelles formées par a) EO-*b*-PS-*b*-PB et b) EO-*b*-PS-*b*-PB modifié par ajout de C₆F₁₃. En dessous : représentations schématiques des micelles, d'après [24].

b. PVBM-*b*-PS-*b*-PVBFP

La première visualisation de micelles à compartiments obtenues par auto-assemblage dans l'eau d'un copolymère tribloc linéaire ABC a été réalisée sur un copolymère synthétisé par RAFT, et possédant un long bloc cationique hydrophile chlorure de poly(chlorure de *N*-méthyl-4-(4-vinylbenzyl)morpholin-4-iium) (PVBM), suivi de deux blocs hydrophobes plus courts polystyrène (PS) et poly(pentafluorophényl 4-vinylbenzyl éther) (PVBFP) (Fig. 3a). Elle a mis en évidence la formation d'une nouvelle morphologie de micelles à cœur nanocompartimenté.²⁵ L'image de cryo-TEM obtenue après dispersion des copolymères en milieu aqueux (mélange dioxane/eau, puis eau pure) présente la première micelle multicompartmentée à bloc fluoré de type « framboise » (« raspberry »), (Fig. 3b). Les objets sphériques observés ($\varnothing \sim 12\text{-}15\text{ nm}$) correspondent aux coeurs hydrophobes des micelles ($\varnothing \sim 20\text{-}30\text{ nm}$) et sont composés

²⁵ Kubowicz, S.; Baussard, J.-F.; Lutz, J.-F.; Thünemann, A. F.; von Berlepsch, H.; Laschewsky, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5262.

de domaines ségrégés comme l'atteste l'existence de petites sphères ($\varnothing \sim 3$ nm) plus sombres (Fig. 3b). Ces zones sont le résultat de la ségrégation des groupes fluorés et non des blocs PVBFP au sein d'un cœur hydrocarboné mixte PS-PVBFP. Le bon contraste des images entre les zones fluorées et hydrocarbonées provient du cortège électronique important existant autour des atomes de fluor. Ainsi, les zones fluorées apparaissent plus sombres. La forte solvatation des chaînes hydrophiles formant la couronne de la micelle fait que leur densité électronique est comparable à celle de l'eau à l'état vitreux. Ainsi, les domaines hydrophiles n'apparaissent pas en raison de l'absence de contraste.

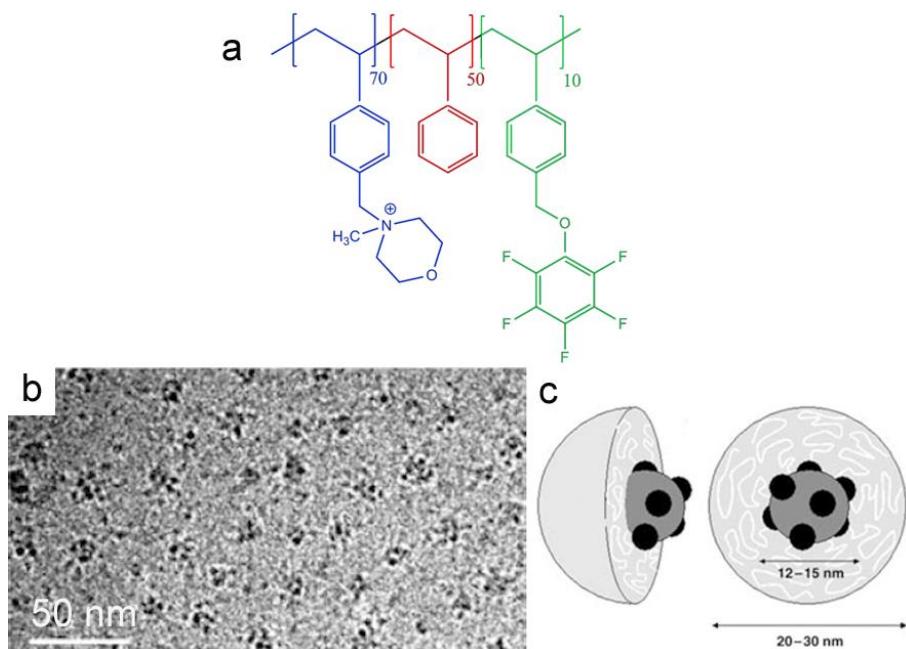


Figure 3. a) Structure du copolymère tribloc PVBM-*b*-PS-*b*-PVBFP. b) Image de cryo-TEM des micelles multicompartimentées formées par le tribloc. c) Représentation schématique d'une micelle multicompartimentée obtenue par auto-assemblage du tribloc en solution aqueuse, d'après [25].

c. EHA-*b*-OEGA-*b*-FA

Jusqu'à présent, la cryo-TEM a permis de visualiser sans ambiguïté la compartmentation du cœur des agrégats. Néanmoins, aucune preuve n'est apportée sur l'éventuelle ségrégation dans le volume de la micelle, car la cryo-TEM ne fournit qu'une projection en 2D d'un objet tridimensionnel. Plus particulièrement, aucune précision n'est donnée sur la présence des domaines fluorés en surface ou à l'intérieur du cœur hydrophobe. Une étude récente de cryo-tomographie électronique, réalisée sur des

micelles type framboise révèle que les domaines fluorés sont dispersés dans tout le cœur hydrocarboné (Fig.4).²⁶ En effet, cette technique d'imagerie permet la reconstruction en 3D d'un objet, avec une résolution de quelques nanomètres, grâce à une série de mesures effectuées sur des tranches. Les micelles étudiées, environ cinq fois plus grosses que celles rapportées précédemment, sont obtenues en solution aqueuse, par un copolymère tribloc linéaire de type BAC (Schéma 5) obtenu par trois polymérisations successives de type RAFT des monomères suivants : acrylate de 2-éthylhexyle (EHA) ou acrylate de butyle (BuA), acrylate d'oligoéthylène glycol monométhyléther (OEGA) et 1H,1H,2H,2H- acrylate de perfluorodécyle (FA)²⁷.

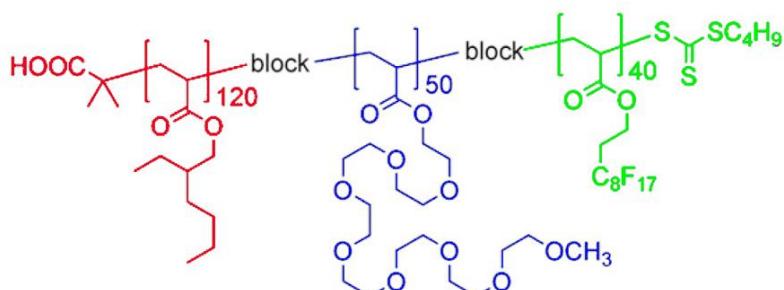


Schéma 5. Structure du copolymère tribloc linéaire $(\text{EHA})_{120}\text{-}b\text{-}(\text{OEGA})_{50}\text{-}b\text{-}(\text{FA})_{40}$, d'après [27].

Ces copolymères sont originaux par rapport à ceux déjà étudiés en deux points : ils ont une séquence de type BAC, et des longueurs de chaînes hydrophobes asymétriques. Cette asymétrie des blocs hydrophobes ($(\text{EHA})_{120}$ vs $(\text{FA})_{40}$), associée à des blocs hydrophiles devant se courber afin de créer autour du cœur hydrophobe un écran protecteur contre la phase aqueuse, sont le moteur d'une ségrégation des chaînes hydrophobes antagonistes à la fois favorisée et originale. La figure 4 présente des images obtenues en cryo-TEM (a) et cryo-tomographie électronique (b) des micelles de $(\text{EHA})_{120}\text{-}b\text{-}(\text{OEGA})_{50}\text{-}b\text{-}(\text{FA})_{40}$ à 0.5% en poids en solution aqueuse.

²⁶ von Berlepsch, H.; Böttcher, C.; Skrabania, K.; Laschewsky, A., *Chem. Commun.* **2009**, 2290.

²⁷ Skrabania, K.; von Berlepsch, H.; Böttcher, C.; Laschewsky, A., *Macromolecules* **2010**, 43, 271.

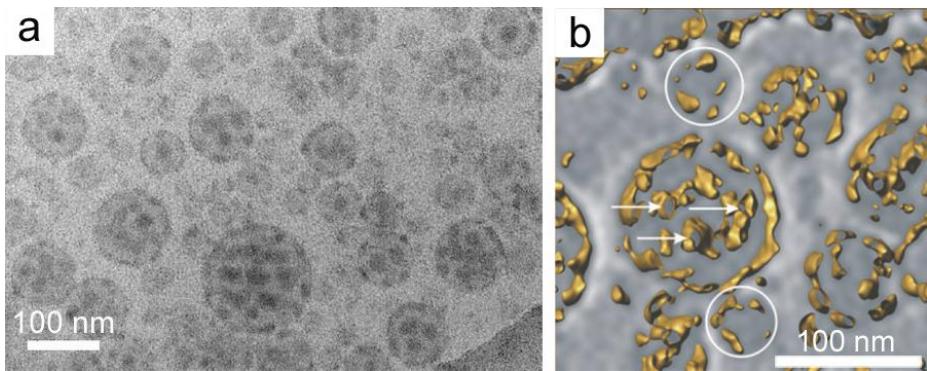


Figure 4. a) Images de cryo-TEM et b) de cryo-tomographie électronique d'une tranche du centre de la micelle (5 nm d'épaisseur) obtenues avec le $(EHA)_{120}-b-(OEGA)_{50}-b-(FA)_{40}$, d'après [26] et [27].

Cette morphologie est appelée de type « ballon de foot » (« soccer ball »). Pour la première fois, la morphologie du cœur multi-compartimenté est appréhendée sans ambiguïté et révèle la pénétration des domaines riches en fluor à l'intérieur d'un cœur lipophile. Augmenter la longueur du bloc hydrophile, et diminuer celle du bloc fluoré, revient à changer complètement la morphologie des micelles. En effet, les domaines fluorés sont désormais moins nombreux, plus grands et placés en périphérie du cœur hydrophobe (Fig. 5). Cette localisation des domaines fluorophiles, en périphérie et non au sein du cœur hydrophobe, pourrait s'avérer très intéressant pour des propriétés de transport associé à une délivrance de principes actifs.

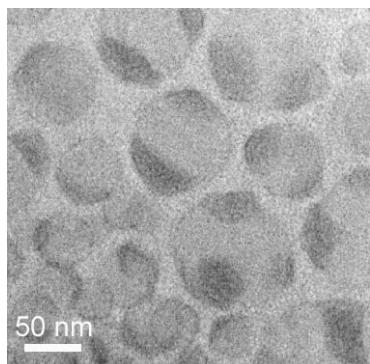


Figure 5. Image de cryo-TEM obtenues avec le $(EHA)_{120}-b-(OEGA)_{109}-b-(FA)_{23}$ montrant la localisation en périphérie du cœur hydrophobe des blocs fluorés, d'après [27].

d. EO-*b*-EHA-*b*-FA

Une autre morphologie complexe a été mise en évidence par l'assemblage dans l'eau de copolymères linéaires triblocs obtenus par deux étapes de polymérisation RAFT, en utilisant un macroamorceur de type EO comme agent de transfert, avec l'acrylate de 2-éthylhexyle (EHA) ou acrylate de butyle (BuA) et l'acrylate de perfluorodécyle (FA)

(Fig. 6a). Dans cet exemple, une cristallisation des segments fluorés au sein des cœurs lipophiles de micelles sphériques, est observée en cryo-TEM.²⁸ La morphologie, souvent plate, des domaines fluorés, avec des chaînes adoptant la conformation la plus étendue, serait la conséquence d'une très grande tension interfaciale entre les blocs du cœur, empêchant toute entropie conformationnelle. Ce phénomène, appelé le «superstrong segregation régime» a fait l'objet de travaux théoriques.²⁹

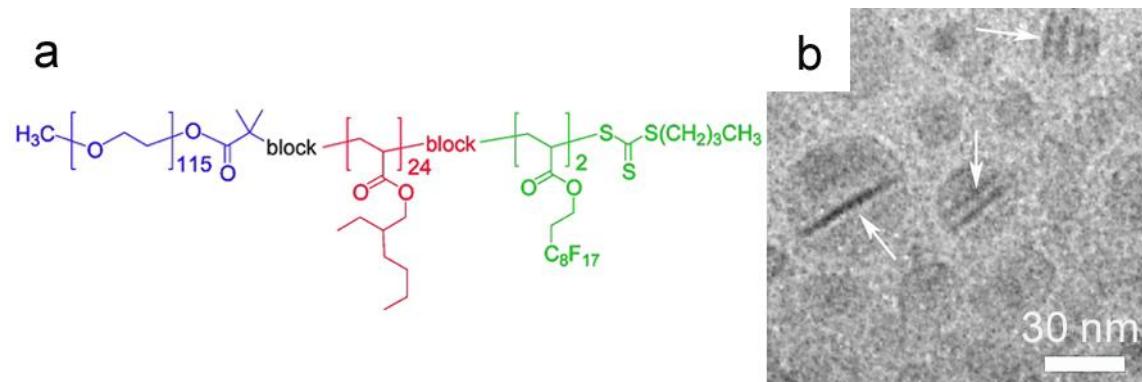
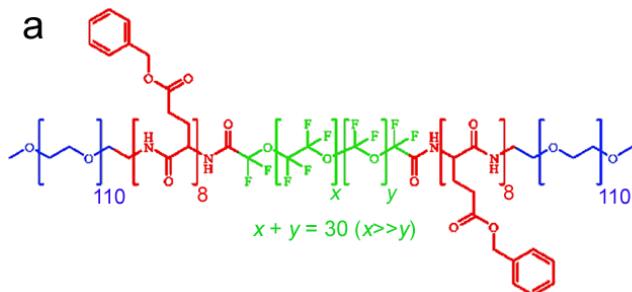


Figure 6. a) Structure du copolymère tribloc linéaire PEO-*b*-(EHA)₂₄-*b*-(FA)₂ et b) image de cryo-TEM montrant des segments fluorés étirés (flèches blanches) au sein du cœur hydrophobe, d'après [28].

e. EO-*b*-PBLG-*b*-PFPE-*b*-PBLG-*b*-EO

Un copolymère pentabloc linéaire et symétrique (ABCBA) (Fig. 7a) a été synthétisé par couplage entre un α,ω -perfluoroéther fonctionnalisé avec deux copolymères diblocs (A : EO, B : poly(*L* – glutamate de γ -benzyle) (PBLG) et C : poly(perfluoroéther) (PFPE)).³⁰ En solution aqueuse, il forme, en grande majorité, des micelles cylindriques, qui coexistent avec quelques micelles sphériques (Fig 7b). La morphologie la plus probable adoptée est le modèle « cœur fluoré-enveloppe hydrocarbonée-couronne hydrophile » (Fig 7c).



²⁸ Skrabania, K.; Laschewsky, A.; Von Berlepsch, H.; Böttcher, C., *Langmuir* **2009**, 25, 7594.

²⁹ Semenov, A. N.; Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1995**, 28, 7491.

³⁰ Thünemann, A. F.; Kubowicz, S.; von Berlepsch, H.; Möhwald, H., *Langmuir* **2006**, 22, 2506.

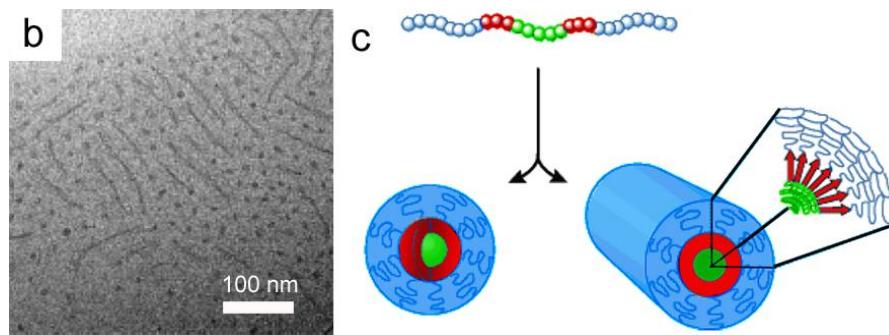


Figure 7. a) Structure du copolymère pentabloc linéaire PEO-*b*-PBLG-*b*-PFPE-*b*-PBLG-*b*-PEO, b) image de cryo-TEM des micelles et c) représentation schématique du modèle, d'après [30].

f. PtBS-*b*-PB-*b*-PtBMA

Le dernier exemple de copolymère à bloc linéaire se distingue des précédents dans la structure du copolymère et des micelles multicompartimentées obtenues. Le terpolymère étudié, le (poly(4-*tert*-butoxystyrène)-*b*-polybutadiène-*b*-poly(*tert*-méthacrylate de butyle, PtBS-*b*-PB-*b*-PtBMA), ne contient pas de bloc hydrophile et son bloc central (PB) est modifié et rendu fluorophile par réaction entre la double liaison terminal du PB et le tridécafluorooctane-1-thiol (Fig. 8a)³¹. La formation, dans le dioxane, de micelles possédant un cœur fluoré et une enveloppe multicompartimentée, induite par microségrégation de phase entre les blocs PtBS et PtBMA, a été mise en évidence par TEM en utilisant l'oxyde de ruthénium RuO₄, comme marqueur spécifique du PtBs (Fig. 8b). Deux morphologies de micelles sont rencontrées : la couronne possède plusieurs domaines PtBS et PtBMA (1), ou les micelles sont de type Janus (2). Le passage de ces micelles sphériques dans l'éthanol, engendre la formation d'assemblages cylindriques ondulés et compartimentés (« de type Bambou ») en vertu de la solubilité sélective du PtBMA dans l'éthanol (Fig. 8c). Trois morphologies sont présentes : des points de ramifications (1), des cylindres ondulés (2) et ses extrémités (3).

³¹ Fang, B.; Walther, A.; Wolf, A.; Xu, Y.; Yan, J.; Müller, A. H. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2877.

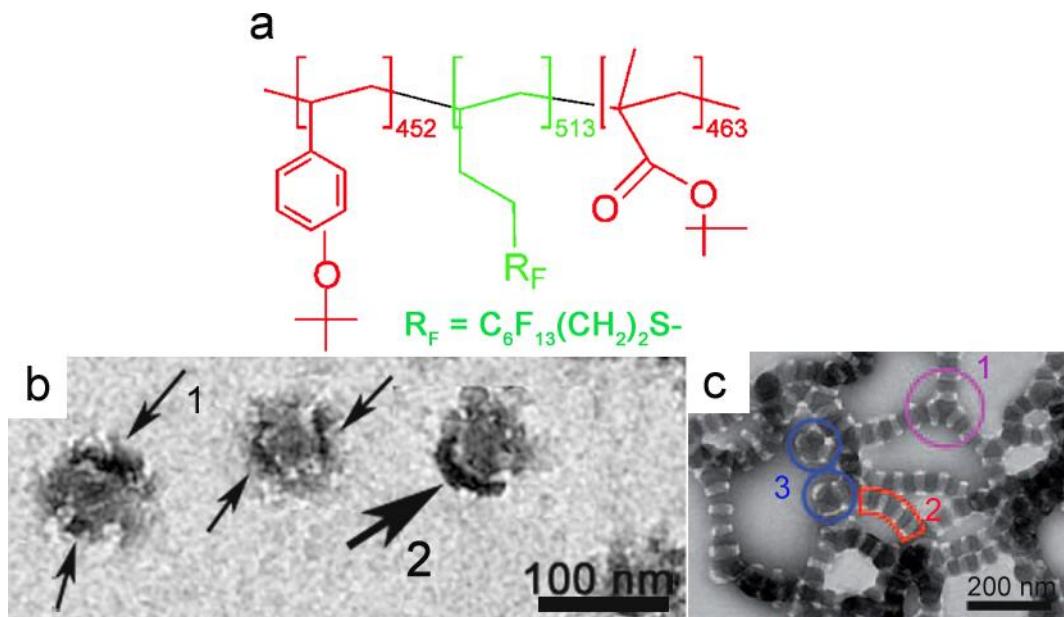


Figure 8. a) Structure moléculaire du copolymère PtBS-*b*-PB-*b*-PtBMA modifié. Images TEM des micelles obtenues b) dans le dioxane et c) dans l'éthanol, d'après [31]. Les flèches signalent les segments PtBS.

1.3.3. Copolymères en étoile

a. de type « mikto-arm »

Cet exemple tire profit des frustrations énergétiques et stériques provenant de la combinaison de trois segments polymériques non miscibles aux affinités antagonistes (EO, poly(éthylène d'éthyle) (E) et poly(oxide de perfluoroéthylène) (F)) au sein de copolymères triblocs en étoile de type « miktoarm » μ -E.EO.F(x - y - z) (Schéma 5)^{32,33}. x (2), y (6, 7, 9, 13) et z (2, 3, 5) ne représentent pas les longueurs de chaînes mais respectivement les poids moléculaires des blocs E, O et F en kg mol⁻¹. La synthèse de ces composés repose sur deux étapes successives de polymérisation anionique (bloc E puis EO), suivi d'un couplage avec le bloc F. Le bloc hydrophile a un poids moléculaire plus important afin de favoriser la dispersion dans l'eau du système. A titre d'exemple, $x = 2$, $y = 7$ et $z = 2$, représentent respectivement 35 motifs lipophiles, 159 motifs hydrophiles et 12 motifs fluorophiles.

³² Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P., *Macromolecules* **2004**, 37, 8933-8940.

³³ Li, Z.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P., *Science* **2004**, 306, 98.

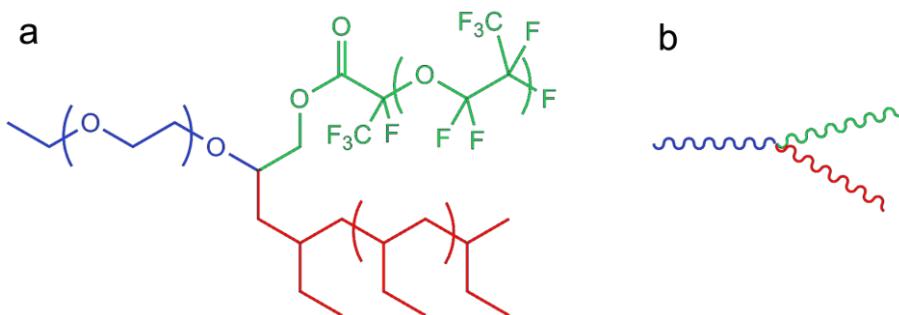


Schéma 5. Formule semi-développée (a) et représentation schématique du copolymère en étoile de type « miktoarm » μ -E.EO.F (b), d'après [32] et [33].

L'originalité de ces étoiles vient du fait qu'elles sont constituées de branches polymères de natures chimiques différentes reliées entre elles par un seul point de ramification. Ainsi, l'architecture de la molécule contraint les deux segments hydrophobes à entrer en contact avec la chaîne hydrophile. Une fois dispersé dans l'eau, un cœur hydrophobe compartimenté, constitué des chaines fluorée et hydrocarbonée se forme, protégé de l'eau grâce aux segments hydrophiles. La nanocompartimentation du cœur hydrophobe est directement visualisée par cryo-TEM (Fig. 9).

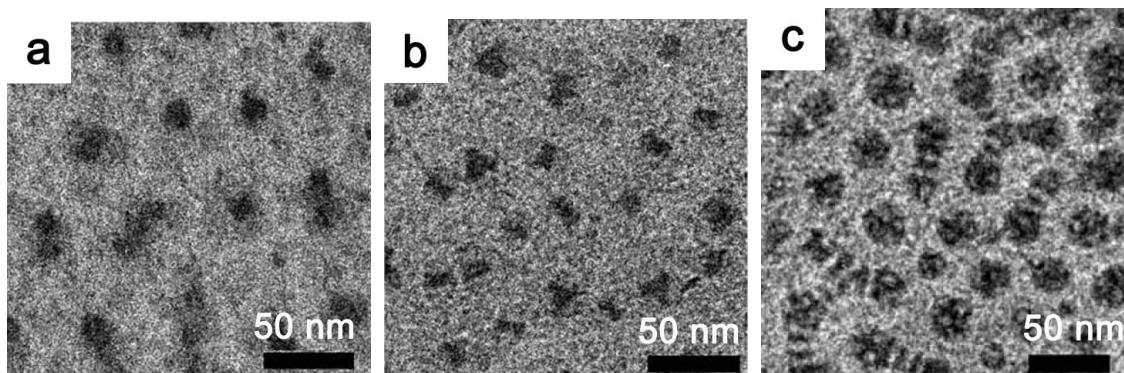


Figure 9. Images de cryo-TEM de solutions à 1% dans l'eau de a) μ -E.EO.F(2-13-2), b) μ -E.EO.F(2-13-3) et c) μ -E.EO.F(2-9-5), d'après [32] et [33].

Les structures formées peuvent être contrôlées par les longueurs relatives des différents blocs.³⁴ Quand les blocs EO sont les plus longs, l'interface la plus favorable devient courbée favorisant la formation de micelles discrètes circulaires ou à lobes, au cœur compartimenté (Figure 9a-b). A l'inverse, les μ -E.EO.Fs possédant des blocs O plus courts favorisent la formation de micelles segmentées allongées, consistant en une superposition de disques, créés par les blocs F et E étendus, protégés par une enveloppe EO (Figure 9c – Schéma 6).

³⁴ Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P., *Langmuir* **2006**, 22, 9409-9417.

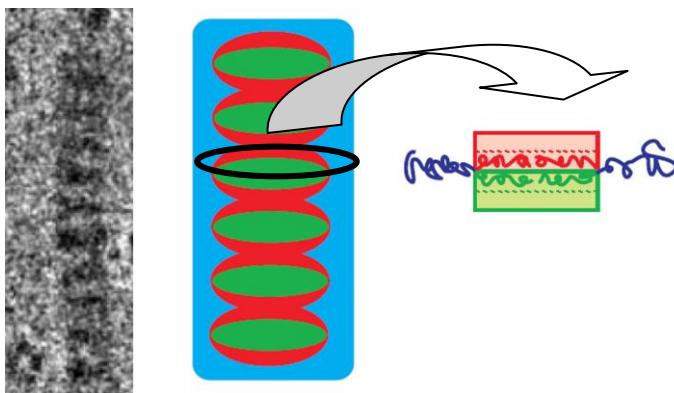


Schéma 6. Représentation schématique de l'arrangement des molécules au sein de la micelle, d'après [33].

Des micelles multicompartimentées obtenues par le μ -E.EO.F(2-13-2) ont été utilisées avec succès pour solubiliser deux molécules différentes, dans chacun des nano-compartiments présents en leur cœur. En effet, des études d'absorption ont démontré que les deux chromophores pyrène et un dérivé du fluoronaphtalène, sont sélectivement confinés, dans les domaines hydrocarbonés et fluorés.³⁵ L'introduction de tétrahydrofurane (THF) dans l'eau induit une évolution de la morphologie allongée des micelles de μ -EOF vers des micelles ellipsoïdales. En effet, le THF, bon solvant des blocs E et O, provoque le déplacement des blocs E du cœur vers l'extérieur de la micelle, formant ainsi une couronne (EO) autour du cœur F.³⁶ Une étude menée sur plusieurs mois, par cryo-TEM et DLS a mis en évidence que le mélange binaire de solutions micellaires obtenues par les diblocs E0(2-6 ou 2-9) avec celles obtenues par les μ -EOF (2-6-2 ou 2-9-2) est un bon moyen pour faire évoluer la morphologie des micelles multicompartimentées en des morphologies nouvelles et plus monodisperses en taille.³⁷

b. à blocs et hyperbranchés

Le dernier cas présenté est le seul exemple de micelles multicompartimentées obtenues par un copolymère à blocs en étoile, hyperbranché et semi fluoré³⁸ (Fig. 10a). Sur les multiples sites réactifs du macroinitiateur de type oxyanion (oxatane de 3-éthyl-3-hydroxyméthyle, HP), sont copolymérisés de façon séquentielle, des monomères hydrophiles (méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle, DMAEMA) puis des monomères

³⁵ Lodge, T. P.; Rasdal, A.; Li, Z.; Hillmyer, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17608.

³⁶ Liu, C.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P., *Langmuir* **2008**, 24, 12001.

³⁷ Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2006**, 39, 765.

³⁸ Mao, J.; Ni, P.; Mai, Y.; Yan, D. *Langmuir* **2007**, 23, 5127.

fluorés (méthacrylate d'octafluoropentyle, OFPMA). L'auto-assemblage de ce copolymère en micelles à compartiments, dans les solutions aqueuses acides ou dans des mélanges diméthylformamide (DMF)/eau ($\text{pH} = 3.0$), a été mis en évidence par plusieurs techniques (TEM, DLS, microélectrophorèse, mesure de potentiel zeta), sur plusieurs longueurs de blocs DMAEMA ($x = 15, 30, 60$). Les enveloppes des micelles sont constituées de DMAEMA protonés, tandis que les cœurs de HP contiennent des zones d'OFPMA ségrégées, observables en TEM (Fig. 4b-c).

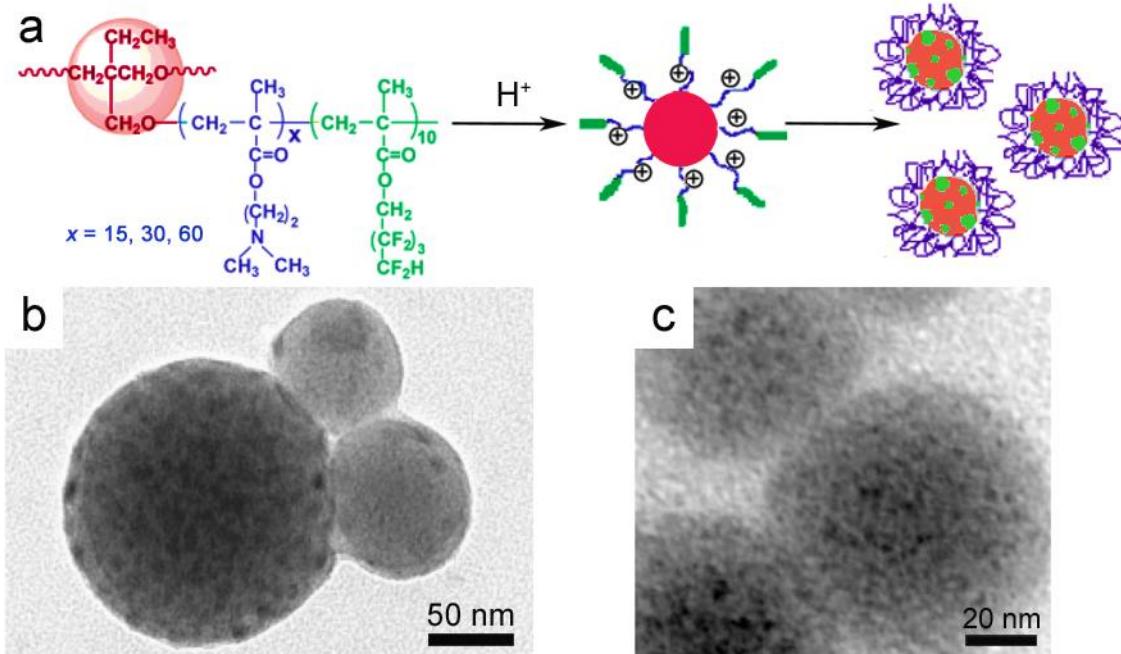


Figure 10. a) Structure moléculaire du copolymère HP-star-PDMAEMA-*b*-POFPMA et représentation schématique de son association en milieu aqueux acide. Images TEM des micelles à compartiments obtenues dans l'eau, à $\text{pH} = 3.0$, b) $x = 30$ et c) $x = 60$, d'après [38].

Dans les mélanges DMF/eau, la morphologie adoptée est totalement différente. Le copolymère ($x = 60$) forme alors des nano-fibres monodisperses, structures minimisant le contact entre le cœur et le mélange.

Nous avons vu sur quelques exemples, que les copolymères à blocs linéaires ou en étoile offrent un bon contrôle de la nanostructure des micelles multicompartimentées. D'autres exemples ont été rapportés, comme l'utilisation d'une paire de tensioactifs ioniques³⁹ de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SO}_3^- (\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$.

³⁹ Unsal, H.; Aydogan, N. *Langmuir* **2009**, 25, 7884.

2. Aux interfaces : hémimicelles de surface (*FnHm*)

2.1 Formation et caractérisation des nano-objets

Des micelles de surface monodisperses et de grande taille, ont été visualisées, par AFM, sur des monocouches d'acides carboxyliques partiellement fluorés transférées sur du verre ($C_nF_{2n+1}(CH_2)_mCOOH$, $n = 10, 8, 6, 4$; $m = 0, 10, 16, 22$) en présence de cations métalliques (K^+ , Cd^{2+} , La^{3+}) dans la sous phase.⁴⁰ Ces micelles ne se forment qu'en présence d'ions divalents qui condensent les têtes polaires. La Figure 11a présente l'image d'une monocouche dense obtenue par le $C_8F_{17}(CH_2)_{10}COOH$.

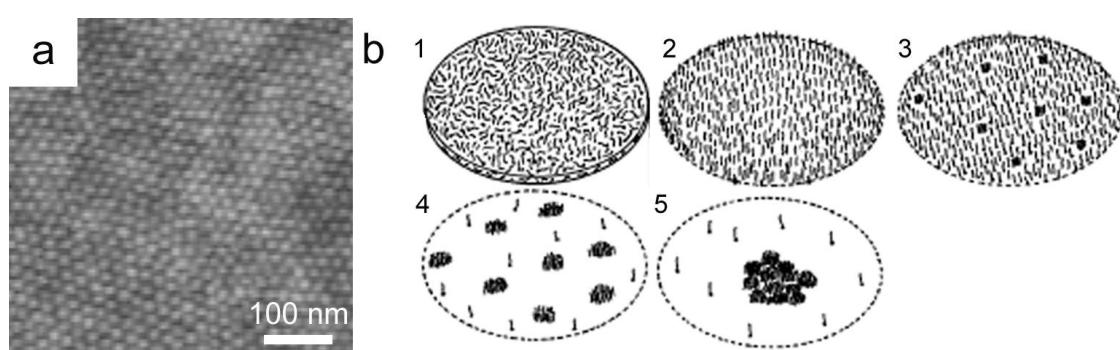


Figure 11. a) Image d'AFM d'une monocouche de $C_8F_{17}(CH_2)_{10}COOH$ formée à la surface d'une solution aqueuse ($pH = 7$, présence de La^{3+}). b) Illustration du mécanisme de formation du réseau de micelles de surface, d'après [40].

Des expériences de spectroscopie infrarouge de réflexion absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) réalisées directement sur la phase aqueuse et sur substrat solide ont permis de déterminer l'orientation, la conformation et l'organisation des molécules à la surface de l'eau ou sur le substrat (chaînes inclinées dans un arrangement triclinique).^{41,42} La taille des micelles varie selon la structure de la molécule. Le moteur principal de la ségrégation de ces tensioactifs ioniques en micelles serait l'interaction entre les groupements acides carboxyliques et les cations présents dans la sous phase.⁴³ Les étapes du mécanisme de formation de ces micelles sont illustrées en Figure 11b : étalement de la goutte contenant le $C_8F_{17}(CH_2)_{10}COOH$ (b1), évaporation du solvant et obtention d'un film inhomogène et instable

⁴⁰ Kato, T.; Kameyama, M.; Ehara, M.; Iimura, K.-I. *Langmuir* **1998**, *14*, 1786.

⁴¹ Ren, Y.; Iimura, K.-I.; Kato, T. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 332, 339.

⁴² Ren, Y.; Iimura, K.-I.; Ogawa, A.; Kato, T. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 4305.

⁴³ Kmetko, J.; Datta, A.; Evmenenko, G.; Dutta, P., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10818.

thermodynamiquement (b2), nucléation d'une phase condensée (b3), croissance de clusters (micelles) suite aux collisions entre tensioactifs (b4), réunion des micelles de surfaces par interaction de Van der Waals.

Des films de Langmuir des diblocs *F_nH_m* possédant des longueurs de chaînes variables ($n = 6, 8, 10$; $m = 14, 16, 18, 20$), ont été visualisés après transfert sur silicium par microscopie à force atomique (AFM).^{44,45,46,47,48} Les images d'AFM montrent que ces films sont composés d'objets plus ou moins circulaires, appelés hémimicelles ou micelles de surface ($\varnothing \sim 30$ nm, 3 nm de hauteur) organisées en réseau hexagonal quand ces dernières sont circulaires (Fig. 12).

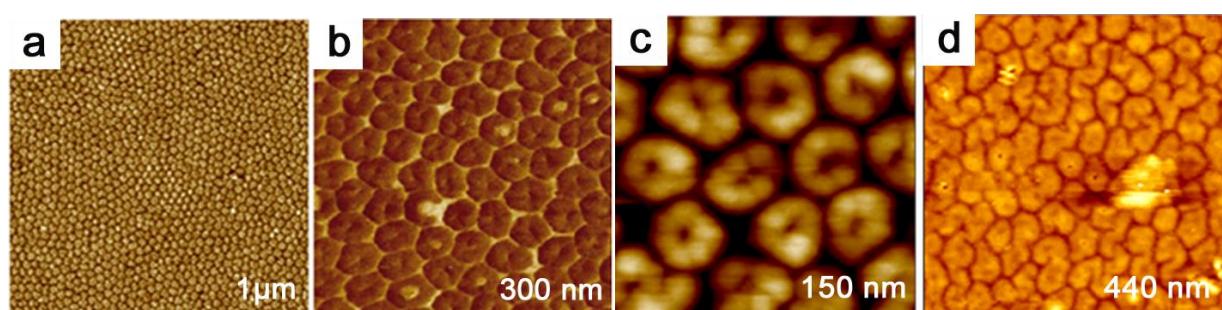


Figure 12. a et c) Images AFM de topographie et b) de phase d'une monocouche de *F8H16* transférée sur silicium à environ 7 mN m^{-1} . d) Images AFM de topographie d'une monocouche de *F8H20* transférée sur silicium à environ 5 mN m^{-1} , d'après [45-46-48].

Ces objets se forment avant la compression et sont présents à grandes aires moléculaires. Quand le transfert est effectué à pression de surface nulle (*F8H14*, *F8H16*) ou à une pression de surface proche de zéro ($\Pi \sim 0.5 \text{ mN m}^{-1}$), des micelles quasi toutes circulaires ont pu être imagées par AFM après transfert sur silicium (Fig. 13).⁴⁹ Leur dimension et leur forme dépendent de la longueur du segment hydrocarboné. La non-dépendance du diamètre des micelles avec la longueur du segment fluoré a été observée⁴⁶, puis confirmée par une étude théorique.⁵⁰

⁴⁴ Maaloum, M.; Muller, P.; Krafft, M. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2002**, 41, 4331.

⁴⁵ Zhang, G.; Maaloum, M.; Muller, P.; Benoit, N.; Krafft, M. P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1566.

⁴⁶ Maaloum, M.; Muller, P.; Krafft, M. P., *Langmuir* **2004**, 20, 2261-2264.

⁴⁷ Zhang, G.; Marie, P.; Maaloum, M.; Muller, P.; Benoit, N.; Krafft, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10412.

⁴⁸ Gonzalez Perez, A.; Schmutz, M.; Waton, G.; Romero, M. J.; Krafft, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 756.

⁴⁹ Gonzalez-Pérez, A.; Contal, C.; Krafft, M. P., *Soft Matter* **2007**, 3, 191.

⁵⁰ Semenov, A. N.; Gonzalez-Pérez, A.; Krafft, M. P.; Legrand, J. F., *Langmuir* **2006**, 22, 8703.

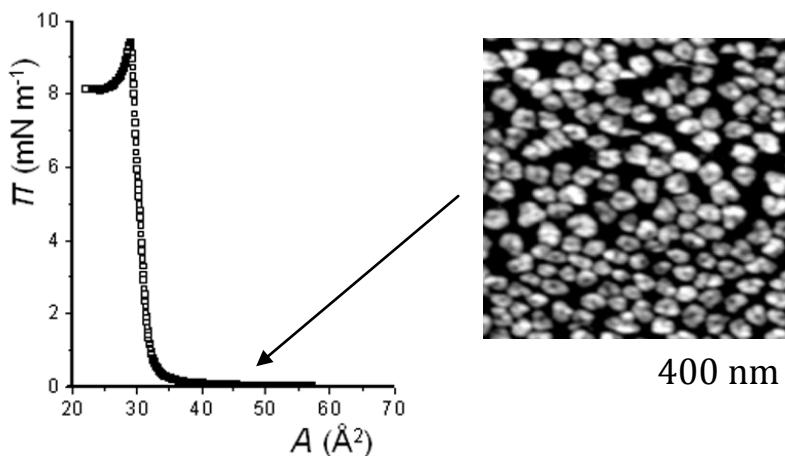


Figure 13. Isotherme de compression d'un film de *F8H16* et image AFM (topographie) du film transféré sur silicium à pression de transfert nulle ($A = 41 \text{\AA}^2$), d'après [49]

Il apparaît que les micelles allongées (de largeur proche du rayon d'une micelle circulaire) sont nettement moins présentes quand le transfert est effectué à des pressions de transfert élevées. La formation des micelles circulaires serait le résultat de la coalescence de deux extrémités d'une micelle allongée⁴² (Schéma 7).

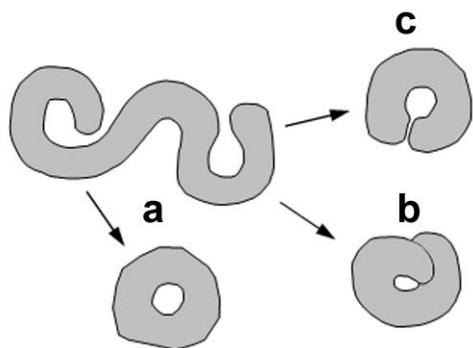


Schéma 7. Représentation schématique des différents types de coalescence entre les deux extrémités d'une micelle allongée pour former une micelle a) toroïdale et circulaire, b-c) imparfairement refermées, d'après [4].

La formation des micelles à la surface de l'eau ne semble pas résulter d'une nucléation induite par l'évaporation du solvant (pas de micelles observées aux très grandes aires moléculaires), ni de la compression (micelles observées à des pressions de transfert nulles). Il existerait une concentration critique en *FnHm* nécessaire à l'agrégation des diblocs. Un traitement théorique propose un modèle confirmant cette hypothèse⁵⁰: lors de la formation des micelles, une coexistence entre deux phases condensées serait observée, une phase dense de micelles de *FnHm* orientés verticalement à la surface de l'eau, avec une phase constituée de molécules orientées horizontalement sur l'eau (phase P). La stabilité et la monodispersité de la taille des micelles seraient induites par les interactions électrostatiques à longue distance (de type

répulsion) qui prennent leur origine dans le moment dipolaire existant dans les diblocs au niveau de la jonction entre les chaînes fluorées et hydrocarbonées ($\text{CF}_2\text{-CH}_2$)⁵⁰.

L'ambiguïté concernant l'orientation des diblocs $FnHm$ a été résolue grâce à des expériences de réflectivité des rayons X sur des films de LB obtenus par les diblocs $F8H16$ ⁵¹ transférés sur silicium à 7 mN m^{-1} (Fig. 8). La variation de la densité électronique en fonction de la hauteur dans la micelle indique que les blocs fluorés pointent vers l'air (sur 1 nm, densité : 487 e nm^{-3}) alors que les blocs hydrocarbonés sont en contact avec le silicium (1.93 nm, densité : 290 e nm^{-3}). La différence entre la hauteur de la micelle (2.93 nm) et la longueur de la molécule (3.32 nm) pourrait provenir de l'état fluide des Hm à la surface de l'eau.

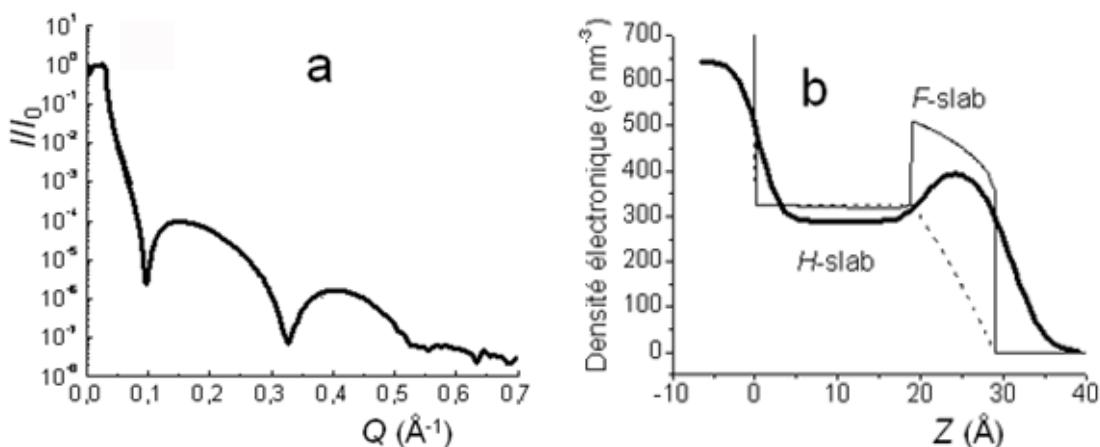


Figure 14. Réflectivité des rayons X (a) et variation de la densité électronique en fonction de la hauteur d'une micelle (b) mesurées sur une monocouche de $F8H16$ transférée sur silicium à 7 mN m^{-1} , d'après [51].

Jusqu'à présent, les résultats présentent l'auto-assemblage des $FnHm$ en micelles de surface après transfert sur substrat solide. De ce fait, la question de l'auto-assemblage des $FnHm$ à la surface de l'eau a été sujette à controverse. L'existence des micelles de surface à la surface de l'eau a été mise en évidence par diffraction des rayons X en incidence rasante (GISAX) à l'ESRF (Grenoble - Synchrotron) sur des monocouches de $F8H16$ formées à la surface de l'eau d'une cuve de Langmuir (Fig. 15).⁵²

⁵¹ Maaloum, M.; Muller, P.; Krafft, M. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2002**, 41, 4331.

⁵² Fontaine, P.; Goldmann, M.; Muller, P.; Fauré, M.-C.; Kolovanov, O.; Krafft, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 512.

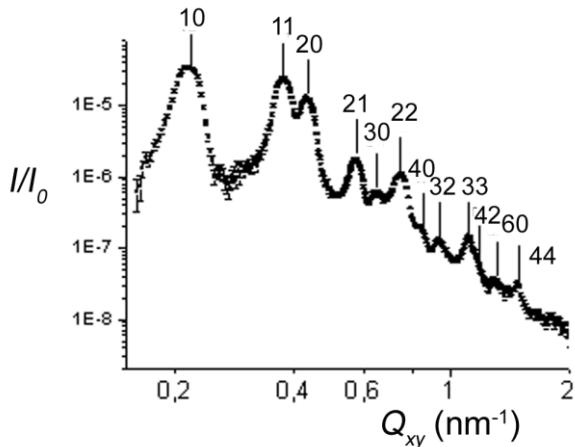


Figure 15. Spectre de diffraction GISAXS obtenu sur une monocouche de F8H16 sur l'eau compressée à 5 mN m^{-1} : position et indexation des pics. I/I_0 et Q_{xy} représentent respectivement l'intensité normalisée et le vecteur de diffusion, d'après [52].

Les spectres de diffraction obtenus entre 0.5 et 7 mN m^{-1} (zone de l'isotherme où les *FnHm* sont dans un état liquide condensé et forment une monocouche stable et dense) révèlent des pics de diffraction indiquant une organisation du système à la surface de l'eau. Cette expérience établit pour la première fois, et sans ambiguïté, que le dibloc *F8H16* forme à l'interface eau/air un réseau hexagonal à 2D avec une répétition ordonnée de domaines circulaires de 33.5 nm de diamètre.

Des micelles de surface en forme de spirales ou de rubans ont été mises en évidence par AFM et réflectivité des rayons X sur des films de *F14H20* déposés par spin-coating ou par la technique de Langmuir-Blodgett sur du mica ou du silicium (Fig. 16).⁵³ Les structures formées sont dépendantes de la nature du solvant utilisé : l'hexafluoroxylène induit des structures en spirales tandis que la décaline (et la perfluorodécaline) favorise la formation de rubans. Il est intéressant de noter que la transformation de la forme des objets a également lieu quand l'atmosphère change au dessus des micelles.

⁵³ Mourran, A.; Tartsch, B.; Gallyamov, M. O.; Magonov, S.; Lambreva, D.; Ostrovskii, B. I.; Dolbnya, I. P.; de Jeu, W. H.; Moeller, M., *Langmuir* **2005**, 21, 2308.

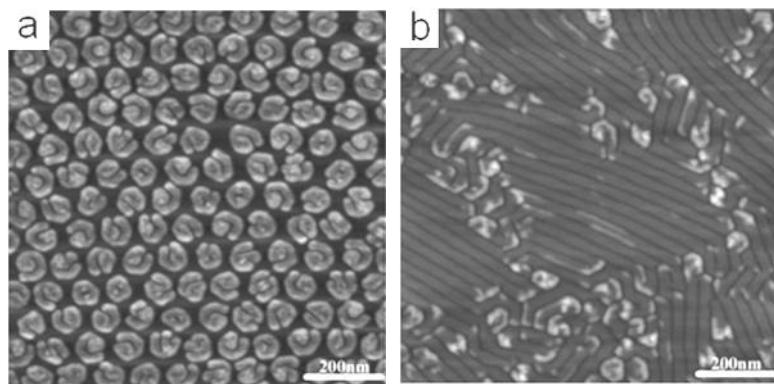


Figure 16. Images AFM (topographie) de monocouches de *F14H20* obtenues par spin-coating sur mica à partir de solution de *F14H20* a) dans l'hexafluoroxylène et b) dans la décaline, d'après [53].

Une dernière série de travaux confirme que la nanostructuration (formation et morphologie des micelles) n'est pas contrôlée par le transfert ou le substrat solide, mais induite uniquement par un processus d'auto-assemblage généré par les molécules elles-mêmes. En effet, l'auto-assemblage de *F12H19* ou de *F14H18* par dépôt de solutions de diblocs dans le CO₂ supercritique sur mica ou graphite (HOPG), induit la formation de micelles de surface (appelées structures toroïdales) ayant un diamètre de l'ordre de 50 nm et une hauteur de 4-5 nm (Fig. 17).⁵⁴ Dans le cas d'une surface HOPG, une décompression lente du système lors de la formation de la monocouche induit un changement de morphologie. Les *FnHm* s'organisent alors en bandes le long d'un axe d'épitaxie.

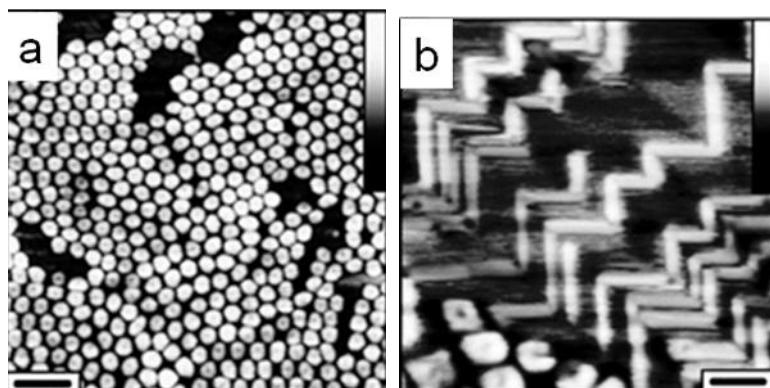


Figure 17. Images AFM de topographie de la structuration de surface obtenue par dépôt de solution de *F12H19* dans le CO₂ supercritique sur a) mica et b) sur HOPG, d'après [54].

⁵⁴ Gallyamov, M. O.; Mourran, A.; Tartsch, B.; Vinokur, R. A.; Nikitin, L. V.; Khokhlov, A. R.; Schaumburg, K.; Moeller, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2642.

Des isothermes de compression ont été également réalisées sur des monocouches de Langmuir mixtes formées de dipalmitoylphosphatidyléthanolamine DPPE et du dibloc *F8H16* à l'interface eau/air.^{55,56} Le dibloc est capable de former des micelles de surface circulaires au dessus de la phase liquide condensée formée par la DPPE. En effet, à des pressions de surface faibles le film présente une séparation latérale avec une alternance de domaines de micelles de surface provenant de l'auto-assemblage des *F8H16* en coexistence avec des zones de monocouches de DPPE. Dès qu'une pression seuil de l'ordre de 10 mN m^{-1} est atteinte, soit dans un état de haute densité, les micelles de *F8H16* sont éjectées vers l'air et forment une deuxième couche d'épaisseur monomoléculaire sur la monocouche de phospholipides qui, elles, restent en contact avec l'eau. Le phénomène est réversible selon un effet « ascenseur ».

2.2 Applications en science des matériaux

Des surfaces de silicium ($\sim 1 \text{ cm}^2$) décorées par un réseau hexagonal constitué de micelles de surface formées par auto-assemblage de *F8H20* à la surface de l'eau (Fig 18a), ont été récemment utilisées pour former des gabarits servant à organiser des nanoparticules métalliques (argent et or).⁵⁷ Le réseau de micelles transféré à 5 mN m^{-1} sur silicium joue le rôle de masque. Le dépôt de nanoparticules métalliques s'effectue sous vide par évaporation lente du métal, qui va se placer dans les interstices présents entre les micelles. Ces dernières sont ensuite évaporées sous vide, dans des conditions douces, et un réseau de nanoparticules métalliques, espacées les unes des autres d'environ 25 nm, forme le « négatif » du réseau hexagonal des micelles (Fig. 18c-d).

Des expériences d'oxydation de CO en CO_2 par absorption du CO sur le réseau hexagonal de nanoparticules d'or à basse température ont révélé que ce système est efficace en catalyse hétérogène.⁵⁷ En effet, la formation de CO_2 a été mise en évidence par des expériences de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en mode transmission) sur 12h à 100°C . Cette technique permet d'analyser les fonctions chimiques présentes par détection des vibrations caractéristiques des liaisons.

⁵⁵ Maaloum, M.; Muller, P.; Krafft, M. P., *Langmuir* **2004**, 20, 2261.

⁵⁶ Krafft, M. P.; Giulieri, F.; Fontaine, P.; Goldmann, M., *Langmuir* **2001**, 17, 6577.

⁵⁷ Charrault, E.; He, M.; Muller, P.; Maaloum, M.; Petit, C.; Petit, P., *Langmuir* **2009**, 25, (19), 11285.

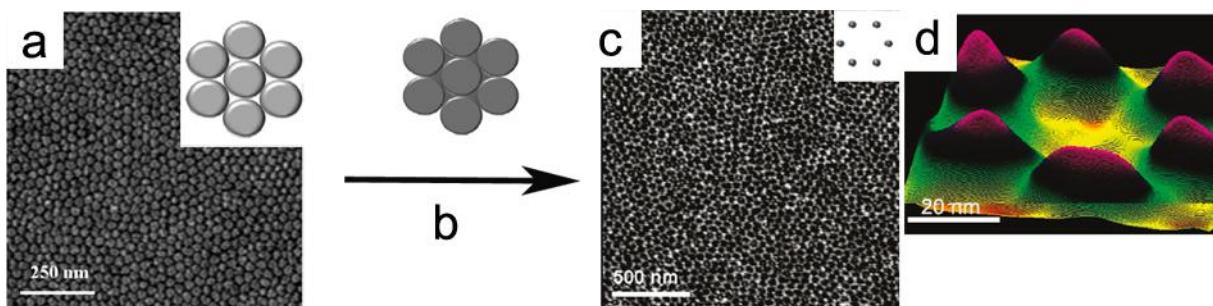


Figure 18. a) Image AFM de la monocouche de *F8H20* transférée sur silicium. b) Représentation schématique des nanoparticules d'or présentes entre les interstices des micelles. c-d) Réseau hexagonal de nanoparticules d'or obtenu après évaporation des micelles de *F8H20*, d'après [57].

Un autre exemple démontre que les films de LB nanostructurés par les micelles de surface formées par des acides gras perfluoroalkylés ($C_nF_{2n+1}COOH$, $n = 16, 18$, *F16* et *F18* respectivement), peuvent servir de gabarits dans la fabrication de films de SiO_2 nanostructurés.⁵⁸ La méthode, relativement simple à mettre en œuvre consiste à former un film de LB, par ces acides gras perfluoroalkylés, transféré à la pression désirée sur du mica (Fig. 19a-b). Le substrat est ensuite immergé dans une solution contenant du perhydropolysilazane (PHPS, motif de répétition : SiH_2-NH) qui s'adsorbe dans les interstices du réseau de micelles. L'hydrolyse (par une solution de peroxyde d'hydrogène 30% : éthanol (9 :1)) permet la conversion totale des groupements SiH et $SiNH$ en SiO_2 . Des images d'AFM montrent que le film de silice présente la même nanostructuration que le film de LB, « en négatif » (Fig. 19c et d).

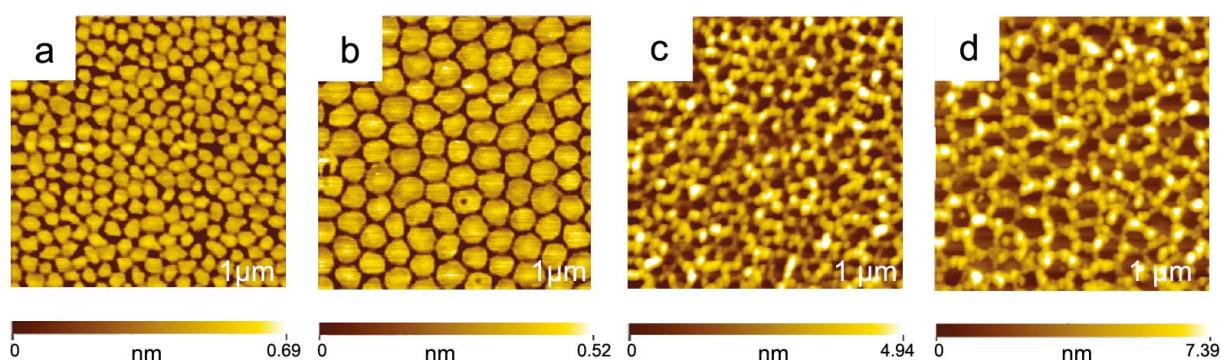


Figure 19. Images AFM : a-b) d'une monocouche de *F16* et *F18* transférée sur mica par LB, c-d) de la nanostructuration du silicium obtenue à partir des gabarits a et b, d'après [58].

⁵⁸ Kataoka, S.; Takeuchi, Y.; Endo, A. *Langmuir* **2010**, 26, 6161.

La formation de films nanostructurés à 2D, par auto-assemblage sur l'eau des *FnHm*, serait une propriété intrinsèque à la structure et aux longueurs relatives des chaînes antagonistes, et ne serait pas induite par compression, par le transfert ou l'interaction avec le substrat. Cette capacité combinée à leur biocompatibilité ouvre potentiellement le champ à de nombreuses applications en science des matériaux et en médecine. L'utilisation du réseau de micelles de surface après transfert sur substrat solide dans la réalisation de gabarits présente plusieurs avantages. Elle représente une alternative moins couteuse et facile à mettre en œuvre si on la compare avec des techniques de lithographie de pointe. Elle possède également l'avantage d'une absence de contrôle de la polydispersité des *FnHm*, ce qui est au contraire nécessaire dans les nano-lithographies faisant intervenir l'auto-assemblage de solutions colloïdales ou de copolymères à blocs.

2

Monocouches de Langmuir d'alcanes semi-fluorés *FnHm* : Compression de micelles de surface auto-assemblées – Persistance des hémimicelles et nanostructuration de l'espace du 2D vers le 3D

I. Généralités sur les monocouches de Langmuir

Une monocouche de Langmuir est un film d'épaisseur monomoléculaire formé à l'interface liquide/gaz (le plus souvent eau/air) par des substances insolubles dans la phase liquide.^{1,2,3} Peu de molécules sont capables de former des monocouches de Langmuir stables à l'interface eau/air. C'est le cas des tensioactifs possédant une tête hydrophile comme les acides gras⁴, les phospholipides⁵ et les copolymères amphiphiles.⁶ Leur tête hydrophile confère une affinité avec l'eau tandis que les chaînes hydrocarbonées ou les blocs hydrophobes s'opposent à la solubilisation.

La figure 1 présente une représentation schématique d'une isotherme de compression d'un tensioactif de type acide gras. Selon leur capacité d'organisation, les molécules sont engagées potentiellement dans différentes phases bidimensionnelles: la phase gaz (G) aux faibles densités moléculaires, la phase liquide expansé (LE) dans laquelle les molécules se rapprochent et commencent à interagir entre elles, la phase

¹ Gaines, G. L., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Interscience: New York, **1966**.

² Kaganer, V. M.; Möhwald, H.; Dutta, P., *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 779.

³ Adamson, A. W.; Gast, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed.; Wiley-Interscience: New York, **1997**.

⁴ Knobler, C. M.; Schwartz, D. K., *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **1999**, 4, 46.

⁵ Möhwald, H., *Handbook of Biological Physics*. Lipowsky, B. and Sackmann, E. ed.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, **1995**; Vol. 1, p 161.

⁶ Alexandridis, P.; Lindman, B., *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. Alexandridis, P., Lindman, B. ed.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, **2000**.

liquide condensé (LC) dans laquelle les chaînes hydrophobes se redressent, et, éventuellement, une phase solide (S) analogue à une phase cristalline bidimensionnelle.^{3,7,8} Les transitions entre ces différentes phases sont visualisées directement sur l'isotherme par des plateaux de coexistence de phase ou des inflexions. L'isotherme de compression rend compte de la stabilité du film, de sa compressibilité et de la façon dont les molécules s'organisent à l'interface. Il dépend de l'architecture du tensioactif et de la température de la sous-phase.⁹ Certains acides gras et esters d'éthyle à longues chaines ($C_{19}H_{39}CO_2H$, $C_{21}H_{43}CO_2H$, $C_{19}H_{39}CO_2C_2H_5$, $C_{15}H_{31}CO_2C_2H_5$) présentent plusieurs mésophases LC avec des orientations moléculaires différentes.^{10,11}

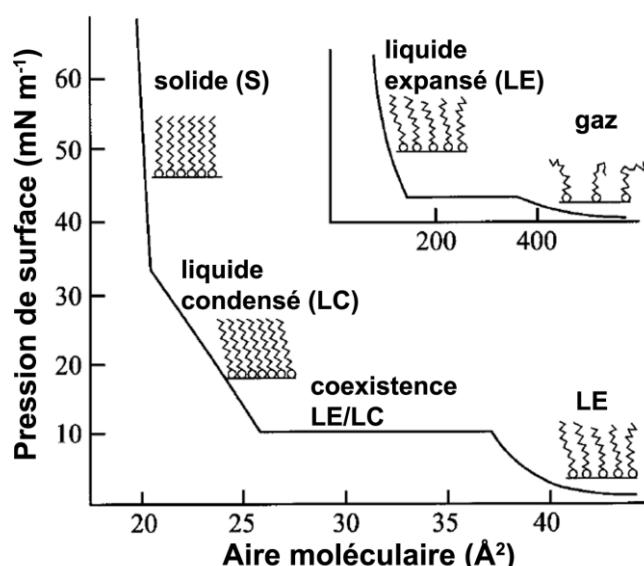


Figure 1. Représentation schématique d'une isotherme de compression d'un tensioactif classique de type acide gras – Etat physique des molécules tensioactives au cours de la compression, d'après [2].

⁷ Harkins, W. D., *The Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold Publ. Corp.: New York, 1952.

⁸ Davies, J. T.; Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*. 2nd ed.; Academic Press: New York, 1963.

⁹ Islam, M. N.; Kato, T., *J. Coll. Interface Sci.* **2006**, 294, 288.

¹⁰ Bibo, A. M.; Knobler, C. M.; Peterson, I. R., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5591.

¹¹ Schwartz, D. K.; Knobler, C. M., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8849.

II. Les monocouches de Langmuir de diblocs *FnHm* : Etat de l'art

1. Isothermes de compression

Le caractère amphiphile n'est pas le critère essentiel pour obtenir l'étalement d'une molécule en un film d'épaisseur monomoléculaire. En effet, des monocouches de Langmuir ont été réalisées par le perfluoroeicosane ($C_{20}F_{42}$)¹² et par l'hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$)¹³, molécules ne présentant aucune propriété tensioactive. L'aptitude des diblocs *FnHm* (*F12H8*, *F10H12*, *F12H18*) à former des monocouches de Langmuir stables à la surface de l'eau a été mise en évidence au début des années 90.¹⁴ La coexistence forcée de chaînes d'affinités antagonistes, de conformations et régimes dynamiques différents, confère aux diblocs *FnHm* une forte tendance à l'auto-assemblage induisant la formation de films monomoléculaires denses et stables à la surface de l'eau. C'est la combinaison d'un ensemble de forces intermoléculaires faibles (forces de Van der Waals, interactions hydrophobes répulsives) qui serait responsable de la cohésion de ces systèmes auto-assemblés à la surface de l'eau. Cette organisation serait également fortement liée à l'extrême hydrophobicité et rigidité des chaînes fluorées, associées au fort moment dipolaire de la liaison CF_2-CH_2 .^{15,16}

Les travaux réalisés sur les diblocs *FnHm* recouvrent une large gamme de longueurs de chaînes. La figure 2 présente les isothermes de compression rapportées jusqu'alors pour divers *FnHm* (*FnH16*, $n = 6, 8, 10$; *F8Hm*, $m = 14, 18, 20$), à 20°C. Les monocouches sont moins stables que celles des monocouches de tensioactifs vrais. Les pressions de collapse augmentent avec la longueur des chaînes et varient de 6 – 20 mN m⁻¹. Les aires extrapolées sont de l'ordre de 30 Å² ± 2, c'est-à-dire de l'ordre de $\mathcal{O}Fn$.

¹² Li, M.; Acero, A. A.; Huang, Z.; Rice, S. A., *Nature* **1994**, 367, 151.

¹³ Weinbach, S. P.; Weissbuch, I.; Kjaer, K.; Bouwman, W. G.; Als-Nielsen, J.; Lahav, M.; Leiserowitz, L., *Adv. Mater.* **1995**, 7, 857.

¹⁴ Gaines, G. L., *Langmuir* **1991**, 7, 3054.

¹⁵ Krafft, M. P.; Riess, J. G., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1714.

¹⁶ Semenov, A. N.; Gonzalez-Pérez, A.; Krafft, M. P.; Legrand, J. F., *Langmuir* **2006**, 22, 8703.

Les films obtenus sont peu compressibles, les modules de compression obtenus pour les monocouches de $FnHm$ ($\sim 190 - 310 \text{ mN m}^{-1}$)¹⁷ indiquent que les molécules sont dans un état liquide condensé.^{18,19}

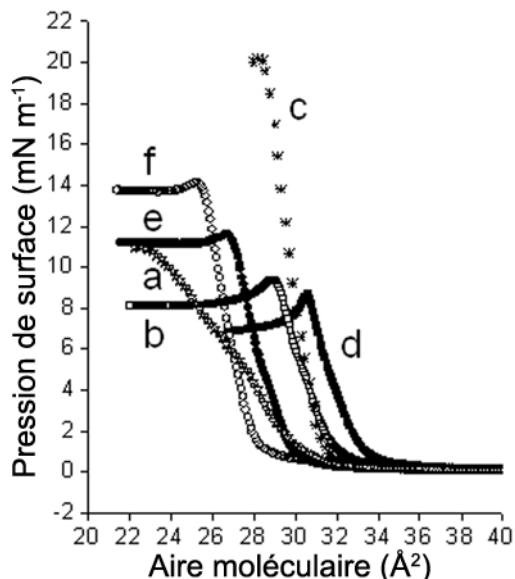


Figure 2. Isothermes de compression à 20°C rapportés jusqu'à présent de monocouches de Langmuir obtenues à l'interface eau/air pour F6H16 (a), F8H16 (b), F10H16 (c), F8H14 (d), F8H18 (e), F8H20 (f), d'après [20], [21], [22], [23].

La forte rigidité des chaînes fluorées engendre une caractéristique commune aux isothermes des diblocs $FnHm$ et aux tensioactifs fluorés polaires ($C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}COOH$: F -acide ou $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}OH$: F -alcool), qui les rend différents des monocouches des tensioactifs vrais. Leurs isothermes ne présentent en général pas de phase liquide expansé, mais effectuent directement une transition entre la phase gaz et la phase liquide condensé^{24,25,26} dans laquelle les molécules sont au contact les unes des autres, formant un réseau dense orienté à la normale de la surface de l'eau.

¹⁷ Zhang, G.; Marie, P.; Maaloum, M.; Muller, P.; Benoit, N.; Krafft, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10412.

¹⁸ Harkins, W. D., *The Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold Publ. Corp.: New York, 1952.

¹⁹ Davies, J. T.; Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*. 2nd ed.; Academic Press: New York, 1963.

²⁰ Krafft, M. P.; Giulieri, F.; Fontaine, P.; Goldmann, M., *Langmuir* **2001**, 17, 6577.

²¹ Wang, S.; Lunn, R.; Krafft, M. P.; Leblanc, R. M., *Langmuir* **2000**, 16, 2882.

²² Zhang, G.; Maaloum, M.; Muller, P.; Benoit, N.; Krafft, M. P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1566.

²³ Gonzalez-Pérez, A.; Contal, C.; Krafft, M. P., *Soft Matter* **2007**, 3, 191.

²⁴ Barton, S. W.; Goudot, A.; Bouloussa, O.; Rondelez, F.; Lin, B.; Novak, F., *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1343.

²⁵ Zhu, B.-Y.; Zhang, P.; Wang, R.-X.; Liu, Z.-F.; Lai, L., *Colloids Surf.* **1999**, 157, 63.

²⁶ Takiue, T.; Vollhardt, D., *Colloids Surf.* **2002**, 198-200, 797.

Une récente étude s'est intéressée au comportement de deux diblocs *FnHm* (*F6H18* et *F10H19*) autour de leur collapse.²⁷ Basée principalement sur des expériences de relaxation, elle conclut à une croissance de la couche dans la troisième dimension lors de la rupture du film, suivant le modèle de nucléation/croissance/collision. Néanmoins, l'étude ne tient pas en compte du fait que la monocouche de diblocs *FnHm* est constituée de micelles de surface. De plus, l'étude ne relève pas d'une compression lente des molécules, mais de la relaxation suite à un apport d'énergie important et soudain.

2. Orientation des molécules à l'interface

Si la formation de monocouches de Langmuir par les diblocs *FnHm* n'a fait aucun doute grâce aux isothermes de compression, l'organisation des molécules au sein du film est longtemps restée un sujet de controverse. En effet, la configuration présentée comme étant la plus probable est celle où les chaînes hydrocarbonées sont immergées dans l'eau et les segments fluorés pointent vers l'air. Un premier modèle d'organisation en réseau hexagonal de molécules alignées de façon dense et perpendiculaire à l'eau est proposé grâce à des expériences de diffraction de rayons X en incidence rasante et de réflectivité des rayons X, menées sur le *F12H18*²⁸ (Schéma 1a). De plus, l'aire moléculaire occupée par une molécule *F12H18* est très proche de la section transverse d'une chaîne fluorée. Ce résultat confirme l'interprétation d'un film bidimensionnel ordonné et compact. Des expériences de diffraction de rayons X en incidence rasante menées sur le *F8H16* ont également démontré l'existence d'un réseau hexagonal de chaînes fluorées très légèrement inclinées (- de 10°) pointant vers l'air.²⁹ L'absence de pics de diffraction relatifs à l'organisation des segments hydrocarbonés indique qu'ils sont dans un état liquide.²⁹ Ces observations ont fait l'objet d'une validation partielle par simulation moléculaire dynamique.³⁰ En effet, la conclusion de ces simulations est que la monocouche formée par *F12H18* présente une alternance de domaines organisés possédant des orientations de chaînes opposées (Schéma 1b). Cette organisation de la monocouche est également proposée après l'étude des isothermes suivant le potentiel

²⁷ Broniatowski, M.; Vila Romea, N.; Dynarowicz-Latka, P., *J. Coll. Interface Sci.* **2008**, 325, 464.

²⁸ Huang, Z.; Acero, A. A.; Lei, N.; Rice, S. A.; Zhang, Z.; Schlossman, M. L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 545.

²⁹ Krafft, M. P.; Giulieri, F.; Fontaine, P.; Goldmann, M., *Langmuir* **2001**, 17, 6577.

³⁰ Kim, N.; Shin, S., *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 10239.

de surface en fonction de l'aire moléculaire du *F8H18*.³¹ Un autre modèle, basé sur des mesures de réflectivité des rayons X, propose une structure en bicouche inclinée avec les diblocs en position antiparallèle.³² Dans ce modèle, les chaînes fluorées formeraient l'enveloppe de la bicouche, à la fois en contact avec l'eau et l'air (Schéma 1c) Cependant, cette hypothèse n'est ni compatible avec des aires moléculaires extrapolées proche de la section transverse d'une chaîne fluorée, ni avec la longueur étendue du dibloc, même en supposant une inclinaison importante.

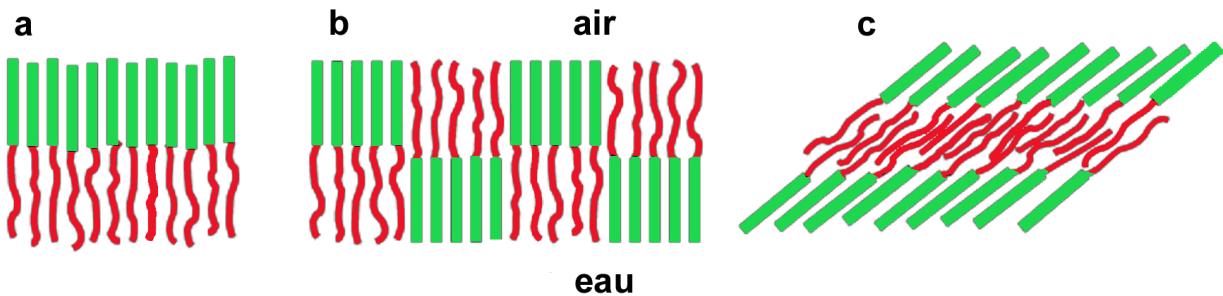


Schéma 1. Représentations schématiques des premiers modèles proposés pour l'organisation des diblocs *FnHm* à l'interface eau/air, a) d'après [28], b) d'après [30], c) d'après [32].

Des expériences de réflectivité des rayons X et la variation de la densité électronique en fonction de la hauteur d'une monocouche de *F8H16*, indiquent sans équivoque que les *FnHm* préfèrent orienter le segment hydrocarboné à la surface de l'eau.³³ La controverse relative à l'orientation des chaînes est alors levée : les chaînes fluorées pointent vers l'air, car plus hydrophobes, elles cherchent à minimiser les interactions avec la sous-phase. Elles possèdent également une constante de Hildebrand plus proche de celle de l'air et une plus grande affinité avec les gaz que les chaînes hydrocarbonées. Nous avons vu dans notre revue bibliographique (chapitre 1) que les monocouches de Langmuir, réalisées avec divers diblocs *FnHm* (avec des longueurs de chaînes hydrocarbonées *Hm* et fluorées *Fn* variables) forment des micelles de surface, grâce à des études de SAXS et d'AFM, à la surface de l'eau³⁴ ou après transfert sur substrat solide.^{30,35} La compression de diblocs *FnHm* implique donc à priori la compression de molécules individuelles et celles d'objets de tailles nanométriques.

³¹ El Abed, A.; Fauré, M.-C.; Pouzet, E.; Abillon, O., *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 051603.1-051603.4.

³² El Abed, A.; Pouzet, E.; Fauré, M.-C.; Sanière, M.; Abillon, O., *Phys. Rev. E* **2000**, 62, R5895–R5898.

³³ Maaloum, M.; Muller, P.; Krafft, M. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2002**, 41, 4331.

³⁴ Fontaine, P.; Goldmann, M.; Muller, P.; Fauré, M.-C.; Kolovanov, O.; Krafft, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 512.

³⁵ Zhang, G.; Marie, P.; Maaloum, M.; Muller, P.; Benoit, N.; Krafft, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10412.

Ainsi, le modèle le plus convaincant (Schéma 2), ayant été validé par une étude théorique, s'avère être une coexistence de micelles de surface avec une phase parallèle des diblocs.¹⁶

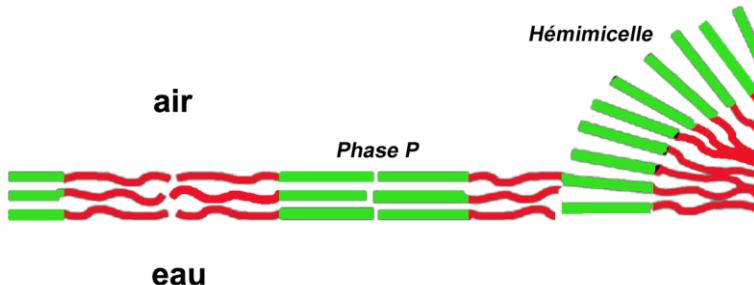


Schéma 2. Représentation schématique de l'organisation des diblocs *FnHm* à l'interface eau/air : les micelles de surface sont en coexistence avec une phase dense de diblocs orientés parallèlement à la surface de l'eau (Phase P), d'après [16].

Jusqu'à présent, il était donc admis que le collapse des diblocs *FnHm* apparaissait à la fin d'une phase liquide condensé (dans laquelle les molécules, redressées à la verticale s'assemblent dans une phase ordonnée dense), à des pressions de surface relativement faibles (autour de 10 mN m^{-1}) si on les compare aux pressions de collapse des vrais tensioactifs.

Dans ce deuxième chapitre, nous mettons en évidence que le comportement de films de micelles de surface de diblocs *FnHm* subissant une compression à l'interface eau/air est plus complexe que précédemment rapporté dans la littérature. Notre objectif a été d'étudier les films fins de ces amphiphiles semi-fluorés, au-delà de l'état décrit précédemment comme leur collapse. Pour mener à bien cette étude, nous avons d'abord évalué leur résistance à la compression et leur comportement en fonction de la température, jusqu'à des aires moléculaires encore jamais testées. Nous avons utilisé la microscopie à l'angle de Brewster (BAM), directement à l'interface air/eau, et la microscopie à force atomique (AFM), après transfert des films sur différents substrats solides, pour étudier les éventuels changements de structure induite par la compression.

III. Principe des expériences

Les films de Langmuir de diblocs *FnHm* sont formés de façon classique, à l'aide d'une cuve en Téflon appelée balance de Langmuir (Fig. 3). Dans une première étape, les diblocs sont dissous dans du chloroforme (Aldrich, pureté analytique), qui est volatil, bon solvant des alcanes semi-fluorés et s'étale bien sur l'eau. La concentration de la solution est de l'ordre de 10^{-3} mol L $^{-1}$. A l'aide d'une micro-seringue (Hamilton), 50 µL de solution sont déposés avec précaution à la surface de l'eau. Une attente de dix minutes permet l'évaporation du solvant, l'étalement des molécules, et l'obtention d'un film bidimensionnel d'épaisseur mono-moléculaire. La compression à vitesse constante ($5\text{ cm}^2\text{ min}^{-1}$) de cette monocouche par deux barrières mobiles (en Téflon) revient à diminuer la surface disponible pour les molécules. Des expériences menées à différentes vitesses de compression (1.5, 2, 5 et $10\text{ cm}^2\text{ min}^{-1}$) indiquent que les isothermes ne dépendent pas de la vitesse de compression.

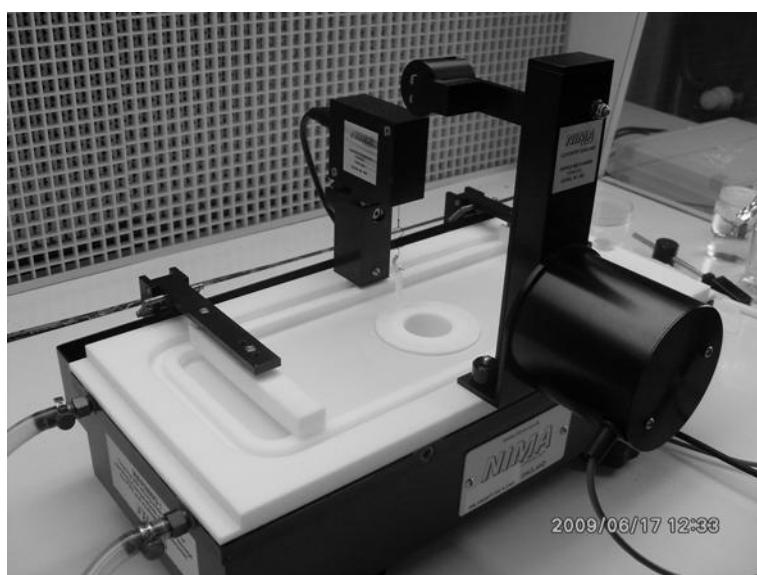


Figure 3. Balance de Langmuir (NIMA Technology, Coventry, UK) utilisée pour la préparation des films de diblocs *FnHm*.

Le suivi de la pression de surface (Π) est effectué par la mesure en continu de la tension superficielle par la lame de Wilhelmy, au fur et à mesure que l'aire disponible pour les molécules (A) est réduite par le déplacement des barrières. Π est définie comme la différence de tension de surface de l'eau pure ($\gamma_0 = 72\text{ mN m}^{-1}$, à 25°C) et la tension de surface de l'eau en présence du tensioactif (γ). C'est la variation de Π en fonction de A qui est représentée dans les isothermes de compression. L'allure de l'isotherme est

caractéristique du film formé et représente une véritable signature du comportement des amphiphiles à l'interface eau/air. Les erreurs expérimentales sur Π et A sont estimées à $\pm 0.5 \text{ mN m}^{-1}$ et $\pm 1 \text{ \AA}^2$ respectivement. La balance de Langmuir permet d'évaluer la capacité des tensioactifs à réduire la γ_0 en fonction de A , mais également de déterminer la compressibilité, la stabilité et l'arrangement des molécules amphiphiles à l'interface eau/air, en faisant varier des paramètres comme la température de la sous-phase ou la vitesse de compression.

Il est important de travailler dans de parfaites conditions de propreté afin d'éviter la présence d'impuretés en solution. L'eau utilisée est de l'eau ultra pure (MilliQ) purifiée par un système de filtres Millipore ($\gamma_0: 72.1 \text{ mN m}^{-1}$, résistivité : $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). La cuve en Téflon est nettoyée à l'aide de divers solvants organiques (chloroforme, éthanol) entre chaque expérience, et soigneusement rincée à l'eau.

Différentes méthodes s'offrent à nous pour explorer le comportement des diblocs $FnHm$ en monocouches, chacune ayant ses avantages et inconvénients. Pour mener à bien notre étude, le comportement des micelles de surfaces obtenues pour divers $FnHm$ a été caractérisé conjointement à différentes échelles (nano- et micrométrique) et selon différentes techniques. Le BAM permet de visualiser les inhomogénéités optiques d'un film d'épaisseur moléculaire à l'interface eau/air. La caractérisation se fait alors à l'échelle du micron et rend compte, en particulier, de la croissance du film dans la troisième dimension (mesure de la hauteur, visualisation de l'anisotropie du film). La technique de Langmuir-Blodgett permet de transférer sur substrat solide (silicium, mica) un film d'épaisseur monomoléculaire (ou plusieurs couches). Ce film peut ensuite être caractérisé par des microscopies à champ proche (AFM, microscopie à effet tunnel STM), permettant ainsi l'imagerie de la surface à l'échelle nanométrique.

Des informations sur la structure des monocouches d'amphiphiles sont également accessibles in-situ avec des techniques de microscopie de fluorescence, de diffraction des rayons X en incidence rasante, de réflectivité des RX et des neutrons, et de spectroscopie (FTIR), directement réalisées à l'interface eau/air.

L'intérêt que présentent les films de Langmuir d'un point de vue fondamental est vaste. En effet, ils représentent des outils expérimentaux simples à mettre en œuvre permettant de mimer des modèles biologiques à deux dimensions (membranes cellulaires formées de bicouches de phospholipides, film de surfactant pulmonaire à la surface des alvéoles par exemple). De plus, le champ d'applications industrielles dans les domaines de l'optique, l'électronique, et la catalyse, pouvant découler de films monomoléculaires et nanostructurés obtenus par Langmuir-Blodgett est en progression.

IV. Résultats

Comprendre et contrôler l'organisation moléculaire des amphiphiles aux interfaces est essentiel afin de les utiliser pour des applications ciblées en biologie et science des matériaux. Une fois déposés à la surface de l'eau, les tensioactifs semi-fluorés $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$ ($FnHm$) s'auto-organisent de façon spontanée en monocouches denses dirigés à la normale de la surface de l'eau et formant des hémimicelles de surface. Par conséquent, la compression de monocouches de diblocs $FnHm$ relève d'une compression d'objets de taille nanométrique.

Nous nous sommes intéressés au comportement des micelles de surface formées par les diblocs $F8Hm$ ($m = 16, 18, 20$) et $F10H16$, en particulier dans l'objectif d'évaluer leur résistance à la compression au-delà du collapse de leur monocouche (Fig. 4). Nous avons découvert que les films de Langmuir de ces composés peuvent être comprimés bien au-delà du collapse de leur monocouche, jusqu'à présent rapporté autour de 30 \AA^2 et à des pressions de surface relativement faibles. Il s'avère que pour des aires moléculaires variant de 30 à 10 \AA^2 , une transition 2D/3D partiellement réversible témoigne d'une réorganisation du film. Sur ce large plateau coexiste une monocouche d'hémimicelles de surface organisées en contact avec l'eau avec un second niveau nanostructuré dans la 3D. Si la compression est maintenue au-delà de ce plateau de coexistence de phase, à des aires moléculaires inférieures à 10 \AA^2 , la pression de surface augmente pour atteindre plus de 40 mN m^{-1} avant un collapse final du film.

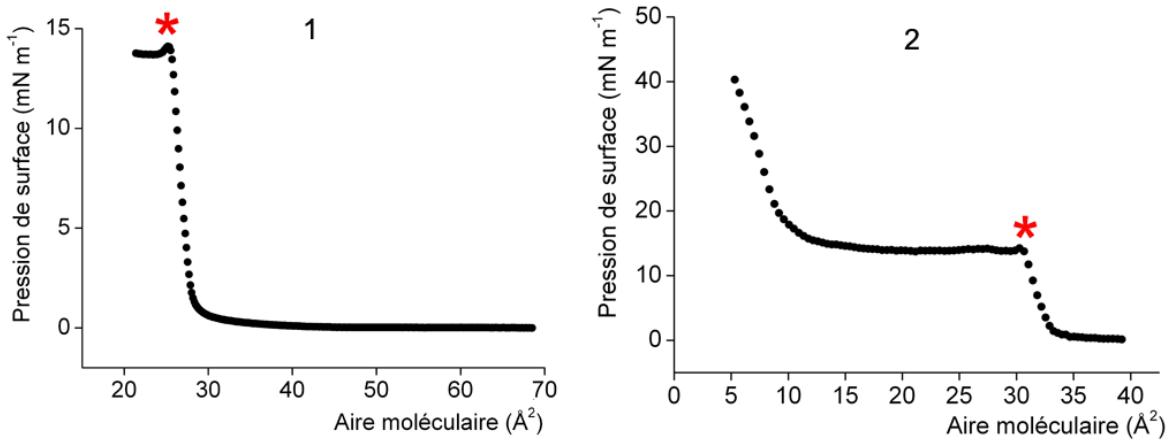


Figure 4. Isothermes de compression du dibloc *F8H20* à 25°C. Seule une partie de la courbe (1) était connue avant notre étude, qui a mis en évidence un palier de coexistence et une seconde augmentation de pression (2). Le point noté * sur les isothermes ne correspond pas à une rupture du film comme rapporté précédemment dans la littérature.

Le BAM associé à la balance de Langmuir, ainsi que l'observation par AFM de films transférés, indiquent une croissance du film tout au long du plateau de coexistence de phase, de la 2D vers la 3D. La compression du film au-delà du plateau mène à une augmentation de sa hauteur jusqu'à son collapse final. La réversibilité de cette transition est mise en évidence par des cycles de compression-expansion.

Dès le début du plateau, il se forme des agrégats, visibles en AFM, sur le tapis de micelles dont la hauteur est deux fois celle de la longueur du dibloc. Durant la compression, ces agrégats plats sont de plus en plus étendus et forment une bicouche qui recouvre progressivement la sous-couche de micelles. Les images d'AFM de films de *F8H20* transférés sur le plateau montrent que la monocouche initiale de micelles est progressivement recouverte d'une bicouche, puis de deux bicouches quand le transfert est effectué au-delà du plateau. Ce type d'arrangement constitue un exemple de film composite organisé jusqu'à présent inconnu. Dans le cas du composé plus rigide *F10H16*, sa compression induit la formation d'inflorescences en contact avec les micelles de surfaces.

Pour les deux diblocs *F8H20* et *F10H16*, le réseau hexagonal constitué par les micelles de surface est systématiquement observé, même lors d'un éventuel collapse de la structure 3D. Ce résultat indique que les monocouches de micelles persistent tout au

long de la compression. Ce sont les premiers exemples de films constitués d'objets auto-assemblés sujets à des réorganisations dans la 3D par compression. De façon à la fois imprévisible et remarquable, les amphiphiles semi-fluorés *FnHm* sont donc capables d'induire une nanostructuration à deux niveaux. Ces observations illustrent encore une fois le fort potentiel d'auto-assemblage des composés semi-fluorés.

La publication intitulée “Compression of self-assembled nano-objects – 2D/3D Transitions in films of (perfluoroalkyl)alkanes – Persistence of an organized array of surface micelles” recueille ces nouveaux résultats obtenus sur des diblocs possédant une large gamme de longueurs de chaînes, avec une attention particulière pour *F8H20* et *F10H16*. L'originalité de ce travail repose sur l'analyse de la compression de nano-objets constitués d'amphiphiles semi-fluorés dans la formation de matériaux composites à plusieurs niveaux de structuration à l'échelle nanométrique. Nous avons montré que les monocouches d'amphiphiles *FnHm* étaient constituées de micelles de surface capable de résister à la compression et de prendre part dans la formation d'une nanostructuration de l'espace du 2D vers la 3D.

Compression of Self-Assembled Nano-Objects: 2D/3D Transitions in Films of (Perfluoroalkyl)Alkanes—Persistence of an Organized Array of Surface Micelles

Caroline de Gracia Lux,^[a] Jean-Louis Gallani,^[b] Gilles Waton,^[a] and Marie Pierre Krafft^{*[a]}

Abstract: Understanding and controlling the molecular organization of amphiphilic molecules at interfaces is essential for materials and biological sciences. When spread on water, the model amphiphiles constituted by $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$ ($FnHm$) diblocks spontaneously self-assemble into surface hemimicelles. Therefore, compression of monolayers of $FnHm$ diblocks is actually a compression of nanometric objects. Langmuir films of $F8H16$, $F8H18$, $F8H20$, and $F10H16$ can actually be compressed far beyond the “collapse” of their monolayers at $\sim 30 \text{ \AA}^2$. For molecular areas A between 30 and 10 \AA^2 , a partially reversible, 2D/3D transition occurs between a monolayer of surface micelles and a multi-

layer that coexist on a large plateau. For $A < 10 \text{ \AA}^2$, surface pressure increases again, reaching up to $\sim 48 \text{ mNm}^{-1}$ before the film eventually collapses. Brewster angle microscopy and AFM indicate a several-fold increase in film thickness when scanning through the 2D/3D coexistence plateau. Compression beyond the plateau leads to a further increase in film thickness and, eventually, to film disruption. Reversibility was assessed by using compression-expansion cycles. AFM of $F8H20$

Keywords: fluorocarbon/hydrocarbon diblocks • Langmuir–Blodgett films • micelles • nanostructures • self-assembly

films shows that the initial monolayer of micelles is progressively covered by one (and eventually two) bilayers, which leads to a hitherto unknown organized composite arrangement. Compression of films of the more rigid $F10H16$ results in crystalline-like inflections. For both diblocks, a hexagonal array of surface micelles is consistently seen, even when the 3D structures eventually disrupt, which means that this monolayer persists throughout the compression experiments. Two examples of pressure-driven transformations of films of self-assembled objects are thus provided. These observations further illustrate the powerful self-assembling capacity of perfluoroalkyl chains.

Introduction

The formation of monolayers, bilayer membranes, and eventually of living cells relies on the self-assembly of amphiphilic molecules. More generally, amphiphilic molecules provide a diversity of organized self-assembled interfaces and objects. This can be achieved by implementing a variety of weak intermolecular interactions. Highly fluorinated materials provide specific interactions, including “halogen bonding”,^[1,2] and “super” hydrophobic forces^[3–6] that can, for example, be used instead of hydrogen bonds in both materials science (e.g., crystal engineering, liquid crystals, magnetic and conducting materials)^[1] and bioengineering (e.g., noncovalent protein and nucleic acid pairing).^[7]

Perfluoroalkyl (F -alkyl) chains have been instrumental in molecular interfacial film stabilization^[8] and for inducing

[a] C. de Gracia Lux, Dr. G. Waton, Dr. M. P. Krafft
Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques (SOFFT)
Université de Strasbourg
Institut Charles Sadron (CNRS)
23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2 (France)
Fax: (+33) 388-41-4099
E-mail: krafft@ics.u-strasbg.fr

[b] Dr. J.-L. Gallani
Département des Matériaux Organiques (DMO)
Université de Strasbourg
Institute of Physics and Chemistry of Materials of Strasbourg
(IPCMS)
23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2 (France)

 Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200903535>.

nanocompartmentalization in self-assemblies.^[3,6,9–11] Due to the lipophobic character of *F*-alkyl chains, fluorocarbon/hydrocarbon diblocks ($C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$, *FnHm*) display some amphiphilic behavior, despite the absence of a hydrophilic polar head group.^[5,6,12,13] A distinctive feature of semifluorinated alkanes is indeed the fact that, although they are apolar in the sense that they do not dissolve in protic solvents, they possess a significant dipole moment that is located at the junction between the two blocks and reflects the strong electron-withdrawing character of the *F*-alkyl chain. These characteristics endow *FnHm* diblocks with specific properties in both the solid (liquid-crystal behavior)^[14,15] and liquid states (surface freezing),^[16] in solutions (micelle formation in both hydrocarbons and fluorocarbons),^[17–19] and at interfaces (formation of stable Langmuir films).^[20] *FnHm* diblocks were also found to substantially modify, and usually stabilize, the interfacial films of emulsions,^[8] vesicles,^[12,21] phospholipid films,^[22] and other micro- and nanostructures.^[23] Due to a reduced set of interactions at interfaces, *FnHm* diblocks also provide simple models for investigating the self-assembling behavior of amphiphiles.^[24]

Langmuir film compression studies constitute an effective approach to the investigation of interfacial films. The Langmuir film behavior of *FnHm* diblocks has been reported in numerous papers from several groups (see in particular refs. [25–37]), and has been critically analyzed in recent reviews.^[20,38] These studies generally report surface pressure versus molecular area (π/A) isotherms consisting of a monotonous increase in surface pressure until a collapse pressure is reached. The published collapse pressures attain 20 mN m^{-1} , depending on the length of the *Fn* and *Hm* segments. The rather low values were taken as reflecting weak amphiphilic character. The reported extrapolated molecular areas A_0 are in the range of $30\text{--}35\text{ \AA}^2$, and depend only slightly on diblock structure.

A very remarkable feature of *FnHm* diblocks is that they tend to self-assemble spontaneously into surface hemimicelles when spread as Langmuir films on water^[39] or deposited on solid supports.^[29,30,33,37,40] These surface micelles are highly monodisperse, start forming at very low surface pressures, following a concentration- rather than pressure-dependent mechanism,^[41] and, upon compression, organize in regular hexagonal arrays without significant change in micelle size and morphology. The aptitude to form monolayers patterned by surface micelles was shown to originate in the dipole moment of the diblocks^[42] and already covers a wide range of compounds ($n=8\text{--}14$, $m=14\text{--}20$).^[30,33] Therefore, Langmuir film studies of these *FnHm* compounds actually concern the compression of arrays of nanometer-sized objects, or supramolecular assemblies, rather than of individual molecules, which provides a unique opportunity for investigating the behavior of films of self-assembled objects. The Langmuir–Blodgett technique is a versatile method that has been widely used to organize nanoscale materials of different morphologies and sizes, including nanoparticles, nanorods, nanowires, carbon nanotubes,^[43] and dendrimers.^[44] To our knowledge, however, there is no report of the compres-

sion of self-assembled nano-objects, except those on surface micelles of *FnHm* diblocks.

The collapse of monolayers of amphiphiles upon compression, although it has been extensively investigated,^[45–48] is still poorly understood, even in the case of the widely documented phospholipid films.^[49] A recent paper focuses on diblock film behavior immediately before reaching monolayer collapse,^[50] and concludes that the nucleation–growth–collision model^[46] applies to the behavior of the films of certain diblocks when reaching that collapse; the existence of surface micelles is, however, not taken into account. An interesting recent paper reports the reversible aggregation *after* collapse of rigid bolaamphiphiles fitted with *F*-alkyl chains; however, these compounds also had highly hydrophilic polar head groups, and hence a very different set of interactions.^[51]

Herein, we focus primarily on the fate of the self-assembled surface micelles of *FnHm* diblocks when compressed at and beyond monolayer collapse, and evaluate to what extent these structures and their 2D arrangement resist compression and/or reorganize to form self-assemblies different from the initially formed ones. By doing so, we address the question of the compression of self-assembled objects at interfaces. We also explore the behavior of nonpolar interfacial films at pressures beyond the “collapse” of the initially formed monolayer of hemimicelles, and investigate multilayer film formation, 2D/3D film coexistence and reversibility, and final film disruption. The films were further analyzed by Brewster angle microscopy (BAM) at the air/water interface and atomic force microscopy (AFM) after transfer onto silicon wafers.

The diblocks investigated were *F8Hm* ($m=16, 18$, and 20) and *F10H16*. The longer *Hm* chains were chosen to avoid possible interference with liquid-crystalline phase formation,^[14,15] which is only found for diblocks with $m\leq 12$,^[38] and also because the Langmuir monolayers of these diblocks have proved to be highly stable.

Results

Compression of *FnHm* diblocks revisited

Isotherm characteristics: The surface pressure/area per molecule (π/A) compression isotherms of diblocks *F8H16*, *F8H18*, *F8H20*, and *F10H16* at 15°C are collected in Figure 1. The isotherms all comprise a first increase in surface pressure that occurs at extrapolated areas A_0 of $32\text{--}34\text{ \AA}^2$, with a collapse at $\pi_c^1=10, 14, 16$, and 17 mN m^{-1} , respectively, close to the values given in the literature. The value of A_0 is close to the cross section of an *F*-alkyl chain ($\sim 29\text{ \AA}^2$).^[38] This sequence of events, from the onset of pressure increase until the above, previously identified “collapse”, will be designated as the first regime of compression.

It can be seen in Figure 1 that the films can sustain further compression, far beyond the previously documented collapse at $\sim 30\text{ \AA}^2$. The surface pressure then remains essential-

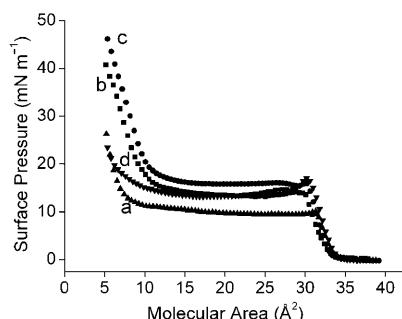


Figure 1. Surface pressure (π)/molecular area (A) isotherms of a) *F8H16*, b) *F8H18*, c) *F8H20*, and d) *F10H16* diblocks (compression speed $5\text{ cm}^2\text{ min}^{-1}$; temperature 15°C); $50\text{ }\mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} *FnHm* solution were spread.

ly constant over a large plateau of molecular area, until the latter reaches $\sim 10\text{ }\text{\AA}^2$. This value means that only one third of the molecules are now in contact with the surface of water, thus indicating growth in the third dimension. The collapse at $\sim 30\text{ }\text{\AA}^2$ clearly represents a reorganization of the film's structure rather than the usual dissolution or erratic disruption of the film. The plateau indicates that the 3D structures coexist with the monolayer of surface micelles. At the end of the plateau the surface pressure increases sharply again. For *F10H16*, the second pressure rise is much smoother than that for the *F8Hm* compounds; it starts well before A reaches $10\text{ }\text{\AA}^2$, and the threefold decrease in molecular area is less obvious. The events from $30\text{ }\text{\AA}^2$ on will be designated as the second compression regime.

The pressures at which the films "collapse" for the second time could actually not be determined precisely, as this event takes place at molecular area values that are lower than the lowest area measurable on the trough (when the barriers come into contact). The maximum attainable values (π_{\max}) are given in Table 1. Increasing the amount of diblock deposited on the surface allows higher surface pressures to be reached, and hence a more precise investigation of the isotherms at smaller molecular areas and a closer approach to the second collapse. Thus, for example, spreading $50\text{ }\mu\text{L}$ of a 4 mmol L^{-1} solution of *F8H16* at 25°C , instead of $50\text{ }\mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} solution, allows the pressure to rise above 40 mN m^{-1} , instead of 12 mN m^{-1} (Figure 2).

Influence of temperature: The isotherms measured for *F8H16*, *F8H18*, *F8H20*, and *F10H16* at 15 , 25 , and 35°C (Figure 3) show that the temperature affects the isotherms in both compression regimes. For all four compounds, the first collapse pressure, as well as the pressure on the coexistence plateau, increases as the temperature decreases (Table 1).

The isothermal compressibility coefficients, C_{s1} and C_{s2} , of the *FnHm* films were calculated at 15 , 25 , and 35°C for the two compression regimes, as well as the corresponding compressional moduli (the reciprocal quantity of C_s), C_{s1}^{-1} and C_{s2}^{-1} (see Table 1 in the Supporting Information). For *F10H16*, the C_{s1} values (5.7 to $6.5 \times 10^{-3}\text{ mN m}^{-1}$) do not

Table 1. Surface pressure on the 2D/3D coexistence plateau (π_{pl}), surface pressure at "collapse" in the first regime (π_c^1), maximal surface pressure reachable in the second regime (π_{\max}^2), and extrapolated molecular areas (A_0^1 and A_0^2) for the two compression regimes of the *FnHm* diblocks. Three temperatures were investigated: 15 , 25 , and 35°C ; $50\text{ }\mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} *FnHm* solution were spread, unless otherwise specified.

<i>FnHm</i>	Temperature [°C]	Plateau $\pi_{pl}^{[a]}$ [mN m^{-1}]	First regime of compression		Second regime of compression	
			π_c^1 [mN m^{-1}]	A_0^1 [\AA^2]	π_{\max}^2 [mN m^{-1}]	A_0^2 [\AA^2]
<i>F8H16</i>	15	10	10	33	27	11
	25 ^[b]	8	9	33	21	8
	35 ^[c]	7	8	32	43	6
<i>F8H18</i>	15	14	14	33	41	12
	25	12	12	33	39	11
	35	7	8	34	19	9
<i>F8H20</i>	15	16	16	33	48	13
	25	14	14	33	42	13
	35	10	9	34	36	11
<i>F10H16</i>	15	13	17	34	25	12
	25 ^[b]	11	15	34	30	9
	35	10	10	33	22	10

[a] Surface pressure π_{pl} at $\sim 20\text{ }\text{\AA}^2$, that is, in the middle of the plateau.

[b] $60\text{ }\mu\text{L}$ of a $2 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ solution was spread. [c] $50\text{ }\mu\text{L}$ of a $4 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ solution was spread.

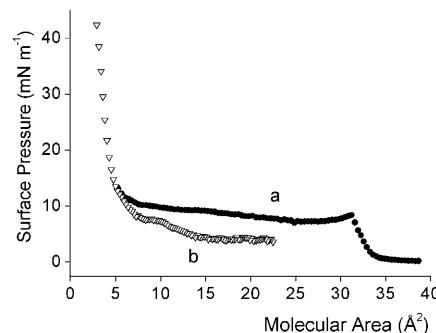


Figure 2. Influence of the amount of *F8H16* spread on the surface of water at 25°C : a) $50\text{ }\mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} solution (●), and b) $50\text{ }\mu\text{L}$ of a 4 mmol L^{-1} solution (▽).

vary significantly with temperature, and are in line with those previously reported. C_{s1}^{-1} values range from 154 to 175 mN m^{-1} , thus indicating that the *F10H16* monolayers are in a liquid condensed state in the range of temperatures investigated. In the second regime, the compressional moduli C_{s2}^{-1} of *F10H16* are much lower than those in the first regime (~ 20 – 30 mN m^{-1}) at all temperatures. The meaning of these values is less straightforward as they relate to a multilayer. For the *F8Hm* series, the C_{s1}^{-1} values decrease strongly at 35°C , and all the more when *Hm* is shorter.

Isotherm reversibility: To determine whether the diblock films would expand again after compression in the two regimes, several increasingly high target pressures were chosen and, in each case, two compression-expansion cycles were performed for each diblock. These experiments also provide an assessment of film stability.

In a first series of experiments, the diblocks were compressed below π_c^1 at 25°C (Figure 4). It is seen that the iso-

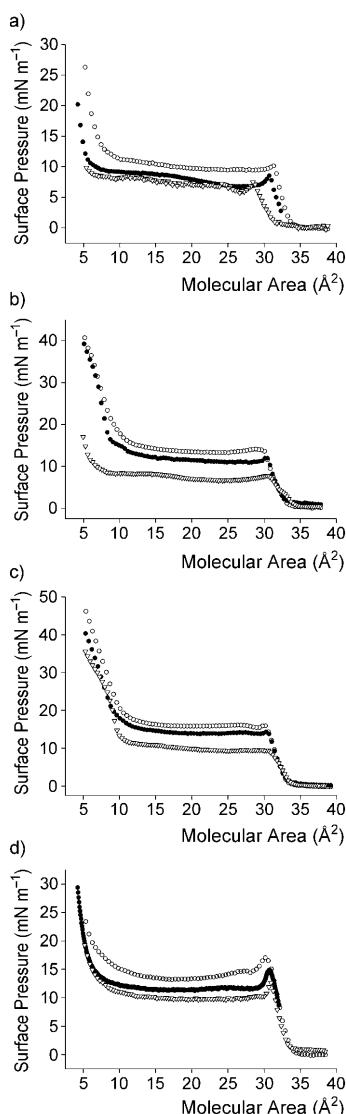


Figure 3. Influence of temperature on films of a) *F8H16*, b) *F8H18*, c) *F8H20*, and d) *F10H16* (compression speed $5 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$). The amounts of *FnHm* spread are given in Table 1 (\circ : 15°C , \bullet : 25°C , ∇ : 35°C).

therms were fully reversible, without hysteresis, during these compression-expansion cycles, which indicates that below the first collapse the monolayers of *FnHm* diblock hemimicelles re-expand on the surface without loss of material.

In a second series of experiments, the diblock films were compressed beyond the first collapse, approximately until the middle of the coexistence plateau (i.e., up to ~ 8 , ~ 11 , ~ 14 , and $\sim 13 \text{ mN m}^{-1}$, with targeted molecular areas of ~ 17 , 16 , 16 , and 20 \AA^2 , for *F8H16*, *F8H18*, *F8H20*, and *F10H16*, respectively). Figure 5a₁, b₁, c₁, and d₁ show that the diblocks re-expand on the surface without loss of material, but definite hysteresis is now seen during the compression-expansion cycles.

The third series of compressions-expansions was achieved in the second pressure increase after the plateau. *F8H18*, *F8H20*, and *F10H16* were compressed up to $\sim 25 \text{ mN m}^{-1}$ (Figure 5b₂, c₂, and d₂). In these cases the films did not re-

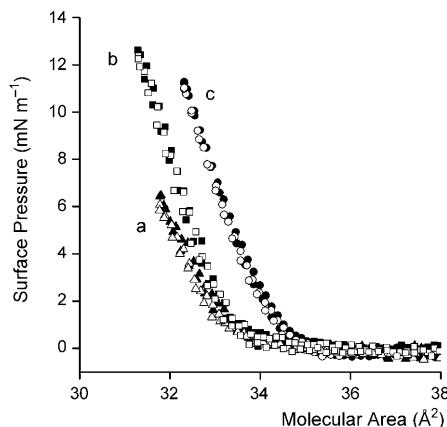


Figure 4. Compression-expansion isotherms π/A of a) *F8H16*, b) *F8H20*, and c) *F10H16* diblocks. The diblocks are compressed below π_c^1 and subsequently re-expanded (compression speed $5 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$; temperature 25°C). Two compression-expansion cycles (first cycle: solid symbols, second cycle: empty symbols) are performed for each diblock. The isotherms of *F8H18* fall in between curves a and b and are omitted for clarity. $50 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} *FnHm* solution were spread.

expand totally. The loss of amphiphiles is substantial to moderate (34, 9, and $\sim 14\%$ for *F8H18*, *F8H20*, and *F10H16*, respectively). Because the maximal pressure that could be reached at 25°C for *F8H16* molecules was only $\sim 13 \text{ mN m}^{-1}$ (Figure 5a₂), the resspreading ability of *F8H16* was also tested at 15°C . Under these conditions, the maximal surface pressure was about 25 mN m^{-1} (Figure 5a₃), and $\sim 14\%$ of the molecules were lost after the first cycle.

Compressing the films at pressures larger than 25 mN m^{-1} resulted in greater loss of material. For example, at 40 mN m^{-1} , a pressure that could be attained for *F8H20* without spreading a larger amount of material ($50 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} solution), 71% of the molecules were lost after the first cycle.

BAM of *FnHm* diblock films on water: Continuous BAM monitoring was carried out for films of *F8H20* and *F10H16* throughout the course of the two compression regimes. The quality of the images allowed dependable analysis of the variation of film height upon compression. An interesting feature of the diblock films investigated is that the molecules stand on average perpendicular to the surface of water in the initial monolayer of surface micelles, and it can reasonably be supposed that this remains the case throughout the compression experiments. Thus, one of the inherent biases of BAM, namely that the refraction index of an amphiphilic molecule varies as its orientation changes upon compression, which can affect thickness values, is largely eliminated.

The compression-expansion experiments were conducted with *F8H20* between molecular areas of 33 and 8 \AA^2 near and beyond the first collapse (Figure 6). This range of A values (allowed for an amount of $60 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} solution) comprises the first increase in pressure, starting from $\sim 1.5 \text{ mN m}^{-1}$, the coexistence plateau, and a portion of the

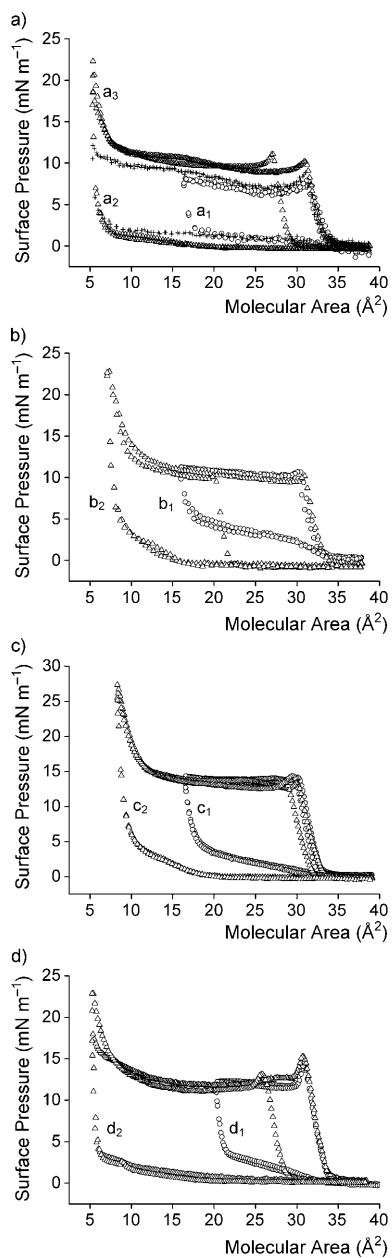


Figure 5. Two successive compression-expansion cycles measured for a) F8H16, b) F8H18, c) F8H20, and d) F10H16 films (compression speed $5 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, temperature 25°C unless otherwise stated). The films were compressed in different stages: a_1 up to 8 mNm^{-1} , 17 \AA^2 ; a_2 up to 13 mNm^{-1} , 5 \AA^2 ; a_3 at 15°C , up to 23 mNm^{-1} , 5 \AA^2 ; b_1 up to $\sim 11 \text{ mNm}^{-1}$, 16 \AA^2 ; b_2 up to 23 mNm^{-1} , 7 \AA^2 ; c_1 up to 14 mNm^{-1} , 16 \AA^2 ; c_2 up to 27 mNm^{-1} , 8 \AA^2 ; d_1 up to 13 mNm^{-1} , 20 \AA^2 ; and d_2 up to 24 mNm^{-1} , 5 \AA^2 . $50 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} *FnHm* solution were spread, except for F10H16 ($60 \mu\text{L}$).

second increase in pressure, up to $\sim 23 \text{ mNm}^{-1}$. Figure 6 exemplifies typical BAM snapshots of an F8H20 film; the pressures at which the images were taken are indicated on the isotherm of Figure 7.

During the first pressure rise ($\sim 30\text{--}34 \text{ \AA}^2$), a rather uniform light gray phase is seen on the images (Figure 6a,

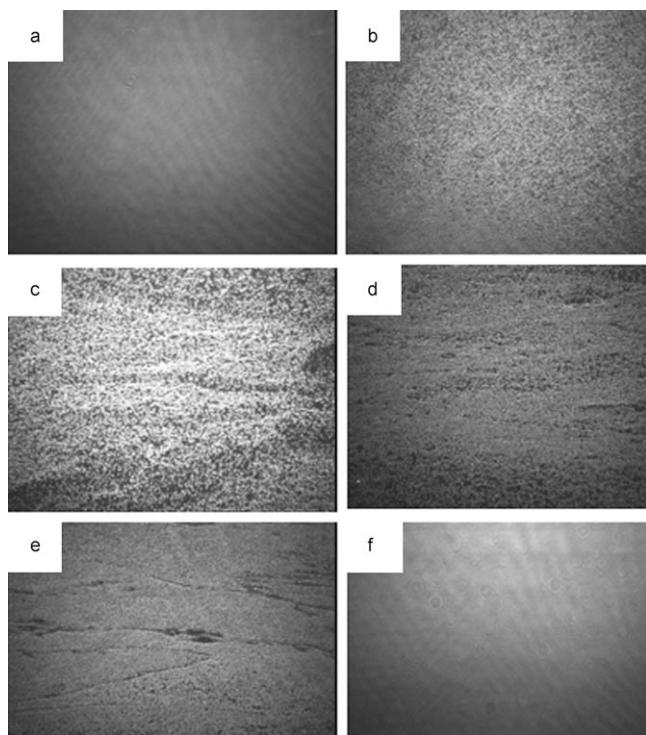


Figure 6. BAM images taken during compression of a film of F8H20 at the air/water interface. The size of the micrographs is $500 \times 600 \mu\text{m}^2$; $60 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} diblock solution were spread.

taken at point a in Figure 7). At 30 \AA^2 , a brighter upper phase appears on top of the monolayer and progressively develops upon compression across the plateau (see, for example, Figure 6b, which corresponds to point b in Figure 7). Upon further compression, a densification of the upper phase is seen. At the end of the coexistence plateau ($\sim 11 \text{ \AA}^2$, point c in Figure 7), a still brighter upper phase is seen that completely covers the lower phase (Figure 6c). Remarkably, when pressure is further increased (beyond 15 mNm^{-1} ; points d and e in Figure 7), cracks appear (Figur-

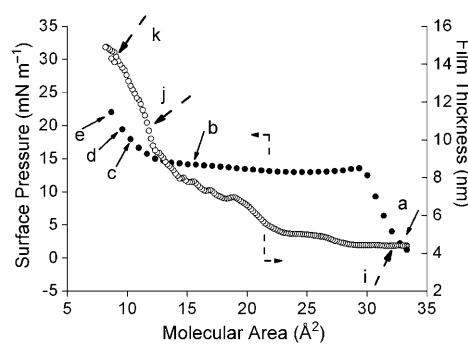


Figure 7. Surface pressure (●) and film thickness (○) as a function of molecular area for films of F8H20 ($60 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} diblock solution spread on water). Surface pressures prior to compression were around 1.5 mNm^{-1} . The letters a–e indicate the molecular areas at which the BAM snapshots of Figure 6 were taken, and i–k the film thicknesses at various A values (see text).

e 6 d,e), followed by the appearance of zones of the initial lower gray phase, which indicates disruption of the upper layers. When the film is allowed to expand again down to $\sim 0 \text{ mNm}^{-1}$, the light gray lower phase of Figure 6a eventually reappears (Figure 6 f).

The variation of the thickness of the film of *F8H20* as a function of molecular area is shown in Figure 7, in which the number of molecules deposited at the interface was such that the maximum and minimum reachable molecular areas were ~ 33 and $\sim 8 \text{ \AA}^2$, respectively. Under these conditions, the thickness of the film increases from (4.4 ± 1) to (11.1 ± 2) nm (points i and j in Figure 7) when the pressure increases from a few to $\sim 15 \text{ mNm}^{-1}$. The value of 4.4 nm is close to the length of the fully extended *F8H20* diblock (3.90 nm). The value of 11.1 nm is about three times the height of the initial film. Then, when the pressure further increases from ~ 15 to $\sim 30 \text{ mNm}^{-1}$, the thickness of the film reaches $\sim(14.7 \pm 1)$ nm (point k in Figure 7), which corresponds to about four to five times the length of the diblock.

In the case of *F10H16*, separate BAM experiments (with increasing amounts of diblocks) were run to investigate the first collapse and the coexistence plateau, to explore the highest reachable surface pressures (during the second pressure increase), and to probe reversibility.

The first compression experiment (Figure 8 A) was conducted with *F10H16* between molecular areas of 38 and 8 \AA^2 , the range of A values allowed for the amount ($40 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} solution) of material deposited (Figure 8Aa–e). At molecular areas approaching the first pressure lift-off ($\sim 38 \text{ \AA}^2$, point a in Figure 9), *F10H16* forms large domains on the surface of water that have a typical liquid condensed-like aspect, that is, sharp edges and high optical density (Figure 8Aa).

During the first pressure rise ($30\text{--}34 \text{ \AA}^2$), these domains cover the whole observation field, and a uniform light gray phase is seen in the images (Figure 8Ab, which corresponds to point b in Figure 9), which is comparable to that seen for *F8H20* at the low pressures. At 30 \AA^2 (the collapse of the monolayer, point c in Figure 9), bright dots start to appear (Figure 8Ac) that reflect punctual increases in film height. Beyond this first collapse, as further compression is applied, these dots become more numerous and larger (Figure 8Ad, point d in Figure 9). An upper layer is observed to develop that progressively covers the initial monolayer (Figure 8Ae, point e in Figure 9).

The second compression experiment (Figure 8B) was devised to explore the higher surface pressures. Therefore, a larger amount of diblock ($60 \mu\text{L}$ instead of $40 \mu\text{L}$ of the 2 mmol solution) was deposited, which allows a surface pressure of $\sim 30 \text{ mNm}^{-1}$ (isotherm indicated by triangles in Figure 9) to be reached. Figure 8Bf (16 mNm^{-1} , 6 \AA^2 , corresponding to point f in Figure 9) is essentially identical to Figure 8Ae, but further compression results in the appearance of an increasingly dense maze of fiberlike structures (Figure 8Bg: 20 mNm^{-1} , 5 \AA^2 , point g; and Figure 8Bh: 22 mNm^{-1} , $< 5 \text{ \AA}^2$, point h), which was not seen in any of the BAM images of the *F8H20* films.

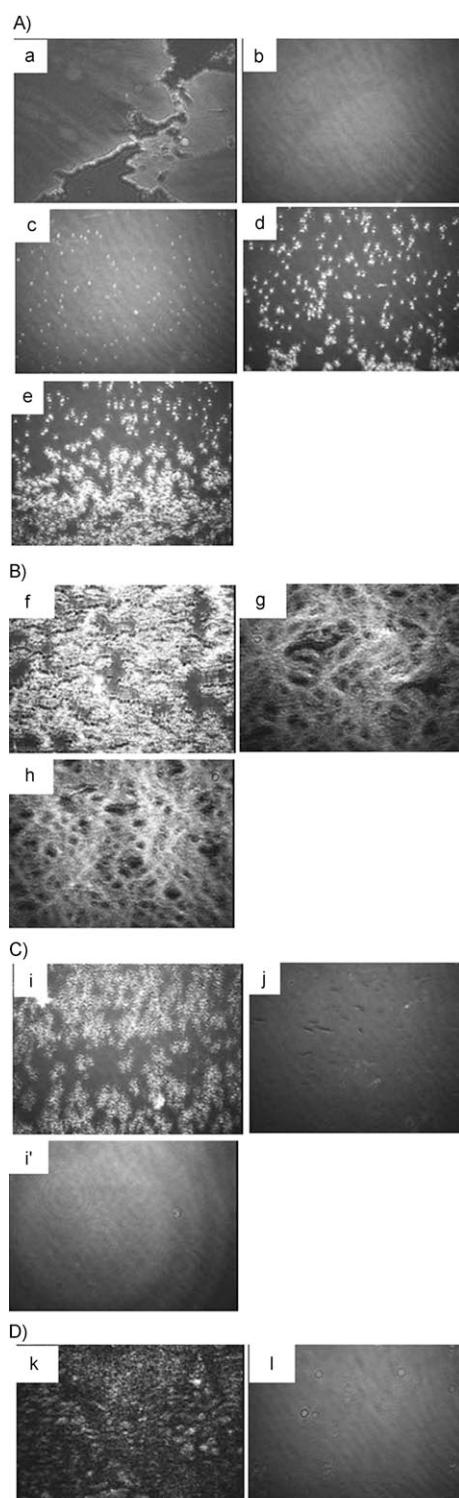


Figure 8. BAM images taken during compression and expansion of a film of *F10H16* at the air/water interface. A) First compression experiment between $A=38$ and 8 \AA^2 ($40 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} solution). The lowercase letters indicate the molecular areas (shown on the isotherm of Figure 9) at which the selected snapshots were taken. B) Compression of a larger amount of material ($60 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} solution), which allowed investigation at higher pressures. C,D) Expansions of the films imaged in (A) and (B), respectively. The size of the micrographs is $500 \times 600 \mu\text{m}^2$.

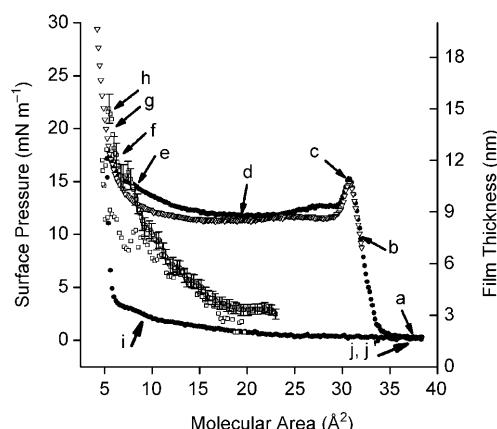


Figure 9. Surface pressure as a function of molecular area for *F10H16* films for two amounts deposited (●: 40 μL , and ▽: 60 μL , of a 2 mmol L^{-1} solution). Average film thickness (□) as a function of molecular area for *F10H16* films (60 μL of a 4 mmol L^{-1} solution deposited). Thin arrows and letters: points at which BAM images were taken during compression (a–h); broad arrows: during expansion (i–j').

Film expansion experiments were performed starting both at 18 mNm^{-1} , 5 \AA , in the first experiment (Figure 8C) and at 30 mNm^{-1} , 4 \AA , in the second (Figure 8D). When the film is allowed to re-expand from the end of the plateau ($A = \sim 5 \text{ \AA}^2$ in Figure 9), the upper domains progressively disappear, as seen in Figure 8Ci at 8 \AA^2 (point i in Figure 9). Eventually, at $\sim 30 \text{ \AA}^2$, the upper domains have completely disappeared and the initial uniform light gray lower phase is seen again (Figure 8Cj and j'; 10 min have elapsed between points j and j'). When expansion is achieved starting from the highest pressures (30 mNm^{-1}), one likewise observes progressive disappearance of the upper maze (Figure 8Dk) until the initial light gray lower phase reappears (Figure 8Dl). Both expansion experiments establish the reversibility of the 2D/3D transitions.

The variation of the thickness of *F10H20* films is shown in Figure 9. The initial value of the film thickness is $\sim (3.4 \pm 1) \text{ nm}$, which is in good agreement with the length of the fully extended *F10H16* diblock (3.66 nm). At the end of the 2D/3D coexistence plateau (point e in Figure 9), the film thickness is $\sim (9 \pm 2) \text{ nm}$, the pressure remaining essentially constant at $\sim 12 \text{ mNm}^{-1}$. As found for *F8H20*, the thickness of the film at the end of the plateau is about three times its initial thickness. It is noteworthy that the thickness of the film after its expansion is 3 nm, which is similar to its value before compression. Further compression (see Figure 9, squares) causes the thickness of the *F10H16* film to increase well above 15 nm, the limiting value obtained for *F8H20* films.

AFM of transferred *FnHm* diblock films: It has previously been established that *FnHm* diblocks self-assemble into regular arrays of surface micelles when spread as monolayers at the air/water interface,^[39] or when deposited on a solid surface using Langmuir–Blodgett^[30] or spin-coating tech-

niques.^[33] AFM monitoring was essential for achieving the prime objective of this work, namely to investigate the 3D structures that build up upon compression of the monolayer of surface hemimicelles beyond its collapse. *F8H20* was selected for this study because it allows compression at the highest pressure values.

When transferred during the first regime of compression, that is, at $\pi < 14 \text{ mNm}^{-1}$ at 25°C, all the films of *F8H20* exhibit the expected characteristic pattern of surface hemimicelles, each with a diameter of $\sim 35 \text{ nm}$ and a height of $\sim 3 \text{ nm}$ (Figure 10). As long as the surface pressure is low, the number of elongated micelles is limited, in agreement with the literature.^[30]

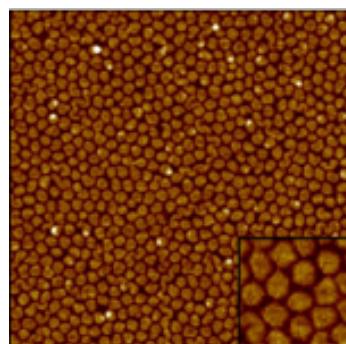


Figure 10. AFM image ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of a film of *F8H20* compressed at 3 mNm^{-1} and transferred onto a silicon wafer. Inset: Magnification of the hexagonal array of surface micelles.

Figure 11 shows AFM images taken beyond the collapse of the monolayer, at the beginning of the 2D/3D coexistence plateau, for *F8H20* films transferred onto a silicon wafer at 25°C. At the beginning of the plateau ($\sim 14 \text{ mNm}^{-1}$, $\sim 27 \text{ \AA}^2$), the carpet of surface micelles is still observed (Figure 11a). The micelles are, however, packed more closely than in Figure 10, and are somewhat deformed from circular to faceted (inset of Figure 11a_h); the number of elongated micelles has increased, as reported in ref. [30]. The new observation is that some higher aggregates are now seen, which were not present at lower surface pressures. The large-field images display many such aggregates (Figure 11a_b). The height of the upper aggregates above the carpet of hemimicelles (as determined on 20 separate objects) is $\sim (6 \pm 1) \text{ nm}$ (the height of the hemimicelles remaining $(3 \pm 1) \text{ nm}$). A first indication that the upper aggregate domains lie on top of the monolayer of hemimicelles is, for example, provided by Figure 12a_p, in which partially covered micelles can be seen under the rim of these domains.

When the films are transferred at a molecular area that corresponds to about the middle of the coexistence plateau, the upper aggregates form large, micrometer-sized domains. The profiles show that their height remains essentially constant ($\sim 6 \text{ nm}$) and that, in spite of their rugged aspect, the rugosity of their surface is low (less than 1 nm, about the precision of the AFM z measurements; Figure 12). The surface presents irregular circumvolutions. It is seen in Figure 12a_h that the upper aggregates do not consist of layers of

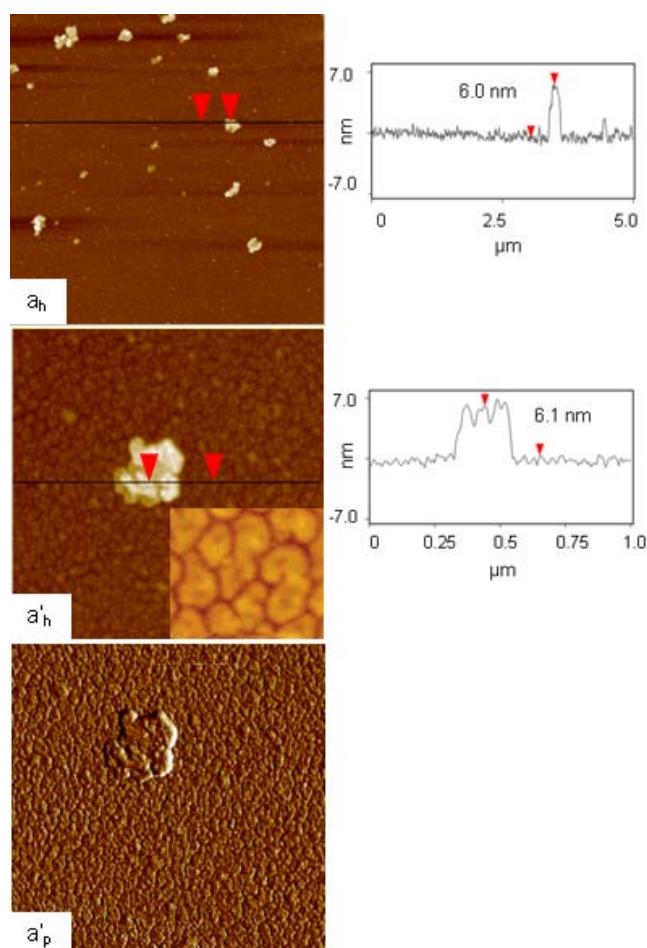


Figure 11. AFM images: a_h) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and, at a larger scale, a'_h, a'_p) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, of a film of F8H20 diblocks after transfer onto silicon wafers at the beginning of the 2D/3D coexistence plateau ($\sim 14 \text{ mN m}^{-1}$, 27 \AA^2); the inset in (a'_h) shows a magnification of the carpet of surface micelles. The indices (h) and (p) refer to the height and phase images, respectively. To the right are the corresponding AFM height profiles taken between the two arrowheads shown in the corresponding AFM images.

surface micelles, which means that the diblocks have been rearranged in a different type of assembly.

At the end of the plateau, the upper domains cover almost completely the surface of the film, thus forming an essentially continuous layer. However, even before the film of micelles is entirely covered by the 6-nm-high upper layer, it is seen that the 3D phase begins to further increase in height at certain spots. At 25 mN m^{-1} , that is, in the second increase of surface pressure, this additional level of domains (height above the monolayer of micelles: $\sim 12 \text{ nm}$) develops that coexists with the previous 6 nm one (Figure 13).

At 35 mN m^{-1} , the upper phase of F8H20 becomes still higher in some spots (from ~ 20 up to 80 nm , see arrows in Figure 14a_h) and becomes significantly more chaotic. This suggests that the upper phase undergoes general disruption with some protruding stacking of film fragments as part of its collapse process. Most interestingly, the lower monolayer of hemimicelles can be seen again in some areas, which sup-

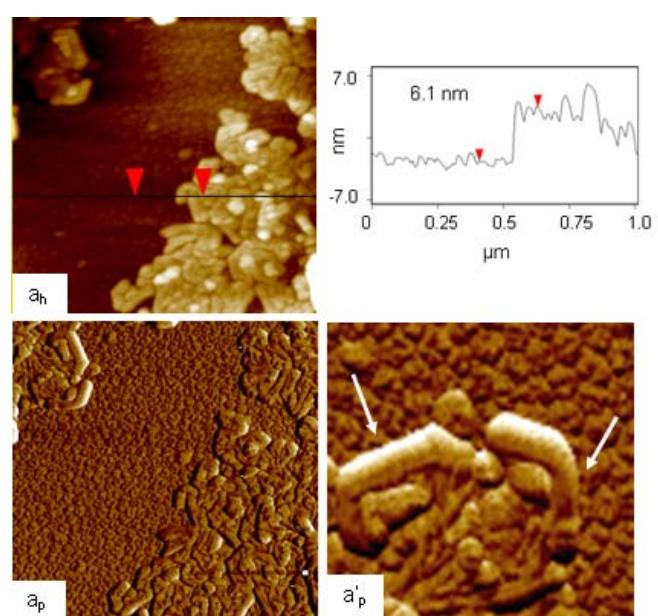


Figure 12. a) AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of a film of F8H20 diblocks after transfer onto silicon wafers in the middle of the coexistence plateau ($\sim 14 \text{ mN m}^{-1}$, 20 \AA^2). The indices (h) and (p) refer to the height and phase images, respectively. To the right is the height profile taken between the two arrowheads shown in image (a_p). White arrows in (a'_p) indicate examples of hemimicelles partially covered by a protruding upper domain.

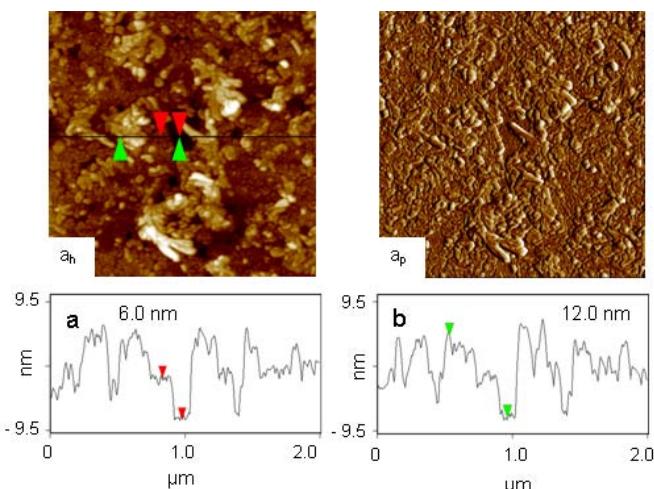


Figure 13. Height (a_h) and phase (a_p) AFM images ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) of a film of F8H20 diblocks after transfer onto silicon wafers at a pressure of 25 mN m^{-1} . Under the images are the corresponding AFM profiles measured between the two marks shown in the height image: a) black and b) white arrowheads.

ports the notion that disruption does not affect this monolayer. In particular, the diameter of the surface micelles is essentially unchanged. Instead of the areas of nude wafer usually seen when a Langmuir film collapses, the carpet of hemimicelles (3 nm in height) is again clearly and consistently visible.

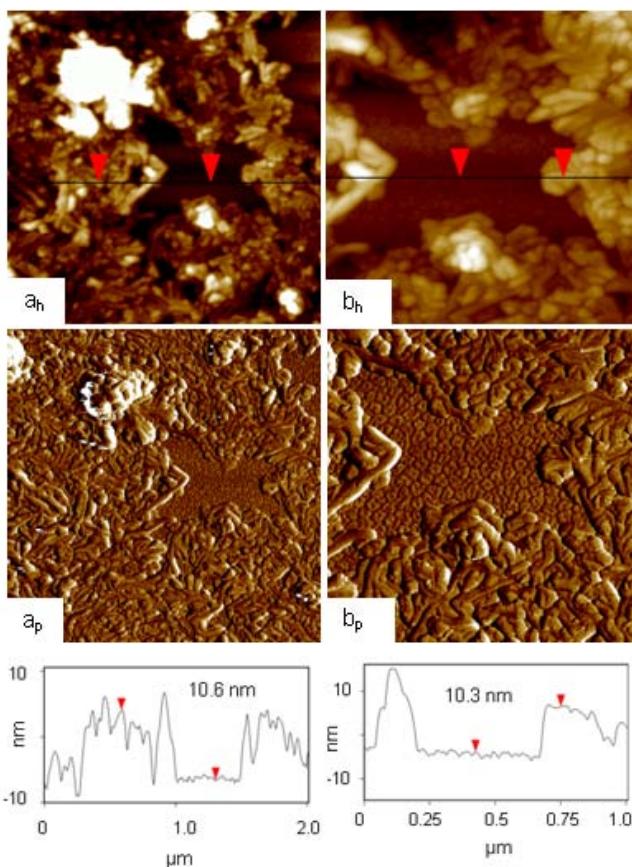


Figure 14. Height (top) and phase (bottom) AFM images (a: 2×2 , b: $1 \mu\text{m}^2$) of a film of F8H20 diblocks after transfer onto silicon wafers at a pressure of 35 mNm^{-1} . The white arrows in (a_h) indicate higher aggregates (up to 80 nm). Under the images are the corresponding AFM height profiles taken between the two arrowheads in each height image.

The AFM images of films of F10H16 (also transferred at 25°C) are substantially different from those of films of F8H20. Spectacular images were obtained at the end of the coexistence plateau (at 12 mNm^{-1} , $A \approx 10 \text{ \AA}^2$). In the large-scale image (Figure 15 a_h; $12 \times 12 \mu\text{m}^2$), the surface is almost completely covered by well-developed entangled dendritic inflorescences. These structures start developing from precisely identifiable nodes or nuclei (see white arrows in Figure 15 a_h) and have a consistent height of about 20–30 nm (see also the $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ image, Figure 15 b_h). These dendritic structures have a striated, crystalline aspect (Figure 15 c_h).

Again, a carpet of hemimicelles is consistently seen in the background under the leaflike structures. The AFM phase images show clearly the superimposition of the two types of self-assemblies that coexist in the films (Figure 15 c_p).

Transfer of F10H16 films at the beginning of the plateau ($20\text{--}25 \text{ \AA}^2$, 12 mNm^{-1}) was attempted. Dendritic structures, comparable to those found at the end of the plateau but smaller in size, were expected. However, AFM experiments (see Figure 1 in the Supporting Information) only revealed the presence of surface micelles, similar in size and morphology to those typically observed in the first regime of compression. It may be that the smaller, not yet entangled,

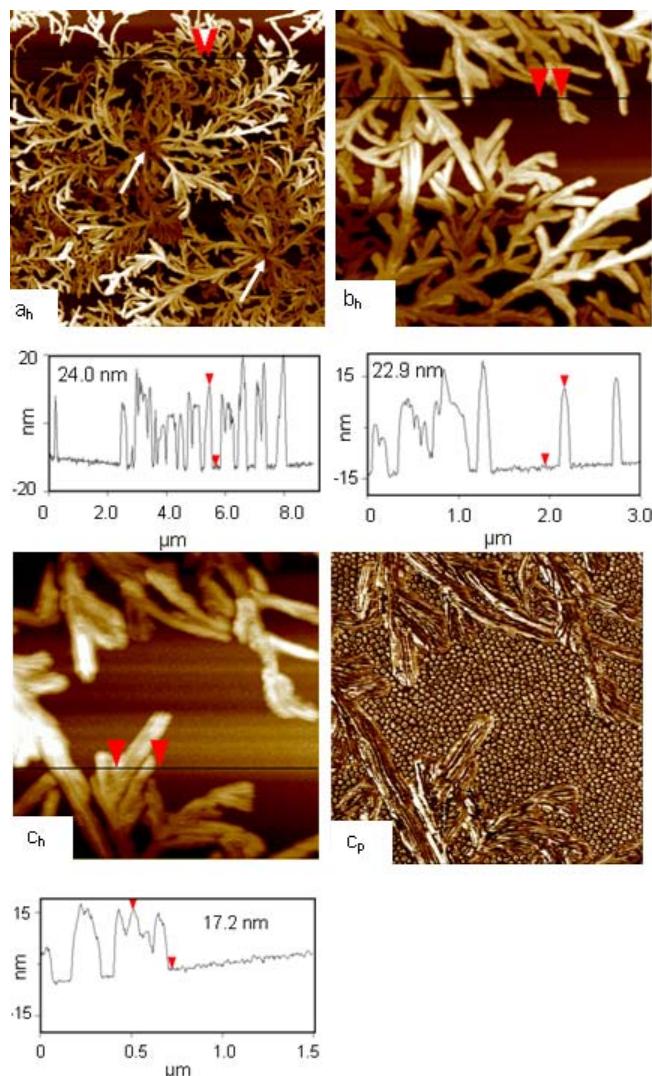


Figure 15. Height AFM images (a_h: 12×12 , b_h: 3×3 , c_h: $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$) of a film of F10H16 diblocks after transfer onto silicon wafers at a pressure of 12 mNm^{-1} ($A \approx 10 \text{ \AA}^2$). c_p) Phase image corresponding to (c_h) ($1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$). Under the images are the corresponding AFM height profiles. Typical heights are measured between the two arrowheads shown in each image.

dendritic nuclei are more labile and are eliminated during the transfer.

Discussion

(F-alkyl)alkanes constitute a family of simplified model surfactants, devoid of polar head groups.^[17,24,38] When spread on water, these compounds spontaneously self-assemble into surface hemimicelles. When reaching the first pressure lift-off recorded on their Langmuir isotherms, their monolayers consist of regular hexagonal arrays of such surface micelles,^[29,30,33,39,40] as further confirmed by the AFM studies reported here. Therefore, the present study really concerns

the compression of monolayers of self-assembled objects rather than of independent molecules.

We wanted to determine what happens to this array of surface micelles upon further compression, whether these objects and their arrangement resist compression beyond monolayer collapse, whether they are still present within the film that develops on the 2D/3D coexistence plateau, whether the reorganization that occurs on this plateau is reversible, and to determine the eventual fate of the surface micelles when the multilayer collapses.

Compressing *FnHm* diblocks at the air/water interface—partially reversible 2D/3D structural transformations: This study establishes that the films of surface micelles of the *FnHm* diblocks investigated here are compressible well above their previously reported “collapse” pressure. The compression isotherms of these diblocks all display the remarkable feature of having two successive rises in surface pressure, which leads to two successive collapses with a plateau in between. However, the 3D structures that grow on the plateau differ strongly, depending on the molecular structure of the diblock. Self-assembled hemimicelles are expected to be labile, and therefore prone to reassembly in different ways.

In the case of *F8H20*, at the collapse of the initially formed monolayer, a bilayer starts nucleating on top of the surface hemimicelles. This first “collapse” thus corresponds to a 2D/3D transition in which the monolayer of surface micelles experiences the growth of 3D domains the height of which corresponds to a bilayer. This collapse is thus not of the usually encountered type that corresponds to an irreversible disorganization and loss of molecules, but relates to a reorganization of the film from a monolayer to a composite trilayer. During the reorganization process, individual diblock molecules, or hemimicelles, need therefore to be expelled from the surface to form the upper layers. It is expected that, when deprived of their anchorage on water, the hydrocarbon segments will tend to segregate to form an internal core and isolate themselves from the fluorocarbon segments, whereas the latter would extend outwards, thereby initiating the formation of a bilayer. The multilayer (monolayer plus bilayer on top) develops on a large-molecular-area plateau (from ~30 to ~10 Å), without significant change in surface pressure. It is notable that the upper layer is not a second layer of hemimicelles.

At the end of the plateau of the *F8H20* π/A curve, the surface pressure rises again, which means that the bilayer has completely covered the carpet of surface micelles and is being compressed. Still higher surface pressures can be applied (up to 48 mNm⁻¹ at 15°C in the case of *F8H20*), which result in the development of a second bilayer on top of the first. The latter may result from buckling and folding of the first bilayer, as established in the case of phospholipids.^[49,52] Eventually, further compression leads to the rupture and final “collapse” of the film, at which point fragments of bilayer start piling up in the third dimension, on a scale larger than the molecular scale. At this point, the ap-

parently “indestructible” carpet of surface hemimicelles reappears consistently on the AFM images.

The 2D/3D transition is reversible until the middle of the plateau, approximately. Further compression leads to significant, irreversible loss of molecules, in line with the fact that when the bilayer develops to a large extent on the carpet of surface micelles, it becomes increasingly difficult, or takes more time, for the film to re-expand.

BAM and AFM measurements of the heights of the films made at the different stages of compression are in good agreement. Both methods demonstrate that, starting from an initial height corresponding to the diblock molecules’ length, the film reaches a height of about three times this length at the end of the coexistence plateau. Then, the film’s height rapidly increases to about five times the molecular length during the second surface pressure increase. The AFM images indicate that the collapse of the bilayer into a double bilayer starts as soon as it is compressed, immediately after the plateau.

The behavior of films of *F8H20* diblocks upon compression is summarized in Figure 16. The diblock chain orientations proposed maximize the favorable *Fn*–*Fn* chain and *Fn* chain–air interactions, and minimize the unfavorable *Fn*–*Hm* chain interactions. The orientation of the diblocks in their monolayers has been established by X-ray reflectivity.^[26,29] It has also been found for surface-frozen diblock films and Gibbs films.^[53,54] The sublayers formed by the *Fn* blocks are expected to be rather rigid and well organized, whereas the *Hm* sublayers are in a liquid state.^[38]

The macroscopic behaviors of *F10H16* and *F8H20* are similar, with two pressure increases and a 2D/3D coexistence plateau. However, the nanostructures revealed by AFM are substantially different. Instead of forming a bilayer after the collapse of the monolayer of hemimicelles, the *F10H16* molecules expelled from the water surface form large crystalline-like dendritic structures or inflorescences. The height of these structures is typically ~20–30 nm. The inflorescences were detected only when the transfers on the silicon wafers were achieved at the end of the plateau. At this advanced stage of compression the dendrites have indeed grown enough to entangle and form a network, which may help them withstand transfer onto the wafer. On the other hand, no dendritic structures are detected when the transfer was done at the beginning of the plateau. The only structures seen under the latter conditions are the usual, omnipresent arrays of surface micelles (see Figure 1 in the Supporting Information). At these early compression stages, the dendrites that are most likely formed would still be small and independent, and hence more easily drained off during the transfer or more prone to disappear when compression stress is released during transfer. The fact that the isotherms of *F10H16* are reversible until the middle of the plateau also supports the view that the dendritic nuclei remain small enough over a large range of molecular areas such that they can be reintegrated in the carpet of surface micelles during expansion. The observation of bright dots in the BAM images of *F10H16* (but not for *F8H20*) just at the

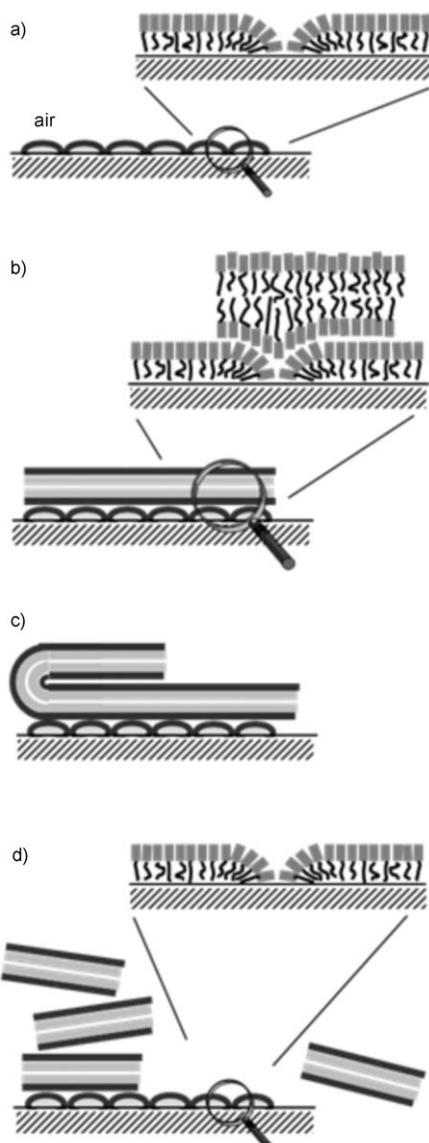


Figure 16. Schematic representation of the behavior of *F*8*H*20 diblock films when compressed at the air/water interface: a) during the first increase in surface pressure; b) at the end of the monolayer/(monolayer + bilayer) coexistence plateau; c) during piling up of a second bilayer during the second pressure rise; and d) at the collapse of this pentalayer, when bilayer fragments start stacking and the monolayer of surface hemimicelles reappears (not to scale).

beginning of the plateau (Figure 8Ac) may be related to the formation of the nuclei. Likewise, the upper bright maze seen at 20 mN m^{-1} ($A \approx 5 \text{ \AA}^2$, Figure 8Bg,h) could be the BAM visualization of the large dendrites seen by AFM after transfer when nearing the end of the plateau. *F*10*H*16 has the highest *F/H* ratio among the diblocks investigated; the rigidity of the *F*10 block appears then to take over the diblock behavior. Eventually, the behavior of *F*10*H*16 rejoins that of *F*8*H*20 in that the monolayer of hemimicelles is still visible at the highest attainable pressures.

Persistence of regular arrays of surface hemimicelles as part of composite surface films: The self-assembly of *F*8*H*16 diblocks into surface micelles and the regular organization of the latter on water have previously been established through grazing incidence small-angle X-ray scattering experiments performed directly on the surface of water at surface pressures ranging from 0.5 to 7 mN m^{-1} .^[39] These hemimicelles are circular, $\sim 30 \text{ nm}$ in diameter, independently of pressure and compression conditions.^[41] Their size after transfer onto silicon wafers is very close to that measured on water.^[30,39] They were qualified as “sturdy” on the basis that AFM images could be recorded at very small scales without destruction.

A remarkable result of the present study is that a carpet of hemimicelles is observed to remain present throughout all the compression experiments and for all the diblocks investigated: 1) during the first compression regime, they progressively cover the surface of water and are seen on wafers for any chosen pressure (forming a regularly patterned monolayer; e.g., Figure 10); 2) hemimicelles with essentially unchanged shape and size are seen in the AFM images under the rim of the upper bilayer domains formed in the films of *F*8*H*20 during the second compression regime (e.g., Figure 12a_p’); 3) they are consistently seen in the background behind the dendritic inflorescences formed by *F*10*H*16 (e.g., Figure 15c_h and 15c_p); and 4) they eventually reappear when nearing the second collapse, when the surface film of *F*8*H*20 is disrupted during the second increase in surface pressure. It can be added that the *F*_n chains of the upper bilayer are similar to air in terms of intermolecular interactions,^[5] and are not expected to perturb the carpet of micelles significantly.

The unique, composite nature of the films of diblocks, which comprise a highly organized layer of surface micelles topped by 3D structures consisting of a more compressible bilayer or double bilayer, or of crystalline-like inflorescences, constitutes a novel situation. The former system may be viewed as an example of spontaneously formed Langmuir–Blodgett self-assembly.

The present data confirm the outstanding sturdiness of the monolayers of hemimicelles of *F*_n*H*_m diblocks, as these micelles appear to withstand both compression episodes without detectable changes in size and morphology (apart from deformations from essentially circular to somewhat hexagonal), which suggests their possible use as templates in bottom-up elaboration of organized arrays of metallic or polymeric nanostructures.

Organizing capacity of semifluorinated alkanes versus “complete” surfactants: The recorded second collapse pressures are unexpectedly high (up to 48 mN m^{-1} at 15°C for *F*8*H*20) for molecules that have no hydrophilic polar head group (and hence, no possibility of hydrogen-bonding or other interactions stronger than van der Waals), and that are generally considered as being only weakly amphiphilic. *F*_n*H*_m diblocks display, however, substantial dipole–dipole interactions.^[42] The surface tension reduction potential of *F*_n*H*_m di-

blocks has indeed been evaluated to be on the order of 3–5 mNm⁻¹ only,^[24] and is, at any rate, lower than the difference in surface tension between fluorocarbons and hydrocarbons, that is, ~10 mNm⁻¹.^[38] For *F8H20*, the surface pressures at which the film eventually “collapses” attain values that are over two times larger than those measured for the first collapse. The former values are comparable to those typically measured for standard (or “complete”) surfactants fitted with a hydrophilic polar head group.

The unanticipated observation that the simple “apolar” *FnHm* diblock molecules can form stable and complex organized films on water implies that the parameters that determine film organization and stability are not confined to surface tension, but also include the outstanding capacity for *F*-alkyl chains to promote self-assembly and ordering. In doing so, they convert the compression of layers of molecules into compression of arrays of self-assembled objects. The hydrophobic interactions generated by *F*-alkyl chains provide a powerful driving force, not only for stabilizing monolayers of *FnHm* diblocks at the air/water and air/solid interfaces, but also for driving and stabilizing the formation of composite multilayers and other assemblies at these interfaces.

Conclusion

We have reported a number of unanticipated observations. 1) Monolayers of *FnHm* diblocks can be compressed far beyond their documented “collapse”. 2) Rather than dissolution or random disruption, such compression results, in the case of *F8H20*, in the building up of one, and eventually two, superimposed bilayers on top of the initially formed monolayer of surface micelles, and, in the case of the stiffer *F10H16*, in the development of crystalline-like dendritic inflorescences. 3) A large 2D/3D coexistence plateau exists from ~30 to ~10 Å², between the monolayer of surface hemimicelles and the above 3D structures. 4) The building up of the 3D film is essentially reversible up to the middle of the plateau. 5) The final (irreversible) “collapse” of the films occurs at remarkably high pressures, comparable to those achieved for films of regular surfactants with polar head groups. 6) A lower monolayer of self-assembled, regularly organized surface hemimicelles is preserved throughout the two compression events, without significant change in size and morphology of the micelles, thus confirming their outstanding sturdiness. 7) The films formed beyond the first collapse are composite in nature, and comprise a bottom layer of organized, compressed self-assembled objects topped, in the case of *F8H20*, by one, and eventually a second, less organized bilayer(s) of diblock molecules, and, in the case of *F10H16*, by dendritic inflorescences. 8) This article thus provides two examples of pressure-driven transformations between discrete self-assembled objects and different types of assemblies of the same molecule within a surface film. 9) These observations further illustrate the outstanding self-assembling capacity of perfluoroalkyl chains and their capacity to promote the formation of sturdy interfacial films.

Experimental Section

Materials: The diblocks *F8H16*, *F8H18*, *F8H20*, and *F10H16* were synthesized according to ref. [55] and purified by repeated crystallizations from methanol. Chemical purity (>99%) was determined by TLC, NMR spectroscopy, elemental analysis, and MALDI-TOF mass spectrometry. Spreading solutions of *FnHm* (2 or 4 mmolL⁻¹) were prepared in analytical-grade chloroform (Aldrich). Water was purified with a Millipore system (surface tension: 72.1 mNm⁻¹ at 20°C; resistivity: 18.2 MΩ cm).

The lengths of the fully extended *FnHm* diblocks were calculated, by using the formula $l = 1.306n + 1.265m + 3.26$ (Å),^[15] to be 3.39, 3.65, 3.90, and 3.66 nm for *F8H16*, *F8H18*, *F8H20*, and *F10H16*, respectively.

Compression isotherms: Surface pressure versus molecular area (π/A) isotherms were recorded on a Langmuir minitrough (Riegler & Kirstein GmbH, Potsdam, Germany) equipped with two movable barriers. The surface pressure was measured by the Wilhelmy plate method. *FnHm* solution (50 µL, 2 mmolL⁻¹) was spread on the water surface (unless otherwise specified) and 10 min were allowed for solvent evaporation. The compression speed was kept at 5 cm²min⁻¹ for all experiments. The temperature was regulated at ±0.5°C. Each experiment was run at least three times. Experimental errors were ±0.5 mNm⁻¹ on the surface pressure values, and reproducibility on the molecular area values was ±0.5 Å². The minimum compressibility values, $C_s = (-1/A_{\min})(dA/d\pi)$, were calculated for the two compression regimes (see Table 1 in the Supporting Information). The value of A at collapse and the minimal A value were taken for the A_{\min} value, for the first and second increase in surface pressure, respectively.

Langmuir–Blodgett films: The films of diblocks were compressed up to the desired surface pressure and transferred (at constant pressure) onto a silicon wafer, previously treated with piranha solution (conc. H₂SO₄ + 30% H₂O₂ 3:1), by using the Langmuir–Blodgett technique (one monolayer transferred; lift speed: 1 mm min⁻¹).

AFM images: The transferred films were analyzed with an atomic force microscope (Multimode AFM, NanoScope IV Controller, Digital Instruments, Santa Barbara, CA) in tapping mode. The cantilever (Olympus) was fitted with a 3–10 nm tip. The resonance frequency was 300 kHz and the spring constant was 40 mNm⁻¹. At least three different samples were analyzed, and several positions were scanned on the wafer for each sample. The error on measurements along the z axis was estimated at ±0.5 nm.

Brewster angle microscopy: BAM allows observation of monolayers directly at the air/water interface. When a light beam linearly polarized parallel to the plane of incidence hits the air/water interface at an angle of 53.15° (Brewster angle = arctan $n_{\text{water}}/n_{\text{air}}$, n being the refractive index), essentially no light is reflected. However, when a monolayer is present at the interface, light is reflected because the Brewster conditions are no longer fulfilled. The water surface then appears dark and the thin film lighter. The intensity of the reflected light is proportional to the thickness (d) and refractive index (n) of the film. The refractive indices of the *FnHm* diblocks (1.37 for *F8H16*, 1.38 for *F8H18* and *F8H20*, and 1.36 for *F10H16*) were estimated with the equation $n = (1.26n + 1.43)/(n+m)$, 1.26 and 1.43 being the refractive indices for a fluorocarbon and a hydrocarbon, respectively.^[56,57] A Bam2Plus microscope (NFT, Göttingen, Germany) equipped with a KSV Minitrough Langmuir system was used for the experiments. The compression speed was 1.5 cm²min⁻¹ for capturing snapshots, and 3.75 cm²min⁻¹ for film-thickness monitoring. The amounts of diblocks deposited were: 60 µL of a 2 mmolL⁻¹ solution of *F8H20* for the snapshots of Figure 6a–f, isotherm, and thickness profile; 40 µL of a 2 mmolL⁻¹ solution of *F10H16* for the snapshots of Figure 8Aa–e and Figure 8Ci–j; 60 µL of the 2 mmolL⁻¹ solution for the snapshots of Figure 8Bf–h and Figure 8Dk,l; 40 or 60 µL of the 2 mmolL⁻¹ solution for the isotherm measurements; and 40 µL of a 4 mmolL⁻¹ solution for the thickness profile. Errors on the height measurements were estimated at ±1 or 2 nm, depending on the experiment.

Acknowledgements

The authors thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the University of Strasbourg for financial support. C.d.G.L. acknowledges the CNRS and Région Alsace for a doctoral fellowship and GIS Fluor for a travel fellowship. Thanks to C. Contal (ICS, Strasbourg) for the AFM images.

- [1] P. Metrangolo, G. Resnati, *Science* **2008**, *321*, 918–919.
[2] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206–6220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
[3] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158.
[4] J. Gao, S. Qiao, G. M. Whitesides, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2292–2301.
[5] J. G. Riess, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4113–4131.
[6] M. P. Krafft, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4251–4258.
[7] J. K. Montclare, D. A. Tirrell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4630–4633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4518–4521.
[8] S. Marie Bertilla, J.-L. Thomas, P. Marie, M. P. Krafft, *Langmuir* **2004**, *20*, 3920–3924.
[9] Z. Li, E. Kesselman, Y. Talmon, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Science* **2004**, *306*, 98–101.
[10] S. Kubowicz, J.-F. Baussard, J.-F. Lutz, A. F. Thünemann, H. von Berlepsch, A. Laschewsky, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5397–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5262–5265.
[11] L. Nordstierna, I. Furo, P. Stilbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6704–6712.
[12] J. G. Riess, *J. Drug Targeting* **1994**, *2*, 455–468.
[13] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, W. F. C. Sager, R. L. Thompson, *Langmuir* **1995**, *11*, 977–983.
[14] W. Mahler, D. Guillon, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, *2*, 111–119.
[15] F. G. Tournilhac, P. Bassoul, R. Cortès, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 45–65.
[16] E. Sloutskin, H. Kraack, B. Ocko, J. Ellmann, M. Möller, P. Lo Nostro, M. Deutsch, *Langmuir* **2002**, *18*, 1963–1967.
[17] M. P. Turberg, J. E. Brady, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7797–7801.
[18] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, S. N. Kotsev, R. L. Thompson, *Langmuir* **1997**, *13*, 6669–6682.
[19] P. Lo Nostro, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 223–226.
[20] M. P. Krafft, M. Goldmann, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 243–250.
[21] M. Schmutz, B. Michels, P. Marie, M. P. Krafft, *Langmuir* **2003**, *19*, 4889–4894.
[22] F. Gerber, M. P. Krafft, T. F. Vandamme, M. Goldmann, P. Fontaine, *Biophys. J.* **2006**, *90*, 3184–3192.
[23] C.-Y. Ku, P. Lo Nostro, S.-H. Chen, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 908–914.
[24] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, W. F. C. Sager, R. L. Thompson, *J. Mol. Liq.* **1997**, *72*, 177–190.
[25] G. L. Gaines, *Langmuir* **1991**, *7*, 3054–3056.
[26] Z. Huang, A. A. Acero, N. Lei, S. A. Rice, Z. Zhang, M. L. Schlossman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 545–552.
[27] S. Wang, R. Lunn, M. P. Krafft, R. M. Leblanc, *Langmuir* **2000**, *16*, 2882–2886.
[28] M. P. Krafft, F. Giulieri, P. Fontaine, M. Goldmann, *Langmuir* **2001**, *17*, 6577–6584.
[29] M. Maaloum, P. Muller, M. P. Krafft, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4507–4510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4331–4334.
[30] G.-F. Zhang, P. Marie, M. Maaloum, P. Muller, N. Benoit, M. P. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10412–10419.
[31] A. El Abed, M.-C. Fauré, E. Pouzet, O. Abillon, *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 051603.
[32] A. L. Simões Gamboa, E. Filipe, P. Brogueira, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1083–1086.
[33] A. Mourran, B. Tartsch, M. O. Gallyamov, S. Magonov, D. Lambreva, B. I. Ostrovskii, I. P. Dolbnya, W. H. de Jeu, M. Moeller, *Langmuir* **2005**, *21*, 2308–2316.
[34] M. Broniatowski, J. Minones, P. Dynarowicz-Latka, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *279*, 552–558.
[35] M. Broniatowski, I. Sandez Macho, J. Minones, P. Dynarowicz-Latka, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *246*, 342–347.
[36] M. Broniatowski, N. V. Romeu, P. Dynarowicz-Latka, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *325*, 464–471.
[37] M. O. Gallyamov, A. Mourran, B. Tartsch, R. A. Vinokur, L. N. Nikitin, A. R. Khokhlov, K. Schaumburg, M. Möller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2642–2649.
[38] M. P. Krafft, J. G. Riess, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714–1792.
[39] P. Fontaine, M. Goldmann, P. Muller, M.-C. Fauré, O. Konovalov, M. P. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 512–513.
[40] G. Zhang, M. Maaloum, P. Muller, N. Benoit, M. P. Krafft, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1566–1569.
[41] A. González-Pérez, C. Contal, M. P. Krafft, *Soft Matter* **2007**, *3*, 191–193.
[42] A. N. Semenov, A. González-Pérez, M. P. Krafft, J.-F. Legrand, *Langmuir* **2006**, *22*, 8703–8717.
[43] A. R. Tao, J. Huang, P. Yang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1662–1673.
[44] D. C. Tully, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2001**, 1229–1239.
[45] H. E. Ries Jr., *Nature* **1979**, *281*, 287–289.
[46] D. Vollhardt, M. Ziller, U. Retter, *Langmuir* **1993**, *9*, 3208–3211.
[47] K. S. Birdi, D. T. Vu, *Langmuir* **1994**, *10*, 623–625.
[48] A. Angelova, D. Vollhardt, R. J. Ionov, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10710–10720.
[49] K. Y. C. Lee, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 771–791.
[50] M. Broniatowski, N. Vila-Romeu, M. Nieto-Suarez, P. Dynarowicz-Latka, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12787–12794.
[51] P. Nitoń, A. Żywociński, R. Holyst, R. Kieffer, C. Tschiesske, J. Paczesny, D. Pociecha, E. Górecka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1896–1898.
[52] S. Baoukina, L. Monticelli, H. J. Risselada, S. J. Marrink, D. P. Tieleman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 10803–10808.
[53] O. Gang, J. Ellmann, M. Möller, H. Kraak, E. B. Sirota, B. M. Ocko, M. Deutsch, *Europhys. Lett.* **2000**, *49*, 761–767.
[54] P. Marczuk, P. Lang, G. H. Findenegg, S. K. Mehta, M. Möller, *Langmuir* **2002**, *18*, 6830–6838.
[55] N. O. Brace, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3033–3038.
[56] Phys. Chem. Suite, version 12.0, Advanced Chemistry Development (ACD Inc., Toronto, ON, Canada), **2009**, <http://www.acdlabs.com>.
[57] *Handbook of Chemistry and Physics*, 77th ed. (Ed.: D. R. Lide), CRC Press, New York, **1996–1997**.

Received: December 23, 2009
Published online: May 12, 2010

CHEMISTRY

A EUROPEAN JOURNAL

Supporting Information

© Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2010

Compression of Self-Assembled Nano-Objects: 2D/3D Transitions in Films of (Perfluoroalkyl)Alkanes—Persistence of an Organized Array of Surface Micelles

**Caroline de Gracia Lux,^[a] Jean-Louis Gallani,^[b] Gilles Waton,^[a] and
Marie Pierre Krafft^{*[a]}**

chem_200903535_sm_miscellaneous_information.pdf

Table 1. Minimum isothermal compressibility coefficients C_{s1} and C_{s2} , surface compressional modulii C_{s1}^{-1} and C_{s2}^{-1} of *F8H16*, *F8H18*, *F8H20* and *F10H16* films at three temperatures, in the first and second compression regimes.

<i>FnHm</i>	<i>T</i> (°C)	C_{s1} (x10 ⁻³)(m mN ⁻¹)	C_{s1}^{-1} (mN m ⁻¹)	C_{s2} (x10 ⁻³)(m mN ⁻¹)	C_{s2}^{-1} (mN m ⁻¹)
<i>F8H16</i>	15	6.9	145	29	34
	25 ^a	9.8	102	30	33
	35 ^b	53.9	19	36	28
<i>F8H18</i>	15	8.0	125	38	28
	25	7.5	133	29	34
	35	16.6	60	33	30
<i>F8H20</i>	15	5.9	169	35	28
	25	6.3	159	36	28
	35	10.1	99	34	29
<i>F10H16</i>	15	6.1	164	39	26
	25 ^a	5.7	175	52 ^a	19
	35	6.5	154	34	29

^a60 µL of a 2 10⁻³ mol L⁻¹ solution

^b50 µL of a 4 10⁻³ mol L⁻¹ solution

[a] Dr. M.P. Krafft*, Dr. G. Waton, C. de Gracia Lux
Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques (SOFFT)
Université de Strasbourg, Institut Charles Sadron (CNRS)
23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2, FRANCE
Fax: (+33) 3 88 41 40 99
E-mail: krafft@ics.u-strasbg.fr

[b] Dr. J.-L. Gallani
Département des Matériaux Organiques (DMO)
Université de Strasbourg, Institute of Physics and Chemistry of
Materials of Strasbourg (IPCMS)
23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2, FRANCE

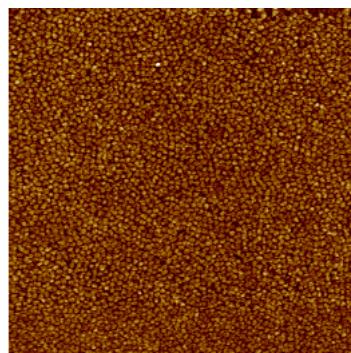


Figure 1. AFM image ($2 \times 2 \mu\text{m}$) of a film of *F10H16* compressed at $26\text{-}20 \text{\AA}^2$ and transferred onto a silicon wafer. $50 \mu\text{L}$ of a 2 mmol L^{-1} spread on the water at 25°C .

V. Compléments de résultats^{*)}

La Figure 5 présente la morphologie d'un film de *F10H16* transféré à une pression de 21 mN m^{-1} et à une aire moléculaire correspondante de 4 \AA^2 . Les images mettent en évidence la croissance des inflorescences qui deviennent un peu plus larges et hautes que celle observées sur le palier ($\sim 35 \text{ nm}$ de hauteur, 120 nm de largeur moyenne pour les branches). Néanmoins, le tapis de micelles au niveau inférieur, en contact avec le substrat, conserve son intégrité (Fig. 5, inset image 2).

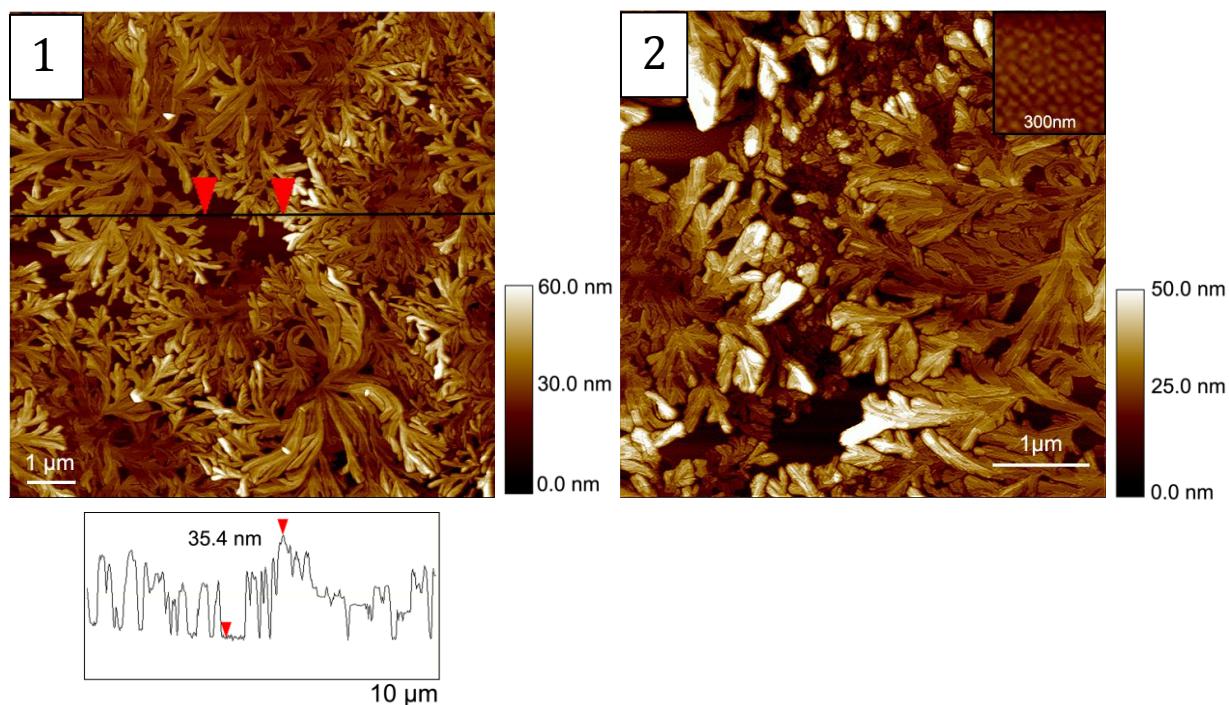


Figure 5. Images AFM (1 : $10 \times 10 \mu\text{m}$, 2 : $5 \times 5 \mu\text{m}$) de topographie d'un film de *F8H20* transféré sur silicium à 21 mN m^{-1} , 4 \AA^2 (1). Sous l'image (1) est présenté le profil de hauteur mesuré entre les deux marques rouges. L'insert ($300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$) est un agrandissement du réseau compact de micelles en contact avec le wafer de silicium (Image 2).

^{*)} Ces résultats ont été obtenus après l'acceptation de notre article par *Chemistry, A European Journal*.

3

Amphiphiles semi-fluorés d'architecture gémini di(*FnHm*) : Synthèse – Etat solide – Auto-assemblages en micelles de surface

Ce chapitre porte sur la synthèse, l'étude de la structure et des propriétés d'auto-assemblage d'une nouvelle série d'amphiphiles semi-fluorés. Notre premier travail relève du design, puis de la synthèse de nouvelles molécules amphiphiles possédant des éléments d'affinités différentes afin d'exploiter les propriétés spécifiques, dont les capacités d'organisation et de ségrégation des chaînes perfluoroalkylées. Les fortes répulsions qui existent entre les chaînes hydrocarbonées et fluorées ainsi qu'une architecture gémini vont conduire ces amphiphiles à s'organiser à l'état solide, dans l'eau et aux interfaces, en créant des systèmes possédant plusieurs niveaux de nanodomains juxtaposés.

I. Les amphiphiles géminis : Etat de l'art

La synthèse des premiers tensioactifs géminis, des dimères de bromure de bis ammonium quaternaire (Schéma 1) est rapportée la première fois en 1971 par Bunton.¹ Ils sont utilisés comme catalyseur d'une substitution nucléophile, la réaction ayant lieu à la surface des micelles formées par ces composés. Toutefois, les résultats relatifs à l'investigation de leurs propriétés physicochimiques ne seront publiés que près de 20 ans plus tard.



$$\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}, n = 2, 4, 6$$

Schéma 1. Formules semi-développées des premiers tensioactifs géminis synthétisés, d'après [1].

¹ Bunton, C. A.; Robinson, L.; Schaak, J.; Stam, M. F. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2346.

Les travaux de Zana^{2,3}, de Menger^{4,5} et ceux de Rosen^{6,7}, au début des années 90, ont enrichi la littérature de synthèses et d'études des propriétés physico-chimiques de tensioactifs géminis (ou dimériques) classiques possédant, ou non, un segment fluoré. Dans tous les cas, ils sont formés par l'association de deux amphiphiles connectés au niveau (ou proche de) de leurs têtes polaires par un espaceur de longueur variable, rigide ou flexible, apolaire ou polaire.

En raison de la grande versatilité structurale (modulation de la nature et de la longueur du bras écarteur ou des chaînes latérales), de nombreux composés, générant des agrégats de morphologies variées ont été décrits. La famille de tensioactifs géminis la plus étudiée est celle des bromures de bis ammonium quaternaire (Schéma 2).

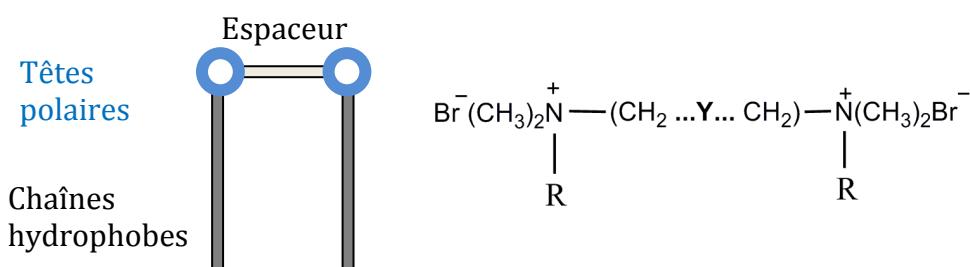


Schéma 2. Représentation schématique d'un amphiphile gémini classique possédant deux têtes polaires, deux chaînes hydrophobes et un espaceur - Formule semi-développée d'un gémini de type bromure de bis ammonium quaternaire ($R = C_mH_{2m+1}$, $C_mH_{2m+1}CH_2CO_2$, $C_mH_{2m+1}CO_2^-CH_2CH_2$, typiquement $\sim 10\text{-}20$ carbones par chaîne), $Y = CH_2$, NCH_3 , S ou O , typiquement $\sim 2\text{-}20$ carbones).

Les études menées témoignent de deux caractéristiques communes aux géminis, et uniques dans le monde des tensioactifs. Premièrement, en comparaison avec les analogues monomériques dont ils sont issus, la distance imposée entre les têtes polaires par la longueur de l'espaceur engendre des concentrations micellaires critiques (cmc) plus faibles d'un facteur 16 à 80.⁸ La deuxième caractéristique des géminis est leur plus grande aptitude à réduire la tension de surface de l'eau.

² Zana, R.; Benraou, M.; Rueff, R., *Langmuir* **1991**, 7, 1072.

³ Zana, R., In *Structure-Performance Relationships in Surfactants*, Esumi, K.; Ueno, M. E., Eds. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1997; p 255.

⁴ Menger, F. M.; Littau, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1451.

⁵ Menger, F. M.; Littau, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10083.

⁶ Rosen, M. J.; Zhu, Z. H.; Hua, X. Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, 69, 30.

⁷ Rosen, M. J., *Chemtech* **1993**, 30.

⁸ Menger, F. M.; Keiper, J. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1906.

Des amphiphiles polaires de type hybride Fn/Hm ^{9,10} ou gémini¹¹ possédant une ou deux chaînes fluorées ont été décrits. Leurs formules développées sont présentées en schéma 3. A notre connaissance, aucune étude de leurs propriétés d'auto-assemblage à l'interface eau/air n'a été rapportée. Par ailleurs, ces composés possèdent un groupement hydrophile sulfate ou sulfonate et donc des propriétés potentiellement très éloignées de celles des di($FnHm$).

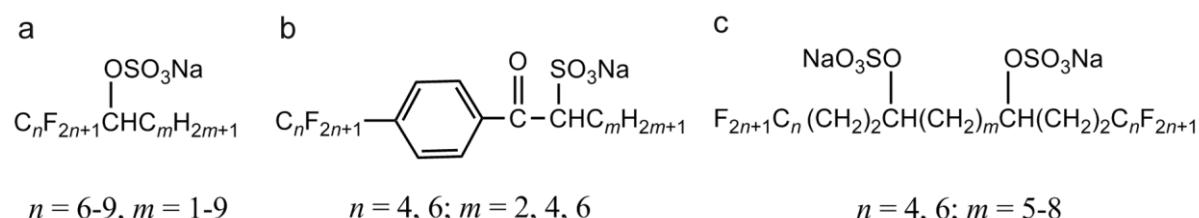


Schéma 3. Formules semi-développées des amphiphiles à têtes polaires, hybrides Fn/Hm ou géminis rapportés dans la littérature, a) d'après [9], b) d'après [10], c) d'après [11].

Dans le cadre de notre projet, nous nous sommes intéressés à des amphiphiles semi-fluorés non-polaires de type gémini (représentation schématique et formule semi-développée des tétrablocs di(*FnHm*) en schéma 5). Deux architectures de composés non polaires, de tétrablocs entièrement fluorés connectés via un cœur hydrocarboné ont été rapportées.^{12,13} Ce sont les structures existantes les plus proches des géminis di(*FnHm*). Toutefois, elles n'ont pas de caractère amphiphile (Schéma 4).

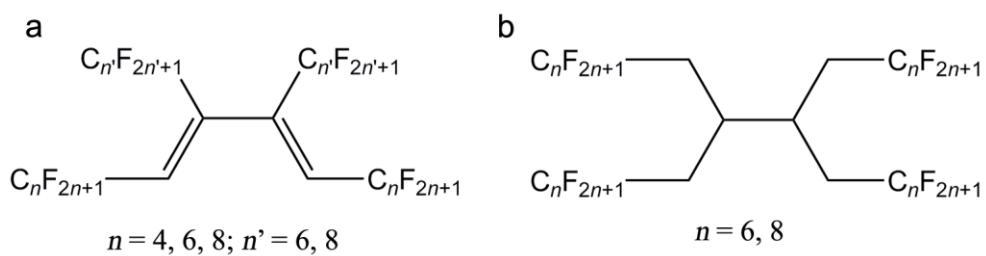


Schéma 4. Formules semi-développées de tétrablocs fluorés non amphiphiles, a) d'après [12], b) d'après [13].

⁹ Guo, W.; Li, Z.; Fung, B. M.; O'Rear, E. A.; Harwell, J. H., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6738.

¹⁰ Yoshino, N.; Hamano, K.; Omiya, Y.; Kondo, Y.; Ito, A.; Abe, M., *Langmuir* **1995**, 11, 466.

¹¹ Ohno, A.; Kushiyama, A.; Kondo, Y.; Teranaka, T.; Yoshino, N., *J. Fluorine Chem.* **2008**, 129, 577.

¹² Jeanneaux, F.; Santini, G.; Le Blanc, M.; Cambon, A.; Riess, J. G., *Tetrahedron* **1974**, *30*, 4197.

¹³ Gambaretto, G.; Conte, L.; Fornasieri, G.; Zarantonello, C.; Tonei, D.; Sassi, A.; Bertani, R. *J. Fluorine Chem.* **2003**, 121, 57.

II. Synthèse des tétrablocs

Une série homologue de dix composés tétrablocs fluorés/hydrocarbonés a été synthétisée (Schéma 5). L'originalité de ces nouveaux géminis est principalement liée à l'absence de groupements polaires ioniques, à une architecture formée par l'association covalente de deux molécules diblocs $FnHm$, et à une amphiphilie liée au très fort caractère lipophile des chaînes fluorées. Par la suite, ces composés seront nommés di($FnHm$). Le doublement de chaînes aux affinités antagonistes, nécessaire à l'obtention de ces molécules, pourrait générer un comportement encore inconnu (activité de surface, aptitude à l'auto-assemblage et à la formation de film aux interfaces eau/air singulières).

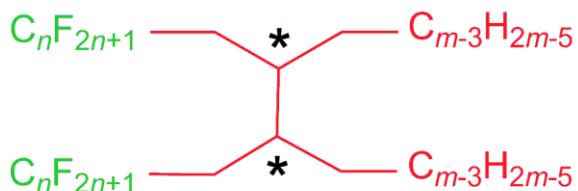
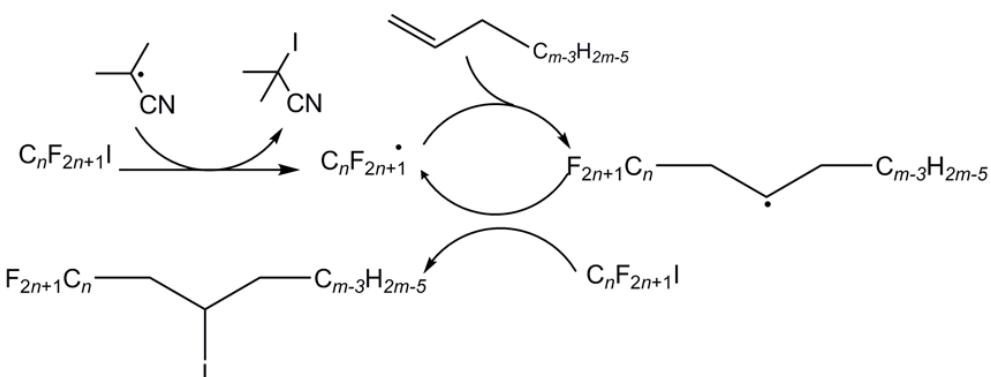


Schéma 5. Formule semi-développée des tétrablocs di($FnHm$), $n = 8, 10$; $m = 6, 12, 14, 16, 18, 20$.

La préparation des composés géminis est réalisée en deux étapes selon le mécanisme proposé dans le schéma 6. Dans une première étape, l'addition radicalaire régiosélective de l'iodure perfluoroalkylé s'effectue sur un alcène terminal, dans des conditions classiques de réaction par action de l'AIBN à chaud. Le mécanisme réactionnel repose sur la coupure de la liaison $\text{CF}_2\text{-I}$ et la formation du radical $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}^\circ$. L'addition effective de la chaîne fluorée sur la double liaison est confirmée par spectroscopie RMN du proton (^1H), du fluor (^{19}F) et du carbone (^{13}C). Les rendements sont de l'ordre de 80 à 97%. Dans un second temps, un couplage de Wurtz est effectué entre les précurseurs halogénures d'alkyle semi-fluorés, par action du zinc (poudre nanométrique) dans l'anhydride acétique. La formation de ZnI_2 dans la phase aqueuse permet d'extraire les produits cibles par simple extraction avec le perfluorohexane ou le n-heptane. Après au minimum deux recristallisations successives et/ou purifications sur colonne de chromatographie, les tétrablocs sont isolés avec de très bons rendements (80-98%).

1. Addition radicalaire d'un iodure perfluoroalkylé sur un alcène terminal



2. Couplage de type Wurtz entre deux intermédiaires iodés

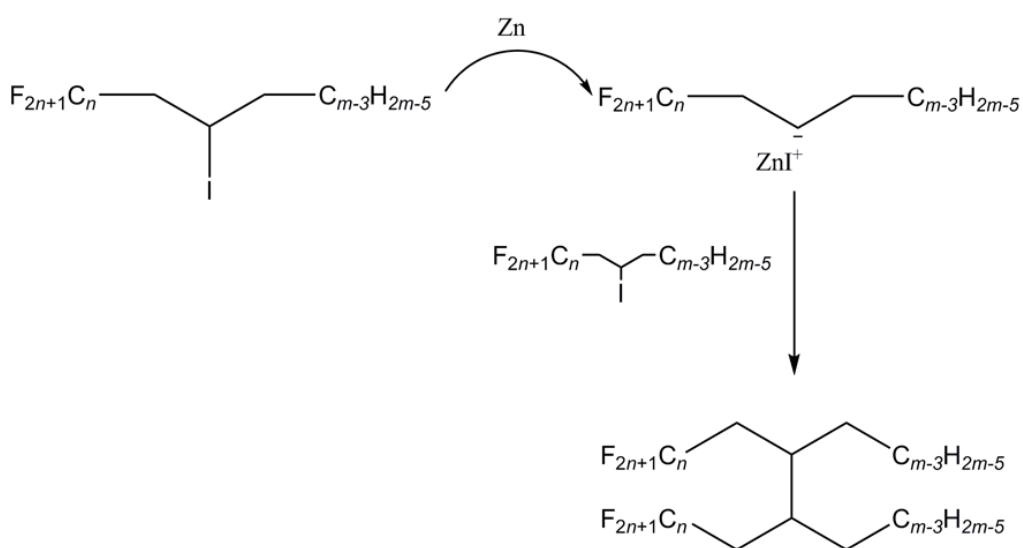


Schéma 6. Mécanisme réactionnel proposé (étape 1 : addition radicalaire d'un iodure perfluoroalkylé $C_nF_{2n+1}I$ sur un alcène terminal par l'action de l'AIBN à chaud, étape 2 : couplage de type Wurtz entre deux intermédiaires iodés).

En RMN ^1H , le δ caractéristique de CHI est observé à 4.3 ppm. Ce déplacement chimique disparait du spectre témoignant d'un couplage quantitatif. En RMN ^{19}F , le signal relatif au CF_2 en α du CH_2 apparaît comme un système de type AB centré sur ~ 111 et ~ 114 ppm ($^{2}\text{J}_{\text{F-F}} \sim 270\text{Hz}$, $^{3}\text{J}_{\text{H-F}} \sim 10\text{Hz}$, $^{3}\text{J}_{\text{H-F}} \sim 20\text{Hz}$). La proximité du centre de chiralité rend les deux atomes de fluor portés par l'atome de carbone en α du CH_2 diastéréotopes, et donc non équivalents. Chaque atome de fluor couple également avec les deux protons non équivalents du CH_2 en α du centre de chiralité. Ces deux atomes de fluor diastéréotopes donnent chacun un doublet de doublet de doublet (ddd). A notre connaissance, peu d'exemples de systèmes AB formés par des atomes de fluor

diastéréotopes, le plus proche étant l'étude du 1-F-hexyl-1-phenylethanol¹⁴. Après couplage, les déplacements chimiques des fluors diastéréotopes ont pris la forme de deux multiplets plus ou moins larges et la différence de déplacement chimique ($\Delta\delta$) n'est plus que de 1 ppm au lieu de 3 ppm.

En RMN ^{13}C , le carbone asymétrique CHI a un $\delta \sim 41$ ppm, et le H_2C en α du CF_2 se présente sous la forme d'un triplet caractéristique, avec une constante de couplage $^2J_{\text{C}-\text{F}}$ de l'ordre de 20Hz. Après couplage, le δ du CHI a disparu. Le CH donne un triplet ($\delta \sim 29$ ppm) avec une constante de couplage $^3J_{\text{C}-\text{F}}$ de l'ordre de 10Hz.

La présence de deux carbones asymétriques rend possible la formation de diastéréoisomères représentés dans le schéma 7. Ces formes se comptent au nombre de trois grâce à l'existence d'un plan de symétrie, à savoir : la forme méso (configurations RS et SR identiques, érythro) et un couple d'énanthiomères (configurations SS et RR, thréo). Dans ces représentations, F et H symbolisent respectivement les chaînes fluorées et hydrocarbonées.

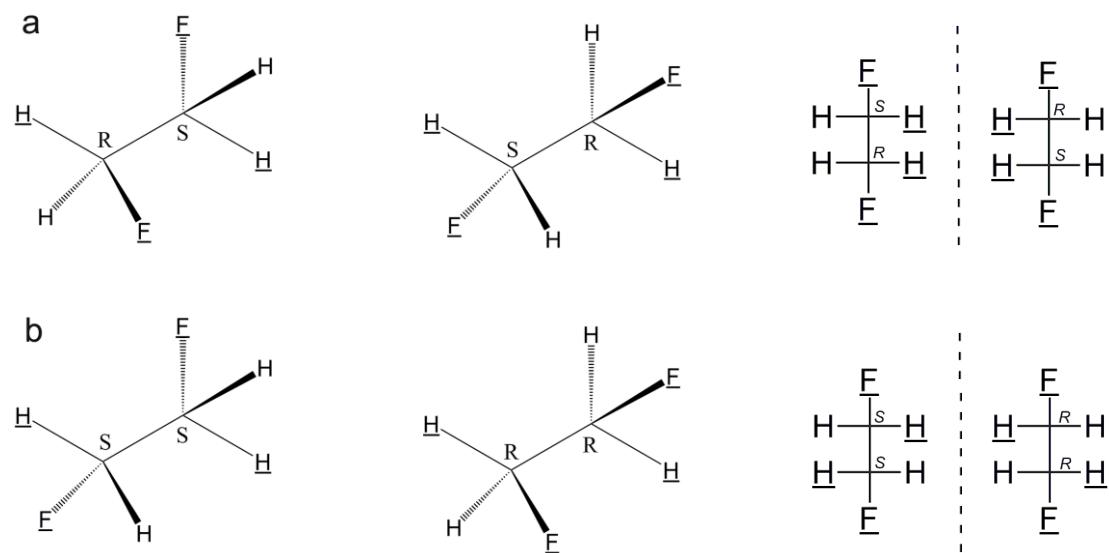


Schéma 7. Représentation de Cram et de Fisher des diastéréoisomères possibles: a) la forme méso érythro et b) le couple d'énanthiomères thréo.

¹⁴ Ute, K.; Kinoshita, R.; Matsui, K.; Miyatake, N.; Hatada, K., *Chem. Lett.* **1992**, 21, 1337.

La détermination du, ou des stéréoisomères formés a fait appel à différentes techniques complémentaires. Tout d'abord, le suivi de la conversion par RMN ^1H , ^{13}C et par CCM indiquent que la formation d'un ou de deux diastéréoisomères dépend de la longueur des segments F_n et H_m . Pour tous les composés en F_{10} et pour $\text{di}(F_8H_{20})$, un seul spot apparaît en CCM. La RMN ^1H présente un seul multiplet pour le CH₂ en α du CF₂ (ddd) et la RMN ^{13}C présente le nombre de déplacements chimiques en accord avec un produit pure. Pour tous les autres composés ($\text{di}(F_8H_m)$, $m = 18, 16, 14, 12, 6$), un second spot accolé au premier apparaît sur la CCM après quelques minutes, et la RMN ^1H se compose désormais de deux multiplets distincts pour les deux protons en α du CF₂. Le spectre RMN ^{13}C du mélange de diastéréoisomères présente, selon la longueur du segment hydrocarboné, un dédoublement partiel ou complet de ses pics. Une proposition d'attribution a été faite grâce à des simulations moléculaires (Hyperchem 8.0, AMBER potential, Hypercube, Gainesville, FL, USA). Les composés purs adopteraient les configurations thréo, calculées comme étant les plus favorables énergétiquement. Les simulations menées sur les composés ayant les chaînes les plus courtes indiquent que la différence énergétique entre les formes thréo (la plus stable) et érythro devient alors négligeable.

La synthèse des composés (modes opératoires et caractérisation par RMN (^1H , ^{19}F , ^{13}C), Maldi-Tof, analyse élémentaire et point de fusion) est décrite dans la publication intitulée « Non-polar gemini amphiphiles self-assemble into stacked layers of nano-objects ». Cette publication décrit aussi les résultats préliminaires portant sur l'auto-assemblage des tétrablocs en micelles de surface. Ce dernier point fait l'objet de la partie IV du chapitre 3.

Non-Polar Gemini Amphiphiles Self-Assemble into Stacked Layers of Nano-Objects

Caroline de Gracia Lux,^[a] Marie Pierre Krafft*,^[a]

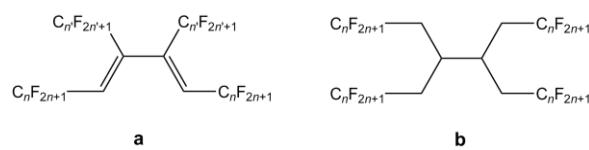
The first “non-polar” fluorophilic/lipophilic gemini *tetrablock* amphiphiles ($C_nF_{2n+1}CH_2(C_{m-2}H_{2m-3})CH—CH(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})$ (di(*FnHm*))) are reported, as well as the first example of thin films made of stacked self-assembled surface hemimicelles. Recent work has established that $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$ (*FnHm*) diblocks, when spread on water, self-assemble into monodisperse nano-objects called surface micelles. When compressed, these hemimicelles form highly organized close-packed hexagonal arrays.^[1-3] Further compression can induce a transition between a highly organized monolayer of surface micelles and less-organized composite multilayers.^[4] Thus, *F8H20* forms an upper bilayer of diblocks in coexistence with a lower carpet of surface micelles. *F10H16* forms crystalline-like inflorescences that also coexist with a carpet of surface micelles. These findings raised the question whether covalent association of two diblock molecules, thus forming a gemini-type amphiphile,^[5,6] in which the number of opposed amphipatic chains within the same molecule would be doubled, would facilitate film formation, enhance self-assembling capacity, further stabilize or modify the resulting self-assemblies and their stacking behavior, or generate unforeseen different behavior.

n-Perfluoroalkyl chains (C_nF_{2n+1} , *F*-chains) exhibit larger cross sections, higher stiffness, and lower inter-chain cohesiveness than their *n*-alkyl chain counterparts, resulting in specific behavior^[7,8] Sustained efforts are being devoted to exploring, understanding and controlling the self-assembling potency of *F*-alkylated compounds, in relation with applications in medicine and materials science.^[9,10]

The pronounced lipophobic character of *F*-chains causes semifluorinated alkanes to display amphiphilic behavior, in spite of the absence of hydrophilic moiety.^[7,8] Although these compounds are apolar in the sense that they do not have a

hydrophilic polar group and do not dissolve in protic solvents, they have a significant dipole moment due to the strong electron-withdrawing character of the *F*-chains. As noted earlier, *FnHm* diblocks tend to self-assemble into remarkably sturdy surface hemimicelles when spread on water^[3], as well as on solid supports.^[1,2,11] Such nanostructures may be useful for surface patterning for biosensor engineering^[8] and catalysis.^[12] When used in conjunction with phospholipids, *FnHm* diblocks behave as co-surfactants,^[13] providing considerable stabilization of fluorocarbon-in-water emulsions.^[13,14] Diblock/lipid combinations also allow preparation of compartmented fluorinated bilayers as in fluorinated vesicles and tubules.^[15-18]

Gemini^[19] and hybrid fluorocarbon/hydrocarbon^[20,21] amphiphiles with a polar sulfate or sulfonate head and fitted with an *F*-chain and an alkyl chain or with two *F*-chains have been reported. However, these compounds all comprise a strongly hydrophilic group. Moreover, no formation of surface micelles has been reported to our knowledge for these amphiphiles, which, therefore, cannot help predict the behavior of the non-polar tetrablock amphiphiles reported here. Tetrablocks **a** and **b** (Scheme 1), in which all four chains are perfluorinated, have been reported.^[22,23] However, these compounds are *not* amphiphilic and have no potential for self-assembly.



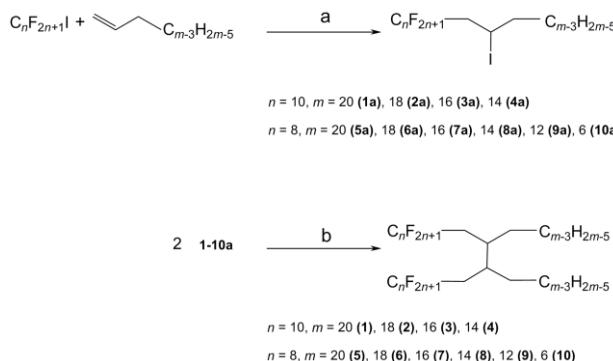
Scheme 1. Non-amphiphilic tetrablocks in which all four chains are perfluoroalkylated.

Our fluorocarbon/hydrocarbon gemini tetrablocks di(*FnHm*) **1** to **10** (Scheme 2) comprise two lipophobic fluorinated (*Fn*) and two fluorophobic hydrogenated (*Hm*) blocks (and no hydrophilic moiety). By construction, they are amphiphilic (the *Fn* and *Hm* blocks exhibit different affinities), amphisteric (the *Fn* and *Hm* chains have different cross-sections, space requirements, and conformations (helical vs. planar zig-zag)), and amphidynamic (one is stiff, rod-like and prone to crystallization, yet “slippery”, the other more flexible, and prone to kinks and defects).^[8] The flexibility of the central six-carbon

[a] Dr. M.P. Krafft*, C. de Gracia Lux
Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques (SOFFT)
Université de Strasbourg, Institut Charles Sadron (CNRS)
23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2, FRANCE
Fax: (+33) 3 88 41 40 99
E-mail: krafft@ics.u-strasbg.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.chemeurj.org/> or from the author.

linking unit should also be noted, as it should facilitate conformational adjustments as needed for self-assembly. The modular structure of the new compounds should help control their behavior.



Scheme 2. Synthesis of di(*F_nH_m*) gemini amphiphiles. a) AIBN, 80°C, 6 h, 80-97%. b) Zn nanopowder in Ac₂O, 65°C, 2 h, 80-98%.

Their two-step synthesis involves the radical addition of an *F*-alkyl iodide, C_nF_{2n+1}I, to a linear terminal alkene, followed by the coupling of two molecules of the resulting iodo-adduct using activated zinc (Scheme 1). The compounds were isolated in 80 to 97% yield. Experimental details are given in the Supporting Information.

The iodo-adducts **6a**, **8a** and **10a** have already been prepared,^[24] using tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)-catalyzed addition of *F*-alkyl iodides to alkenes.^[25] Addition of the *F*-chain on the double bond for **1a** to **10a** was confirmed by ¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR. The characteristic resonance of CHI is observed at 4.34 ppm in the ¹H NMR spectra. The asymmetric carbon was found at 41 ppm in the ¹³C NMR. A multiplet at 2.86 ppm is characteristic of CH₂-CF₂ in ¹H NMR. In ¹³C NMR, the H₂C in α position to the CF₂ is a triplet at ~42 ppm with a typical coupling constant ²J_{C-F} of 21 Hz. The ¹⁹F NMR signals of the two fluorines in α position to the CH₂ appear as an AB quartet at ~111 ppm and ~114 ppm (²J_{F-F} ~260 Hz) (see ¹⁹F spectrum in the Supporting Information p. 14). As a result of the proximity of the asymmetric carbon, these fluorines are diastereotopic and therefore non equivalent. Consequently, additional splittings due to the couplings between these fluorines and the two diastereotopic protons are seen (³J_{H-F} ~20 Hz, ³J_{H-F} ~10 Hz). At ambient temperature, the ¹⁹F nuclei of all the other CF₂ groups are equivalent, as evidenced by non-ambiguous singlets. It is noteworthy that there are only very few examples of AB systems formed by diastereotopic fluorines in a CF₂.^[26] The closest example has been reported for 1-*F*-hexyl-1-phenylethanol.^[27]

The Wurtz-type coupling reaction used activated zinc nanopowder (<50 nm)^[28] at 65°C (2 h) and was performed in acetic anhydride. The formation of ZnI₂ as a byproduct in the acidic medium allowed easy separation of the tetrablocks from the aqueous phase by extraction with *F-n*-hexane or *n*-heptane. The dimers have been isolated in good to excellent yields (80 to 98%).

The presence of the two asymmetric linking carbon atoms entails the possible formation of diastereoisomers. Due to the plane of symmetry there are only three stereoisomers, a meso

(erythro) and a pair of enantiomers (threo) (Supporting Information p. 17).

The coupling reaction was evidenced in ¹H NMR by the disappearance of the multiplet characteristic of the CHI signal at 4.3 ppm, and in ¹³C NMR by the disappearance of the CHI triplet at 41 ppm. The CH signal in the dimerized compounds is a triplet at 29.3 ppm (³J_{C-F} = 11 Hz). In the ¹H NMR, the multiplet seen for the diastereotopic protons results from the coupling to the single proton on the chiral centre (³J_{H-H} ~16 Hz), and from the couplings to the two diastereotopic fluorines (³J_{H-F1} ~36 Hz, ³J_{H-F2} ~ 54 Hz) (see ¹H NMR in Supporting Information p. 15). Although each diastereotopic proton should give a multiplet, the two corresponding chemical shifts were not detectable. In ¹⁹F NMR, the chemical shift difference ($\Delta\delta$) between the two diastereotopic fluorines of the CF₂-CH₂ was reduced to ~1 ppm, versus ~3 ppm in the adducts **1a** – **10a**, thus preventing determination of ²J_{H-F}.

Five out of the ten gemini diblocks were obtained in isomerically pure form. Thin-layer chromatography (TLC) monitoring and ¹H NMR indicated indeed that, depending on the length of the fluorinated and hydrogenated blocks, one or two diastereoisomers were formed. For di(*F*8*H*20) and for all the di(*F*10*H**m*) compounds, only one spot was observed on the TLC plates and a single set of signals in the ¹H spectra, supporting the formation of only one of the diastereoisomers. For the di(*F*_n*H*_m) compounds with *n* = 8, *m* = 6, 12, 14, 16 and 18, a second spot, very close to that of the predominant product, was seen on the TLC plates. The ¹H NMR spectra of the corresponding compounds exhibited two close and partially overlapping but nevertheless distinct broad signals for the two protons in α position to the CF₂, instead of the doublet of triplet observed for di(*F*8*H*20) and for the di(*F*10*H**m*) tetrablocks. All the peaks in the ¹³C spectra of the isomerically pure diastereoisomers were assigned, with no extra peaks left (see ¹³C NMR in Supporting information, p. 16). On the other hand, the non-isomerically pure compounds present two overlapping triplets for the CH₂CF₂, and, in the case of di(*F*8*H*6), most of the peaks are split. In the ¹⁹F NMR, the single signals seen for all the CF₂ (except CF₂-CH₂) also speak for the purity of the compounds.

Assignment of the NMR peaks has been achieved by comparing the minimal energy of the two diastereoisomers, as calculated using molecular mechanics computations (AMBER potential, HyperChem 8.0, Hypercube, Gainesville, FL, USA). The difference in energy between the threo and erythro configurations was small (~0.5 kcal mol⁻¹) for di(*F*8*H*6), for which CH₂-CF₂ gave two ¹H NMR signals. By contrast, the threo configuration was clearly favored for the compounds that displayed only one signal. For example, the difference in energy in favor of the threo isomer was ~3.5 kcal mol⁻¹ for di(*F*10*H*20). Consequently, the ¹H NMR signal for the CH₂-CF₂ at δ = 2.06 ppm in the spectrum of di(*F*10*H*20) was assigned to the threo diastereoisomer and the additional ¹H NMR peak of di(*F*8*H*6) at δ = 1.96 ppm to the erythro diastereoisomer.

The threo/erythro isomer ratios (see Supporting Information p. 17), as quantified from the ¹H spectra by measuring the area under the curve, show that the shorter the *H*-block, the higher the amount of erythro isomer. Chemical characterization (¹H, ¹⁹F, ¹³C

NMR, MALDI-TOF mass spectrometry and elemental analysis) is consistent with the expected structures.

Altogether, isomeric purity of compounds **1** to **5** is securely established 1) by TLC, which definitely presents two spots when two diastereoisomers are present; 2) by the detailed analysis of ^1H , ^{19}F and ^{13}C NMR spectra provided in the Supporting Information, and 3) by the fact that, when isomers are present and the mixture spread at the air/water interface, they are revealed by a kink in their compression isotherm (see Fig. 1 in Supporting Information); by contrast the monolayer made of isomerically pure compounds presents a monotonous increase of surface pressure upon compression.

Investigation of spin-coated films of di(*F*8*H*20) on mica plates using atomic force microscopy (AFM) shows that the di(*F*8*H*20) tetrablock spontaneously self assembles into stratified nano-patterned surface films showing two levels of structuration. Figure 1a clearly shows the presence of a lower carpet of essentially circular, toroidally-shaped surface hemimicelles, ~40 nm in diameter (see a magnification in Fig. 1d). The phase mode image (Fig. 1b) evidences that the upper level of surface micelles has surface adhesion properties, or hardness, different from those of the lower carpet. This lower carpet is in contact with the mica surface and is surmounted by a second layer of micron-size domains (Fig. 1a). The height of these upper domains (4.0 ± 0.5 nm, see AFM height profile in Fig. 1c) is close to that reported for a film of surface micelles of diblock *F*8*H*20.^[4] The upper domains comprise both circular micelles, ~40 nm in diameter, and worm-like aggregates, half as large in cross-section (~20 nm), comparable to those reported for monolayers of diblocks *F*8*H*20 and *F*8*H*18.^[11] A magnification of the surface micelles of the upper level is seen in Figure 1e.

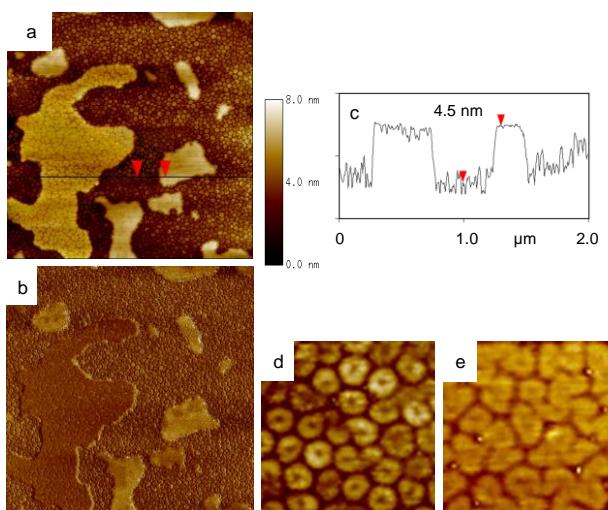
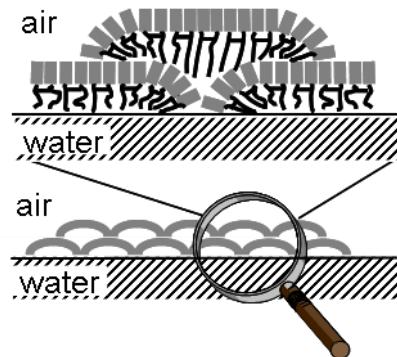


Figure 1. a) Height and b) phase AFM images ($2 \times 2 \mu\text{m}$) of a film of di(*F*8*H*20) cast by spin-coating onto a mica substrate; c) is the AFM height profile taken between the two red marks; d) and e) are larger scale images ($250 \times 250 \text{ nm}$), d) of the lower carpet of surface micelles in contact with mica, and e) of the upper layer of surface micelles, respectively.

It should be noted that when mixtures of isomers are present (i.e. for the shorter compounds), no stable films could be spin-coated.

The self-assembly behavior of the tetrablock is unique. It forms a first layer consisting of a continuous array of densely packed circular surface micelles (Fig. 1a,d) that are very similar to those reported for diblocks.^[1] However, the tetrablock uniquely forms a second layer of discrete surface micelles on top of the layer that is in contact with the support (Fig. 1a,e). The two-level, self-organized arrangement of stacked micelles observed with the tetrablock is different from that of *FnHm* diblocks, which were recently reported to form a continuous upper bilayer or crystalline dendrites, depending on molecular structure.^[4] Such a stacked arrangement of self-assembled discrete nano-objects has, to our knowledge, never been reported. Scheme 3 is a schematic representation of the two-storeyed films of di(*F*8*H*20) tetrablocks. Driving forces for self-assembly likely include hydrophobic segregation of the *Fn* chains and dipole moment, as demonstrated for *FnHm* diblocks. Driving forces for self-assembly likely include hydrophobic segregation of *Fn* chains and dipole moment, as demonstrated with diblocks.^[29]



Scheme 3. Schematic representation of the two-storeyed film of surface micelles obtained by spin-coating on mica of di(*F*8*H*20) gemini tetrablock.

Surfaces that present organization at several different spatial scales (molecules, micelles, arrays, and now vertical stacking), yet involving the same components and surface chemistry, may help understand the influence of surface nanopatterning on cells or bacteria,^[30] and may play a role in material science and catalysis.

In summary, this paper reports the synthesis of a series of the first apolar gemini fluorophilic/lipophilic amphiphiles. The self-assembly behavior of the di(*F*8*H*20) tetrablock differs substantially from that of the related diblock and appears to provide the first example of stacked self-assembled discrete nano-objects.

Experimental Section

All the experimental details will be found in the Supporting Information, along with typical ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectra and typical Langmuir film compression isotherms.

Acknowledgements

The Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the University of Strasbourg (UdS) for financial support; the CNRS and Région Alsace for a doctoral Fellowship (C. DGL); GIS Fluor for a travel fellowship (C. DGL); J.M. Strub (ECPM, Strasbourg) for the MALDI-TOF mass spectra and C. Contal for the AFM images.

Keywords: fluorocarbon/hydrocarbon diblock • tetrablock
• gemini amphiphiles • nanostructuration • nanopatterned
surface • surface hemimicelles

- [1] M. Maaloum, P. Muller and M. P. Krafft, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4331-4334.
- [2] A. Mourran, B. Tartsch, M. O. Gallyamov, S. Magonov, D. Lambreva, B. I. Ostrovskii, I. P. Dolbnya, W. H. de Jeu and M. Moeller, *Langmuir* **2005**, *21*, 2308-2316.
- [3] P. Fontaine, M. Goldmann, P. Muller, M.-C. Fauré, O. Konovalov and M. P. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 512-513.
- [4] C. de Gracia Lux, J.-L. Gallani, G. Waton and M. P. Krafft, *Chem. Eur. J.* **2010**, DOI: 10.1002/chem.200903535.
- [5] F. M. Menger and C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1451-1452.
- [6] R. Zana, M. Benraou and R. Rueff, *Langmuir* **1991**, *7*, 1072-1075.
- [7] J. G. Riess, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4113-4131.
- [8] M. P. Krafft and J. G. Riess, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714-1792.
- [9] M. P. Krafft and J. G. Riess, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* **2007**, *45*, 1185-1198.
- [10] J. Gan, M. El Bakkari, C. Belin, C. Margottin, P. Godard, J.-L. Pozzo and J.-M. Vincent, *Chem. Commun.* **2009**, 5133-5134.
- [11] G.-F. Zhang, P. Marie, M. Maaloum, P. Muller, N. Benoit and M. P. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10412-10419.
- [12] E. Charrault, M. He, P. Muller, M. Maaloum, C. Petit and P. Petit, *Langmuir* **2009**, *25*, 11285-11288.
- [13] S. Marie Bertilla, J.-L. Thomas, P. Marie and M. P. Krafft, *Langmuir* **2004**, *20*, 3920-3924.
- [14] J. G. Riess, C. Cornélus, R. Follana, M. P. Krafft, A. M. Mahé, M. Postel and L. Zarif, *Adv. Exp. Med. Biol.* **1994**, *345*, 227-234.
- [15] J. G. Riess, *J. Drug Target.* **1994**, *2*, 455-468.
- [16] F. Giulieri, M. P. Krafft and J. G. Riess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1514-1515.
- [17] M. Schmutz, B. Michels, P. Marie and M. P. Krafft, *Langmuir* **2003**, *19*, 4889-4894.
- [18] S. Wang, R. Lunn, M. P. Krafft and R. M. Leblanc, *Langmuir* **2000**, *16*, 2882-2886.
- [19] A. Ohno, A. Kushiyama, Y. Kondo, T. Teranaka and N. Yoshino, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 577-582.
- [20] W. Guo, Z. Li, B. M. Fung, E. A. O'Rear, J. H. Harwell *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*: 6738-6742.
- [21] N. Yoshino, K. Hamano and Y. Omiya, *Langmuir* **1995**, *11*, 466-469.
- [22] F. Jeanneaux, G. Santini, M. Le Blanc, A. Cambon and J. G. Riess, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 4197-4200.
- [23] G. Gambaretto, L. Conte, F. Fornasieri, C. Zarantonello, D. Tonei, A. Sassi and R. Bertani, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *121*, 57-63.
- [24] M. Morita, M. Kubo and M. Matsumoto, *Colloids Surf. A. Physicochem. Engineer. Aspects* **1996**, *109*, 183-194.
- [25] T. Ishihara, M. Kuroboshi and Y. Okada, *Chem. Lett.* **1986**, 1895-1896.
- [26] S. E. Boiadzhiev, Z. R. Woydziak, A. F. McDonagh and D. A. Lightner, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7043-7055.
- [27] K. Ute, R. Kinoshita, K. Matsui, N. Miyatake and K. Hatada, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1337-1340.
- [28] A. Jutand and A. Mosleh, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 261-274.
- [29] A. N. Semenov, A. Gonzalez-Pérez, M. P. Krafft, J.-F. Legrand, *Langmuir* **2006**, *22*, 8703-8717.
- [30] R. G. Flemming, C. J. Murphy, G. A. Abrams, S. L. Goodman and P. F. Nealey, *Biomaterials* **1999**, *20*, 573-588.

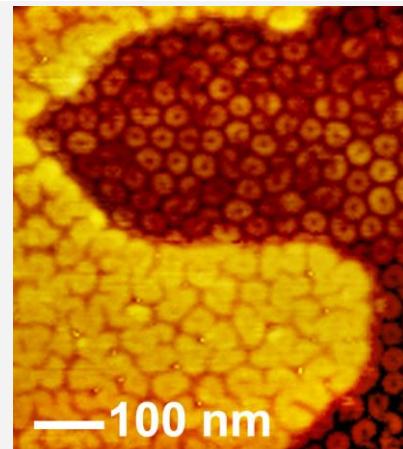
Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Revised: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

Entry for the Table of Contents**Two-storeyed films of self-assembled surface micelles—**

C. de Gracia Lux, M. P. Krafft

Non-Polar Gemini Amphiphiles Self-Assemble into Stacked Layers of Nano-Objects

A non-polar fluorocarbon/hydrocarbon tetrablock self-assembles into a first monolayer consisting of an array of densely packed discrete circular surface micelles (dark); this layer is surmounted by a second layer of suchlike nano-objects (light)

Supporting information

Table of Contents

1. General Experimental Details	8
2. General Procedure for the Synthesis of Diblock Iodides (<i>FnHmI</i>)	8
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosfluoro-12-iodotriacontane - <i>F10H20I</i> (1a)	8
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosfluoro-12-iodooctacosane - <i>F10H18I</i> (2a)	8
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosfluoro-12-iodohexacosane - <i>F10H16I</i> (3a)	9
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosfluoro-12-iodotetracosane - <i>F10H14I</i> (4a)	9
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodooctacosane - <i>F8H20I</i> (5a)	9
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodohexacosane - <i>F8H18I</i> (6a)	9
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodotetracosane - <i>F8H16I</i> (7a)	9
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iododocosane - <i>F8H14I</i> (8a)	10
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodoicosane - <i>F8H12I</i> (9a)	10
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodotetradecane - <i>F8H6I</i> (10a)	10
3. General Procedure for the Synthesis of Tetrablocks (Di(<i>FnHm</i>))	10
19,20-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-henicosfluoroundecyl)octatriacontane Di(<i>F10H20</i>) (1)	10
17,18-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-henicosfluoroundecyl)tetratriacontane Di(<i>F10H18</i>) (2)	11
15,16-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-henicosfluoroundecyl)triacontane Di(<i>F10H16</i>) (3)	11
13,14-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-henicosfluoroundecyl)hexacosane Di(<i>F10H14</i>) (4)	11
19,20-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)octatriacontane Di(<i>F8H20</i>) (5)	12
17,18-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)tetratriacontane Di(<i>F8H18</i>) (6)	12
15,16-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)triacontane Di(<i>F8H16</i>) (7)	12
13,14-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)hexacosane Di(<i>F8H14</i>) (8)	13
11,12-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)docosane Di(<i>F8H12</i>) (9)	13
10,11-Dibutyl-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20-tetratriacontafluoroicosane Di(<i>F8H6</i>) (10)	13
4. Representative NMR Spectra	14
¹⁹ F NMR spectrum of <i>F10H20I</i>	14
¹ H NMR spectrum of di(<i>F10H14</i>)	15
¹³ C NMR spectrum of di(<i>F8H20</i>)	16
5. Overall Yields and Threo/Erythro Ratios for the Di(<i>FnHm</i>) Tetrablocks	17

<i>6. Fischer Representations</i>	17
<i>7. Melting Points of Compounds (1) – (10)</i>	18
<i>8. Atomic Force Microscopy Experimental Details</i>	18
<i>9. Examples of Compression Isotherms</i>	18

1. General Experimental Details

All the reactions were performed under dry argon atmosphere. Column chromatographies were carried out on silica gel (0.040-0.063 mm, 230 - 400 mesh). Thin-layer chromatography was performed using alumina plates coated with silica and the TLC spots were detected using KMnO₄ or UV. ¹H NMR spectra and ¹³C NMR spectra were recorded on a 400 MHz spectrometer (TMS as internal reference). ¹⁹F NMR spectra were recorded on a 300 MHz spectrometer (CFCl₃ as internal reference). Chemical shifts are reported as δ values relative to internal chloroform (δ 7.27 for ¹H NMR and 77.16 for ¹³C NMR). As accuracy and reproducibility of elemental analyses of highly fluorinated compounds are often poor, precise mass spectra were obtained by a MALDI spectrometer with dithranol and silver trifluoroacetate in THF as a matrix. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses of the gemini amphiphiles were performed in the -40 to 100 °C temperature range at 20°C/min. *F-n*-octyl iodide and *F-n*-decyl iodide were purified by distillation or recrystallization in acetone, respectively. *F-n*-octyl bromide was used without further purification. All commercially 1-alkenes (1-hexene (99%), 1-dodecene (99%), 1-tetradecene (97%), 1-hexadecene (99%), 1-octadecene (95%) and 1-eicosene (90%)) were used as received. Perfluoro-*n*-hexane and 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, 98%) were purchased and used without further purification. All the solvents (acetic anhydride, isopropanol, ethyl acetate and acetone) were commercial products. Acetic anhydride was treated with Zn powder (97) to remove any traces of acetic acid. Nanopowder zinc (< 50 nm) was activated following the procedure described in the article of Jutand and Mosleh (*J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 261-274).

2. General Procedure for the Synthesis of Diblock Iodides (*FnHmI*)

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosfluoro-12-iodotricontane 1a: *F-n*-decyl iodide (5.05 g, 7.82 mmol), 1-eicosene (1.77 g, 6.30 mmol) and AIBN (50 mg, 0.30 mmol) were mixed and stirred at 80°C overnight. Complete consumption of the 1-eicosene was assessed by TLC (heptane). R_f 1-eicosene 0.70, *F-n*-decyl iodide 0.61, **1a** 0.58. Despite the small difference in R_f , adduct **1a** and *F-n*-decyl iodide were easily distinguished as the former was detected both with UV and KMnO₄ and the latter under UV only. The excess of *F-n*-decyl iodide was removed by distillation under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography on silica gel using cyclohexane:ethyl acetate (9:1) as the eluent. The solvent was evaporated and the residue was recrystallized from isopropanol to give compound **1a** (white solid, 5.08 g, 87%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 4.34 (m, CHI, 1H), 2.86 (m, CF₂CH₂CHI, 2H), 1.81 (m, CHICH₂, 2H), 1.27 (m, (CH₂)₁₆CH₃, 32H), 0.90 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 6.7 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -80.8 (t, CF₃, 3F, ³J_{F-F} = 10 Hz), -111.7 (ddd, CF₂CH₂CHI, 1F, ²J_{F-F} = 270 Hz, ³J_{H-F} = 23 Hz, ³J_{H-F} = 7 Hz), -114.6 (ddd, CF₂CH₂CHI, 1F, ²J_{F-F} = 270 Hz, ³J_{H-F} = 21 Hz, ³J_{H-F} = 8 Hz), -121.8 (s, (CF₂)₅CF₂CH₂CHI, 10F), -122.7 (s, CF₃CF₂CF₂CF₂, 2F), -123.6 (s, CF₃CF₂CF₂, 2F), -126.1 (s, CF₃CF₂, 2F). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 121.0 – 106.0 (m, C₁₀F₂₁, 10C), 41.9 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 20.9 Hz), 40.6 (s, CHI, 1C), 32.1 (s, CH₂CHI, 1C), 29.8 – 29.6 (s, (CH₂)₁₃, 13C), 28.7 (CH₂CH₂CH₂CH₃, 1C), 22.9 (CH₂CH₂CH₃, 1C), 21.0 (s, CH₃CH₂, 1C), 14.2 (s, CH₃, 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosfluoro-12-iodooctacosane 2a: **2a** was prepared and purified according to the above procedure starting from *F-n*-decyl iodide (3.06 g, 4.74 mmol), 1-octadecene (0.94 g, 3.72 mmol) and AIBN (31 mg, 0.19 mmol). 3.00 g of **2a** were obtained as a white solid (89%). TLC (heptane) R_f 1-octadecene 0.65, **2a** 0.63. ¹H NMR (CDCl₃) δ 4.35 (m, CHI, 1H), 2.87 (m, CF₂CH₂CHI, 2H), 1.81 (m, CHICH₂, 2H), 1.27 (m, (CH₂)₁₄CH₃, 28H), 0.90 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 6.4 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -80.7 (t, CF₃, 3F, ³J_{F-F} = 10 Hz), -111.7 (ddd, CF₂CH₂CHI, 1F, ²J_{F-F} = 270 Hz, ³J_{H-F} = 21 Hz, ³J_{H-F} = 7 Hz), -114.6 (ddd, CF₂CH₂CHI, 1F, ²J_{F-F} = 284 Hz, ³J_{H-F} = 20 Hz, ³J_{H-F} = 6 Hz), -121.7 (s, (CF₂)₅CF₂CH₂CHI, 10F), -122.6 (s, CF₃CF₂CF₂CF₂, 2F), -123.5 (s, CF₃CF₂CF₂, 2F), -126.1 (s, CF₃CF₂, 2F). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 121.0 – 106.0 (m, C₁₀F₂₁, 10C), 41.9 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 20.5 Hz), 40.6 (s, CHI, 1C), 32.1 (s, CH₂CHI, 1C), 29.9 – 29.6 (s, (CH₂)₁₁, 11C), 28.7 (CH₂CH₂CH₂CH₃, 1C), 22.9 (CH₂CH₂CH₃, 1C), 21.0 (s, CH₃CH₂, 1C), 14.3 (s, CH₃, 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosfluoro-12-iodohexacosane 3a: **3a** was prepared and purified as above from *F-n*-decyl iodide (3.00 g, 4.65 mmol), 1-hexadecene (0.84 g, 3.73 mmol) and AIBN (31 mg, 0.19 mmol). **3a** was obtained as a white solid (3.09 g, 95%). TLC (heptane) R_f 1-hexadecene 0.60, **3a** 0.63. ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.34 (m, CHI , 1H), 2.86 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2H), 1.81 (m, CHICH_2 , 2H), 1.27 (m, $(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$, 24H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -111.7 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 269$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 24$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 8$ Hz), -114.6 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 269$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 21$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 8$ Hz), -121.7 (s, $(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 10F), -122.6 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.1 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.0 – 106.0 (m, $C_{10}\text{F}_{21}$, 10C), 41.9 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 20.1$ Hz), 40.6 (s, CHI , 1C), 32.1 (s, CH_2CHI , 1C), 29.8 – 29.6 (s, $(\text{CH}_2)_9$, 9C), 28.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 21.0 (s, CH_3CH_2 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosfluoro-12-iodotetracosane 4a: **4a** was prepared and purified as above from *F-n*-decyl iodide (1.95 g, 3.02 mmol), 1-tetradecene (0.49 g, 2.47 mmol) and AIBN (25 mg, 0.15 mmol). **4a** was obtained as a white solid (1.79 g, 90%). TLC (heptane) R_f 1-tetradecene 0.58 **4a** 0.63. ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.35 (m, CHI , 1H), 2.85 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2H), 1.81 (m, CHICH_2 , 2H), 1.29 (m, $(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$, 20H), 0.90 (s, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -111.7 (dd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 21$ Hz), -114.6 (dd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 19$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 7$ Hz), -121.7 (s, $(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 10F), -122.6 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.1 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.0 – 106.0 (m, $C_{10}\text{F}_{21}$, 10C), 41.9 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 20.7$ Hz), 40.5 (s, CHI , 1C), 32.1 (s, CH_2CHI , 1C), 29.8 – 29.5 (s, $(\text{CH}_2)_7$, 7C), 28.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 21.0 (s, CH_3CH_2 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodooctacosane 5a: **5a** was prepared and purified as above from *F-n*-octyl iodide (3.91g, 7.17 mmol), 1-eicosene (1.62g, 5.77 mmol) and AIBN (40 mg, 0.24 mmol). **5a** was obtained as an off-white waxy solid (4.43 g, 80%). TLC (heptane) R_f *F-n*-octyl iodide 0.48, **5a** 0.58. ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.34 (m, CHI , 1H), 2.85 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2H), 1.81 (m, CHICH_2 , 2H), 1.27 (m, $(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 32H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.8 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -111.7 (dd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 266$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 21$ Hz), -114.5 (dd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 266$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 22$ Hz), -121.5 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2F), -121.8 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 4F), -122.7 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.0 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.0 – 106.0 (m, $C_8\text{F}_{17}$, 8C), 41.9 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 21.0$ Hz), 40.6 (s, CHI , 1C), 32.1 (s, CH_2CHI , 1C), 29.9 – 29.5 (s, $(\text{CH}_2)_{13}$, 13C), 28.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 20.9 (s, CH_3CH_2 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodohexacosane 6a: **6a** was prepared and purified as above from *F-n*-octyl iodide (4.18 g, 7.66 mmol), 1-octadecene (1.49 g, 5.91 mmol) and AIBN (40 mg, 0.24 mmol). **6a** was obtained as a white solid (1.79 g, 94%). TLC (heptane), R_f **6a** 0.58. ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.34 (m, CHI , 1H), 2.85 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2H), 1.81 (m, CHICH_2 , 2H), 1.27 (m, $(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$, 28H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -111.7 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 26$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 12$ Hz), -114.6 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 25$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 9$ Hz), -121.6 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2F), -121.9 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 4F), -122.7 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.6 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.0 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.0 – 106.0 (m, $C_8\text{F}_{17}$, 8C), 41.9 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 20.1$ Hz), 40.6 (s, CHI , 1C), 32.1 (s, CH_2CHI , 1C), 29.9 – 29.6 (s, $(\text{CH}_2)_{11}$, 11C), 28.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 21.0 (s, CH_3CH_2 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodotetracosane 7a: **7a** was prepared and purified from *F-n*-octyl iodide (9.80 g, 17.94 mmol), 1-hexadecene (3.50 g, 15.61 mmol) and AIBN

(80 mg, 0.49 mmol). **7a** was obtained as an off-white waxy solid, 11.53 g, 96%). TLC (heptane) R_f **7a** 0.59. ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.34 (m, CHI , 1H), 2.85 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2H), 1.80 (m, CHICH_2 , 2H), 1.27 (m, $(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$, 24H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -111.7 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 269$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 24$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 10$ Hz), -114.6 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 269$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 21$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 11$ Hz), -121.5 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2F), -121.8 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 4F), -122.6 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.0 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.0 – 106.0 (m, C_8F_{17} , 8C), 41.9 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 21.1$ Hz), 40.6 (s, CHI , 1C), 32.1 (s, CH_2CHI , 1C), 29.9 – 29.6 (s, $(\text{CH}_2)_9$, 9C), 28.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 21.0 (s, CH_2CH_3 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iododocosane 8a: **8a** was obtained from *F-n*-octyl iodide (29.55 g, 54.10 mmol), 1-tetradecene (10.63 g, 54.10 mmol) and AIBN (80 mg, 0.49 mmol). Compound **8a** was obtained as a slightly pink liquid (38.95 g, 97%) was used without further purification. TLC (heptane) R_f , **8a** 0.56. ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.34 (m, CHI , 1H), 2.86 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2H), 1.80 (m, CHICH_2 , 2H), 1.28 (m, $(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$, 20H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.0 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -110.9 (dd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 272$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 21$ Hz), -113.8 (dd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 272$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 20$ Hz), -120.8 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2F), -121.1 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 4F), -121.9 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -122.8 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -125.3 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.0 – 106.0 (m, C_8F_{17} , 8C), 41.9 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 21.0$ Hz), 40.6 (s, CHI , 1C), 32.1 (s, CH_2CHI , 1C), 29.9 – 29.8 (s, $(\text{CH}_2)_7$, 7C), 28.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 21.0 (s, CH_2CH_3 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodoicosane 9a: **9a** was prepared from *F-n*-octyl iodide (10.52 g, 19.27 mmol), 1-dodecene (3.24 g, 19.27 mmol) and AIBN (95 mg, 0.58 mmol). Compound **9a** was obtained as a slightly pink liquid (12.68 g, 92%) was used without further purification. TLC (heptane) R_f 1-dodecene 0.54, **9a** 0.53. ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.34 (m, CHI , 1H), 2.85 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2H), 1.81 (m, CHICH_2 , 2H), 1.28 (m, $(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, 16H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -79.9 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -111.0 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 25$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 11$ Hz), -113.8 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 22$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 8$ Hz), -120.7 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2F), -121.1 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 4F), -121.9 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -122.8 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -125.3 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.0 – 106.0 (m, C_8F_{17} , 8C), 42.2 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 20.9$ Hz), 40.7 (s, CHI , 1C), 32.2 (s, CH_2CHI , 1C), 29.9 – 29.6 (s, $(\text{CH}_2)_5$, 5), 28.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 20.8 (s, CH_2CH_3 , 1C), 14.1 (s, CH_3 , 1C).

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluoro-10-iodotetradecane 10a: **10a** was prepared from *F-n*-octyl iodide (30.00 g, 55.30 mol), 1-hexene (4.66 g, 54.90 mmol) and AIBN (270 mg, 1.60 mmol). Adduct **10a** was obtained as a slightly yellow liquid (33.23 g, 96%) and was used without further purification. ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.34 (m, CHI , 1H), 2.84 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2H), 1.81 (m, CHICH_2 , 2H), 1.53 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2H), 1.40 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2H), 0.94 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -111.7 (dd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 22$ Hz), -114.6 (dd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 20$ Hz), -121.5 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 2F), -121.8 (s, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 4F), -122.7 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.0 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.0 – 106.0 (m, C_8F_{17} , 8C), 42.0 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 21.0$ Hz), 40.3 (s, CHI , 1C), 31.9 (s, CH_2CHI , 1C), 21.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 20.8 (s, CH_3CH_2 , 1C), 13.9 (s, CH_3 , 1C).

3. General Procedure for the Synthesis of Tetrablocks (Di(*FnHm*))

19,20-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-henicosafluoroundecyl)octatriacontane, di(*F10H20*) 1: **1a** (2.00 g, 2.16 mmol) and activated nanopowdered zinc (150 mg, 2.29 mmol) were

mixed with 10 mL of acetic anhydride, previously treated with powder zinc to remove any traces of acetic acid. The mixture was stirred for 2 h at 65°C until completion of the coupling reaction (TLC monitoring). TLC (heptane) R_f 1 0.65. Again, despite the small difference in R_f , adduct **1a** and gemini compound **1** were easily distinguished as the former was detected both with UV and KMnO₄ and the latter only with KMnO₄. The unreacted zinc was removed by heating at 80 °C with 3 mL of HCl (10%). After cooling, the organic layer was decanted and the aqueous layer was extracted three times with *F-n*-hexane. The combined organic phases were evaporated and the crude product was thoroughly purified by successive recrystallization from ethanol, acetone and ethyl acetate to give **1** (white solid, mp 68.0°C, 1.66 g, 96%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.06 (td, CF₂CH₂, 2H, ³J_{H-F} = 54.6 Hz, ³J_{H-F} = 36.5 Hz, ³J_{H-H} = 15.7 Hz), 1.61 (dt, CH, 1H, ³J_{H-H} = 15.8 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 1.27 (m, (CH₂)₁₇CH₂, 34H), 0.89 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 6.1 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -80.9 (t, CF₃, 3F, ³J_{F-F} = 10 Hz), -113.3 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -114.5 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -121.9 (s, (CF₂)₅CF₂CH₂CH, 10F), -122.8 (s, CF₃CF₂CF₂CF₂, 2F), -123.6 (s, CF₃CF₂CF₂, 2F), -126.2 (s, CF₃CF₂, 2F). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 121.3 – 106.0 (m, C₁₀F₂₁, 10C), 32.1 (s, CHCH₂, 1C), 31.1 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 21.0 Hz), 29.9 – 29.7 (s, CH₂(CH₂)₁₃CH₂CH₂CH₂CH₃, 13C), 29.5 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃, 1C), 29.4 (t, CH, 1C, ³J_{C-F} = 11.3 Hz), 22.9 (CH₂CH₂CH₃, 1C), 20.3 (s, CH₂CH₃, 1C), 14.2 (s, CH₃, 1C). MS (Maldi) *m/z* 1705.41 [M+Ag]⁺ (Calc. 1705.47). Element. Analysis: Calc.: C 45.06, H 5.04; Found: C 45.67, H 5.04.

17,18-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-henicosafluoroundecyl)tetratriacontane, di(F10H18) 2: **2** was prepared and purified as described for **1**, starting from **2a** (1.00 g, 1.11 mmol), acetic anhydride (5 mL) and activated zinc nanopowder (83 mg, 1.27 mmol). Extraction was achieved with *n*-heptane. Compound **2** was obtained as a white solid (mp 68.7°C, 845 mg, 98%). TLC (heptane) R_f 2 0.69. ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.06 (td, CF₂CH₂, 2H, ³J_{H-F} = 54.8 Hz, ³J_{H-F} = 35.3 Hz, ³J_{H-H} = 16.0 Hz), 1.60 (dt, CH, 1H, ³J_{H-H} = 15.3 Hz, ³J_{H-H} = 7.8 Hz), 1.27 (m, (CH₂)₁₅CH₂, 30H), 0.89 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -80.7 (s, CF₃, 3F, ³J_{F-F} = 10 Hz), -113.1 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -114.4 (s br., CF₂CH₂CH, 1F), -121.7 (s, (CF₂)₅CF₂CH₂CH, 10F), -122.7 (s, CF₃CF₂CF₂CF₂, 2F), -123.5 (s, CF₃CF₂CF₂, 2F), -126.1 (s, CF₃CF₂, 2F). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 121.3 – 106.0 (m, C₁₀F₂₁, 10C), 32.2 (s, CHCH₂, 1C), 31.1 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 21.4 Hz), 29.9–29.7 (s, CH₂(CH₂)₁₁CH₂CH₂CH₂CH₃, 11C), 29.6 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃, 1C), 29.4 (t, CH, 1C, ³J_{C-F} = 10.6 Hz), 22.9 (s, CH₂CH₂CH₃, 1C), 20.3 (s, CH₂CH₃, 1C), 14.2 (s, CH₃, 1C). MS (Maldi) *m/z* 1649.39 [M+Ag]⁺ (Calc. 1649.41). Element. Analysis: Calc.: C 43.59, H 4.70; Found: C 43.59, H 5.04.

15,16-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-henicosafluoroundecyl)triacontane, di(F10H16) 3: **3** was prepared and purified as described for **2**, starting from **3a** (1.00 g, 1.15 mmol), acetic anhydride (5 mL) and activated zinc nanopowder (85 mg, 1.30 mmol). **3** was obtained as a white solid (mp 70.1°C, 750 mg, 88%). TLC (heptane) R_f 3 0.69. ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.06 (td, CF₂CH₂, 2H, ³J_{H-F} = 54.4 Hz, ³J_{H-F} = 35.8 Hz, ³J_{H-H} = 16.0 Hz), 1.61 (dt, CH, 1H, ³J_{H-H} = 15.4 Hz, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 1.27 (m, (CH₂)₁₃CH₂, 26H), 0.89 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -80.7 (t, CF₃, 3F, ³J_{F-F} = 10 Hz), -113.1 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -114.4 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -121.7 (s, (CF₂)₅CF₂CH₂CH, 10F), -122.7 (s, CF₃CF₂CF₂CF₂, 2F), -123.5 (s, CF₃CF₂CF₂, 2F), -126.1 (s, CF₃CF₂, 2F). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 121.3 – 106.0 (m, C₁₀F₂₁, 10C), 32.1 (s, CHCH₂, 1C), 31.1 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 21.7 Hz), 29.9 – 29.7 (s, CH₂(CH₂)₉CH₂CH₂CH₂CH₃, 9C), 29.6 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃, 1C), 29.4 (t, CH, 1C, ³J_{C-F} = 10.6 Hz), 22.9 (s, CH₂CH₂CH₃, 1C), 20.3 (s, CH₂CH₃, 1C), 14.2 (s, CH₃, 1C). MS (Maldi) *m/z* 1593.29 [M+Ag]⁺ (Calc. 1593.34). Element. Analysis: Calc.: C 42.00, H 4.34; Found: C 41.86, H 4.54.

13,14-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-henicosafluoroundecyl)hexacosane, di(F10H14) 4: **4** was prepared and purified as described for **2**, starting from **4a** (0.49 g, 0.59 mmol), acetic anhydride (3 mL) and activated zinc nanopowder (44 mg, 0.67 mmol). The crude product was recrystallized from ethyl acetate to give **4** (white solid, mp 70.2°C, 375 mg, 89%). TLC (heptane) R_f 4 0.65. ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.06 (td, CF₂CH₂, 2H, ³J_{H-F} = 54.1 Hz, ³J_{H-F} = 37.0 Hz, ³J_{H-H} = 16.9 Hz), 1.61 (dt, CH, 1H, ³J_{H-H} = 17.1 Hz, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 1.27 (m, (CH₂)₁₁CH₂, 22H), 0.89 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} =

6.9Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -113.2 (bs, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 1F), -114.4 (bs, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 1F), -121.7 (s, $(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 10F), -122.7 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.1 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.3 – 106.0 (m, $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$, 10C), 32.1 (s, CHCH_2 , 1C), 31.3 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 22.5$ Hz), 29.9 – 29.7 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 7C), 29.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 29.4 (t, CH , 1C, $^3J_{\text{C-F}} = 11.3$ Hz), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 20.3 (s, CH_2CH_3 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C). MS (Maldi) m/z 1537.29 [$\text{M}+\text{Ag}]^+$ (Calc. 1537.28). Element. Analysis: Calc.: C 40.29, H 3.94; Found: C 40.41, H 3.47.

19,20-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)octatriacontane, di(F8H20) 5: 5 was prepared from **5a** (1.82 g, 2.21 mmol), acetic anhydride (10 mL) and activated zinc nanopowder (152 mg, 2.33 mmol). After cooling, the organic layer was decanted and the aqueous layer was extracted thrice with *F-n*-hexane. The organic phases were evaporated and the crude product was recrystallized from ethanol to give **5** (white solid, mp 60.2°C, 1.23 g, 80%). TLC (heptane) R_f **5** 0.67. ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.06 (td, CF_2CH_2 , 2H, $^3J_{\text{H-F}} = 53.4$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 34.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 16.0$ Hz), 1.60 (dt, CH , 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 1.27 (m, $(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_2$, 34H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (s, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -113.1 (bs, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 1F), -114.3 (bs, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 1F), -121.9 (s, $(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 6F), -122.7 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.0 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.3 – 106.0 (m, C_8F_{17} , 8C), 32.2 (s, CHCH_2 , 1C), 31.1 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 22.3$ Hz), 29.9-29.7 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 13C), 29.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 29.4 (t, CH , 1C, $^3J_{\text{C-F}} = 11.0$ Hz), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 20.3 (s, CH_2CH_3 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C). MS (Maldi) m/z 1505.45 [$\text{M}+\text{Ag}]^+$ (Calc. 1505.48). Element. Analysis: Calc.: C 48.07, H 5.76; Found: C 48.67, H 5.58.

17,18-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)tetratriacontane, di(F8H18) 6: 6 was prepared from **6a** (0.96 g, 1.20 mmol), acetic anhydride (5 mL) and activated zinc nanopowder (88 mg, 1.35 mmol). After cooling, the organic layer was decanted and the aqueous layer extracted with *n*-heptane. The crude product was recrystallized from ethyl acetate and acetone to give **6** (white solid, mp 54.2°C, 754 mg, 93%). TLC (heptane) R_f **6** 0.69. ^1H NMR (CDCl_3) δ threo: 2.06 (td, CF_2CH_2 , 2H, $^3J_{\text{H-F}} = 53.4$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 35.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 16.4$ Hz), 1.60 (dt, CH , 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 1.27 (m, $(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2$, 30H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz), erythro: 1.96 (m, CF_2CH_2 , 2H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -113.2 (bs, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 1F), -114.4 (bs, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 1F), -121.9 (s, $(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 6F), -122.7 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.1 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.3 – 106.0 (m, C_8F_{17} , 8C), 32.2 (s, CHCH_2 , 1C), 31.1 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 22.3$ Hz), 29.9-29.8 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 11C), 29.7 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 29.4 (t, CH , 1C, $^3J_{\text{C-F}} = 10.6$ Hz), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 20.4 (s, CH_2CH_3 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C). MS (Maldi) m/z 1449.44 [$\text{M}+\text{Ag}]^+$ (Calc. 1449.42). Element. Analysis: Calc.: C 46.50, H 5.40; Found: C 46.52, H 5.46.

15,16-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)triacontane, di(F8H16) 7: 7 was prepared and purified as described for **5**, starting from **7a** (2.24 g, 2.91 mmol), acetic anhydride (10 mL) and activated zinc nanopowder (208 mg, 3.18 mmol). After cooling, the organic layer was decanted and the aqueous layer extracted thrice with *F-n*-hexane. The crude product was chromatographed on silica gel by using heptane as the eluent. The residue was recrystallized from ethanol to give **7** (white solid, mp 47.2°C, 1.52 g, 81%). TLC (heptane) R_f **7** 0.64. ^1H NMR (CDCl_3) δ threo: 2.07 (td, CF_2CH_2 , 2H, $^3J_{\text{H-F}} = 53.6$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 34.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 16.0$ Hz), 1.61 (dt, CH , 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 15.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 1.27 (m, $(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2$, 26H), 0.89 (t, CH_3 , 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), erythro: 2.00 (m, CF_2CH_2 , 2H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.7 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -113.2 (bs, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 1F), -114.3 (bs, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 1F), -121.9 (s, $(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}$, 6F), -122.7 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.5 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.1 (s, CF_3CF_2 , 2F). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 121.3 – 106.0 (m, C_8F_{17} , 8C), 32.2 (s, CHCH_2 , 1C), 31.6 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 26.0$ Hz), 31.2 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 22.3$ Hz), 29.9 – 29.8 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 9C), 29.7 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 29.5 (s, CH , 1C), 22.9

(CH₂CH₂CH₃, 1C), 20.3 (s, CH₂CH₃, 1C), 14.2 (s, CH₃, 1C). MS (Maldi) *m/z* 1393.35 [M+Ag]⁺ (Calc. 1393.36). *Element. Analysis:* *Calc.*: C 44.80, H 5.01; *Found*: C 44.80, H 5.07.

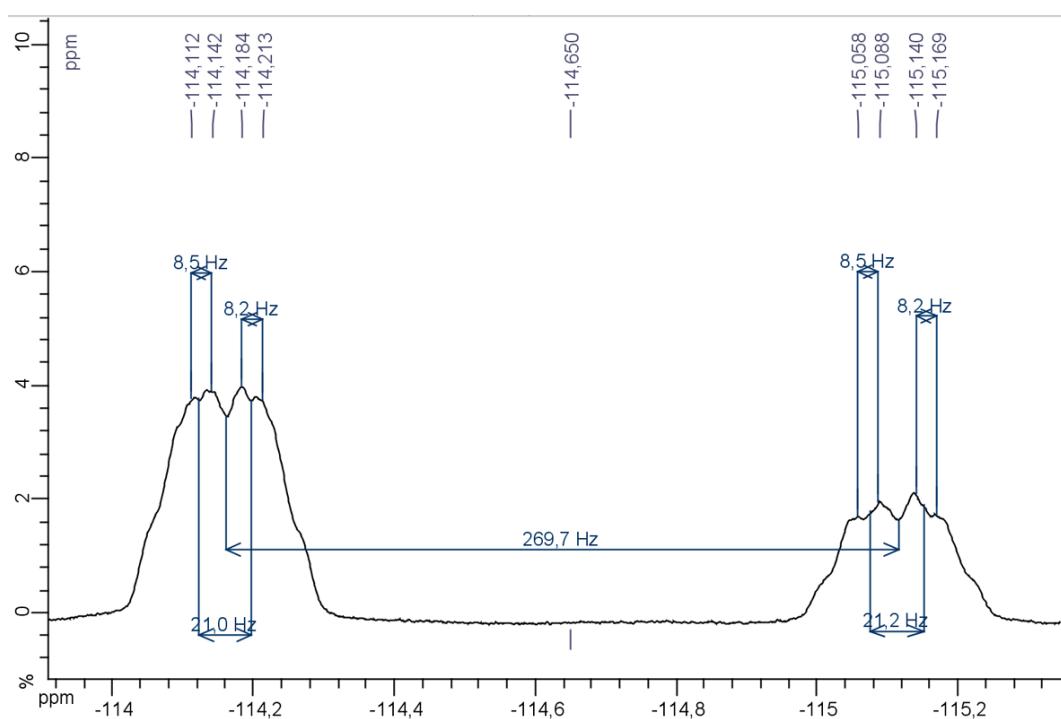
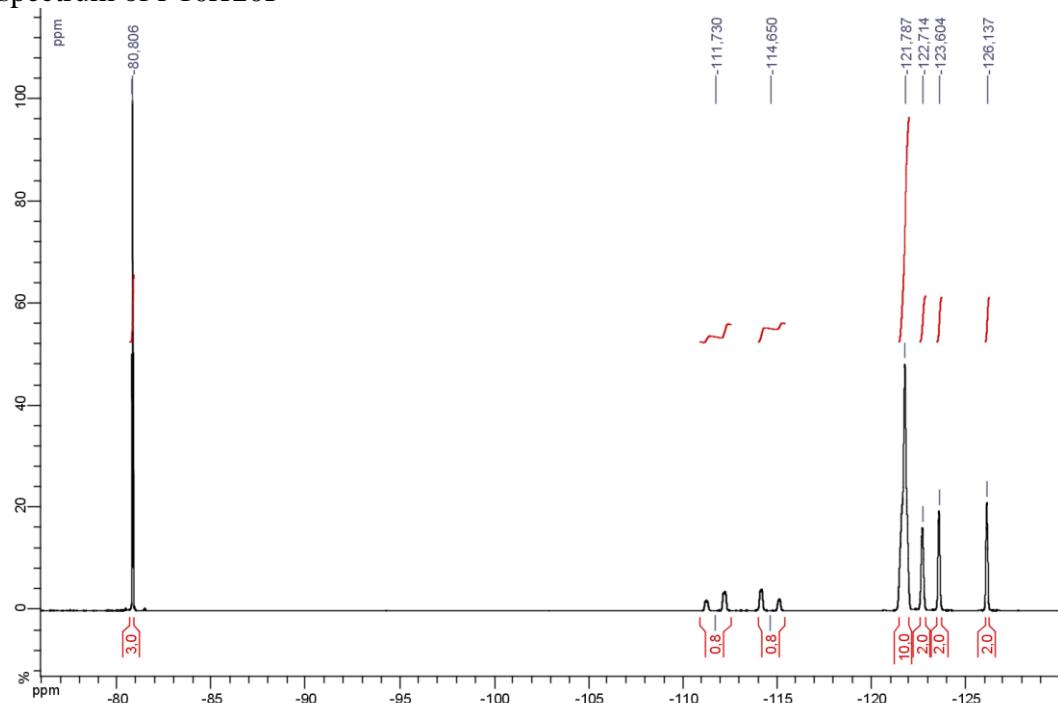
13,14-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)hexacosane, di(F8H14) 8: 8 was prepared from **8a** (3.02 g, 4.07 mmol), acetic anhydride (10 mL) and activated zinc nanopowder (280 mg, 4.3 mmol). The organic layer was decanted and the aqueous layer extracted three times with *F-n*-hexane. The crude product was chromatographed twice on silica gel using *F-octyl* bromide and cyclohexane as eluents, giving compound **8** (slightly yellow waxy solid, mp 35.5°C, 2.35 g, 94%). TLC (heptane) *R_f* **8** 0.65. ¹H NMR (CDCl₃) δ threo: 2.07 (m, CF₂CH₂, 2H), 1.62 (dt, CH, 1H, ³J_{H-H} = 15.3 Hz, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 1.27 (m, (CH₂)₁₁CH₂, 22H), 0.89 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), erythro: 2.00 (m, CF₂CH₂, 2H). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -80.9 (t, CF₃, 3F, ³J_{F-F} = 10 Hz), -113.3 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -114.5 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -122.0 (s, (CF₂)₃CF₂CH₂CH, 6F), -122.8 (s, CF₃CF₂CF₂CF₂, 2F), -123.6 (s, CF₃CF₂CF₂, 2F), -126.2 (s, CF₃CF₂, 2F). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 121.3 – 106.0 (m, C₈F₁₇, 8C), 32.1 (s, CHCH₂, 1C), 31.3 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 22.3 Hz), 31.1 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 22.3 Hz), 29.9–29.8 (s, CH₂(CH₂)₇CH₂CH₂CH₂CH₃, 7C), 29.6 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃, 1C), 29.4 (t, CH, ³J_{C-F} = 10.2 Hz), 22.9 (s, CH₂CH₂CH₃, 1C), 20.3 (s, CH₂CH₃, 1C), 14.2 (s, CH₃, 1C). MS (Maldi) *m/z* 1337.30 [M+Ag]⁺ (Calc. 1337.29). *Element. Analysis:* *Calc.*: C 42.94, H 4.59; *Found*: C 42.13, H 5.11.

11,12-Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononyl)docosane, di(F8H12) 9: 9 was prepared from **9a** (3.01 g, 4.21 mol), acetic anhydride (10 mL) and activated zinc nanopowder (288 mg, 4.4 mmol). After cooling, decantation and evaporation, the crude product was chromatographed on an alumina column using cyclohexane as the eluent, giving **9** as a transparent liquid (mp 20°C, 1.98 g, 80%). TLC (heptane) *R_f* **9** 0.60. ¹H NMR (CDCl₃) δ threo: 2.07 (m, CF₂CH₂, 2H), 1.61 (m, CH, 1H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz), 1.28 (m, (CH₂)₉CH₂, 18H), 0.89 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), erythro: 1.99 (m, CF₂CH₂, 2H). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -80.7 (t, CF₃, 3F, ³J_{F-F} = 10 Hz), -113.1 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -114.3 (bs, CF₂CH₂CH, 1F), -121.5 (s, (CF₂)₂CF₂CF₂CH₂CH, 2F), -121.9 (s, (CF₂)₂CF₂CF₂CH₂CH, 4F), -122.7 (s, CF₃CF₂CF₂CF₂, 2F), -123.4 (s, CF₃CF₂CF₂, 2F), -126.1 (s, CF₃CF₂, 2F). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 121.3 – 106.0 (m, C₈F₁₇, 8C), 32.1 (s, CHCH₂, 1C), 31.5 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 23.0 Hz), 31.1 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 22.0 Hz), 29.9–29.8 (s, CH₂(CH₂)₅CH₂CH₂CH₂CH₃, 5C), 29.6 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃, 1C), 29.4 (t, CH, 1C, ³J_{C-F} = 10.2 Hz), 22.9 (s, CH₂CH₂CH₃, 1C), 20.2 (s, CH₂CH₃, 1C), 14.2 (s, CH₃, 1C). MS (Maldi) *m/z* 1281.25 [M+Ag]⁺ (Calc. 1281.23). *Element. Anal:* *Calc.*: C 40.90, H 4.12; *Found*: C 39.88, H 4.26.

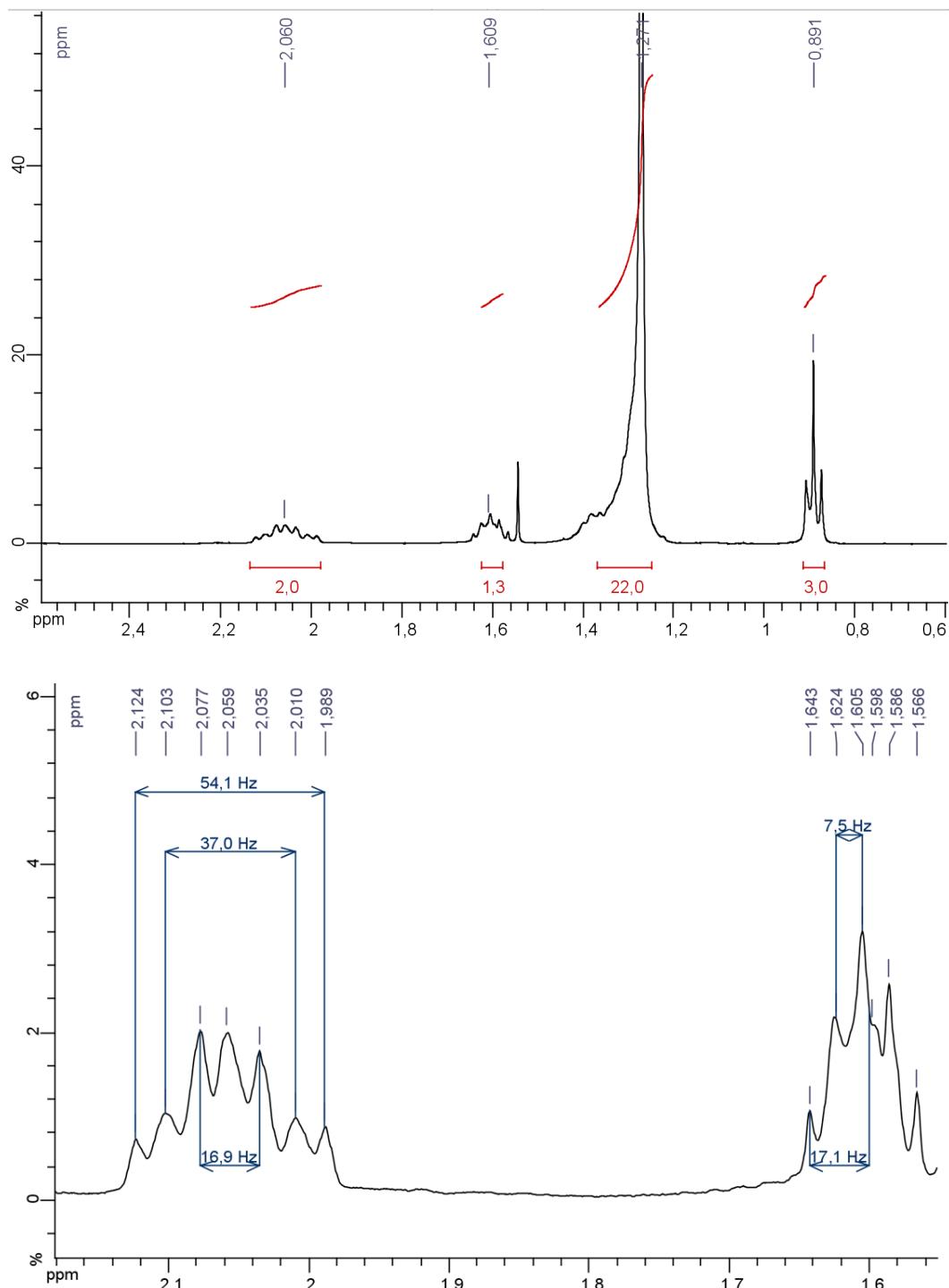
10,11-Dibutyl-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20-tetratriacontafluoroicosane, di(F8H6) 10: 10 was prepared from **10a** (3.11 g, 4.94 mmol), acetic anhydride (10 mL) and activated zinc nanopowder (301 mg, 4.60 mmol). After cooling, the organic layer was decanted and the aqueous layer extracted three times with *F-n*-hexane. The crude product was chromatographed on alumina using heptanes: *F-octyl* bromide (9:1) as the eluent to give **10** (transparent liquid, 2.04 g, 82%). TLC (heptane) *R_f* **10** 0.65. ¹H NMR (CDCl₃) δ threo: 2.07 (m, CF₂CH₂, 2H), 1.61 (m, CH, 1H), 1.33 (m, (CH₂)₃CH₂, 6H), 0.91 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz), erythro: 1.99 (m, CF₂CH₂, 2H). ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -80.8 (t, CF₃, 3F, ³J_{F-F} = 10 Hz), -113.2 (bs, CF₂CH₂CH, 2F), -121.5 (s, (CF₂)₂CF₂CF₂CH₂CH, 2F), -121.9 (s, (CF₂)₂CF₂CF₂CH₂CH, 4F), -122.7 (s, CF₃CF₂CF₂CF₂, 2F), -123.4 (s, CF₃CF₂CF₂, 2F), -126.1 (s, CF₃CF₂, 2F). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 121.3 – 106.0 (m, C₈F₁₇, 8C), 33.8 (s, CHCH₂, 1C), 33.5 (s, CHCH₂, 1C), 31.8 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 20.1 Hz), 31.5 (t, CH₂CF₂, 1C, ²J_{C-F} = 22.0 Hz), 31.0 (s, CH₂CH₂CH₃, 1C), 29.7 (s, CH, 1C), 29.5 (s, CH, 1C), 22.7 (s, CH₂CH₃, 1C), 22.6 (s, CH₂CH₃, 1C), 14.0 (s, CH₃, 1C), 13.9 (s, CH₃, 1C). *Element. Anal:* *Calc.*: C 33.28, H 2.38; *Found*: C 32.01, H 2.24.

4. Representative NMR Spectra

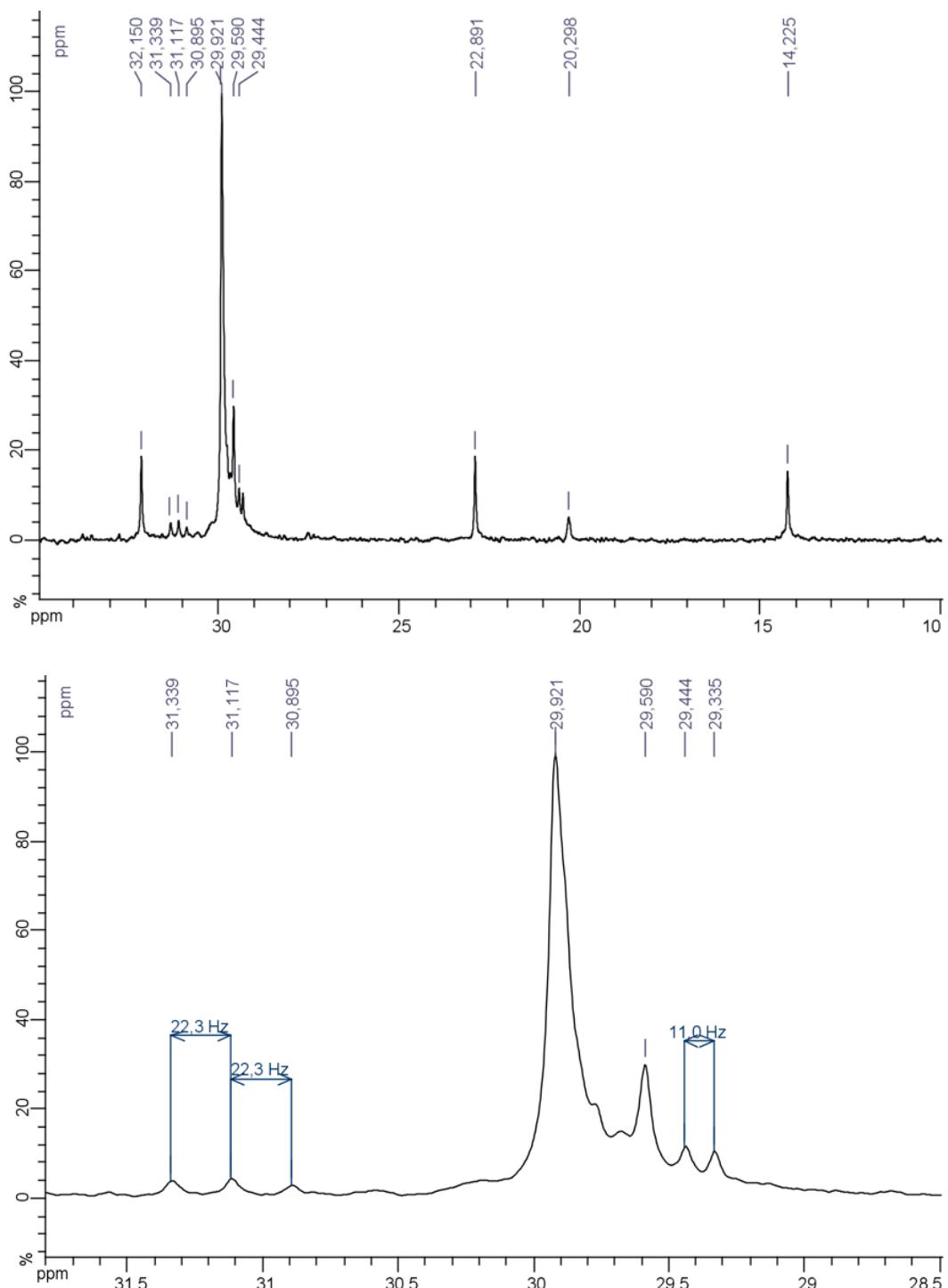
^{19}F NMR spectrum of *F10H2O1*



^{19}F NMR (CDCl_3) δ -80.8 (t, CF_3 , 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 10$ Hz), -111.7 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 23$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 7$ Hz), -114.6 (ddd, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 1F, $^2J_{\text{F-F}} = 270$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 21$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 8$ Hz), -121.8 (s, $(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}$, 10F), -122.7 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -123.6 (s, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F), -126.1 (s, CF_3CF_2 , 2F).

¹H NMR spectrum of di(F10H14)

¹H NMR (CDCl₃) δ 2.06 (td, CF₂CH₂, 2H, ³J_{H-F} = 54.1 Hz, ³J_{H-F} = 37.0 Hz, ³J_{H-H} = 16.9 Hz), 1.61 (dt, CH, 1H, ³J_{H-H} = 17.1 Hz, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 1.27 (m, (CH₂)₁₁CH₂, 22H), 0.89 (t, CH₃, 3H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz).

¹³C NMR spectrum of di(F8H20)

¹³C NMR (CDCl_3) δ 121.3 – 106.0 (m, C_8F_{17} , 8C), 32.2 (s, CHCH_2 , 1C), 31.1 (t, CH_2CF_2 , 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 22.3$ Hz), 29.9–29.7 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 13C), 29.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 29.4 (t, CH, 1C, $^2J_{\text{C-F}} = 11.0$ Hz), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1C), 20.3 (s, CH_2CH_3 , 1C), 14.2 (s, CH_3 , 1C).

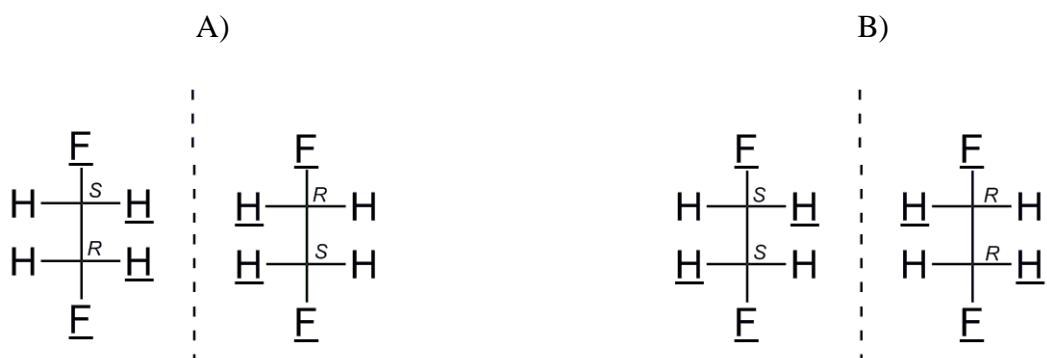
*5. Overall Yields and Threo/Erythro Ratios for the Di(*FnHm*) Tetrablocks*

Compound	Code	Yield	Threo/Erythro ratio (%)
1	di(<i>F10H20</i>)	84	100/0
2	di(<i>F10H18</i>)	87	100/0
3	di(<i>F10H16</i>)	84	100/0
4	di(<i>F10H14</i>)	80	100/0
5	di(<i>F8H20</i>)	64	100/0
6	di(<i>F8H18</i>)	87	95/5 ^a
7	di(<i>F8H16</i>)	78	80/20 ^a
8	di(<i>F8H14</i>)	91	65/35 ^a
9	di(<i>F8H12</i>)	74	53/47 ^a
10	di(<i>F8H6</i>)	79	48/52 ^a

^aNon isolated isomers

6. Fischer Representations

The presence of the two asymmetric linking carbon atoms entails the possible formation of diastereoisomers. Due to the plane of symmetry there are only three stereoisomers, a meso (erythro configuration, A) and a pair of enantiomers (threo configuration, B).



7. Melting Points of Compounds (1) – (10)

Code	Compound	Melting point ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)
di(<i>F</i> 10 <i>H</i> 20)	(1)	68
di(<i>F</i> 10 <i>H</i> 18)	(2)	69
di(<i>F</i> 10 <i>H</i> 16)	(3)	70
di(<i>F</i> 10 <i>H</i> 14)	(4)	70
di(<i>F</i> 8 <i>H</i> 20)	(5)	60
di(<i>F</i> 8 <i>H</i> 18)	(6)	54
di(<i>F</i> 8 <i>H</i> 16)	(7)	47
di(<i>F</i> 8 <i>H</i> 14)	(8)	35
di(<i>F</i> 8 <i>H</i> 12)	(9)	20
di(<i>F</i> 8 <i>H</i> 6)	(10)	/

8. Atomic Force Microscopy Experimental Details

Freshly cleaved mica surfaces ($\sim 1 \text{ cm}^2$) were wetted by $\sim 20 \mu\text{L}$ of ultra-pure water. $2 \mu\text{L}$ of a 1 mmol L^{-1} of di(*F*8*H*20) in analytical grade chloroform (Aldrich) were deposited onto the wetted mica and spin-coated at 1000 rpm (1000 rpm s^{-1}) for 300 s. The deposit of the drop on the wetted substrate is a delicate step. Special care was needed to maintain the drop on the film of water, and not directly on the substrate before spin-coating. The films were analyzed with an atomic force microscope (NanoScope IIIb, Digital Instruments, Santa Barbara, CA) in tapping mode, at room temperature, immediately after the spin-coating. The cantilever (Olympus) was fitted with a 10 nm tip. The resonance frequency was 300 kHz and the spring constant 40 mN m^{-1} . At least three different samples were analyzed, and several positions were scanned on the surface for each sample.

9. Examples of Compression Isotherms

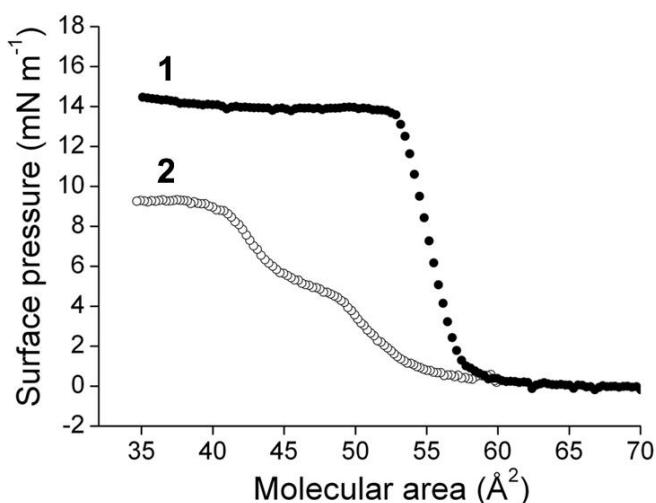


Figure 1. Surface pressure/molecular area (π/A) isotherms of di(*F*8*H*20) (1, solid circles) and di(*F*8*H*16) (2, open circles). $50 \mu\text{L}$ of a 1 mmol L^{-1} solution of di(*F*_n*H*_m) were spread; compression speed: $5 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$; sub-phase temperature: 15°C .

III. Structure de l'état solide des tétrablocs

1. Etat solide des diblocs *FnHm* : Etat de l'art

Depuis le début des années 80, de nombreuses études ont été menées visant à comprendre la structure de l'état solide des diblocs *FnHm*.¹⁵ Une grande variété de résultats existe car ces derniers ont un comportement thermique et des structures solides qui diffèrent en fonction de leurs longueurs de chaînes. La combinaison des caractères amphiphile, amphistérique et amphidynamique est à l'origine d'un comportement à l'état solide qui se distingue très fortement des alcanes et des perfluoroalcanes dont ils sont issus.

Un nombre variable de transitions solide-solide (entre une et trois) a été observé (DSC, dilatométrie), avant la fusion, chez certains *FnHm* (en particulier chez ceux avec des longueurs des segments équilibrées). Il est établi que la fusion est attribuée à la disparition totale d'ordre des chaînes fluorées, alors que les transitions solide-solide reflètent les différents états désordonnés des chaînes hydrocarbonées fluides.^{16,17,18} Dans ces cas, au moins deux phases peuvent être définies : la phase haute température ou mésophase (M_{HT}) et la phase basse température (M_{LT}), respectivement au-delà et avant la transition solide-solide.

L'existence, pour certaines longueurs de chaînes ($F12Hm$, $8 \leq m \leq 14$; $F10Hm$, $6 \leq m \leq 12$; $F8Hm$, $8 \leq m \leq 10$), d'un comportement cristal liquide^{19,20,21,22} dans leur mésophase, a été mise en évidence. Les observations en microscopie optique en lumière polarisée révèlent des textures caractéristiques de cristaux liquides smectiques B. Dans cette classe de cristaux liquides, l'axe des molécules est parallèle à la normale de la lamelle formée. Par analogie, les *FnHm* formeraient des arrangements lamellaires, avec les axes

¹⁵ Krafft, M. P.; Riess, J. G. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714-1792.

¹⁶ Rabolt, J. F.; Russel, T. P.; Twieg, R. J., *Macromolecules* **1984**, *17*, 2786.

¹⁷ Russel, T. P.; Rabolt, J. F.; Twieg, R. T.; Siemens, R. L.; Farmer, B. L. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1135.

¹⁸ Fujiwara, M.; Satoh, K.; Kondo, S.; Ujiie, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5836.

¹⁹ Mahler, W. ; Guillou, D. ; Skoulios, A., *Molec. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, *2*, 111.

²⁰ Viney, C.; Twieg, R. J.; Russel, T. P.; Depero, L. E. *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1783.

²¹ Tournilhac, F. G. ; Bassoul, P. ; Cortès R., *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 45.

²² Broniatowski, M.; Dynarowicz-Latka, P.; Witko, W. J. *Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 75.

des molécules parallèles les uns aux autres, et avec la normale des lamelles. Ainsi, les blocs fluorés jouent le rôle du cœur rigide apportant l'ordre (arrangement en réseau 2D hexagonal dense), alors que les blocs hydrocarbonés sont des éléments de désordre (état fluide avec de nombreux défauts gauches dans la conformation zigzag). L'arrangement au sein de chaque lamelle est dicté par les frustrations énergétiques et stériques existant entre les chaînes fluorées et hydrocarbonées. De nombreuses conformations de chaînes et arrangements moléculaires des *FnHm* (état plus ou moins fluide et désordonné des *Hm*, inclinaisons, orientations parallèles ou antiparallèles, interdigitations, mono- ou bicouches) ont été proposés.^{18,19,21,23,24} Cependant, leur point commun est la nécessité de minimiser les interactions non favorables *Fn/Hm* et d'optimiser l'occupation de l'espace.

Peu d'études de diffraction des RX aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) ont réussi à indexer ces phases M_{HT} et M_{LT} en levant l'ambiguïté concernant l'organisation précise des *FnHm* au sein des lamelles. Les premières études, réalisées sur *F12Hm*, présentent des pics de diffraction larges et proposent différents arrangements possibles (pour M_{HT} et M_{LT}) qui diffèrent selon la longueur des chaînes.^{16,17} L'indexation de la M_{HT} a été réalisée la première fois sur la phase smectique B de *F10H10*, à 50°C.¹⁹ La structure trouvée est lamellaire avec une distance de répétition de 28 Å. Les *Fn*, rigides, orientées selon la normale du plan avec les *Hm* fluides et désordonnées expliquent que la distance de répétition soit légèrement inférieure à la longueur de *F10H10* étendue (29 Å). Par la suite, d'autres études (*F12Hm*, $m = 6, 8, 10, 12$ ^{25,26}) ont de nouveau validé ce type d'arrangement lamellaire (Schéma 8a) pour la M_{HT} .

Une structure différente a été proposée pour les phases M_{HT} pour *F10H10* et *F10H8*.²¹ La phase lamellaire serait caractérisée par une ségrégation des *Fn* rigides au sein des segments fluides *Hm*. Dans cette structure, l'orientation des *Hm* alterne d'une molécule à l'autre et les distances inter-lamelles sont de 24.78 Å et 27.60 Å pour *F10H8* et *F10H10* respectivement (Schéma 8b). L'indexation des réflexions $hk0$ indique que les chaînes *Fn* adoptent une maille rectangulaire plane de type P_{21} (Schéma 8c).

²³ Viney, C.; Russel, T. P.; Depero, L. E.; Twieg, R. J. *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *168*, 63.

²⁴ Escobedo, F. A.; Chen, Z. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11463.

²⁵ Marczuk, P.; Lang, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 9013.

²⁶ Marczuk, P.; Lang, P.; Möller, M. *Colloids Surf.* **2000**, *163*, 103.

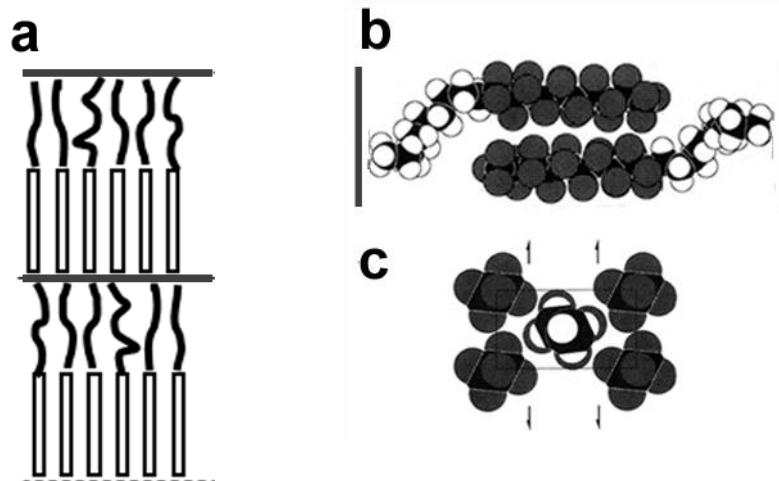


Schéma 8. Représentation schématique des deux modèles proposés pour l'arrangement des *F_nH_m* dans la phase M_{HT}, a) d'après [19], b-c) d'après [21]. Les traits noirs délimitent la distance du motif de répétition.

La seule tentative d'indexation de la phase M_{LT} d'un *F_nH_m* a été proposée pour les *F₁₂H_m*, avec $m = 8, 10$ et 12 .^{25,26} L'indexation des pics serait en accord avec un motif de répétition oblique résultant de l'ondulation de lamelles constituées de bicouches de diblocs (Schéma 9). Cette bicouche ondulée rappelle les structures de cristaux liquides obtenus chez certains copolymères à blocs²⁷ ou les bicouches de lécithine.²⁸ Néanmoins, les spectres de diffraction présentés n'offrent pas une résolution suffisante (en particulier, les pics ayant les indices de Miller 20 et 11), prohibant l'obtention d'informations sur la structure latérale des lamelles. De plus, la transition entre un arrangement monocouche (M_{HT} : superposition de diblocs - Schéma 8a) avec celui présenté ci-dessous (M_{LT}) semble délicat à obtenir à longue portée. De plus, les valeurs du paramètre de maille b (3.83 et 4.57 nm, trouvées respectivement pour *F₁₂H₈*, *F₁₂H₁₀* et *F₁₂H₁₂*) sont difficilement compatibles avec la longueur de deux diblocs nécessaires dans le motif de répétition (parallélogramme sur le schéma 9).

²⁷ Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Hwang, S. S. *Macromolecules* **1995**, 28, 1688.

²⁸ Sun, W.-J.; Tristram-Nagle, S.; Suter, R. M.; Nagle, J. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 7008.

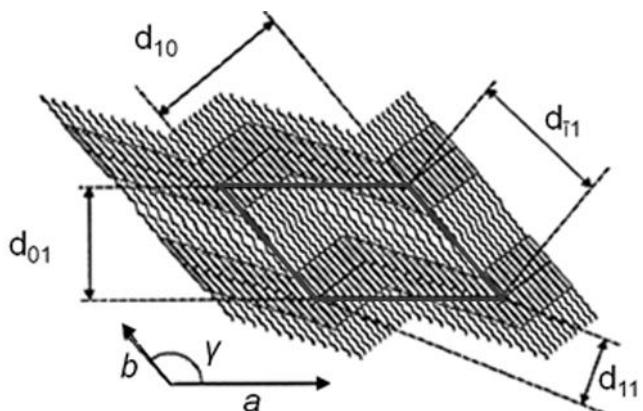


Schéma 9.

Représentation schématique de l'arrangement 2D de la phase ondulée proposée pour la M_{LT} des $F12Hm$, $m = 8, 10, 12$, d'après [25].

L'introduction d'un atome de brome à l'extrémité de la chaîne hydrocarbonée réduit de façon significative l'occupation respective de l'espace entre les chaînes Fn et Hm . Cette diminution de la frustration stérique peut avoir pour conséquence une augmentation de l'ordre au sein de la lamelle. De tels composés ($FnHmBr$, $n = 8, m = 2, 4, 6, 10 ; n = 10, 12, m = 10$) ont fait l'objet d'une étude SAXS sur monocristaux. De toutes les longueurs de chaînes étudiées, $F12H10Br$ est le seul à présenter une transition solide-solide vers 80°C. Il est le seul dont la résolution du spectre de diffraction représente l'indexation d'une phase M_{LT} .²⁹ Dans le modèle proposé (Schéma 10), la structure lamellaire présente une alternance dans le tilt des molécules, ces dernières étant antiparallèles avec un enchaînement « tête-tête » (avec les chaînes fluorées en vis à vis). Il est néanmoins important de garder à l'esprit que la présence du brome éloigne fortement ces composés des diblocs $FnHm$.

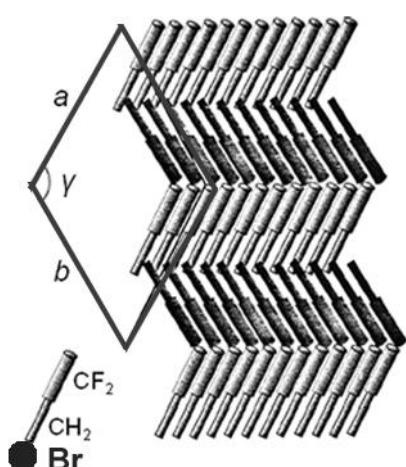


Schéma 10. Représentation schématique du modèle structural proposé pour les $FnHmBr$, d'après [29]. L'atome de brome n'est pas représenté dans le modèle pour des raisons de clarté.

²⁹ Wang, J.; Ober, C. K. *Liquid Crystals* **1999**, 26, 637.

2. Résultats

Dans cette partie, le comportement thermique et la structure de l'état solide des amphiphiles di($FnHm$) ($n = 8, 10$; $m = 6, 12, 14, 16, 18, 20$) ont été étudiés, avec pour objectif de mettre en évidence les microségrégations de phase existant pour ces systèmes en fonction de la température. Des expériences de DSC, de dilatométrie et de SAXS suggèrent que tous les composés subissent une transition du premier ordre entre une phase basse température smectique modulée (type ruban) et une mésophase lamellaire à plus haute température (type hexatique B) avant isotropisation du système.

La microscopie optique montre que la mésophase consiste en de longues fibres enchevêtrées, monodisperses, d'environ 1 µm de diamètre. Dans la phase haute température, les profils des intensités diffusées présentent quatre ou cinq pics successifs corrélés dans un rapport 1 :1/2 :1/3 :1/4 :1/5, typique d'une morphologie lamellaire. La mise en évidence des distances de répétitions inter-lamelles nous amène à proposer un modèle structural en bicouche. Les chaînes fluorées sont ordonnées dans un réseau hexagonal. Di($F8H16$) a fait l'objet d'études TEM après cryofracture. Observé à 20°C (mésophase), il présente des domaines étendus de lamelles bien organisées. La transformée de Fourier présente plusieurs ordres relatifs à des distances de répétition de l'ordre de 4 et 8 nm.

Lorsque la phase lamellaire est refroidie à des températures inférieures à la transition solide-solide, la structure transite vers une phase colonnaire de type ruban, induite par le déplacement de blocs de la lamelle et un changement de l'arrangement des blocs fluorés. Les chaînes fluorées de chaque inter-couche subissent une réduction de symétrie et s'organisent selon un mode rectangulaire non centré.

La publication intitulée "Solid state structure of fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks" recueille l'ensemble de ces nouveaux résultats. Pour chaque structure, nous avons mis en évidence que les segments fluorés et hydrocarbonés sont ségrégés selon des interfaces bien définies entre des zones riches ou pauvres en électrons.

To be submitted to SOFT MATTER

Solid state structure of fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks

Caroline de Gracia Lux¹, Bertrand Donnio², Benoît Heinrich², Marie Pierre Krafft^{1*}

¹ Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques (SOFFT)
Institut Charles Sadron (ICS)
CNRS - Université de Strasbourg (UPR 22)
23 rue du Loess, BP 84047
67034 Strasbourg Cedex 2
FRANCE

² Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)
CNRS - Université de Strasbourg (UMR 7504)
23 rue du Loess, BP 43
67034 Strasbourg Cedex 2
FRANCE

Corresponding author:
Dr. Marie Pierre Krafft
Fax: (+33)3 88 41 40 99
E-mail: krafft@ics.u-strasbg.fr

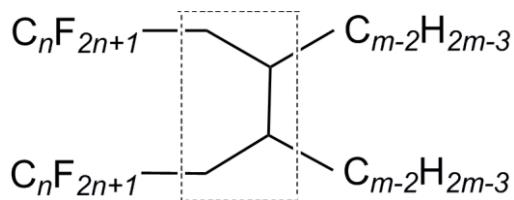
Abstract

The thermal and structural characteristics of a series of gemini fluorocarbon/hydrocarbon tetrablock amphiphiles $(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})CH—CH(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})$, di($FnHm$), with $n = 8$ or 10 ; $m = 6, 12, 14, 16, 18$, or 20 have been investigated by differential scanning calorimetry (DSC), optical and freeze fracture transmission electron microscopy (TEM), dilatometry, and small angle X-ray diffraction (SAXS). In all six compounds investigated, a solid-solid phase transition T_1 was found between a rectangular columnar (ribbon-like) phase (below T_1) and a lamellar mesophase (above T_1) below the clearing temperature. The SAXS experiments confirm different structural ordering below and above T_1 . Essentially all the reflections could be assigned for all tetrablocks, allowing determination of the structure of the two phases. Above T_1 , well ordered lamellar mesophases with repeating distances, d ; ranging from 48 to 61 Å, depending on the tetrablock, were characterized. In these lamellar mesophases, the tetrablocks form a bilayer, in which the crystallized Fn segments, in an hexagonal lattice, are pointing outwards, while the Hm segments in the liquid state form the inside of the bilayer. Below T_1 , two non-correlated bi-dimensional (2D) rectangular lattices were evidenced. First, a modulated smectic phase fully indexed, in which elementary rectangular cells (a ranging from 90 to 105 Å, b ranging from 57 to 65 Å) of the above-mentioned bilayer are packed in a 2D organized phase. Secondly, within each indexed block, Fn segments now adopt a side-by-side rectangular arrangement. Molecular packings of the tetrablocks in both high and low temperature phases were determined by SAXS, by using the molecular volumes of di($F10H20$) and di($F10H16$) as obtained by dilatometry. In both phases, the Fn and Hm blocks are segregated, forming discrete sub-layers with sharp interfaces. Freeze-fracture transmission electron microscopy of di($F8H16$) above T_1 confirmed large domains of a well ordered lamellar phase with a periodicity of ~ 40 Å, in agreement with SAXS. It also evidenced a periodicity of ~ 80 Å. Optical textures of the

mesophases of the tetrablocks showed networks of long entangled fibers with a critical diameter of $\sim 1 \mu\text{m}$.

Introduction

A series of gemini (*F*-alkyl)alkyl tetrablock amphiphiles $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2)(\text{C}_{m-2}\text{H}_{2m-3})\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2)(\text{C}_{m-2}\text{H}_{2m-3})$, di(*FnHm*), with $n = 8$ or 10 , and $m = 6, 12, 14, 16, 18$ or 20 , have recently been synthesized.^[1] These compounds, although they are devoid of polar head group, display a definite dipole moment, as well as amphiphilic, amphisteric and amphidynamic characters.^[2] They are therefore prone to organized self-assembly behavior.



Scheme 1. Molecular structure of the gemini tetrablocks di(*FnHm*). The linker onto which the antagonist fluorinated and hydrogenated chains are grafted is enclosed in the dashed square.

Di(*FnHm*) tetrablocks can be considered as consisting of two semi-fluorinated alkanes $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (*FnHm* diblocks) covalently coupled by a carbon-carbon single bond. Because they comprise both rigid and flexible segments, interconnected through a hydrocarbon linker, these modulable non-polar, highly hydrophobic amphiphiles are expected to exhibit rich and controllable self-assembly behavior with possible applications in surface nanopatterning.^[2, 3] Fluorinated chains (*F*-chains) are known to promote self assembly and stabilize surface films and membranes.^[4-10] *FnHm* diblock amphiphiles allow stabilization of vesicles, tubules and other supramolecular constructs in water and other liquids.^[11, 12] One should note that the four-carbon linker that holds the two diblocks together provides substantial flexibility for conformational adjustments.

The solid state structure of the related diblocks, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, *FnHm*, has been extensively investigated.^[2, 10, 13-30] They exhibit a variable number of solid-solid transitions,

reflecting various disordered liquid-like states of the *Hm* segments, before clearing into the isotropic liquid, the latter event being dominated by the breakdown of the regular *Fn* block packing.^[2, 13, 14, 20] Numerous different dense layered arrangements that minimize the contact between the two types of chains have been suggested and discussed in the literature both below and above the main solid-solid transition (parallel and antiparallel chains, tilt, interdigitation, cylinders, ribbons, double-layered undulating lamellae, herringbone arrangements).^[2] However, in spite of extensive investigations over the past twenty five years, no clear picture of the molecular organization of *FnHm* diblocks in their solid states has emerged.

The only SAXS studies that achieved successful reflection assignment in the case of the diblocks are those reported for two (perfluorodecyl)alkanes, perfluorodecyloctane (*F10H8*) and perfluorodecyldecane (*F10H10*)^[15, 26], and four (perfluoroundecyl)alkanes (*F12Hm*, *m* = 6, 8, 10, 12).^[23, 25] It is noteworthy that only the structure of the mesophase (that is above the solid-solid phase transition temperature) has been elucidated unambiguously. The solid state of diblock *F10H10* was investigated by SAXS at 50°C, that is in its smectic B liquid crystalline phase.^[15] A well developed lamellar structure, with a sharp interface between the segregated *Fn* and *Hm* blocks, and a spacing of 28.0 Å, was determined. The *Fn* blocks are rigid and oriented normal to the layer plane, while the *Hm* blocks are in a disordered state. Further SAXS studies conducted on *F12H6*, *F12H8* and *F12H10* above *T_l* concluded that they also formed a simple lamellar structure consisting of single-layered stacks.^[23, 25] Investigation of the *F12H8*, *F12H10* and *F12H12* compounds below *T_l* led complex spectra, which prohibited indexation in the high angle region. However, for *F12H6*, the monolayered lamellar arrangement with tilted molecular axes with respect to the layer normal was still found. Concerning *F12H8*, *F12H10* and *F12H12*, double-layered undulating lamellae with interdigitating hydrocarbon chains were suggested as a possible arrangement. More recently, a

different structure was published for *F*10*H*10 and *F*10*H*8 above T_l .^[26] By contrast with the earlier study, the lamellar phase was characterized by a segregation of stretched *Fn* chains in the middle of a smectic layer, while the orientation of the *Hm* blocks alternates up and down in order to fill the remaining space. For both compounds, the 001 peaks reflected the superimposition of high electronic density lamellar regions (*Fn* chains) and electron poor sub-layers (*Hm* chains) along the normal of the layers. The lamellar spacings were 24.8 Å and 27.6 Å for *F*10*H*8 and *F*10*H*10, respectively. The *hk0* reflections determined the 2D packing as being a rectangular herringbone-type arrangement of *Fn* chains adopting a single helicoidal axis 2_1 perpendicular to the chain axis (P_{2_1} as structural model).

The present study concerns the thermal behavior in the bulk solid, and the structure of the solid state phases of the di(*FnHm*) tetrablocks encountered upon cooling and heating of the bulk material. It was expected to improve knowledge of the still poorly understood solid state structures of non-polar amphiphiles, especially in their lower temperature phase. It was also intended to determine any differences in behavior that the linker unit present in the tetrablocks would induce that would be different with respect to what is found for the *FnHm* diblocks. In this respect it should be noted that the two-dimensional behavior of the tetrablock and diblocks is substantially different.

For the first time, the structure of two series of semi-fluorinated alkanes (di(*FnHm*), with $n = 8$ or 10, and $m = 16$, 18 or 20) is elucidated by SAXS, both below and above T_l . Completely different arrangements were found compared to those previously reported for *FnHm* diblocks.

Experimental

Materials

The di(*F_nH_m*) tetrablocks were synthesized and purified by repeated crystallizations (ethanol, acetone, ethyl acetate) and two successive column chromatographies according to [1].

Differential scanning calorimetry

The DSC measurements were performed with a Diamond DSC Perkin Elmer instrument under a flow of nitrogen. Temperatures and heats of transition were calibrated with indium (156.6°C; 28.4 J g⁻¹) as standard material. Typically, 5 mg of material were used to conduct each experiment at a constant heating or cooling rate of 20°C min⁻¹ in the -40°C to 100°C range. Additional experiments were run for di(*F₁₀H₁₆*) and di(*F₈H₂₀*) using a DSC-Q1000 instrument from TA Instruments operating at lower scanning rates (2°C to 10°C min⁻¹) on heating and on cooling, which showed that the results were not affected by scan rates. The uncertainties on the transition enthalpies and temperatures were estimated at ± 5% and 0.5°C, respectively.

Dilatometry

The variation of molecular volume as a function of temperature was measured over the range of 25°C to 100°C using a high precision home-built apparatus that is automatically computer-controlled, including data acquisition and temperature control within ±0.03 °C.^[31] The 5.5 mm diameter test tube was calibrated with mercury and then filled with ~800 mg of material and immersed in an oil bath. The scanning rate increment was typically 0.1°C per two min. and the volume changes were measured by reading the mercury level.

Optical microscopy

Optical micrographs were recorded using an Olympus BH2 polarizing microscope. Thin films of sample were prepared by melting the product between a microscope slide and a coverslip. Temperature control was achieved with a heating plate (Linkham, Spectra Services,

Ontario, NJ) located below the sample. Images were taken with a digital camera system (Infinity 2M, BFI Optilas, Evry, France).

Small angle X-ray scattering (SAXS)

The X-ray diffraction spectra were collected using the transmission Guinier geometry with two different experimental set-ups. A linear monochromatic Cu K α_1 beam ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) was obtained using a sealed-tube generator (900 W) equipped with a bent quartz monochromator. A Debye-Scherrer-like geometry was used, and the temperature was controlled to within 0.05°C from 20°C to 80°C. Di(*FnHm*) diblocks (in powders) were placed in Lindemann capillaries of 1 mm diameter and 10 μm wall thickness. Diffraction patterns were first recorded using a curved Inel CPS 120 counter gas-filled detector linked to a data acquisition computer. A second set of diffraction data was recorded on storage phosphor screens or “image plates” (scanned by STORM 820 from Molecular Dynamics with 50 μm resolution, Healthcare GE). The acquisition times were about 1-2 h for each temperature investigated. Repeating distances, d , of the lamellar arrangements calculated using $d = 1/N_{hk} (\sum(l) 00l d_{00l})$ with $d_{00l} = \lambda (2\sin\theta)^{-1}$, N_{hk} and θ being the number of assigned reflections and the diffraction angle respectively.

Freeze fracture transmission electron microscopy

The di(*F8H16*) sample placed between two copper holders, rapidly frozen in liquid N₂ and transferred into a freeze-fracture apparatus (Dr. J.-C. Homo, IGBMC, Illkirch) in order to be cleaved under high vacuum ($\sim 10^{-8} \text{ mbar}$). A thin layer (2 nm) of evaporated Pt was deposited onto the sample under a 45° angle respective to the surface, and, subsequently, a layer of carbon (20 nm) under a 90° angle. The sample was warmed up to room temperature and the replica was washed with CHCl₃ and deposited on 400 mesh grids. Transmission electron microscopy was performed with a Tecnai G2 (FEI, Hillsboro) operating at 200 kV.

Results and discussion

Thermal behavior of di(*FnHm*)

The thermal behavior of the gemini tetrablocks in the solid state was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) in the -40°C to 100°C range (Fig. 1). All the di(*FnHm*) present two endotherms, except di(*F8H12*), which only features the melting endotherm T_m , and di(*F8H6*), for which no peak was recorded, suggesting that it remains liquid throughout the range of temperatures investigated. For all the other di(*FnHm*), the peak found at low temperature corresponds to a transition T_1 between two solid phases. The values of T_m and T_1 , and of the enthalpies and entropies of these transitions are collected in Table 1.

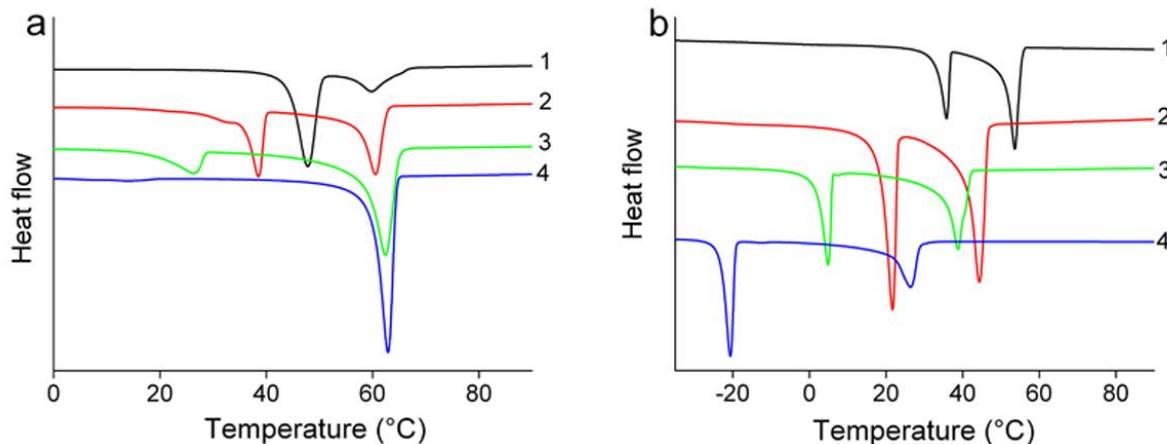


Figure 1. DSC thermograms measured upon cooling for a) di(*F10Hm*), with $m = 20$ (1), 18 (2), 16 (3), 14 (4), and b) for di(*F8Hm*), with $m = 20$ (1), 18 (2), 16 (3) and 14 (4).

A significant hysteresis is observed between heating and cooling, as illustrated in Figure 2 for di(*F8H20*). Similar behavior is seen for all nine tetrablocks investigated. The shift in temperature is typically of ~4-13°C on T_m and ~4-11°C on T_1 .

Table 1. Values of the solid-solid transition temperature T_1 (°C) and melting temperature T_m (°C), and of the corresponding enthalpies ΔH_1 , ΔH_m (kJ mol⁻¹) and entropies ΔS_1 , ΔS_m (J K⁻¹ mol⁻¹), for the di(*FnHm*) tetrablocks, upon heating and cooling (^h and ^c, respectively).

Di(<i>FnHm</i>)	Solid-solid transition, T_1 (°C)						Melting transition, T_m (°C)					
	T_1^h	T_1^c	ΔH_1^h	ΔH_1^c	ΔS_1^h	ΔS_1^c	T_m^h	T_m^c	ΔH_m^h	ΔH_m^c	ΔS_m^h	ΔS_m^c
di(<i>F10H20</i>)	58	48	57	55	173	172	68.	65	8	17	23	51
di(<i>F10H18</i>)	46	39	33	32	104	102	69	61	36	42	106	126
di(<i>F10H16</i>)	32	26	13	12	43	41	70	62	61	63	178	187
di(<i>F10H14</i>)	26	14	2	2	8	7	70	63	73	69	212	206
di(<i>F8H20</i>)	40	36	25	27	79	87	60	54	55.	61	165	186
di(<i>F8H18</i>)	29	22	26	28	86	94	54	44	38	41	115	129
di(<i>F8H16</i>)	10	5	23	21	80	75	47	39	41	42	127	136
di(<i>F8H14</i>)	-13	-21	23	22	88	85	36	26	25	24	80	82
di(<i>F8H12</i>)	/	/	/	/	/	/	20	7	14	13	48	48

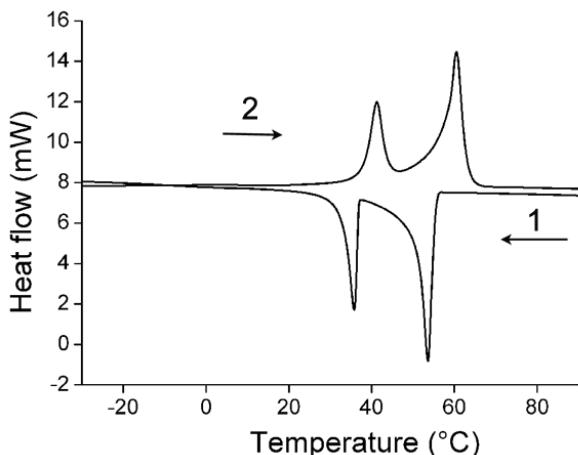


Figure 2. DSC thermograms of di(*F8H20*) 1) first during the cooling run and 2) during the subsequent heating run. It is worthy to mention that prior to the DSC measurement the sample was heated from -40°C to 100°C at 20°C min⁻¹.

The variation of T_m as a function of the total number of carbon atoms is shown in Figure 3. In the di(*F10Hm*) series, T_m (~70°C) depends little or not on the length of the *Hm* segment. This means that the melting transition of the di(*FnHm*) tetrablocks is primarily associated with disordering of the *Fn* chains. A similar situation was reported for the related *FnHm* diblocks.^[2, 13, 14] On the other hand, T_m increases steadily in the di(*F8Hm*) series, indicating that both blocks play a role in the melting process in this series. The behavior of the

di($F10Hm$) tetrablocks is close to that reported for the $F12Hm$ diblocks, while the behavior of the di($F8Hm$) resembles to that of the $F8Hm$ diblocks or even to that of alkanes (Fig. 3). It appears that, for both $FnHm$ diblocks and di($FnHm$) tetrablocks, T_m is little influenced by Hm chain length when long Fn segments are present.

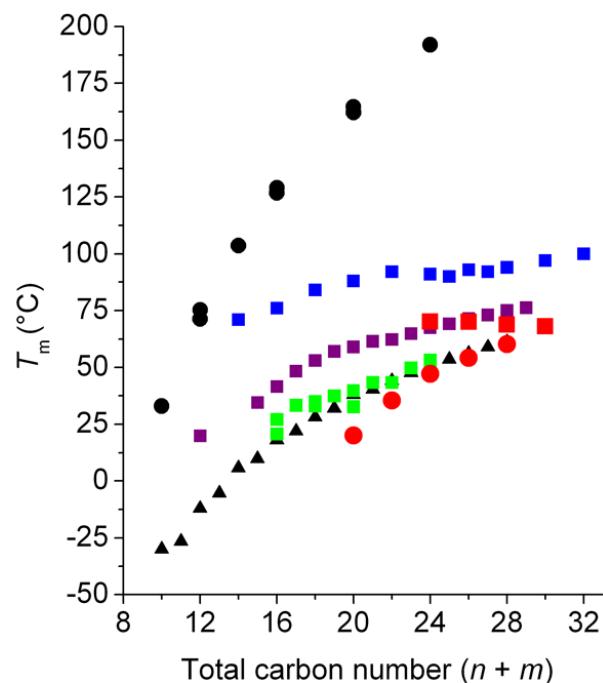


Figure 3. Melting temperatures T_m upon heating of F -alkanes (black circles), H -alkanes (black triangles), $F8Hm$ diblocks (green squares), $F10Hm$ diblocks (purple squares), $F12Hm$ diblocks (blue squares), di($F8Hm$) tetrablocks (red circles), and di($F10Hm$) tetrablocks (red squares), as a function of total number of carbons $n + m$.

The investigation of the thermal behavior of the di($FnHm$) tetrablocks uncovered significant differences with that of their $FnHm$ diblock analogues. While the latter present a strong and sharp melting peak at T_m and a much weaker and broader peak at T_1 , most di($FnHm$) (di($F10H18$), di($F8Hm$), $m = 20, 18, 16$) present endotherms of similar shapes and intensities for both the melting and solid/solid transitions, as exemplified in Figure 4.

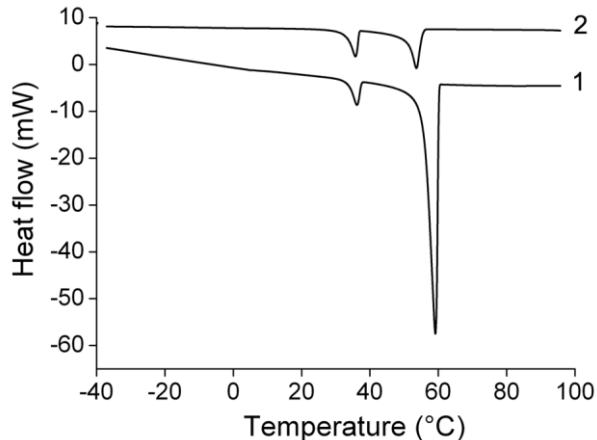


Figure 4. DSC thermograms recorded upon cooling for 1) *F8H20* and 2) *di(F8H20)*.

The enthalpies and entropies recorded at T_1 and T_m are plotted as a function of the volume fraction of *F_n* chains (X_F) in Figure 5. For *di(F10H_m)*, the melting enthalpy (entropy), ΔH_m , (ΔS_m) increases with X_F . On the other hand, the enthalpy associated with the solid/solid transition, ΔH_1 , decreases when X_F increases, that is when the volume fraction of the *H_m* chains ($X_H = 1 - X_F$) decreases. This implies that the melting transition of the tetrablocks is primarily associated with disordering of the *F_n* chains, and the solid/solid transition with disordering of the *H_m* chains. Different trends appear for the *di(F8H_m)* series. First solid-solid transitions provide similar ΔH_1 and ΔS_1 whatever the length of the *H_m* moiety; while ΔH_m and ΔS_m decrease with X_F . As mentioned earlier, both blocks play a role in the melting process.

Plotting T_1 and T_m versus *H_m* chain length (Fig. 6) provides phase diagrams that show that the phase above T_1 spans over a larger temperature range in the *di(F10H_m)* series than in the *di(F8H_m)* series, especially for the shorter *H_m* chains. The two phase transition temperatures in the latter series are highly dependent on the relative length of the *F_n* and *H_m* blocks.

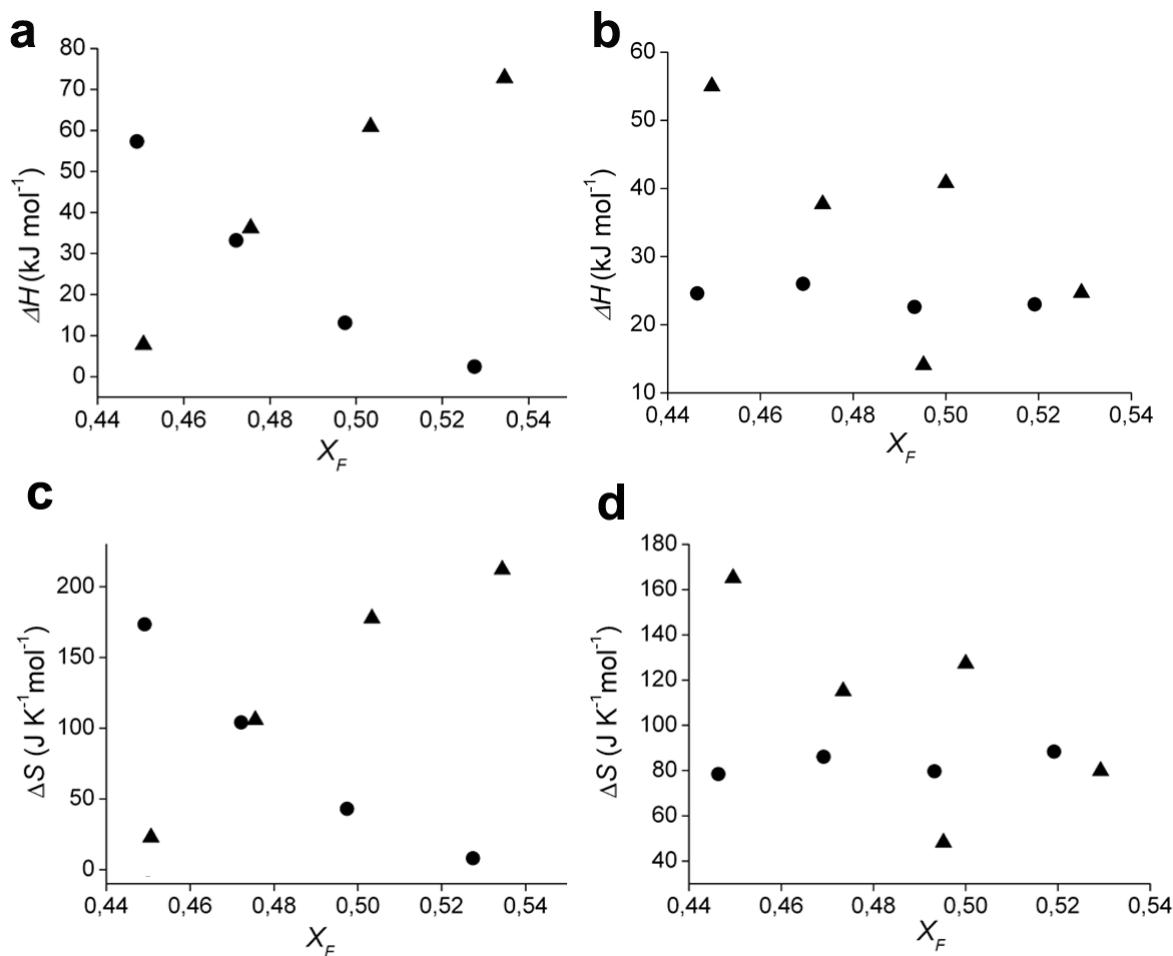


Figure 5. Variation of ΔH (a, b) and ΔS (c, d) upon heating as a function of X_F , for a-c) di($F10Hm$) $m = 14, 16, 18, 20$, and for b-d) di($F8Hm$) $m = 12, 14, 16, 18, 20$; circles and triangles correspond to the solid/solid transition at T_1 and to the melting transition at T_m , respectively. Similar results are obtained during cooling.

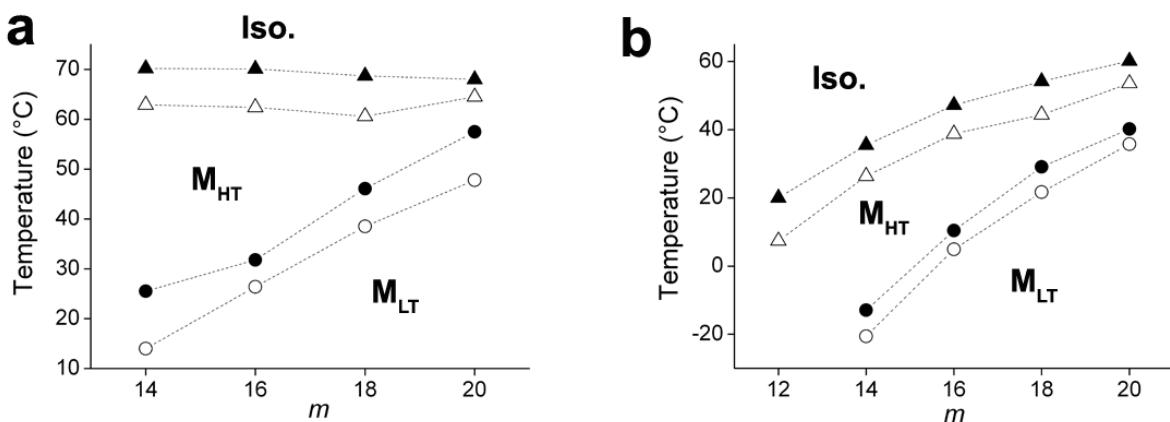


Figure 6. Solid-solid phase transition temperatures T_1 (circles) and melting temperatures T_m (triangles) for a) di($F10Hm$) and b) di($F8Hm$) tetrablocks, as a function of m during heating (filled symbols) and cooling (open symbols). M_{HT} and M_{LT} refer to the structures identified above and below T_1 , respectively.

Very similar thermal profiles were observed for di($FnHm$) samples of solution-crystallized material and for samples cooled from the melt. No additional solid-solid transitions were observed in the former material. Thus, unlike for the $F12H20$ diblock,^[20] the thermal history of the sample does not appear to have a significant impact on the thermal behavior of the di($FnHm$) tetrablocks.

Dilatometry studies

The molecular volumes of di($F10H20$) and di($F10H16$) were measured as a function of temperature (Fig. 7ab) in order to provide information relative to the molecular packing of the compounds in their two solid phases. The experiments were therefore performed between 25°C and 100°C, a range that spans over the two phase transitions. Complete reversibility of the changes of volume was assessed by running two successive heating-cooling cycles. The molecular volume versus temperature profiles confirm the existence of two phase transitions for both di($F10H20$) and di($F10H16$). The transition temperatures determined by dilatometry (arrows in Fig. 7ab) are in good agreement with those measured by DSC.

The first molecular volume jump (at T_1) is rather sharp, particularly in the case of $F10H20$, and occurs within a few degrees and with a small molecular volume increase. Only limited superfusion is seen (Fig. 7ab, open symbols). This first volume jump represents the melting of the Hm blocks.

Starting at ~53°C for di($F10H20$), and at ~33°C for di($F10H16$), that is at their T_1 , a gradual increase in molecular volume is observed. This behavior is in agreement with the view that the Hm blocks of the molecules are totally molten, while the Fn chains

progressively loose their organization over a much larger temperature range (over $\sim 20^{\circ}\text{C}$) than the H_m chains. The melting of the F_n chains, and the shape of the dilatometric profiles are similar to those of the amorphous part glass transition found in semi-crystalline polymers. In addition, this gradual melting of the F_n chains is corroborated by ^{19}F NMR studies of fluorinated phospholipid bilayers and has been explained by the successive onset of motions of the CF_3 and CF_2 groups along the F_n chains.^[32, 33]

Melting is encountered in the dilatometry profiles when temperature reaches $\sim 75^{\circ}\text{C}$ for di($F_{10}H_{20}$) and $\sim 71^{\circ}\text{C}$ for di($F_{10}H_{16}$). Thermal agitation then becomes too high and the F_n chains melt completely.

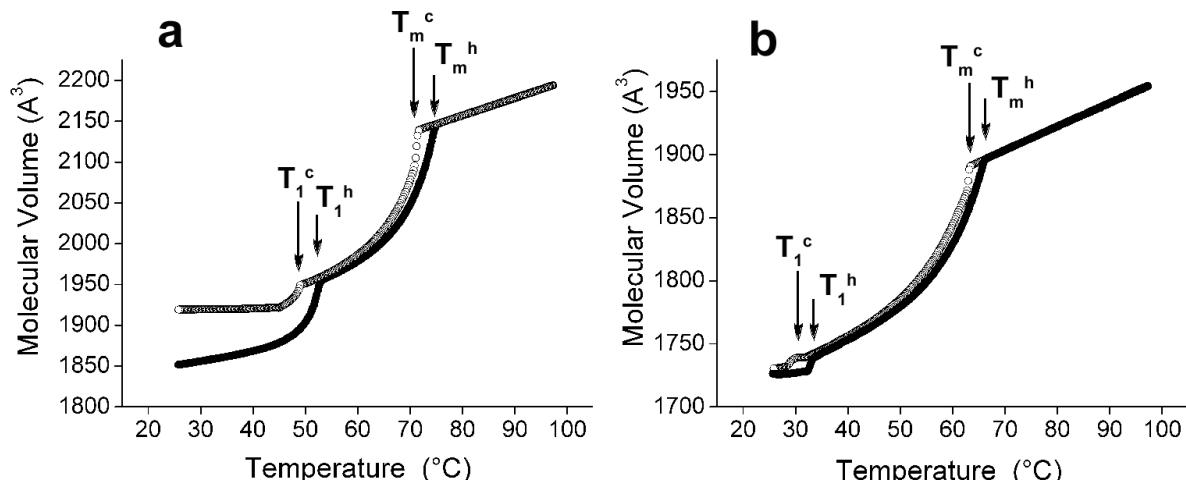


Figure 7. Variation of the molecular volume of a) di($F_{10}H_{20}$) and b) di($F_{10}H_{16}$) as a function of temperature, as determined by dilatometry. Solid and open symbols refer to the heating and cooling scans, respectively.

The molecular volumes, V_{Mol} , measured between T_1 and T_m for di($F_{10}H_{16}$) and di($F_{10}H_{20}$) help, in conjunction with the small angle X-ray diffraction studies, determining the organization of the tetrablocks in their solid phases. The molecular volumes of the other tetrablocks, as a function of temperature, were calculated (see equations below) using the additivity of partial molecular volumes with the experimental values measured for di($F_{10}H_{16}$) and di($F_{10}H_{20}$). Such approximation can be easily applied for the other tetrablocks since they vary solely in the number of fluoroethylene and methylene groups,

volumes that have been measured independently by dilatometry on linear hydrocarbon and fluorocarbon chains. All V_{Mol} are collected in Tables 2 and 4.

$$V_{\text{Mol}}(\text{di}(FnHm)(T)) = \frac{1}{2} [V_{\text{Mol}}(\text{di}(F10H16)(T)) + 2(n-10)V_{\text{Mol}}(\text{CF}_2)(T) + 2(m-16)V_{\text{Mol}}(\text{CH}_2)(T) + V_{\text{Mol}}(\text{di}(F10H20)(T) + 2(n-10)V_{\text{Mol}}(\text{CF}_2)(T) + 2(m-20)V_{\text{Mol}}(\text{CH}_2)(T)]$$

with $V_{\text{Mol}}(\text{CF}_2)(T) = 40.815 + 0.03318 T (\text{°C}) (\text{\AA}^3)$

and $V_{\text{Mol}}(\text{CH}_2)(T) = 26.5616 + 0.02023 T (\text{°C}) (\text{\AA}^3)$ (Experimental dilatometric data)

Small angle X-ray scattering studies (SAXS)

X-ray scattering patterns were collected at various temperatures for $\text{di}(F10Hm)$ and $\text{di}(F8Hm)$, with $m = 16, 18$ and 20 , in order to determine their solid phase structures. For each compound, diffractograms were acquired both below and above the solid-solid phase transition T_1 . The SAXS measurements corroborate the existence of a phase transition at T_1 : all six compounds investigated exhibit two phases, thereafter referred to as the low-temperature phase (M_{LT}) and as the high-temperature phase (M_{HT}), before clearing into the isotropic molten liquid.

It is noteworthy that, by contrast to the diblocks, the diffraction spectra of all six tetrablocks investigated could be indexed, both in the high and low temperature phases.

Structure of the solid phase above T_1 (M_{HT})

The SAXS spectra of the tetrablocks, recorded on cooling in the high-temperature interval delimited by DSC and corresponding to the M_{HT} phase domain of stability (see Supporting Information (Fig S1 to S5) are all very similar for the six compounds investigated, suggesting little or no influence of chain length on the solid structure. The diffraction patterns of the other tetrablocks all show consistently at least three sharp small-angle reflections, in the

1:3:4 ratio, Figure 8 shows the SAXS profile of di(*F*8*H*20) at 50°C, which presents five equidistant reflections in the ratio 1:2:3:4:5, which is consistent with a series of *00l* Bragg reflections characteristic of a lamellar arrangement (Table 2).

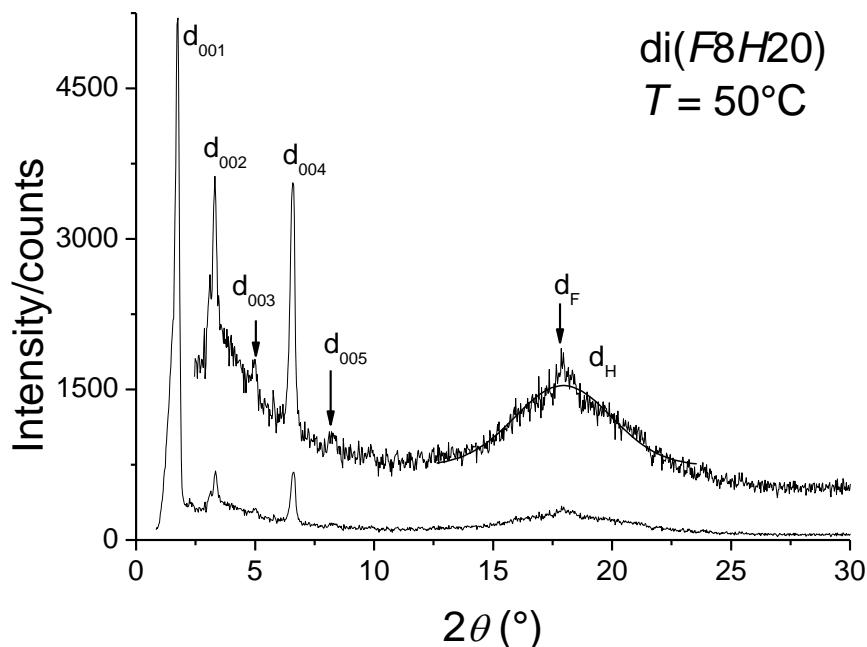


Figure 8. Small-angle X-ray diffraction plot of di(*F*8*H*20) measured at 50°C, that is above T_1 . The upper line presents a magnification of the spectrum.

d_{002} reflection are sometimes diffuse and weak, in the small-angle part of the diffractograms of tetrablocks, except for di(*F*8*H*20) for which it is clearly visible. The fact that 002 Bragg reflections are not always sharp and well-defined can be related to a modulation of the electron density in the smectic phase. The presence of the second, third and even higher order reflections, indicates that the layers are highly organized, with sharp interfaces between the sub-layers of *F_n* and *H_m* blocks.

In the wide-angle part of the spectra, a broad diffusion peak and some smaller diffraction peaks (structured halo) were observed for all the compounds (see Fig. 9 for di(*F*8*H*20)). The diffuse signal d_H (centered at about 4.8 Å, $2\theta = 18 - 19^\circ$) corresponds to the

molten *Hm* aliphatic chains, which are disordered, whereas the series of small peaks d_F (at ~5 Å) that are superposed to the broad diffusion peak, are associated to partially crystallised *Fn* chains in an hexagonal arrangement. The molecular ordering is likely to be hexatic B. Strong reflections, found around 5 Å are in agreement with the reflections previously reported for the hexagonal crystals of perfluoroalkanes, perfluoroalkanoic acid^[34] and with the intermolecular spacing also reported for *n*-C₂₀F₄₂^[13, 14]

Table 2. Indexation of the reflections collected by SAXS for the di(*FnHm*) tetrablocks above T_1 .

^a d_{meas} and d_{calc} are the measured and calculated diffraction spacings.

^bMiller indices.

^c I correspond to the intensity of the reflections (VS: very strong, S: strong, M: medium, W: weak, VW: very weak; br and sh stand for broad and sharp).

^dPhase parameters: d is the lamellar spacing of the M_{HT} [$d = 1/N_{hk} (\sum(l) 00l d_{00l})$]. V_{Mol} are the molecular volumes determined by dilatometry. $A_{\text{Mol}} = 2V_{\text{Mol}}/d$ (M_{HT}), a_F , a_H are the chain cross-section areas, $a_F = a_H = A_{\text{Mol}}/2$, σ_F is the cross section of a *Fn* chain measured independently by dilatometry on linear fluorocarbon chains. $\sigma_F = 30.92 + 0.02514T$.

^eIso refers to the isotropic liquid above T_m . Values before the parenthesis correspond to the onset temperature of the M_{LT} and M_{HT} phases; values in the parenthesis are the enthalpy of transition (ΔH , in kJ mol⁻¹).

$d_{\text{meas.}}^{\text{a}}$ (Å)	$00l^{\text{b}}$	I (a.u.) ^c	$d_{\text{calc.}}^{\text{a}}$ (Å)	parameters ^d
di(<i>F8H16</i>): M _{LT} 7.8 (17.53) M _{HT} 39.5 (126) Iso ^e				
47.92	001	VS (sh)	48.11	$T = 30^{\circ}\text{C}$ (M _{HT})
23.9	d' (002)	M (br)	(24.05)	$d = 48.11 \text{ \AA}$
16.08	003	M (sh)	16.03	$V_{\text{Mol}} = 1515.62 \text{ \AA}^3$
12.04	004	S (sh)	12.03	$A_{\text{Mol}} = 63.01 \text{ \AA}^2$
4.92		VS (br)	$d_{\text{H}} + d_{\text{F}}$	$a_{\text{F}} = a_{\text{H}} = 31.50 \text{ \AA}^2$ $\sigma_{\text{F}} = 31.67 \text{ \AA}^2$
di(<i>F8H18</i>): M _{LT} 26.2 (135.96) M _{HT} 46.38 (196.8) Iso ^e				
52.56	001	VS (sh)	51.94	$T = 40^{\circ}\text{C}$ (M _{HT})
26.08	d' (002)	M (br)	(25.97)	$d = 51.94 \text{ \AA}$
17.32	003	W (sh)	17.31	$V_{\text{Mol}} = 1642.19 \text{ \AA}^3$
12.98	004	M (sh)	12.99	$A_{\text{Mol}} = 63.23 \text{ \AA}^2$
4.91		VS (br)	$d_{\text{H}} + d_{\text{F}}$	$a_{\text{F}} = a_{\text{H}} = 31.62 \text{ \AA}^2$ $\sigma_{\text{F}} = 31.92 \text{ \AA}^2$
di(<i>F8H20</i>): M _{LT} 37.9 (42.1) M _{HT} 55.0 (93.95) Iso ^e				
55.05	001	VS (sh)	54.99	$T = 50^{\circ}\text{C}$ (M _{HT})
27.55	002	S (sh)	27.49	$d = 54.99 \text{ \AA}$
18.16	003	W (sh)	18.33	$V_{\text{Mol}} = 1782.05 \text{ \AA}^3$
13.81	004	S (sh)	13.75	$A_{\text{Mol}} = 64.81 \text{ \AA}^2$
11.04	005	W (sh)	10.99	$a_{\text{F}} = a_{\text{H}} = 32.41 \text{ \AA}^2$
5.0		W (sh)	d_{F}	$\sigma_{\text{F}} = 32.18 \text{ \AA}^2$
4.9		VS (br)	d_{H}	
di(<i>F10H16</i>): M _{LT} 24.8 (62.16) M _{HT} 63.5 (289.75) Iso ^e				
54.03	001	VS (sh)	53.98	$T = 50^{\circ}\text{C}$ (M _{HT})
(27.0)	d' (002)	M (br)	(27.0)	$d = 53.98 \text{ \AA}$
18.04	003	M (sh)	17.99	$V_{\text{Mol}} = 1779.49 \text{ \AA}^3$
13.45	004	M (sh)	13.49	$A_{\text{Mol}} = 65.93 \text{ \AA}^2$
5.05		W (sh)	d_{F}	$a_{\text{F}} = a_{\text{H}} = 32.96 \text{ \AA}^2$
4.82		VS (br)	d_{H}	$\sigma_{\text{F}} = 32.18 \text{ \AA}^2$
di(<i>F10H18</i>): M _{LT} 41.62 (114.01) M _{HT} 60.32 (124.22) Iso ^e				
58.78	001	VS (sh)	58.77	$T = 50^{\circ}\text{C}$ (M _{HT})
(29.34)	d' (002)	M (br)	(29.39)	$d = 58.77 \text{ \AA}$
19.61	003	M (sh)	19.59	$V_{\text{Mol}} = 1841.70 \text{ \AA}^3$
14.68	004	M (sh)	14.69	$A_{\text{Mol}} = 62.67 \text{ \AA}^2$
5.0		M (sh)	d_{F}	$a_{\text{F}} = a_{\text{H}} = 31.34 \text{ \AA}^2$
4.78		S (br)	d_{H}	$\sigma_{\text{F}} = 32.18 \text{ \AA}^2$
di(<i>F10H20</i>): M _{LT} 53.55 (159.9) M _{HT} 68.0 (21.7) Iso ^e				
60.6	001	VS (sh)	60.57	$T = 60^{\circ}\text{C}$ (M _{HT})
30.4	d' (002)	M (br)	(30.28)	$d = 60.57 \text{ \AA}$
20.11	003	M (sh)	20.19	$V_{\text{Mol}} = 1978.35 \text{ \AA}^3$
15.2	004	M (sh)	15.14	$A_{\text{Mol}} = 65.32 \text{ \AA}^2$
4.93		W (sh)	d_{F}	$a_{\text{F}} = a_{\text{H}} = 32.66 \text{ \AA}^2$
4.7		VS (br)	d_{H}	$\sigma_{\text{F}} = 32.43 \text{ \AA}^2$

Above T_1 , the *Fn* moieties stay rigid while the *Hm* chains have melted. Therefore, in terms of reduction of the energetic mismatch between the two amphisteric moieties, the lamellar packing is the most favorable because of the relatively free flowing of the melted *Hm*

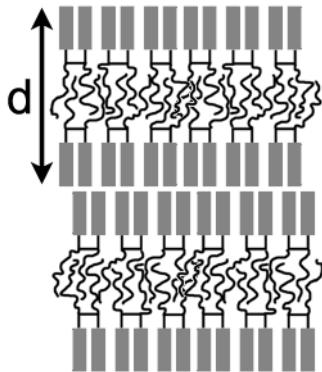
chains. While the SAXS data definitely indicate layered arrangements, the repeating distance does not correspond to the length of the molecules or to twice their lengths (Table 3). This means that the tetrablocks likely adopt a bilayer arrangement with interdigitation of the *Hm* blocks (Scheme 1).

Table 3. Calculated length (l_{cal}) of the fully extended di(*FnHm*) tetrablocks and layer spacing (d), as determined from the SAXS diffraction plots above T_1 .

Compound	$l_{\text{cal}}(\text{\AA})^{\text{a}}$	$d(\text{\AA})$
di(<i>F10H20</i>)	41.62	60.57
di(<i>F10H18</i>)	39.09	58.77
di(<i>F10H16</i>)	36.56	53.98
di(<i>F8H20</i>)	39.01	54.99
di(<i>F8H18</i>)	36.48	51.94
di(<i>F8H16</i>)	33.95	48.11

^acalculated according to^[26].

The structure that we propose for the tetrablocks above T_1 consists in a bilayer with stretched, rigid *Fn* blocks and liquid-like interdigitated *Hm* blocks, was confirmed by the lamellar spacing d obtained by SAXS and molecular volumes of di(*F10H16*) and di(*F10H20*) obtained by dilatometry. Indeed, as reported in Table 2, in M_{HT} , $2V_{\text{Mol}} d^3$ is around the cross section of one di(*FnHm*) molecule ($\sim 62 - 66 \text{ \AA}^2$), that is twice the cross-section of a fluorinated chain. This result gives good agreement between experimental cross section of a *Fn* chain σ_F (SAXS, dilatometry) and calculated from calibration as a function of temperature (σ_F). Within each di(*FnHm*) lamella, the *Fn* chains likely adopt a side-by-side arrangement, while the *Hm* segments are interdigitated. This molecular arrangement minimizes *Fn/Hm* contacts.



Scheme 1.

Model for the structure of di(F_nH_m) in the high temperature lamellar phase (M_{HT}). The grey rectangles represent the F_n blocks and the solid lines the H_m blocks. The F_n chains are rigid and organized in a hexagonal arrangement, while the H_m chains fill the remaining space in a liquid-like state.

Figure 9 shows the dependence of the layer spacing of the tetrablocks as a function of the length of the H_m moiety. Within a series, whether for di(F_8H_m) or di($F_{10}H_m$), d increases with H_m length by a constant increment of $\sim 2 \text{ \AA}$ per CH_2 . For a given H_m , d increases consistently by $\sim 3 \text{ \AA}$ when the F_n block is augmented by one CF_2 . If we assume that the length of a C-C bound is about 1.54 \AA with the fact that two tetrablocks need to be considered within the lamella length, these increments are lower than expected. This is in agreement with a total molten fluid state for H_m and a partially solid state for F_n blocks.

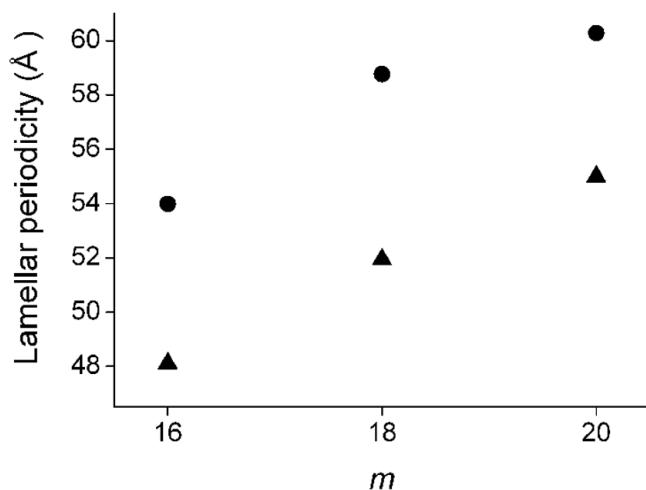


Figure 9. Variation of the lamellar spacings as a function of hydrocarbon block length m for the di($F_{10}H_m$) (circles) and 2) di(F_8H_m) tetrablocks (triangles).

Structure of the solid phase below T_1 (M_{LT})

In the stability domain of the M_{LT} phase, numerous sharp and intense reflections were observed in the small-angle part of the diffractograms. In addition, another two reflections were seen in the wide-angle region. The profile of $di(F8H20)$ at 20°C (M_{LT}) is shown in Figure 10. All the reflections could all be indexed within the frame of two 2D rectangular planar symmetries. In the small-angle part, the strong intensity of some reflections, and particularly of the harmonics, suggests a ribbon-like structure (b is close to d), in which elementary rectangular cells (a ranging from 90 to 105 Å, b ranging from 57 to 65 Å) of the above-mentioned bilayer, are packed in a 2D ordered structure.

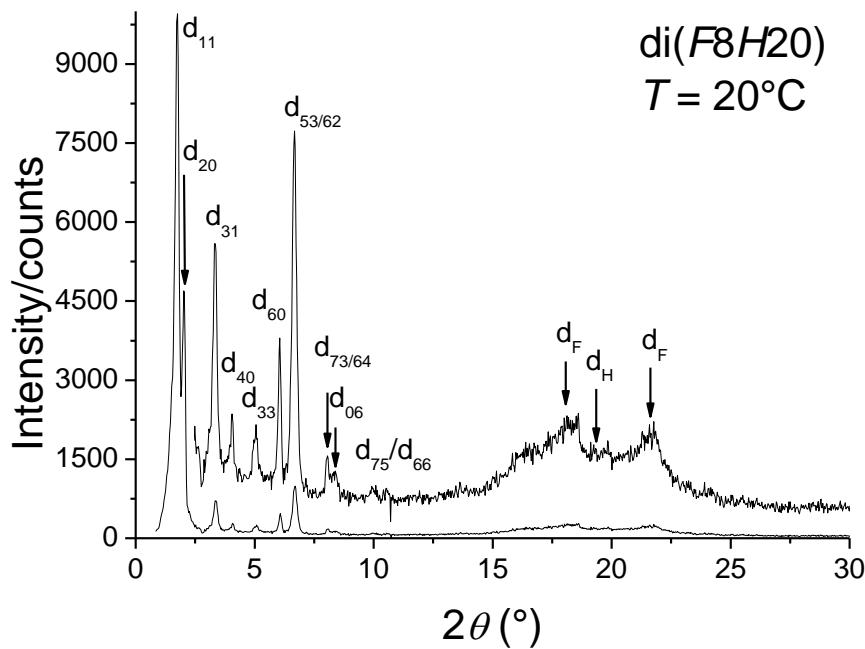


Figure 10 Small-angle X-ray diffraction plot of $di(F8H20)$ measured below T_1 (20°C). The upper line presents a magnification of the spectrum.

Below T_1 , the SAXS data of all the compounds (See Supporting Information) are consistent with alternated 2D domains in which the crystallized F_n chains are segregated from the amorphous H_m chains which fill the available space. In this phase, the cross-sections of the two types of chains are considerably unbalanced because H_m blocks become less fluid,

reducing their capacity for steric adjustment. The tensions that result from this situation can be released by bending the lamellae.

It can be noticed that in the wide angle region ($2\theta = 15^\circ$ to 25°), the spectra of all the tetrablocks display two narrow and strong reflections, at ~ 5.0 and $\sim 4.1 \text{ \AA}$, emerging from a broad band centered at about 4.8 \AA . This indicates a short range order. 5 and 4.1 \AA are interpreted as the 11 and 20 Miller indices of the rectangular lattice formed by Fn end-groups. 2D rectangular lattices are not correlated with each other. This gives rise to a ribbon-like structure composed of structured columns (with organized Fn segments). Furthermore, the SAXS profiles present a third broad and weak reflection at $\sim 4.8 \text{ \AA}$ reflecting the intermolecular distances between the H -segments (Table 4). The proposed modulated ribbon phase arrangement (Scheme 1.2) is to some extent similar to the zigzag morphology reported for the poly(styrene-*b*-hexyl isocyanate) rod-coil block copolymer^[35] and the structure of the ripple phase in lecithin bilayers.^[36] The lattice parameters (a, b) of the rectangular ribbon like structure, with dilatometric measurements, allow the determination of the cross sections of crystallized Fn and Hm chains at low temperature. As for the M_{HT} , $2V_{Mol} d^1$ represents the cross section of one tetrablock. Now, the cross section of a single Fn chain is in the $25\text{-}29 \text{ \AA}^2$. The wide angle region also provides insight about distances between the Fn and Hm chains (Scheme 1.3). Cross sections chains (s_F, s_H) are found to be $\sim 26 \text{ \AA}^2$.

Table 4. Indexation of the reflections collected by SAXS for the di($FnHm$) tetrablocks below T_1 .

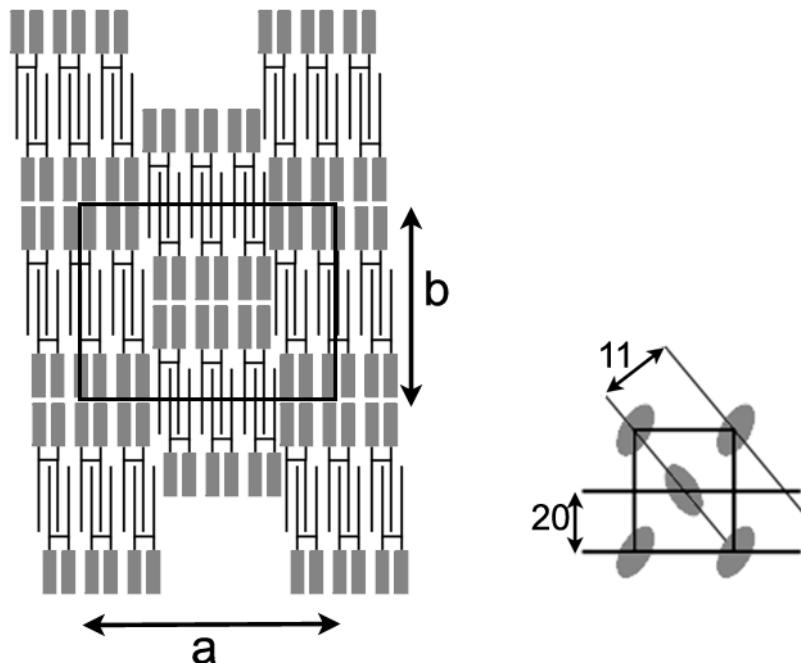
^a d_{meas} and d_{calc} are the measured and calculated diffraction spacings.

^bMiller indices.

^c I correspond to the intensity of the reflections (VS: very strong, S: strong, M: medium, W: weak, VW: very weak; br and sh stand for broad and sharp).

^dPhase parameters: a and b are the lattice parameters of the rectangular ribbon-like structure. S is the area of the cell. V_{Mol} are the molecular volumes determined by dilatometry, $A_{\text{Mol}} = 2V_{\text{Mol}}/b$, a_F, a_H are the chain cross-section areas, $a_F = a_H = A_{\text{Mol}}/2$, $\sigma_F = 30.92 + 0.02514T$, 11 and 20 represent the distance, d_F , between two CF_2 neighbors, a, b and $S (= ab)$ are the lattice parameters and area of the cell, $s_F = S/2$, $s_H = 2d_H^2/\sqrt{3}$ are the cross sections of a Fn and Hm in the M_{LT} .

	$d_{\text{meas.}}^{\text{a}}$ (Å)	hk^{b}	I (a.u.) ^c	$d_{\text{calc.}}^{\text{a}}$ (Å)	parameters ^d
di(<i>F8H18</i>)	49.05	11 = 20	VS (sh)	-	$T = 20^{\circ}\text{C}$ (M_{LT})
	37.87	21	S (sh)	37.1	$a = 98.10 \text{ \AA}$
	28.7	02/31	M (sh)	28.3	$b = 56.60 \text{ \AA}$
	26.89	12	M (sh)	27.2	$S = 5556 \text{ \AA}^2$
	16.85	33/60	S (sh)	16.35	$V_{\text{Mol}} = 1623.15 \text{ \AA}^3$
	14.05	04/62	M (sh)	14.16	$A_{\text{Mol}} = 57.36 \text{ \AA}^2$
	12.4	44/80	S (sh)	12.26	$a_F = a_H = 28.68 \text{ \AA}^2$
	5.05		M (sh)	d_F	$s_F = 26.31 \text{ \AA}^2$
	4.9		W (br)	d_H	$s_H = 27.72 \text{ \AA}^2$
	4.11		M (br)	d_F	
di(<i>F8H20</i>)	52.33	11	VS (sh)	-	$T = 20^{\circ}\text{C}$ (M_{LT})
	44.75	20	S (sh)	-	$a = 89.50 \text{ \AA}$
	27.41	31	S (sh)	27.08	$b = 64.50 \text{ \AA}$
	22.01	40	M (sh)	22.37	$S = 5773 \text{ \AA}^2$
	17.7	33	M (sh)	17.44	$V_{\text{Mol}} = 1731.01 \text{ \AA}^3$
	14.94	60	M (sh)	14.91	$A_{\text{Mol}} = 53.67 \text{ \AA}^2$
	13.58	53/62	S (sh)	13.75/13.54	$a_F = a_H = 26.84 \text{ \AA}^2$
	11.03	73/64	W (sh)	11.0/10.95	$s_F = 26.31 \text{ \AA}^2$
	10.7	06	W (sh)	10.75	$s_H = 26.72 \text{ \AA}^2$
	8.95	75/66	W (sh)	9.08/8.72	
	5.05		M (sh)	d_F	
	4.81		W (br)	d_H	
	4.11		W (sh)	d_F	
di(<i>F10H16</i>)	52.13	11 = 20	VS (sh)	-	$T = 20^{\circ}\text{C}$ (M_{LT})
	39.56	21	S (sh)	39.41	$a = 104.26 \text{ \AA}$
	29.74	02/31	S (sh)	30.1	$b = 60.20 \text{ \AA}$
	28.8	12	W (sh)	28.92	$S = 6275 \text{ \AA}^2$
	17.66	33/60	W (sh)	17.38	$V_{\text{Mol}} = 1726.32 \text{ \AA}^3$
	15.55	04/62	W (sh)	15.05	$A_{\text{Mol}} = 57.35 \text{ \AA}^2$
	13.38	44/80	W (sh)	13.03	$a_F = a_H = 28.68 \text{ \AA}^2$
	5.0		M (sh)	d_F	$s_F = 26.08 \text{ \AA}^2$
	4.86		W (br)	d_H	$s_H = 27.27 \text{ \AA}^2$
	4.18		W (br)	d_F	
di(<i>F10H18</i>)	52.48	11	VS (sh)	-	$T = 20^{\circ}\text{C}$ (M_{LT})
	50.23	20	S (sh)	-	$a = 104.60 \text{ \AA}$
	30.54	02	S (sh)	30.77	$b = 61.54 \text{ \AA}$
	18.06	33	S (sh)	17.49	$S = 6183 \text{ \AA}^2$
	14.5	71/53	W (sh)	14.35/	$V_{\text{Mol}} = 1789.06 \text{ \AA}^3$
	"	24/62	"	14.7	$A_{\text{Mol}} = 58.14 \text{ \AA}^2$
	4.93		S (sh)	d_F	$a_F = a_H = 29.07 \text{ \AA}^2$
	4.68		M (br)	d_H	$s_F = 25.43 \text{ \AA}^2$
	4.15		M (sh)	d_F	$s_H = 25.29 \text{ \AA}^2$
di(<i>F10H20</i>)	52.75	11	VS (sh)	-	$T = 20^{\circ}\text{C}$ (M_{LT})
	48.33	20	S (sh)	-	$a = 96.66 \text{ \AA}$
	32.11	02	M (sh)	31.47	$b = 62.95 \text{ \AA}$
	19.27	42	M (sh)	19.17	$S = 6085 \text{ \AA}^2$
	17.83	33	M (sh)	17.58	$V_{\text{Mol}} = 1851.80 \text{ \AA}^3$
	15.03	24	S (sh)	14.96	$A_{\text{Mol}} = 58.83 \text{ \AA}^2$
	4.92		S (sh)	d_F	$a_F = a_H = 29.42 \text{ \AA}^2$
	4.7		W (br)	d_H	$s_F = 25.27 \text{ \AA}^2$
	4.12		W (sh)	d_F	$s_H = 25.51 \text{ \AA}^2$



Scheme 2. Models for the structure of di(*FnHm*) tetrablocks in the low temperature (M_{LT}) phase. The grey rectangles represent the *Fn* blocks and the solid lines the *Hm* blocks. While the former are solid and organized in a rectangular arrangement, the latter are partially solid but essentially not organized. Right is an upper view, with a representation of the 11 and 20 Miller. The elliptical shapes represent the cross sections of the molecules looking down the long molecular axes.

Optical microscopy

Optical microscopy was used to observe the morphology of the di(*FnHm*) gemini tetrablocks in the bulk and to detect possible liquid-crystal behavior. It is known that *F12H20* can crystallize in well aligned bundles with fibrillar morphology.^[20] Several *FnHm* diblocks display liquid-crystal behavior. The micrographs presented in Figure 11 were performed between T_1 and T_m . Temperature was controlled with a heating stage located below the sample. Somewhat different morphologies were observed for the different compounds. All the di(*FnHm*) tetrablocks exhibit fibrous textures. The fibers are typically several hundreds of microns in length, and have a rather constant diameter of $\sim 1 \mu\text{m}$. While the fibers formed by di(*F8H14*) and di(*F8H16*) tend to aggregate in densely interwoven arrays, those of di(*F8H12*) appear more isolated, possibly because the material is primarily involved in smaller fibers that

are below the resolution of optical microscopy. Fiber melting was determined by microscopy to occur at temperatures in good agreement ($\pm 2^\circ\text{C}$) with the heating-scan DSC data (Supplementing information). For all the tetrablocks, melting led to clear, isotropic liquids. Investigation of the morphology of the fibers below T_1 for di(*F*10*H*20), di(*F*10*H*18) and di(*F*8*H*20) did not reveal any obvious morphological changes. Observations could not be achieved due to water condensation for (di(*F*10*Hm*), $m = 16, 14$ and di(*F*8*Hm*), $m = 18, 16, 14, 12$). None of the compounds investigated appear to form liquid-crystal phases between 13°C and 35°C , as indicated by the absence of birefringence and characteristic optical textures. However, di(*F*8*H*20), in its M_{HT} phase presents a mixture of fibers and iridescent domains, clearly not representative of the molten compound.

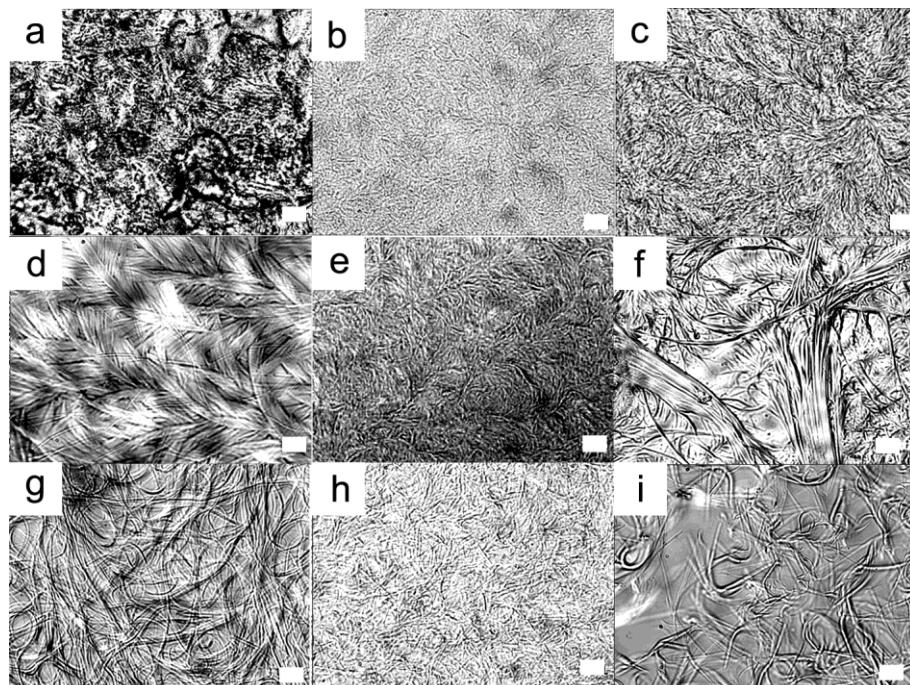


Figure 11. Optical micrographs (scale bar 10 μm , enlarging: x40) of a) di(*F*10*H*20) at 60°C , b) di(*F*10*H*18) at 50°C , c) di(*F*10*H*16) at 40°C , d) di(*F*10*H*14) at 25°C , e) di(*F*8*H*20) at 50°C , f) di(*F*8*H*18) at 30°C , g) di(*F*8*H*16) at 20°C , h) di(*F*8*H*14) and i) di(*F*8*H*12) at 15°C .

Freeze-fracture transmission electron microscopy

The morphology in the bulk of the waxy di(*F*8*H*16) solid was investigated by freeze fracture TEM and reveal a lamellar morphology. All the images, obtained at room temperature, that is to say in the high temperature phase ($T_1 \sim 5\text{--}10^\circ\text{C}$) of di(*F*8*H*16), show large domains of a well-developed lamellar phase with a long-range order (Fig. 12). The main periodicities were found to be 83 Å and 40 Å. The distance of 40 Å, which can be measured in two distinct orientations, is in agreement with the SAXS distance of the layered structure.

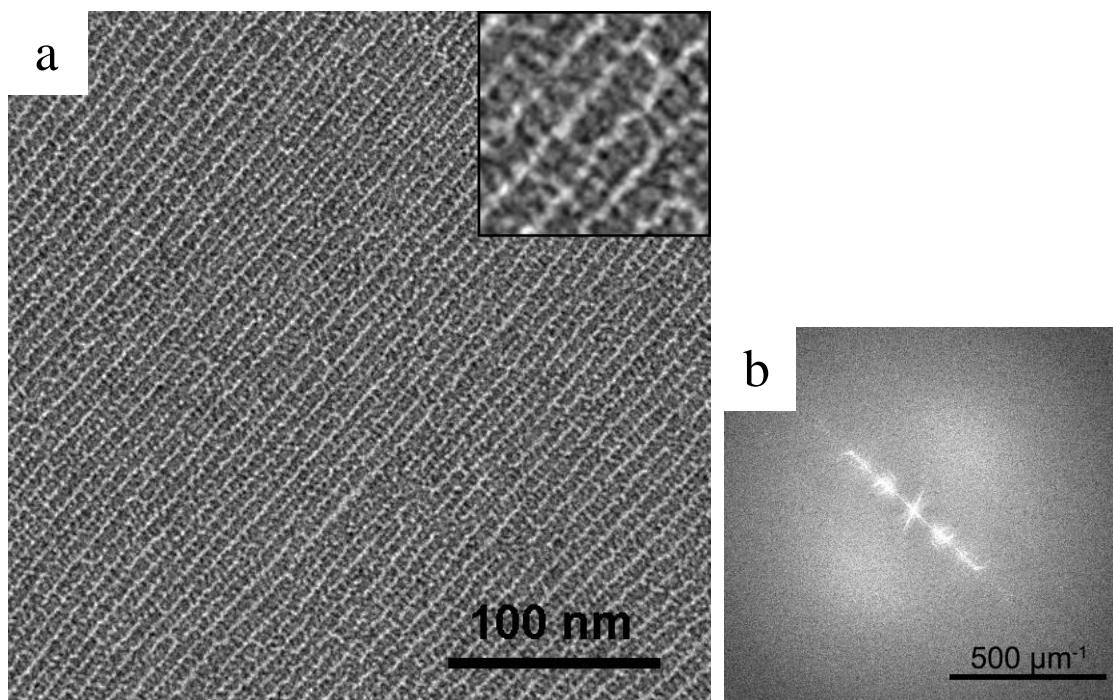


Figure 12. a) Transmission electron microscopy of a replica taken from a freeze-fracture surface of the di(*F*8*H*16) tetrablock above T_1 (M_{HT}), b) Fourier transform of a).

Conclusions

It is noteworthy that this study improves knowledge of the solid state structure of non-polar semi-fluorinated amphiphiles. In particular, direct molecular volume and X-ray diffraction measurements, as a function of both structure and temperature; provide precise information on the structural solid state of a new class of fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks. Two different structural models were proposed, respectively above (M_{HT}) and below (M_{LT}) a solid-solid transition determined by DSC and dilatometry. They are respectively a lamella mesophase (hexatic B arrangement) and an ordered ribbon like structure. In consequence, two types of conformations are encountered to fulfill packing requirements. In the M_{HT} , partially crystallized F_n chains in a hexagonal arrangement, segregate liquid-like flexible H_m chains, interdigitated, filling the remaining space. In the M_{LT} , H_m chains becoming less fluid, tensions induce the bend of lamellae, in a 2D columnar phase, with F_n chains in a rectangular lattice.

References

- [1] C. de Gracia Lux, M. P. Krafft, *Chem. Eur. J.* **2010**, DOI: 10.1002/chem.201000762.
- [2] M. P. Krafft, J. G. Riess, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714.
- [3] R. G. Flemming, C. J. Murphy, G. A. Abrams, S. L. Goodman, P. F. Nealey, *Biomaterials* **1999**, *20*, 573.
- [4] S. Marie Bertilla, J.-L. Thomas, P. Marie, M. P. Krafft, *Langmuir* **2004**, *20*, 3920.
- [5] M. P. Turberg, J. E. Brady, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7797.
- [6] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, S. N. Kotsev, R. L. Thompson, *Langmuir* **1997**, *13*, 6669.
- [7] P. Lo Nostro, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *8*, 223.
- [8] M. P. Krafft, M. Goldmann, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *8*, 243.
- [9] F. Gerber, M. P. Krafft, T. F. Vandamme, M. Goldmann, P. Fontaine, *Biophys. J.* **2006**, *90*, 3184.
- [10] C.-Y. Ku, P. Lo Nostro, S.-H. Chen, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 908.
- [11] J. G. Riess, *J. Drug Target* **1994**, *2*, 455.
- [12] M. Schmutz, B. Michels, P. Marie, M. P. Krafft, *Langmuir* **2003**, *19*, 4889.
- [13] J. F. Rabolt, T. P. Russel, R. J. Twieg, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2786.
- [14] T. P. Russel, J. F. Rabolt, R. T. Twieg, R. L. Siemens, B. L. Farmer, *Macromolecules* **1986**, *19*, 1135.
- [15] W. Mahler, D. Guillon, A. Skoulios, *Molec. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, *2*, 111.
- [16] J. Höpken, C. Pugh, W. Richtering, M. Möller, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 911.
- [17] C. Pugh, J. Höpken, M. Möller, *Polym. Prepr.* **1988**, *29*, 460.
- [18] C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russel, L. E. Depero, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1783.
- [19] C. Viney, T. P. Russel, L. E. Depero, R. J. Twieg, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *168*, 63.
- [20] J. Höpken, M. Möller, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2482.
- [21] P. Lo Nostro, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *56*, 245.
- [22] K. Araki, K. Satoh, S. Kondo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *302*, 369.
- [23] P. Marczuk, P. Lang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9013.
- [24] S. Mita, M. Fujiwara, S. Kondo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *330*, 1281.
- [25] P. Marczuk, P. Lang, M. Möller, *Colloids Surf.* **2000**, *163*, 103.
- [26] F. G. Tournilhac, P. Bassoul, R. Cortès, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 45.
- [27] M. Geppi, S. Pizzanelli, C. A. Veracini, C. Cardelli, E. Tombari, P. Lo Nostro, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1598.
- [28] F. A. Escobedo, Z. J. Chen, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11463.
- [29] M. Broniatowski, P. Dynarowicz-Latka, W. Witko, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *460*, 63.
- [30] M. Fujiwara, K. Satoh, S. Kondo, S. Ujiie, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5836.
- [31] D. Guillon, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *302*, 369.
- [32] M. P. N. Gent, I. M. Armitage, J. H. Prestegard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3749.
- [33] C. Santaella, P. Vierling, J. G. Riess, T. Gulik-Krzywicki, A. Gulik, B. Monasse, *Biochimica et Biophysica Acta - Membranes* **1994**, *1190*, 25.
- [34] D. L. Dorset, *Chem. and Phys. of Lipids* **1977**, *20*, 13.
- [35] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, S. S. Hwang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1688.
- [36] W.-J. Sun, S. Tristram-Nagle, R. M. Suter, J. F. Nagle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 7008.

Supporting Information

Solid state structure of fluorophilic/lipophilic tetrablocks

Caroline de Gracia Lux¹, Bertrand Donnio², Benoît Heinrich², Marie Pierre Krafft^{1*}

Figure S1. Small-angle X-ray scattering profiles of di(*F*8*H*16) measured in its high-temperature phase (M_{HT}).

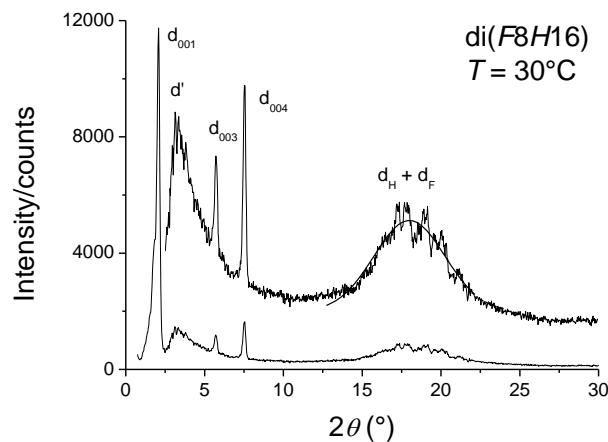


Figure S2. Small-angle X-ray scattering profiles of di(*F*8*H*18), measured in its high-temperature phase (M_{HT} , left) and low-temperature phase (M_{LT} , right).

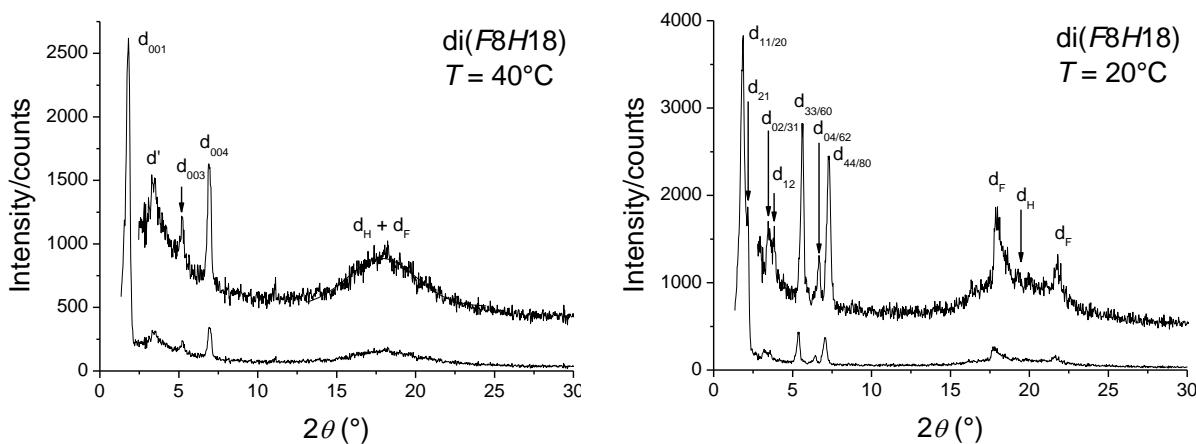


Figure S3. Small-angle X-ray scattering profiles of di(*F*10*H*16), measured in its high-temperature phase (M_{HT} , left) and low-temperature phase (M_{LT} , right).

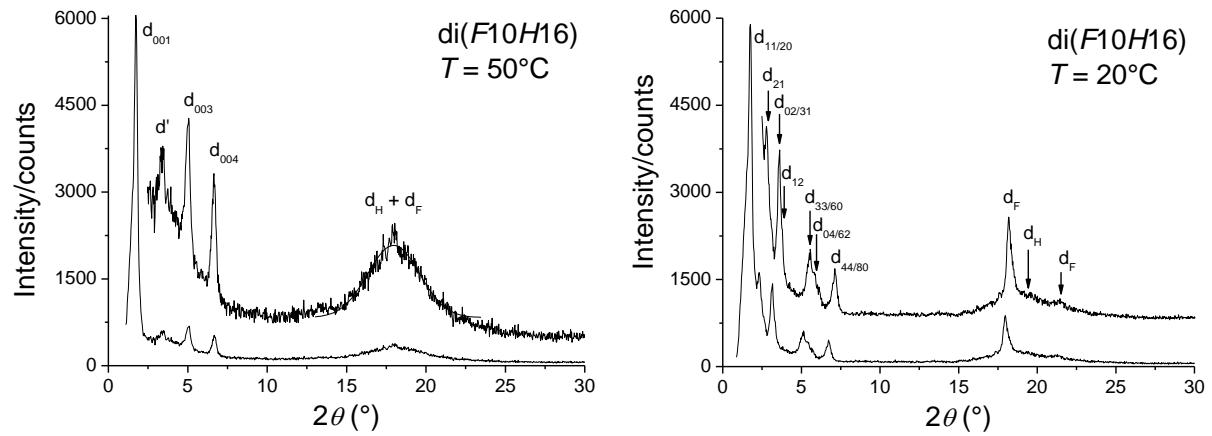


Figure S4. Small-angle X-ray scattering profiles of di(*F*10*H*18) measured in its high-temperature phase (M_{HT} , left) and low-temperature phase (M_{LT} , right).

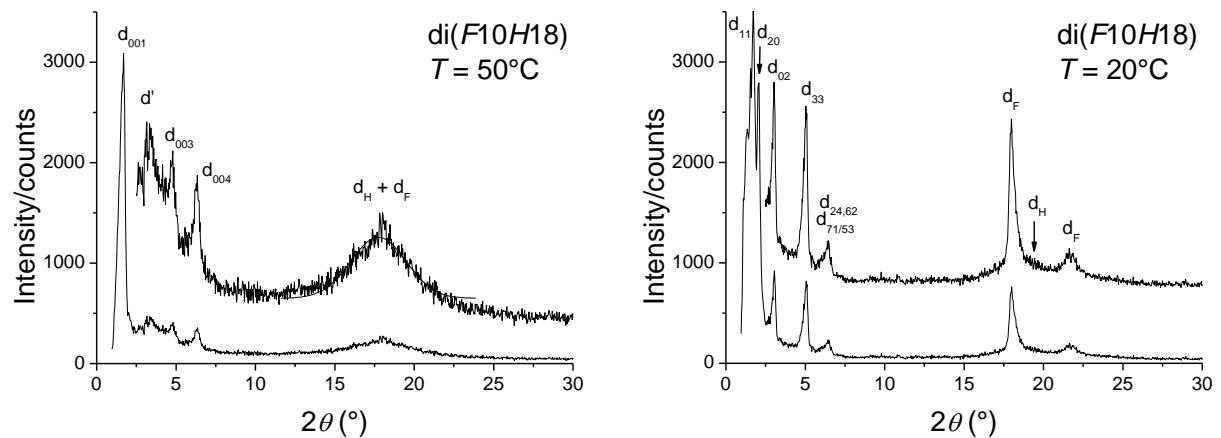
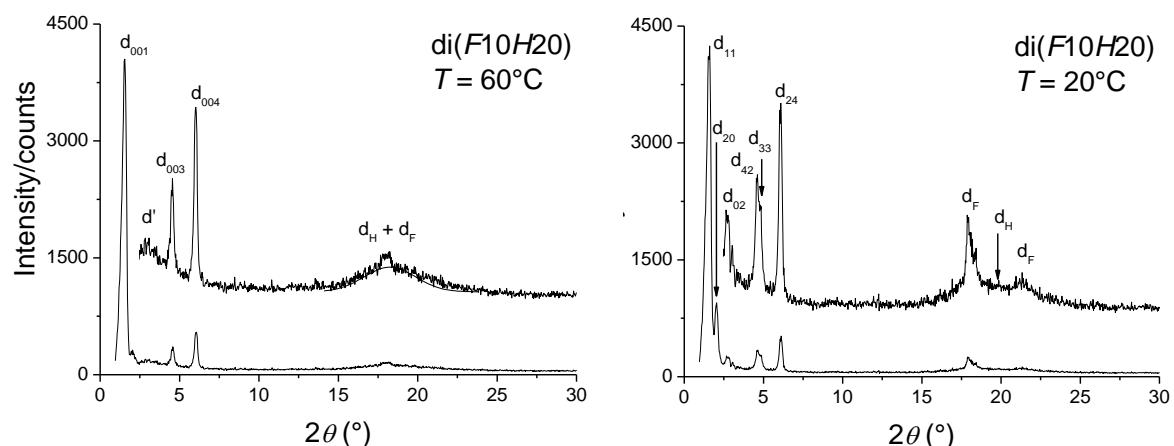


Figure S5. Small-angle X-ray scattering profiles of di(*F*10*H*20) measured in its high-temperature phase (M_{HT} , left) and low-temperature phase (M_{LT} , right).



3. Compléments de résultats

Des simulations de dynamique moléculaire (AMBER-NPT, Discovery software, Accelrys) ont été effectuées sur le di(F10H16) dans sa mésophase M_{HT}. Lors du calcul, le mouvement de seize tétrablocs est simulé pendant 400 ps, à une température et une pression fixes (323 K - 1 bar). Sous ses conditions, le volume et les dimensions de la maille évoluent, et s'équilibrent vers l'état le plus stable. Les résultats de la simulation montrent un parfait accord, avec le modèle bicouche proposé et sur les dimensions de l'empaquetage des molécules. Ils confirment que dans la bicouche, les chaînes *Hm* sont interpénétrées et ségrégées par des chaînes *Fn* non-interdigitées (Fig. 1). Les segments *Fn* sont rigides et complètement étendus, alors que les segments *Hm* sont fluides et remplissent l'espace disponible. La distance inter-lamelle obtenue par simulation (~54 Å) est en parfait accord avec la distance de répétition déterminée par SAXS.

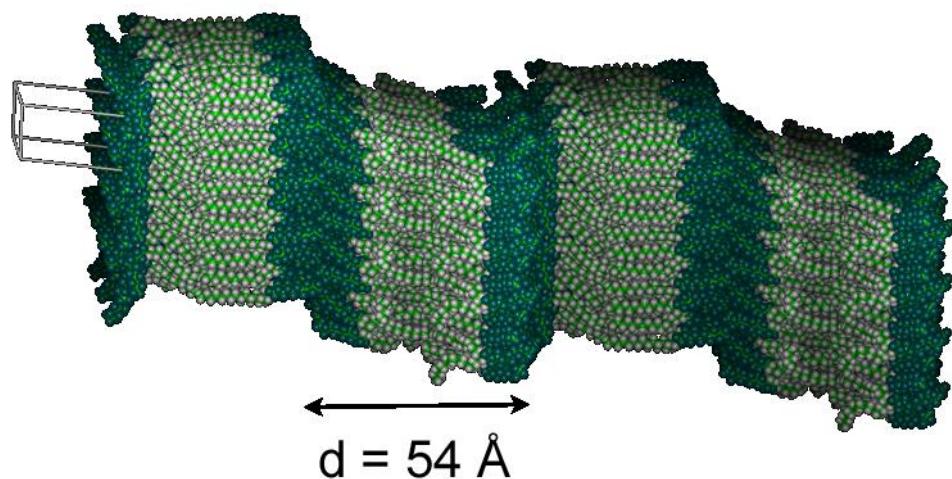


Figure 1. Arrangement lamellaire obtenu par simulation moléculaire dynamique sur le di(F10H16).

IV. Comportement aux interfaces air/eau et air/solide

Dans le chapitre 2, nous avons mis en évidence la formation réversible de structurations dans la 3D lors de la compression des films denses de micelles de surface pour les composés $F8H20$ et $F10H16$ ³⁰. La morphologie originale des films formés sur le tapis de micelles original dépend des tailles relatives des segments antagonistes Fn et Hm . Si l'étude menée pour les tétrablocs d'architecture gémini $\text{di}(FnHm)$ révèle un certain nombre d'analogies avec les diblocs $FnHm$, de profondes différences existent quant à leur comportement à l'interface eau/air et à la nature des nouvelles structurations formées.

Cette partie présente le comportement à la surface de l'eau des $\text{di}(FnHm)$ ($n = 8, 10$; $m = 14-20$). Les isothermes de compression à différentes températures nous renseignent sur la stabilité des molécules et sur l'arrangement adopté à l'interface eau/air. A partir d'une certaine longueur de chaîne hydrocarbonée ($n = 8, m = 18, 20$; $n = 10, m = 14-20$) les composés forment des films stables à la surface de l'eau. Les aires extrapolées (60 \AA^2 puis 30 \AA^2 , Fig. 1) indiquent la formation d'un film d'épaisseur monomoléculaire, dense et stable (60 \AA^2 , soit deux fois la section transverse d'une chaîne fluorée) lors de la première augmentation de pression suivie d'un large plateau puis d'une seconde augmentation de pression. Les aires extrapolées de 30 \AA^2 indiquent que la moitié des molécules est expulsée dans la troisième dimension.

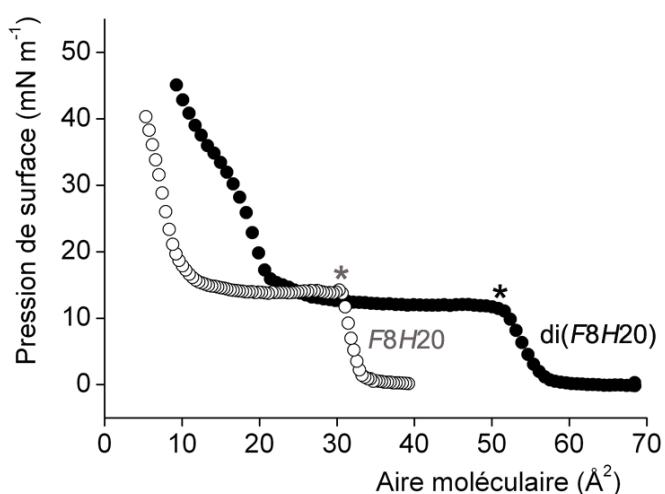


Figure 1.
Isothermes de compression des films formés par le tétrabloc gémini $\text{di}(F8H20)$ et le dibloc $F8H20$ à 25°C .

³⁰ de Gracia Lux, C.; Gallani, J.-L.; Waton, G.; Krafft, M. P., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7186-7198

Deux des composés (di(*F*8*H*18) et di(*F*8*H*16)) présentent un kink dans leur isotherme de compression. Cet « accident » dans l'isotherme est caractéristique de la présence d'un mélange. C'est le cas ici, où les produits se présentent sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères. Les produits avec des chaînes hydrocarbonées encore plus courtes (di(*F*8*H*12) et di(*F*8*H*6)) ne présentent aucune augmentation de la pression de surface lors de leur compression.

L'évolution de la hauteur des films de tétrablocs est étudiée à la surface de l'eau par BAM. Des films de di(*F*8*H*20) et di(*F*10*H*20) ont été transférés par la technique de Langmuir-Blodgett sur du silicium et/ou du mica. Des films de di(*F*8*H*20) ont également été formés par spin-coating sur du mica. Ils ont fait l'objet d'une visualisation de leur surface, à l'échelle nanométrique, par AFM. Aux grandes aires moléculaires ($A > 60 \text{ \AA}^2$) et durant la première augmentation de la pression de surface, les tétrablocs di(*F*_n*H*_m) forment une monocouche constituée de micelles de surface auto-assemblées ($\sim 40 \text{ nm}$ de diamètre, $\sim 3\text{-}4 \text{ nm}$ de hauteur). Si leur compression est maintenue, les tétrablocs subissent une transition du premier ordre entre cette monocouche et une seconde monocouche. Les deux films coexistent durant toute la durée du plateau observé dans les isothermes de compression. A la fin du plateau de coexistence ($<\sim 30 \text{ \AA}^2$), les pressions de surface augmentent à nouveau, pour atteindre des pressions de collapse de $\sim 50\text{-}60 \text{ mN m}^{-1}$ (des valeurs remarquablement grandes pour des amphiphiles dépourvus de tête polaire) et des aires extrapolées de l'ordre de 30 \AA^2 . L'observation par AFM d'un film de di(*F*8*H*20) formé par spin-coating sur du mica indique que les deux niveaux superposés sont constitués de micelles de surface. Ce comportement diffère de celui des diblocs *F*_n*H*_m, qui sous la compression, développent une bicouche (*F*8*H*20) ou des inflorescences (*F*10*H*16) qui coexistent avec le réseau de micelles de surface en contact avec l'eau. Chez les tétrablocs, la monocouche de micelles de surface initialement formée est progressivement recouverte par une seconde monocouche de micelles de surface. Ils sont le premier exemple de nano-objets auto-assemblés empilés de façon spontanée (par spin-coating) ou induits sous la pression (compression puis transfert par Langmuir-Blodgett).

La publication intitulée “Formation and stacking of self-assembled surface micelles in thin films” recueille l’ensemble des résultats. Nos efforts ont été ciblés sur les deux composés les plus stables sur l’eau, di(*F*8*H*20) et di(*F*10*H*20). A notre connaissance, les composés géminis di(*F*_n*H*_m) offrent les premiers exemples d’empilements partiellement réversibles de nano-objets auto-assemblés obtenus par compression. L’exemple le plus proche tiré de la littérature illustrant la propension à la séparation de phase verticale des alcanes semi-fluorés est le cas du mélange de DPPE et de *F*8*H*16 compressé à l’interface eau/air.^{31,32}

³¹ Krafft, M. P.; Giulieri, F.; Fontaine, P.; Goldmann, M., *Langmuir* **2001**, 17, 6577.

³² Maaloum, M.; Muller, P.; Krafft, M. P., *Langmuir* **2004**, 20, 2261.

DOI: 10.1002/smll.((please add manuscript number))

Formation and Stacking of Self-Assembled Surface Micelles in Thin Films

*Caroline de Gracia Lux, Jean-Louis Gallani, Gilles Waton, Marie Pierre Krafft**

[*] Dr. M. P. Krafft, Dr. G. Waton, C. de Gracia Lux
Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques (SOFFT)
Université de Strasbourg, Institut Charles Sadron (CNRS)
23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2, FRANCE
E-mail: krafft@ics.u-strasbg.fr

Dr. J.-L. Gallani
Département des Matériaux Organiques (DMO)
Université de Strasbourg, Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg
23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2, FRANCE

Supporting Information is available on the WWW under <http://www.small-journal.com> or from the author.

Keywords: Nanomaterials, self-assembly, surface micelles, gemini amphiphiles, fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks.

We recently synthesized the non-polar fluorophilic/lipophilic tetrablock “gemini” amphiphiles $(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})CH—CH(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})$, di(F_nH_m), with $n = 8$ or 10, and $m = 6, 12, 14, 16, 18$ and 20. We report here their behavior when spread as thin films on water. Surface pressure (π)/molecular area (A) isotherms were recorded at three temperatures. They generally show two surface pressure increase events separated by a large plateau. The films were studied on the surface of water using Brewster angle microscopy (BAM). Langmuir-Blodgett films and spin-coated films were deposited on silicon wafers and mica plates for atomic force microscopy (AFM) imaging. At large molecular areas ($> \sim 60 \text{ \AA}^2$) and during the first increase in surface pressure, the tetrablocks form a monolayer consisting of self-assembled surface micelles (~40 nm in diameter, ~4 nm in height). Upon further compression, the di(F_nH_m) tetrablock films undergo a first-order transition between this

monolayer and a *doublelayer*, the two sub-films coexisting on the plateau seen in the isotherms. At the end of the coexistence plateau ($\sim 30 \text{ \AA}^2$), the surface pressure increases again, reaching a collapse pressure of at least 50 mN m^{-1} (a remarkably high value for amphiphiles devoid of hydrophilic polar head) and an extrapolated area of $\sim 30 \text{ \AA}^2$. Both sub-layers of the di(*F_nH_m*) film consist of discrete surface micelles, as assessed by AFM. Spin-coating on mica provided regular films that allowed precise determination of the height of both the lower (~4.0 nm) and upper (~3.0 nm; 3.4 nm on silicon) monolayers of surface micelles. This behavior differs from that of the related diblocks $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ (*F_nH_m*), which, upon compression form a monolayer of surface micelles that is progressively covered by a bilayer (in the case of *F₈H₂₀*) or by crystalline-like inflorescences (in the case of *F₁₀H₁₆*). In the case of the tetrablocks, the initially-formed monolayer of surface micelles is progressively covered by a second monolayer of discrete surface micelles, thus providing the first example of spontaneous (spin-coated) or compression-driven (Langmuir-Blodgett) stacking of self-assembled nano-objects.

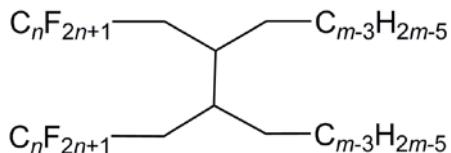
1. Introduction

Complex surface films have recently been investigated that involve arrays of self-assembled surface micelles.^[1-4] They include stratified films that comprise a lower monolayer of such micelles.^[5] We now report the first example of stacking of surface micelles in thin surface films. This was obtained from self-assembled fluorophilic/lipophilic tetrablock amphiphiles.

The lipophobic character of perfluoroalkyl (*F*-alkyl) chains causes semi-fluorinated alkanes $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (*F_nH_m* diblocks) to display amphiphilic behavior, despite the absence of hydrophilic polar head.^[6, 7] Also, these compounds, although they are apolar in the sense that they do not dissolve in protic solvents, possess a significant dipole moment at the

junction between blocks, due to the potent electron-withdrawing capacity of the *F*-alkyl chain. These features endow *FnHm* diblocks with distinctive properties both in the solid (e.g. liquid-crystal behavior)^[8, 9] and liquid states (e.g. surface freezing),^[10] as well as in solutions (micelle formation in both hydrocarbons and fluorocarbons)^[11] and at interfaces.^[3] In particular, previous work has shown that *FnHm* diblocks tend to self-assemble into densely packed surface hemimicelles of various morphologies when spread on water^[2] or on solid supports.^[3, 4, 12] *FnHm* diblocks have also the capacity to strengthen phospholipid bilayer membranes,^[13] stabilize fluorocarbon emulsions,^[14, 15] and modify the behavior of monolayers of phospholipids.^[16, 17]

We have recently described the synthesis of the first modular fluorocarbon/hydrocarbon “gemini” tetrablocks ($C_nF_{2n+1}CH_2(C_{m-2}H_{2m-3})CH—CH(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})$ (di(*FnHm*), Scheme 1).^[18]



Scheme 1. Molecular structure of the fluorocarbon/hydrocarbon “gemini” tetrablocks di(*FnHm*), where $n = 8$ or 10 , and $m = 6, 12, 14, 16, 18$ and 20 .

These compounds comprise two identical lipophobic fluorinated blocks and two identical fluorophobic hydrogenated blocks. Like *FnHm* diblocks, they are expected to be amphiphilic, amphisteric (the two types of chains have different cross-sections, space requirements, and conformations (helical vs. planar zig-zag)) and amphotodynamic (the *Fn* chain is stiff, rod-like and prone to crystallization, while the *Hm* chain is more flexible, and prone to kinks and defects).^[7] The flexibility of the central six-carbon linking unit is expected to facilitate conformational adjustments as needed for self-assembly.

We report here on the behavior of di($FnHm$) tetrablocks at the air/water interface by using compression isotherms and Brewster angle microscopy (BAM). Films of tetrablocks deposited on silicon wafers and mica plates by spin-coating or by transfer from a Langmuir trough are analyzed by atomic force microscopy (AFM). The behavior of the tetrablocks is compared to that of related $FnHm$ diblocks.

2. Results

2.1. Compression Isotherms of di($FnHm$) Tetrablocks

2.1.1. Compression Characteristics

The surface pressure/area per molecule (π/A) compression isotherms of di($F10Hm$) ($m = 14, 16, 18, 20$) and di($F8Hm$) ($m = 16, 18, 20$) tetrablocks at 15°C are collected on Figure 1a and 1b, respectively. They show that all the compounds investigated form films at the air/water interface, except for di($F8H6$), di($F8H12$) and di($F8H14$); the two shortest ones did not provide any detectable increase in surface pressure upon compression at all.

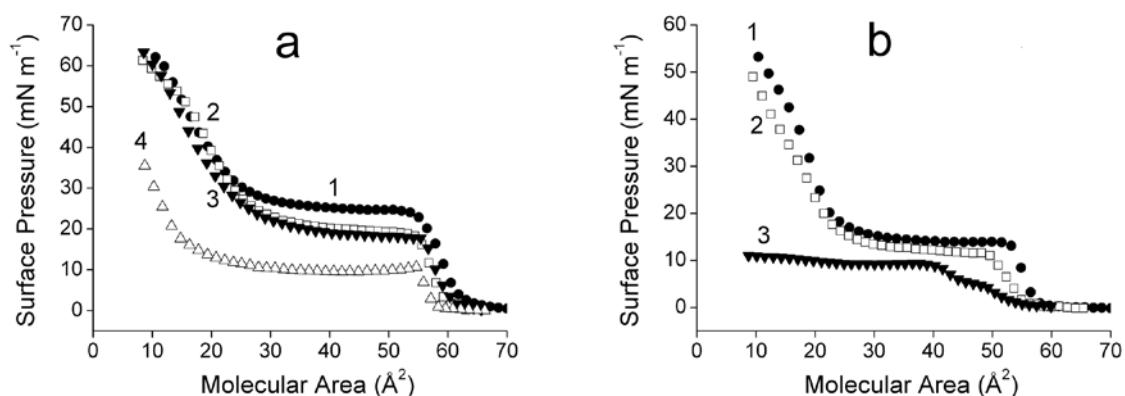


Figure 1. Surface pressure/molecular area (π/A) isotherms of a: 1) di($F10H20$) solid circles, 2) di($F10H18$) open squares, 3) di($F10H16$) solid triangles, 4) di($F10H14$) open triangles, and b: 1) di($F8H20$) solid circles, 2) di($F8H18$) open squares, 3) di($F8H16$) solid triangles. 50 μ L of a 1 mmol L⁻¹ solution of di($FnHm$) were spread; compression speed 5 cm² min⁻¹; sub-phase temperature 15°C.

For both series of tetrablocks investigated ($n = 8$ and 10), the compression isotherms measured at 15°C show a first increase in surface pressure, followed by a plateau, and eventually by a second surface pressure increase, except for $\text{di}(F8H16)$, which does not present the second increase in surface pressure. The films of all the other tetrablocks are stable, as evidenced by high collapse pressures, comparable – remarkably – to those of standard, polar head-bearing surfactants.

For all the tetrablocks (except $\text{di}(F8H16)$), the extrapolated molecular area determined during the first increase in surface pressure is approximately 60 \AA^2 , which is close to twice the cross-section of the F -alkyl chains ($\sim 29 \text{ \AA}^2$).^[7] Likewise, the plateau that follows this first pressure increase consistently extends from about 60 to 30 \AA^2 . The two surface pressure increase episodes observed for each tetrablock are characterized in Table 1 by the values of the extrapolated molecular areas (A_0^1 , A_0^2), and by the values of the surface pressure at the “pseudo-collapse” at the end of the first pressure increase episode and by the maximal reachable surface pressure after the second pressure rise (π_c^1 and π_{\max}^2 , respectively).

The general shape of the isotherms is comparable to that observed for $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (F_nH_m) diblocks. Recent results have established that the isotherms of $F8Hm$ ($m = 16, 18, 20$) and $F10H16$ comprise four main regions.^[5, 19, 20] For molecular areas larger than $\sim 30 \text{ \AA}^2$ separate surface hemimicelles co-exist with a gas phase. At A values close to 30 \AA^2 , the surface pressure increases while a highly organized close-packed hexagonal array of surface micelles is formed.^[2] Upon further compression, a plateau is observed that extends from about 30 to 12 \AA^2 . This plateau reflects a transition between a monolayer of surface micelles and a multilayer that comprises a bilayer (in the case of $F8H20$) or crystalline-like inflorescences (in the case of $F10H16$) on top of the initial monolayer of surface micelles.^[5] When compression is exercised beyond the plateau, the surface pressure further increases, until

disruption of the upper bilayer of the film (in the case of *F8H20*), or further growth of the crystalline-like inflorescences (in the case of *F10H16*), occur.

Table 1. Surface pressure on the 2D/3D coexistence plateau (π_{pl}), surface pressure at the “pseudo-collapse” (π_c^1) after the first pressure increase, maximal reachable surface pressure (π_{max}^2) at the end of the second pressure increase, and corresponding extrapolated molecular areas (A_0^1 and A_0^2) for the di(*FnHm*) tetrablocks. 50 μL of a 1 mmol L^{-1} solution of di(*FnHm*) were spread. Three temperatures were investigated: 15°C, 25°C and 35°C.

di(<i>FnHm</i>)	Temperature (°C)	First Increase		Pressure Plateau π_{pl} [a] (mN m ⁻¹)	Second Increase		Pressure A_0^2 (Å ²)
		π_c^1 (mN m ⁻¹)	A_0^1 (Å ²)		π_{max}^2 (mN m ⁻¹)		
di(<i>F10H20</i>)	15	24	62	25	64	35	
	25	21	62	21	66	31	
	35	17	64	17	56	28	
di(<i>F10H18</i>)	15	18	60	20	62	35	
	25	15	59	16	59	29	
	35	14	61	14	49	21	
di(<i>F10H16</i>)	15	18	61	19	64	31	
	25	15	60	15	51	30	
	35	10	65	10	12	/	
di(<i>F10H14</i>)	15	11	58	10	36	21	
	25	8	59	9	/	/	
di(<i>F8H20</i>)	15	14	58	14	55	29	
	25	11	57	12	47	29	
	35	11	64	11	28	25	
di(<i>F8H18</i>)	15	11	56	12	52	30	
	25	10	52	10	22	20	
	35	10	43	9 [b]	/	/	
di(<i>F8H16</i>)	15	9	56	9 [b]	/	/	
	25	9	52	/	/	/	
	35	9	53	/	/	/	

[a] Surface pressure π_{pl} at $A \sim 40 \text{ Å}^2$, i.e. in the middle of the coexistence plateau. [b] at $\sim 15 \text{ Å}^2$.

At 15°C, during the first pressure increase, all the di(*FnHm*) compounds present the same value of A_0^1 , that is $\sim 60 \text{ Å}^2$ (twice the cross-section of an *F*-alkyl chain), meaning that the di(*FnHm*) form monolayers. The stability of these monolayers increases with the length of

the Hm segment, with collapse surface pressures π_c^1 increasing from ~ 11 to 24 mN m^{-1} for di($F10Hm$) when m increases from 14 to 20, and from ~ 9 to 14 mN m^{-1} for di($F8Hm$) when m increases from 16 to 20. On the plateau, the surface pressure of the film also increases with the length of Hm . The second increase of surface pressure occurs (except for di($F10H14$) and di($F8H16$)) at $\sim 30\text{-}35 \text{ \AA}^2$, meaning that only half of the molecules are present at the interface, and indicating growth of the film in the third dimension or loss to sub-phase, the latter being unlikely in view of the extreme hydrophobic character of the tetrablocks. It is noteworthy that π_{\max}^2 in Table 1 only refers to the maximum surface pressure measurable by the Langmuir balance, and not necessarily to the actual surface pressure at collapse.

2.1.2. Influence of Temperature

The isotherms measured for di($F10Hm$) with $m = 20$ to 14 and di($F8Hm$) with $m = 20$ to 18 at 15°C , 25°C and 35°C (Fig. 2) show that temperature affects the isotherms in both compression events. For all the compounds investigated, the first collapse pressure, as well as the pressure measured on the coexistence plateau, increase as temperature decreases (Table 1 and Fig. 2).

The determining effect of temperature is clearly illustrated by the isotherms of di($F10H14$) (Fig. 2a₄). The second pressure increase, which is characterized by an extrapolated area of $\sim 21 \text{ \AA}^2$, is observable at 15°C , but no longer at 25°C . In addition, at the highest temperature (35°C), the compressibility of the monolayer during the first pressure increase is substantially augmented.

The isothermal compressibility coefficients C_{s1} and C_{s2} of the di($FnHm$) films were calculated at 15°C , 25°C and 35°C for the two pressure increase events. In the first pressure

rise, the minimum compressibility values, $C_{s1} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ m mN}^{-1}$, do not vary significantly with m for the F10 series at 15°C and 25°C (See Table 1 in the Supporting Information).

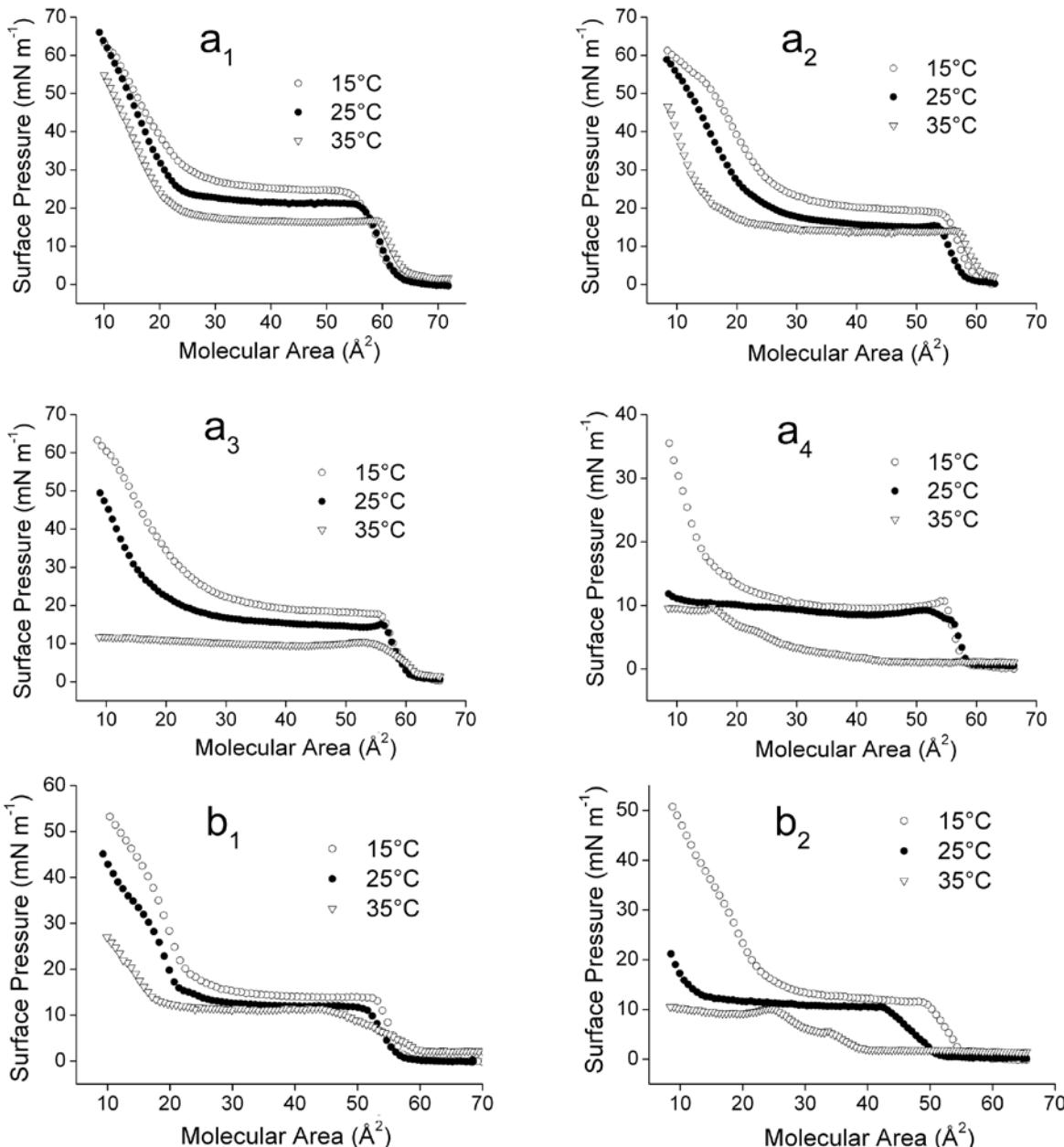


Figure 2. Influence of temperature (15°C: open circles; 25°C: solid circles; 35°C: open triangles) of the sub-phase on films of a₁) di(F10H20), a₂) di(F10H18), a₃) di(F10H16), a₄) di(F10H14), b₁) di(F8H20), and b₂) di(F8H18). The amounts of di(FnHm) spread are as for Table 1; compression speed was 5 cm² min⁻¹.

The C_{s1} values are close to those reported for F8Hm and F10H16 diblocks,^[5] which range from 5.7 to $9.8 \times 10^{-3} \text{ m mN}^{-1}$ at 25°C, to those (5.4 to $6.2 \times 10^{-3} \text{ m mN}^{-1}$) reported for

partially fluorinated carboxylic acids having similar F_n and H_m block length ($F10$ and $H10$),^[21] and to that of 10-(F -hexyl)decanol (6.9×10^{-3} m mN⁻¹).^[22] The compressional moduli C_{s1}^{-1} , are in the 167 to 192 mN m⁻¹ range at 25°C, indicating that the di($F10Hm$) monolayers are in a liquid condensed state.^[23] During the second pressure increase, the compressional moduli C_{s2}^{-1} of di($F10Hm$) are much lower than during the first one (<30 mN m⁻¹) at all temperatures. The meaning of the latter values is less straightforward, as they relate to multilayers.

The behavior of the di($F8Hm$) series is significantly different. The compressibility of the monolayers is higher than that of the $F10$ series and increases significantly with temperature and when the H_m segment increases from $H18$ to $H20$ (See Table 1 in the Supporting Information). On the other hand, the surface pressure of the di($F8Hm$) films on the plateau varies only slightly with H_m length.

GISAXS experiments at surface pressures ranging from 3 to 7 mN m⁻¹ definitely established, directly at the air/water interface, that diblock $F8H16$ self-assembles into circular domains when spread on water.^[2] At all the pressures investigated, these domains (~30 nm in diameter) form highly organized hexagonal arrays. The size of the domains is essentially independent of pressure and very close to that measured after transfer on silicon wafers. Self-assembly of $FnHm$ diblocks into large surface micelles is also supported by theoretical calculations.^[19] Comparison of the compression isotherms of the di($FnHm$) tetrablocks with those of diblocks having the same F_n and H_m chain length shows that the first pressure increase event is very similar, both in terms of extrapolated area and of compressibility, for the two types of amphiphiles. This forebodes that the di($FnHm$) tetrablocks should also form surface micelles at the air/water interface. This hypothesis is strongly supported by the fact that circular surface micelles (~40 nm in diameter) were indeed imaged by AFM (see below)

in films of tetrablocks transferred onto silicon wafer, or directly formed by spin-coating on mica plates.

2.1.3. Isotherm Reversibility

Successive compression/expansion cycles provide an easy assessment of both film stability and ability to re-expand after compression. Exact superposition of the isotherms indicates that the molecules re-expand on the surface without any loss. Two successive cycles were performed for films of the di(*F10H20*) and di(*F8H20*) tetrablocks, which were compressed to five targeted molecular areas (Fig. 3).

The compression isotherms of the two tetrablocks were fully reversible upon compression-expansion cycles, until $\sim 55 \text{ \AA}^2$, i.e. the end of the first pressure increase episode. No shift toward smaller areas, associated with hysteresis, was observed. When the two compounds were compressed until the middle or the end of the plateau, the films behave slightly differently. Figures 3b₂-b₃ show that, in both cases, di(*F8H20*) re-expands on the surface without loss of material, but definite hysteresis is observed. By contrast, when a film of di(*F10H20*) is compressed up to the middle or end of the plateau, the isotherms are no longer reversible (Fig. 3a₂-a₃). A moderate loss of amphiphile (8%, likely to the third dimension) is seen in both cases. Compressing films of both tetrablocks to the middle of the second increase in surface pressure results in higher loss. The losses attain 10% (26 mN m^{-1} ; Fig. 3b₄) and 54% (36 mN m^{-1} ; Fig. 3a₄) for di(*F8H20*) and di(*F10H20*), respectively. When the films are compressed close to the maximal attainable surface pressure ($50 - 60 \text{ mN m}^{-1}$), nearly all the material deposited is irreversibly ejected to the third dimension (as shown later),

and the films do not re-expand. The multilayer formed on the plateau appears to be “frozen” by compression.

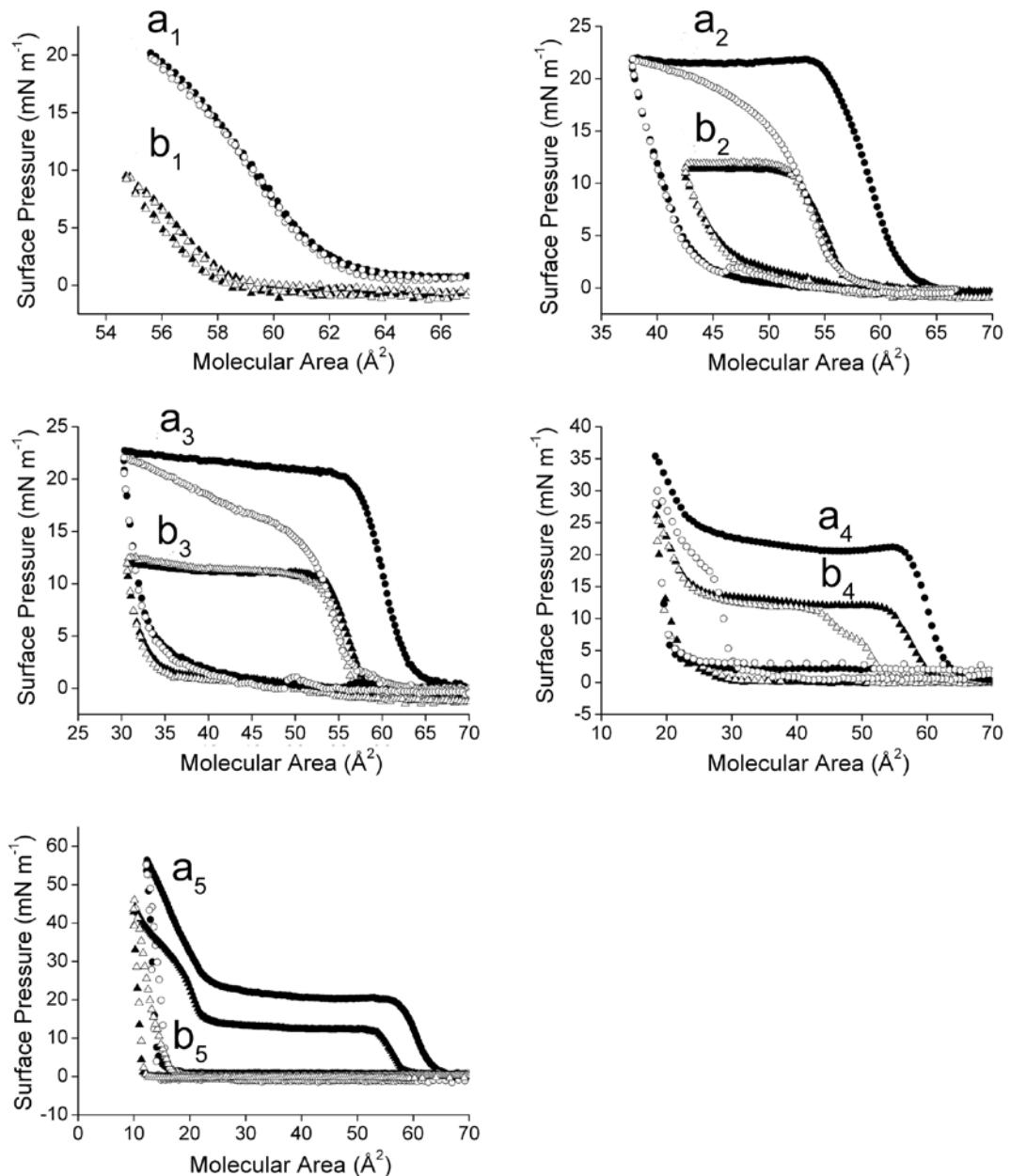


Figure 3. Two successive π/A compression/expansion cycles (solid symbols for first cycle, open symbols for second) measured for a) di($F_{10}H_{20}$), and b) di(F_8H_{20}) films. The films were compressed in different stages: a₁) up to 20 mN m^{-1} , 56 \AA^2 ; a₂) up to 22 mN m^{-1} , 38 \AA^2 ; a₃) up to 23 mN m^{-1} , 30 \AA^2 ; a₄) up to 36 mN m^{-1} , 18 \AA^2 ; a₅) up to 56 mN m^{-1} , 12 \AA^2 ; and b₁) up to 10 mN m^{-1} , 55 \AA^2 ; b₂) up to 12 mN m^{-1} , 42 \AA^2 ; b₃) up to 12 mN m^{-1} , 31 \AA^2 ; b₄) up to 26 mN m^{-1} , 18 \AA^2 ; b₅) up to 47 mN m^{-1} , 10 \AA^2 . $50 \mu\text{L}$ of a 1 mmol L^{-1} solution of di(F_nH_m) were spread. Compression speed was $5 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, and temperature 25°C .

2.2. Brewster Angle Microscopy of di(*FnHm*) Tetrablocks

Continuous BAM monitoring was achieved for films of di(*FnHm*) tetrablocks during compression in order to observe the film directly at the interface and detect any growth in the third dimension. The quality of the images allowed analysis of the variation of film height during compression.

Figure 4 presents a selection of BAM snapshots of a film of di(*F10H20*) that was compressed between molecular areas of 100 and 15 Å². At large molecular areas (e.g. 100 Å²), di(*F10H20*) forms large domains at the surface of water that have a typical liquid condensed-like aspect (Fig. 4a, taken at point a on the isotherm shown on Fig. 5). At ~60 Å², these domains cover the whole observation field, and a uniform phase is imaged (Fig. 4b, taken at point b on Fig. 5). From ~60 to 30 Å², lighter areas appear that indicate growth of a second layer in the third dimension, progressively covering the lower phase (Fig. 4cd, taken at points c and d on Fig. 5). At ~20 Å² (30 mN m⁻¹), that is at the beginning of the second pressure rise, the lower phase is totally covered by the upper phase, which is now quite homogeneous (Fig. 4e, taken at point e on Fig. 5). Film expansion was then performed starting at 39 mN m⁻¹, 15 Å² (see Fig. 5). During expansion, the pictures remain essentially unchanged (i.e. bright and homogeneous), as compared to Fig. 4e, until some cracks appear in the film, as illustrated by Fig. 4f (taken at point f on Fig. 5). Eventually, the water surface re-appears at larger *A* values in coexistence with the upper phase (Fig. 4g, corresponding to point g on Fig. 5), suggesting that the molecules have not re-spread.

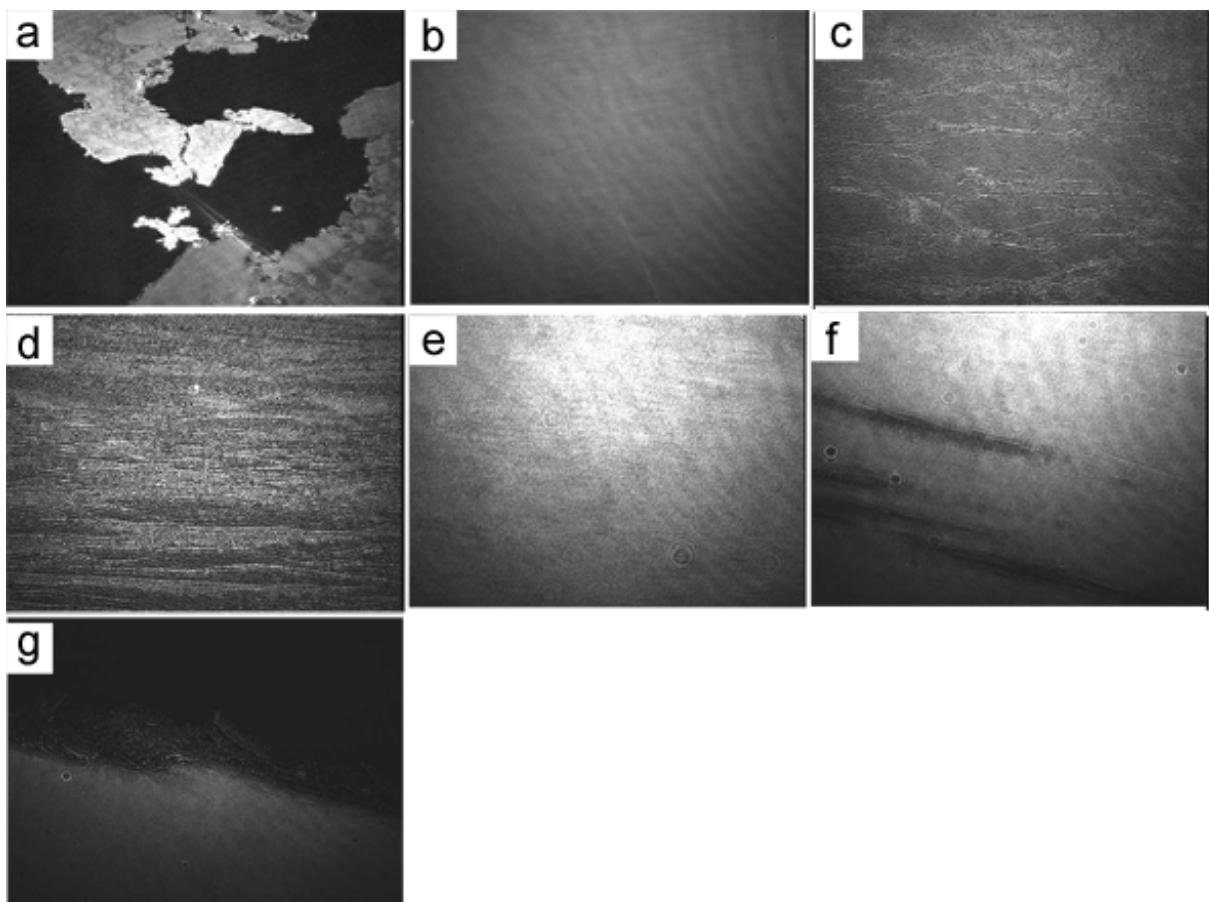


Figure 4. BAM images taken during compression (a-e) and expansion (f-g) of a film of di(*F*10*H*20) at the air/water interface. The size of the micrographs is 500 x 600 μm . Image a was taken after spreading 15 μL of a 1 mmol L^{-1} solution of tetrablock ($A \sim 100 \text{ \AA}^2$). 60 μL of the 1 mmol L^{-1} tetrablock solution were spread to catch snapshots b-g. The films were compressed at a rate of 1.5 $\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$. The molecular areas at which the snapshots were recorded are given on the isotherms of Figure 5 (corresponding letters).

The variation of the thickness of the film of di(*F*10*H*20) as a function of molecular area during compression and expansion is shown in Figure 5, in which the amount of molecules deposited at the interface was such that the maximum and minimum reachable molecular areas were ~ 60 and 15 \AA^2 , respectively. During the first increase in pressure (i.e. when the surface of water is entirely covered by surface micelles, Fig. 4b), the thickness of the film is $4.0 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$. This value corresponds to the length of the fully extended di(*F*10*H*20) tetrablock molecule (4.16 nm).^[9]

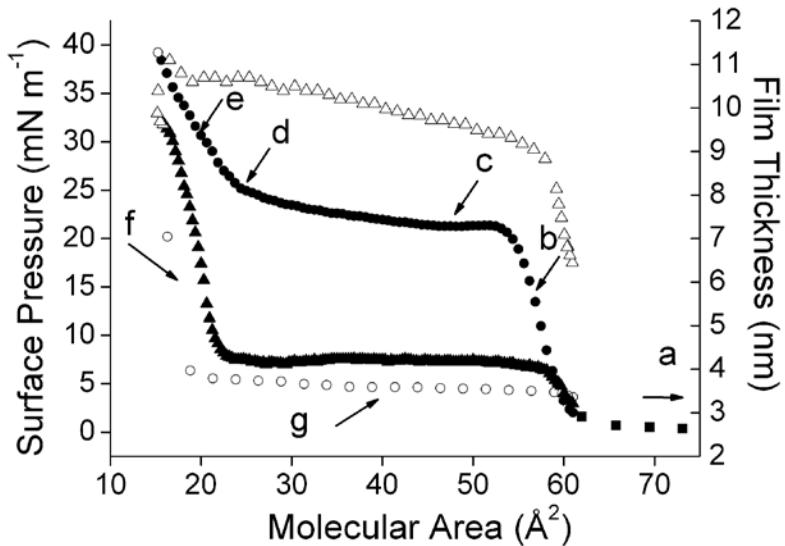


Figure 5. Surface pressure (π (mN m^{-1}), circles) and layer thickness (d (nm), triangles) measured simultaneously as a function of molecular area for di(*F*10*H*20) (60 μL of the 1 mmol L^{-1} solution were spread; compression speed 3.75 $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) during compression (solid symbols) and expansion (open symbols). The letters a-g indicate the molecular areas at which the BAM snapshots of Figure 4 were taken.

We have seen that an upper layer starts to develop in the film of *F*10*H*20 and progressively covers the lower layer when moving across the plateau. When this upper layer has become homogenous (Fig. 4e), the resulting two-layered film has a thickness of $\sim 7.7 \pm 1$ nm. This value is close to twice the height of the initially formed continuous film (Fig. 4b) and twice the length of the tetrablock. Then, when pressure is allowed to further increase from ~ 30 to 40 mN m^{-1} , the thickness of the film reaches $\sim 11 \pm 1$ nm, which corresponds to three times the extended tetrablock's length. It is noteworthy that, when the film is allowed to expand starting from ~ 40 mN m^{-1} ($A \sim 20 \text{ \AA}$, Fig. 5), the thickness of the film first decreases only very slowly to about 10-12 nm. It is only when A reaches $\sim 60 \text{ \AA}^2$ that the thickness starts to decrease rapidly. This is in agreement with the non-re-spreading behaviour mentioned earlier (Fig. 4fg).

Very similar BAM images were obtained for the *F10H16* and *F10H18* tetrablocks. The images of *F10H14* show, at large molecular areas, large domains that have a fluid aspect instead of a liquid-condensed aspect.

Figure 6 exemplifies typical BAM snapshots of a film of di(*F8H20*) during compression between molecular areas of ~ 60 and 15 \AA^2 ; the π and A values at which the images were taken are indicated on the isotherms of Figure 7. During the first rise of pressure, a uniform light grey phase is seen on the images (Fig. 6a, taken at point a of Fig. 7). At the beginning of the plateau (i.e. $<50 \text{ \AA}^2$), bright dots appear (Fig. 6b, taken at point b on Fig. 7). These bright dots are not seen during the compression of di(*F10H20*). A brighter upper phase appears on top of the monolayer and progressively develops across the plateau (see Fig. 6c, corresponding to point c on Fig. 7). This upper phase eventually covers the lower phase completely (Fig. 6 d and d', taken on points d and d' on Fig. 7). The inset in Figure 6d' shows that the film actually looks quite homogeneous once the exposure time of the CCD camera is properly set. During the second pressure rise, the appearance of the images remains essentially the same, that is to say bright and homogenous. When the film is allowed to expand (at 35 mN m^{-1} , 15 \AA^2) (Fig. 7), the images, again, are essentially unchanged (bright and homogenous). It is only at large molecular area ($\sim 50 \text{ \AA}^2$) that cracks appear that uncover zones of water (Fig. 6e, taken at point e on Fig. 7).

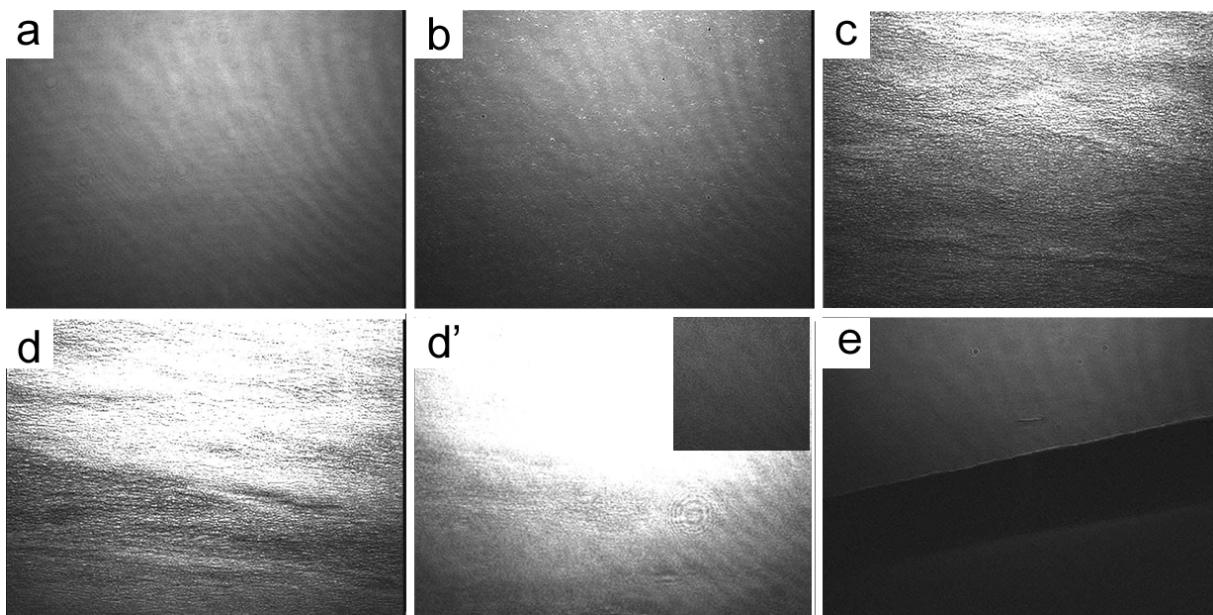


Figure 6. BAM images taken during compression of a film of di(*F*8*H*20) at the air/water interface. The size of the micrographs is $500 \times 600 \mu\text{m}$. $60 \mu\text{L}$ of a 1 mmol L^{-1} tetrablock solution were spread. The films were compressed at a rate of 1.5 mm min^{-1} . The molecular areas at which the snapshots were taken are labeled with letters a to e on Fig. 7.

The variation of the thickness of the film of di(*F*8*H*20) as a function of molecular area is shown in Fig. 7. The number of molecules deposited at the surface of water was such that the maximum and minimum reachable areas were 60 \AA^2 and 15 \AA^2 , respectively. At the end of the first pressure increase event (i.e. when the surface of water is entirely covered by surface micelles, Fig. 6a), the thickness of the film is $3.7 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$. This value is close to the calculated length of the fully extended di(*F*8*H*20) tetrablock (3.90 nm).

When the upper phase that progressively covers the lower phase has become homogenous (Fig. 6d'), the film reaches a thickness of $\sim 7.2 \pm 0.5 \text{ nm}$. This value is about twice the height of the initially formed film. When pressure is further increased, from ~ 15 to 30 mN m^{-1} , the film attains a thickness of $\sim 12 \pm 0.5 \text{ nm}$, which corresponds to about three times the tetrablock's extended length.

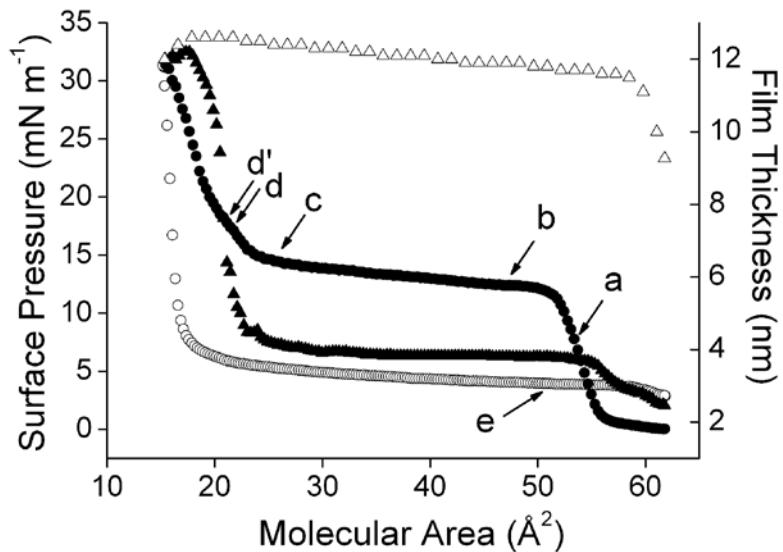


Figure 7. Surface pressure (π (mN m^{-1}), circles) and layer thickness (d (nm), triangles) measured simultaneously as a function of molecular area for di(*F*8*H*20) (60 μL of 1 mmol L^{-1} solution spread; compression rate 5 mm min^{-1}) both during compression (solid symbols) and expansion (open symbols). The letters a-e indicate the molecular areas at which the BAM snapshots of Figure 6 were taken.

Contrary to the films of the *FnHm* diblocks, for which the upper layer was observed to expand to $\sim 0 \text{ mN m}^{-1}$, the films of the tetrablocks do not expand but disrupt, and black areas of water are seen (in pictures 4f-g and 6e). Different BAM signatures than for diblocks are obtained, likely reflecting different rigidity of domains.

2.3. Spin-Coated Films and Langmuir-Blodgett Films – AFM Observations

Films of di(*F*8*H*20) prepared by spin-coating on silicon wafers and mica plates were investigated by AFM, and showed the formation of surface micelles. First, it was necessary to determine the height of the surface micelles that form the layer immediately in contact with the solid substrate. This is not easy because the surface micelles tend to aggregate and form a dense coating that covers the whole surface of the substrate, thus preventing visualization of the bare substrate. We succeeded in separating individual micelles of di(*F*8*H*20) by gently scratching the surface of mica with the tip of the cantilever, thus allowing the determination

of micelle height, that is 4.0 nm (Fig. 8). The experiment also illustrates the sturdiness of the individual micelles, as their size and morphology are not affected by scratching the surface.

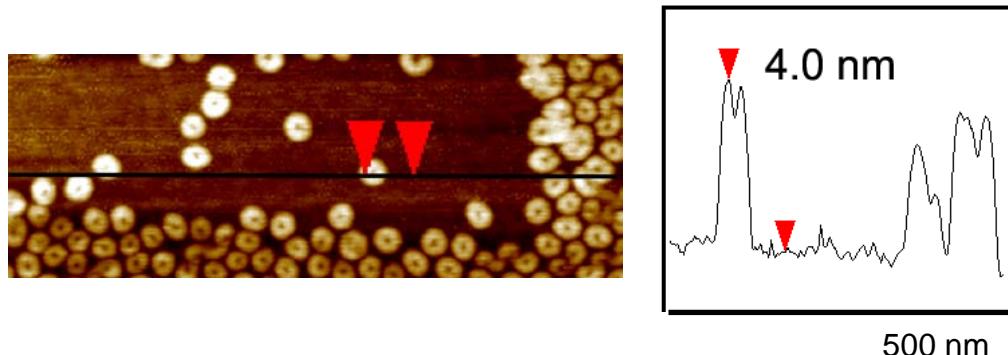


Figure 8. Height AFM image ($1 \times 0.3 \mu\text{m}$) of a film of di(*F*8*H*20) tetrablocks spin-coated onto a mica plate. Gentle scratching of the surface allowed separation of individual micelles for height measurements. Next to the image is the corresponding AFM height profile taken between the two red marks shown on the AFM image.

On mica, the di(*F*8*H*20) tetrablock forms stratified films that are composed of a lower layer of surface micelles (40 nm in diameter, 4 nm in height) surmounted by upper domains (Fig. 9a_{h,p}). The upper domains are large (several microns) and their surface is flat. Their height is ~3-4 nm, comparable to that of the micelles of the lower layer. The magnified image of Fig. 9b is accompanied by a height profile (9c) that crosses the upper domain (first red arrow), then one micelle from the lower layer (second red arrow) of surface micelles, and eventually touches the surface of mica between micelles of this lower level (first green arrow). It is clearly seen on Figure 9 that the upper domains are also constituted of surface micelles of the same height (~3 nm) than those of the lower level, which is in contact with the substrate. The upper level micelles have roughly the same size as the lower level ones but with slightly different, more irregular morphology. Many of the micelles of the second story are open and have elongated structures, comparable to those seen for monolayers of surface micelles of certain diblocks (e.g. *F*8*H*20).^[12]

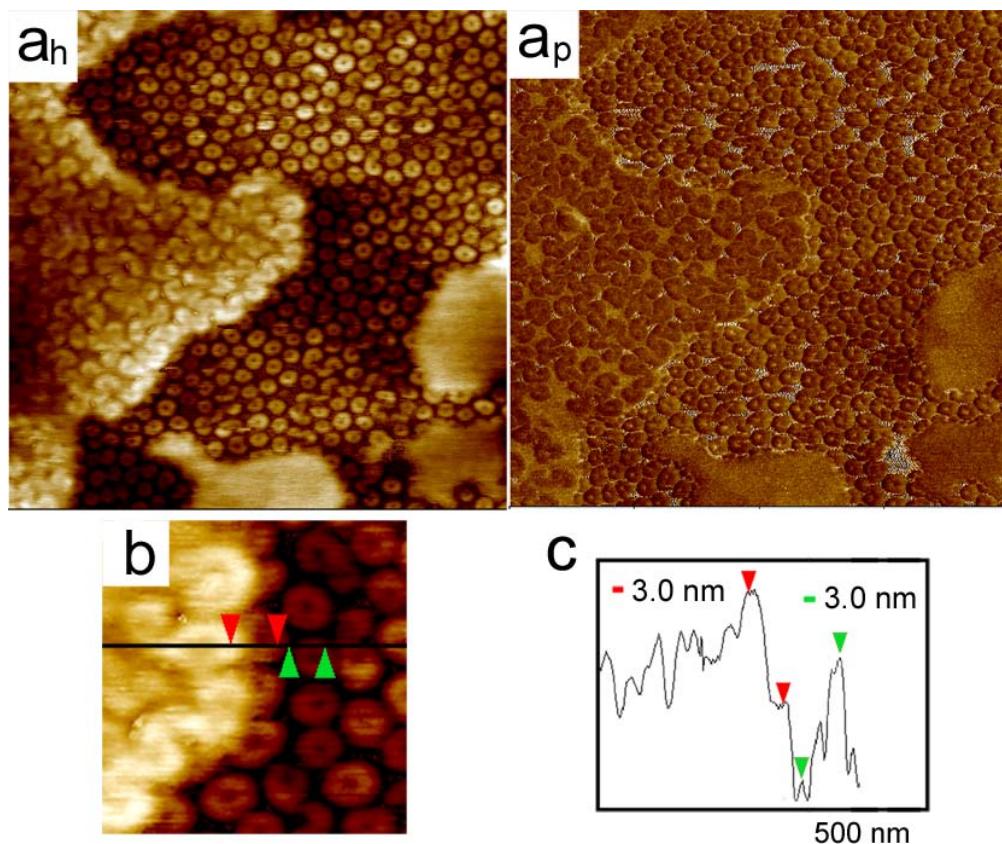


Figure 9. Height (a_h) and phase (a_p) AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}$) of films of di(*F*8*H*20) tetrablock spin-coated onto a mica plate. Below the images are b) a magnification ($0.23 \times 0.23 \mu\text{m}$) of a region showing both stories of micelles, and c) the corresponding AFM height profile that was taken between the two red and two green marks shown on the AFM image.

Two-storied films of micelles of comparable morphology were obtained when di(*F*8*H*20) was spin-coated onto silicon wafers (Fig. 10). The surface micelles in contact with the silicon wafer are less regular than with mica and show a larger proportion of elongated micelles. The upper domains have a height of ~3.4 nm. As in the case with a mica substrate, their surface is flat, but detailed visualization of the micelles of the second level was not achieved.

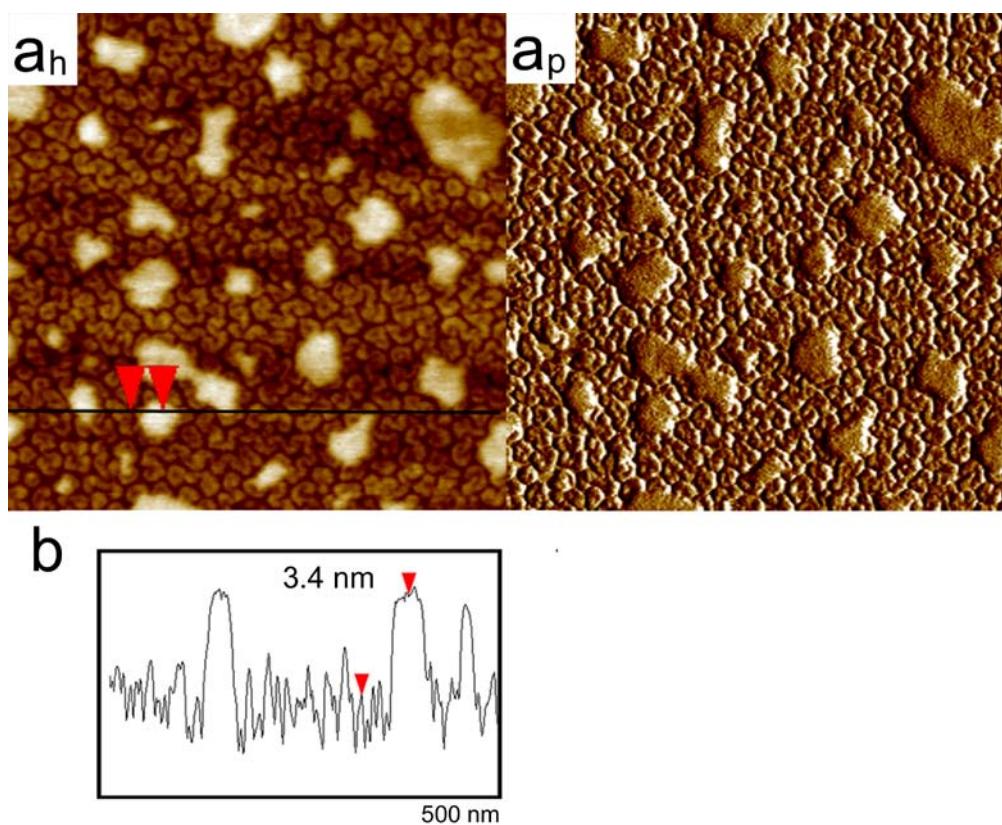


Figure 10. Height (a_h) and phase (a_p) AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}$) of films of di(*F*8*H*20) tetrablock spin-coated onto a silicon wafer. Below is the corresponding height profile (b) taken between the two red marks shown on the AFM image.

Films of both di(*F*8*H*20) and di(*F*10*H*20) tetrablocks were also transferred onto silicon or freshly cleaved mica plates using the Langmuir-Blodgett method for investigation by AFM. Transferred films of di(*F*8*H*20) display circular surface micelles of about 40 nm in diameter, comparable to those observed in the spin-coated films. At the end of the first pressure increase (52 \AA^2 , 10 mN m^{-1}), and throughout the plateau, upper domains are again seen on top of a lower carpet of surface micelles, that progressively cover this lower carpet. Their height is also about 4.2 nm (Fig. 11ab), which is close to the length of the fully extended di(*F*8*H*20) molecule (3.90 nm). Figure 11c illustrates the fact that, when compressed at higher surface pressure (28 mN m^{-1}), that is, after both stories of surface micelles are nearing completion, still higher aggregates (of ~ 8 nm and ~ 12 nm) are seen to form (see the steps in the height profile of Fig. 11d).

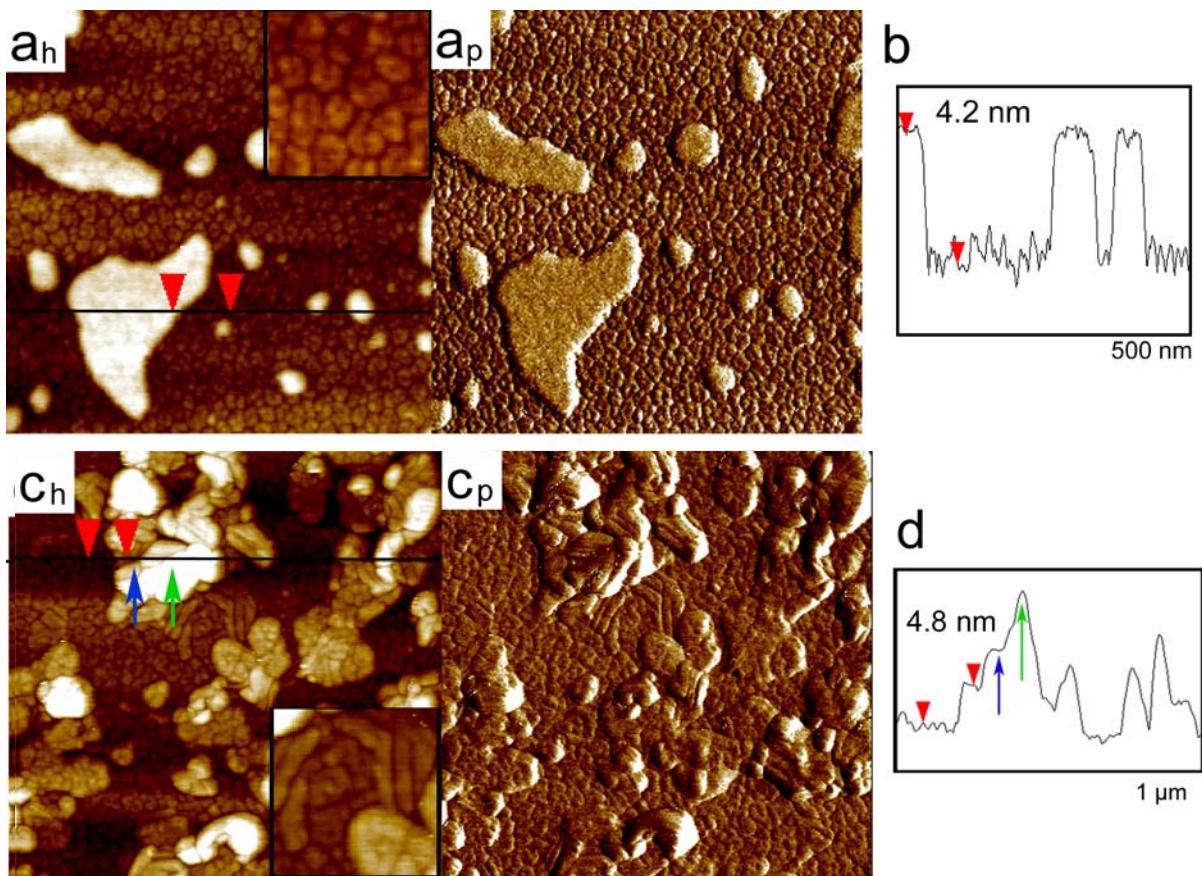


Figure 11. Height (_h) and phase (_p) AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}$) of films of di(*F*8*H*20) after transfer onto silicon wafers a) at the end of the first pressure increase (52 \AA^2 , 10 mN m^{-1}), and c) in the middle of the second pressure increase (17 \AA^2 , 28 mN m^{-1}). Next to the images are b) and d) the corresponding height profiles taken between the two red marks shown on the a_h and c_h AFM images, respectively; d) also shows the heights measured between the first red mark and the blue arrow (8 nm) and between the first red mark and the green arrow (12 nm). The inset in Fig. 11a_h is a magnification which shows that the lower level is constituted of circular surface micelles. The inset in Fig. 11c_h is a magnification which shows that during the second pressure increase, the surface micelles have not only circular, but also elongated shapes.

The films of di(*F*10*H*20) are also composed of surface micelles (Fig. 2a and 3a in the Supporting Information) on both substrates, when transferred in the middle of the first pressure increase ($\sim 60 \text{ \AA}^2$, 10 mN m^{-1}). These surface micelles, which are more or less circular ($\sim 40 \text{ nm}$ in diameter) and show a depression at their center, are quite similar to those formed by the *F*_n*H*_m diblocks.^[3, 5, 12] Transfer of condensed arrays of di(*F*10*H*20) micelles is difficult. When transfer is achieved on the plateau ($\sim 40 \text{ \AA}^2$, 20 mN m^{-1}), some convex domains are seen on both silicon and mica substrates that are higher (5 to 15 nm) than the

initially formed surface micelles (See Fig. 2b and 3b in the Supporting Information). Transfer during the second surface pressure increase could not be achieved for films of di(*F*10*H*20).

3. Discussion and Conclusions

This work investigates the behavior at the surface of water of a gemini-type non-polar amphiphile, the di(*F**nHm*) tetrablocks (*n* = 8, 10; *m* = 14-20), which consist of the covalent association of two *F**nHm* diblock molecules. Their spin-coated and Langmuir-Blodgett films on hydrophilic silicon and mica substrates were imaged using AFM. Some analogies were observed between the tetrablocks and related diblocks, but also some profound differences. What appears to be the first example of stacking of self-assembled nano-objects in a surface film is provided.

The isotherms of the tetrablocks show that the compounds with *n* = 8, *m* = 18 and 20, and *n* = 10, *m* = 14, 16, 18 and 20, all form stable Langmuir monolayers. These isotherms—strikingly—present two successive surface pressure increases upon compression at molecular area around 60 Å² (twice the cross section of an *F*-alkyl chain) and around 30 Å², separated by a large plateau. Surface film disruption occurs at remarkably high pressures (>50 mN m⁻¹) for films of amphiphiles that have no hydrophilic polar head group, and whose driving force for self-assembly and film stabilization is essentially provided by the rigidity and hyperhydrophobic character of the *F*-alkyl chains (and their affinity for air).

The AFM data establish that the di(*F**nHm*) tetrablocks self-assemble into large discrete, identically sized circular domains, about 40 nm in diameter and 4 nm in height (i.e. the length of the extended tetrablock molecule). These micelles become densely packed when surface pressure increases, but do not change significantly in size. The micelles are then compressed as nano-objects. When the compressibility limit is reached, some micelles (or molecules present inside or outside the micelles) are expelled upwards and begin to form a second layer

of micelles on top of the first one. AFM images of di(*F*8*H*20) films spin-coated or transferred on solid substrates near or on the plateau region clearly show a lower layer of surface micelles of ~40 nm in diameter in coexistence with upper domains that also consist of discrete surface micelles. Both stories of surface micelles are ~3-4 nm in height. This is different from what has been reported for the related *F*_n*H*_m diblocks. In the latter case, films of diblock *F*8*H*20, when compressed between ~30 Å² and 10 Å² on the plateau after the first pressure increase, reversibly develop an additional *doublelayer*, two extended diblocks in height, on top and in coexistence with the initially formed lower carpet of micelles.^[5] Contrary to the tetrablocks, the upper doublelayer shows no discrete surface micelles. When the two-storied domains of tetrablocks are further compressed, a local organization is preserved in the upper domains, while the micelles in contact with the solid substrate undergo some morphological changes (e.g. from circular to worm shaped).

BAM confirms the growth of the films of tetrablocks in the third dimension above the water surface and the doubling of the films' height. Both BAM and AFM data, along with the compression isotherms, establish that when surface micelles of the tetrablocks undergo the first surface pressure increase upon compression, they do actually not collapse in the usual meaning of the term for Langmuir monolayers. The “pseudo-collapse” observed at the end of the first pressure increase event corresponds to the beginning of a vertical expansion of the film that develops throughout the plateau of the isotherms. The plateau corresponds to a first-order transition and to the formation of upper domains that are of similar height as the initially formed monolayer of surface micelles and consist of a second layer of micelles, similar to the initially formed ones. Two stories of micelles coexist then within the surface film. A somewhat related situation is found in the case of mixed films composed of dipalmitoyl phosphatidylethanolamine (DPPE) and the diblock *F*8*H*16, in which *F*8*H*16 forms circular

surface micelles on top of a DPPE liquid condensed phase film, thus leading to a novel type of reversible, pressure-induced, vertical phase separation.^[24]

The stability, resistance to compression, high collapse/film disruption pressure and proclivity to morphological changes of the Langmuir films of di(*FnHm*) tetrablocks reflect the substantial amphiphilic character and self-assembling capacity of these compounds, the driving force for the latter being provided by the *F*-alkyl chains. Remarkably, compression of the gemini di(*FnHm*) tetrablocks appears to provide the first example of pressure driven, partially reversible, staking of self-assembled nano-object in an interfacial film.

4. Experimental Section

Materials. The di(*FnHm*) tetrablocks were synthesized and purified by repeated crystallizations (ethanol, acetone, ethyl acetate) or two successive column chromatographies according to^[18]. *FnHm* diblocks were synthesized according to^[25] and purified by repeated crystallizations from methanol. Chemical purity (>99%) was assessed by TLC, NMR, elemental analysis and MALDI-TOF mass spectrometry. Spreading solutions of di(*FnHm*) (1 mmol L⁻¹) for surface pressure/area isotherm measurements, transfer onto silicon wafer, and spin-coating were prepared in analytical grade chloroform (Aldrich). Water was purified using a Millipore system (surface tension: 72.1 mN m⁻¹ at 20°C; resistivity: 18.2 MΩ cm). The lengths of the fully extended di(*FnHm*) tetrablocks were calculated, using the formula $l = 1.306 n + 1.265 m + 3.26$ (Å),^[9] to be 4.16 and 3.90 nm for di(*F10H20*) and di(*F8H20*), respectively.

Compression Isotherms. Surface pressure versus molecular area (π/A) isotherms were recorded on a Langmuir trough (Nima Technology, Coventry, UK) equipped with two movable barriers. The surface of the trough was 240 cm². The surface pressure was measured using the Wilhelmy plate method. 50 µL of di(*FnHm*) solution (1 mmol L⁻¹) were spread on

the surface of water and 10 min were allowed for solvent evaporation. Variation of the compression speed from 2 to 10 cm² min⁻¹ did not affect the isotherms significantly (See Fig. 1 in the Supporting Information). Compression speed was kept at 5 cm² min⁻¹ for all experiments. Temperature was regulated at $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Each experiment was run at least 3 times. Experimental errors were ± 0.5 mN m⁻¹ on the surface pressure values and ± 1 Å² on the molecular area values. The minimum compressibility values, $C_s = (-I/A_{\min})(dA/d\pi)$, were calculated for the two pressure increase events found in the compression isotherms (See Table 1 in the Supporting Information). The area value A_0^1 at the top of the first pressure increase (or “pseudo-collapse”), and the minimal reachable area value A_0^2 found during the second pressure increase, were taken as the A_{\min} value in the equation.

Langmuir-Blodgett Films. The films of tetrablocks were compressed up to the desired surface pressure. They were then transferred onto silicon wafers previously treated with a piranha solution (conc. H₂SO₄ + 30% H₂O₂ 3:1), or onto freshly cleaved mica surfaces, using the Langmuir-Blodgett technique (one monolayer transferred; lift speed: 1 mm min⁻¹).

AFM Images. The transferred films were imaged with an atomic force microscope (Multimode AFM, NanoScope IV Controller, Digital Instruments, Santa Barbara, CA) in tapping mode. The cantilever (Olympus) was fitted with a 3-10 nm tip. The resonance frequency was 300 kHz and the spring constant 40 mN m⁻¹. At least three different samples were analyzed, and several positions were scanned on the wafer for each sample. The error on measurements along the z axis was estimated at ± 0.5 nm.

Brewster Angle Microscopy. BAM allowed observation of the tetrablock films directly at the air/water interface. When a light beam linearly polarized parallel to the plane of incidence hits the air/water interface at an angle of 53.15° (Brewster angle = arctan $n_{\text{water}}/n_{\text{air}}$, n being the refraction index), essentially no light is reflected. However, when a monolayer is present at the interface, light is reflected because the Brewster conditions are no longer fulfilled. The

water surface then appears dark and the thin film lighter. The intensity of the reflected light is proportional to the thickness (d) and refraction index (n) of the film. The refractive indices of the di(F_nH_m) tetrablocks (1.373 for di($F_{10}H_{20}$) and 1.381 for di(F_8H_{20})) were estimated using the equation $n = (1.26 n + 1.43 m)/(n + m)$, 1.26 and 1.43 being typical refractive indices for a fluorocarbon^[26] and a hydrocarbon,^[27] respectively. A Bam2Plus microscope (NFT, Göttingen, Germany) equipped with a KSV Minitrough Langmuir balance (248 cm^2) was used. The surface of the trough was 247.5 cm^2 . Compression speed was $1.5\text{ cm}^2\text{ min}^{-1}$ for capturing snapshots, and $3.75\text{ cm}^2\text{ min}^{-1}$ for film thickness monitoring. Amounts of 1 mmol L^{-1} tetrablock solutions deposited: di($F_{10}H_{20}$): $15\text{ }\mu\text{L}$ for the snapshot of Fig. 4a; $60\text{ }\mu\text{L}$ for the snapshots of Fig. 4b-g, and the isotherms and thickness profiles of Fig. 5; di(F_8H_{20}): $60\text{ }\mu\text{L}$ for the snapshots of Fig. 6a-j, and the isotherms and thickness profiles of Fig. 7. Errors on the height measurements were estimated at $\pm 0.5\text{ nm}$.

Spin-Coating. Freshly cleaved mica surfaces were wetted by $\sim 20\text{ }\mu\text{L}$ of ultra-pure water. $2\text{ }\mu\text{L}$ of a 1 mmol L^{-1} of di(F_8H_{20}) in analytical grade chloroform (Aldrich) were deposited onto wetted mica and spin-coated at 1000 rpm (1000 rpm s^{-1}) for 300 s. The deposit of the drop on the wetted substrate remains a delicate step. Considerable attention was dedicated to keep the drop on the water and not directly on the substrate prior to spin-coating

Acknowledgements

Financial support from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the University of Strasbourg (UdS). C. dG L thanks the CNRS and the Région Alsace for a Doctoral Fellowship, and the Société Chimique de France (SCF), UdS and Réseau Français du Fluor (GIS Fluor) for travel grants. Thanks to C. Contal (ICS, Strasbourg) for recording the AFM images.

- [1] T. Kato, M. Kameyama, M. Ehara, K. Limura, *Langmuir* **1998**, *14*, 1786.
- [2] P. Fontaine, M. Goldmann, P. Muller, M.-C. Fauré, O. Kolovanov, M. P. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 512.
- [3] M. Maaloum, P. Muller, M. P. Krafft, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2002**, *41*, 4331.

- [4] A. Mourran, B. Tartsch, M. O. Gallyamov, S. Magonov, D. Lambreva, B. I. Ostrovskii, I. P. Dolbnya, W. H. de Jeu, M. Moeller, *Langmuir* **2005**, *21*, 2308.
- [5] C. de Gracia Lux, J.-L. Gallani, G. Waton, M. P. Krafft, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7186-7198.
- [6] J. G. Riess, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4113.
- [7] M. P. Krafft, J. G. Riess, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714.
- [8] W. Mahler, D. Guillon, A. Skoulios, *Molec. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, *2*, 111.
- [9] F. G. Tournilhac, P. Bassoul, R. Cortès, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 45.
- [10] E. Sloutskin, H. Kraack, B. Ocko, J. Ellmann, M. Möller, P. Lo Nstro, M. Deutsch, *Langmuir* **2002**, *18*, 1963.
- [11] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, S. N. Kotsev, R. L. Thompson, *Langmuir* **1997**, *13*, 6669.
- [12] G. Zhang, P. Marie, M. Maaloum, P. Muller, N. Benoit, M. P. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10412.
- [13] M. Schmutz, B. Michels, P. Marie, M. P. Krafft, *Langmuir* **2003**, *19*, 4889.
- [14] S. Marie Bertilla, J.-L. Thomas, P. Marie, M. P. Krafft, *Langmuir* **2004**, *20*, 3920.
- [15] J. G. Riess, C. Cornélus, R. Follana, M. P. Krafft, A. M. Mahé, M. Postel, L. Zarif, *Adv. Exp. Med. Biol.* **1994**, *345*, 227.
- [16] F. Gerber, M. P. Krafft, T. F. Vandamme, M. Goldmann, P. Fontaine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2749.
- [17] F. Gerber, M. P. Krafft, T. F. Vandamme, M. Goldmann, P. Fontaine, *Biophys. J.* **2006**, *90*, 3184.
- [18] C. de Gracia Lux, M. P. Krafft, *Chem. Eur. J.* **2010**, DOI:10.1002/chem.201000762.
- [19] A. N. Semenov, A. Gonzalez-Pérez, M. P. Krafft, J. F. Legrand, *Langmuir* **2006**, *22*, 8703.

- [20] A. Gonzalez-Pérez, C. Contal, M. P. Krafft, *Soft Matter* **2007**, *3*, 191.
- [21] M. K. Bennett, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1534.
- [22] H.-J. Lehmler, P. M. Bummer, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *117*, 22.
- [23] W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold Publ. Corp.: New York **1952**.
- [24] M. Maaloum, P. Muller, M. P. Krafft, *Langmuir* **2004**, *20*, 2261.
- [25] N. O. Brace, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3167.
- [26] PhysChemSuite, Advanced Chemistry Development (ACD Inc. Toronto, ON, Canada) vers. 12.0, **2009**.
- [27] Handbook of Chemistry and Physics, Ed. D. R. Lide, CRC Press Inc. 77th Ed. **1996-1997**.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))
Revised: ((will be filled in by the editorial staff))
Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

The table of contents entry should be fifty to sixty words long, written in the present tense, and refer to the chosen figure.

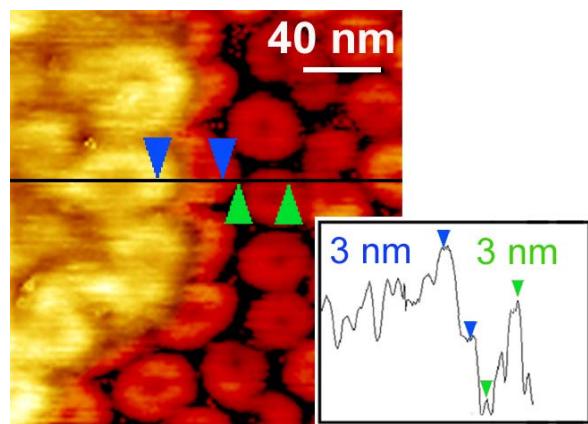
Brewster angle microscopy of Langmuir films of non-polar fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks, di(F_nH_m), on water, and atomic force microscopy of films of these tetrablocks deposited on solid substrates by spin-coating or Langmuir-Blodgett transfer, establish that these thin films consist of two stacked monolayers of surface micelles, thus providing the first example of spontaneous or compression-driven stacking of self-assembled nano-objects.

TOC Keyword: self-assembly; surface micelles; fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks, staking of nano-objects

C. de Gracia Lux, G. Waton, J.-L. Gallani, M. P. Krafft*

Title: Formation and Staking of Self-Assembled Surface Micelles in Thin Films

ToC figure



Page Headings

Left page: C. de Gracia Lux et al.

Right page: Title of manuscript (abbreviated): Stratified Films of Nano-Objects

Supporting Information

Formation and Staking of Self-Assembled Surface Micelles in Thin Films

Caroline de Gracia Lux, Jean-Louis Gallani, Gilles Waton, Marie Pierre Krafft*

Table 1. Minimum isothermal compressibility coefficients C_{s1} and C_{s2} , surface compressional modulii C_{s1}^{-1} and C_{s2}^{-1} of di($FnHm$) films at three temperatures, corresponding to the first and second pressure increases.

di($FnHm$)	T (°C)	C_{s1} ($\times 10^{-3}$)(m mN $^{-1}$)	C_{s1}^{-1} (mN m $^{-1}$)	C_{s2} ($\times 10^{-3}$)(m mN $^{-1}$)	C_{s2}^{-1} (mN m $^{-1}$)
di($F10H20$)	15	6	165	42	24
	25	6	174	35	29
	35	5	181	33	30
di($F10H18$)	15	5	214	60	17
	25	6	180	43	23
	35	6	175	33	30
di($F10H16$)	15	5	216	42	24
	25	5	192	40	25
	35	17	59	-	-
di($F10H14$)	15	5	192	44	23
	25	6	167	-	-
di($F8H20$)	15	6	160	38	26
	25	9	107	51	19
	35	35	28	57	17
di($F8H18$)	15	11	92	50	20
	25	21	48	55	18
	35	80	13	-	-
di($F8H16$)	15	46	22	-	-
	25	56	18	-	-
	35	164	6	-	-

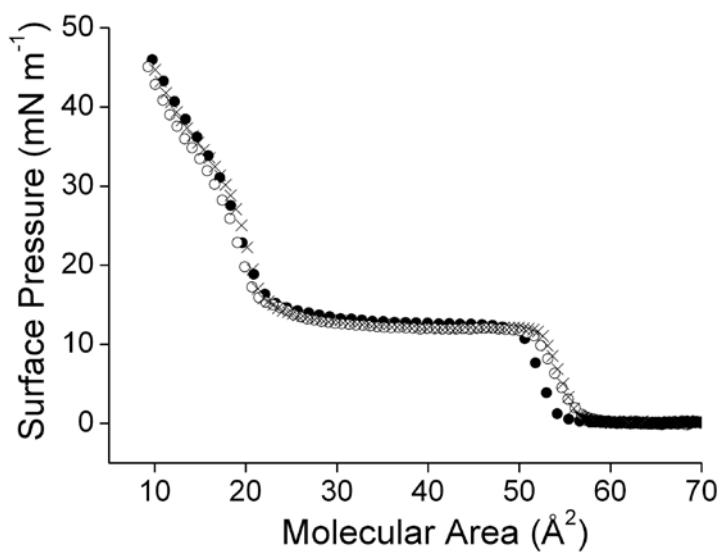


Figure 1. Influence of the compression speed v (solid circles: $v = 10 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, empty circles : $v = 5 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, and crosses : $v = 2 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$) on films of di(F_8H_{20}) at 25°C. 50 μL of a 1 mmol L^{-1} solution of di(F_nH_m) were spread.

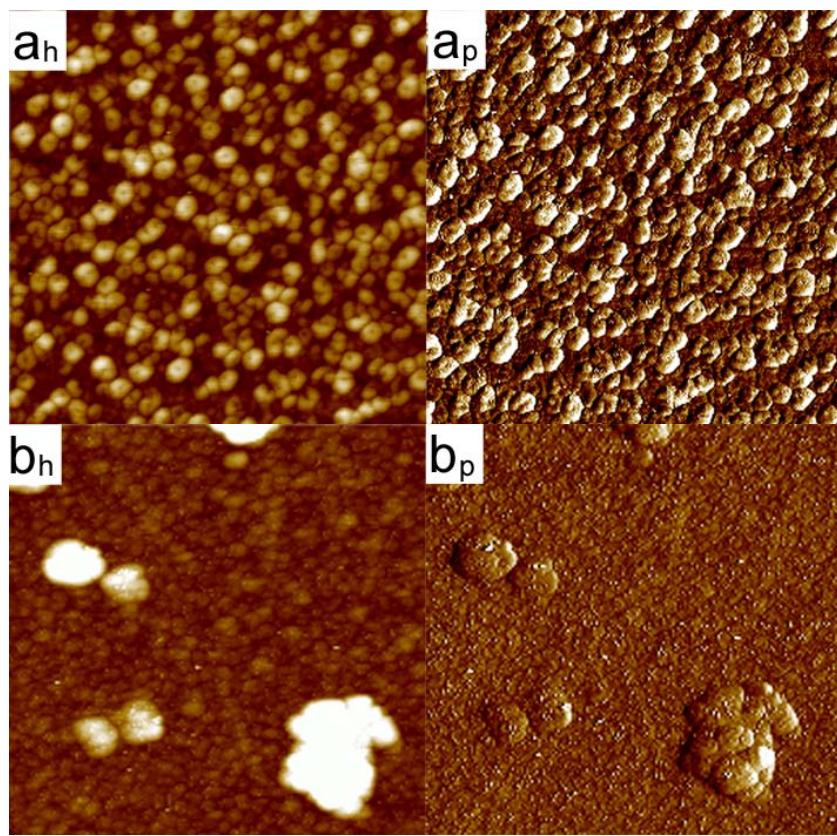


Figure 2. Height (_h) and phase (_p) AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}$) of films of tetrablock di($F_{10}H_{20}$) after transfer onto silicon wafers a) in the middle of the first pressure increase ($\sim 60 \text{ \AA}^2$, 10 mN m^{-1}), and b) on the plateau ($\sim 40 \text{ \AA}^2$, 20 mN m^{-1}).

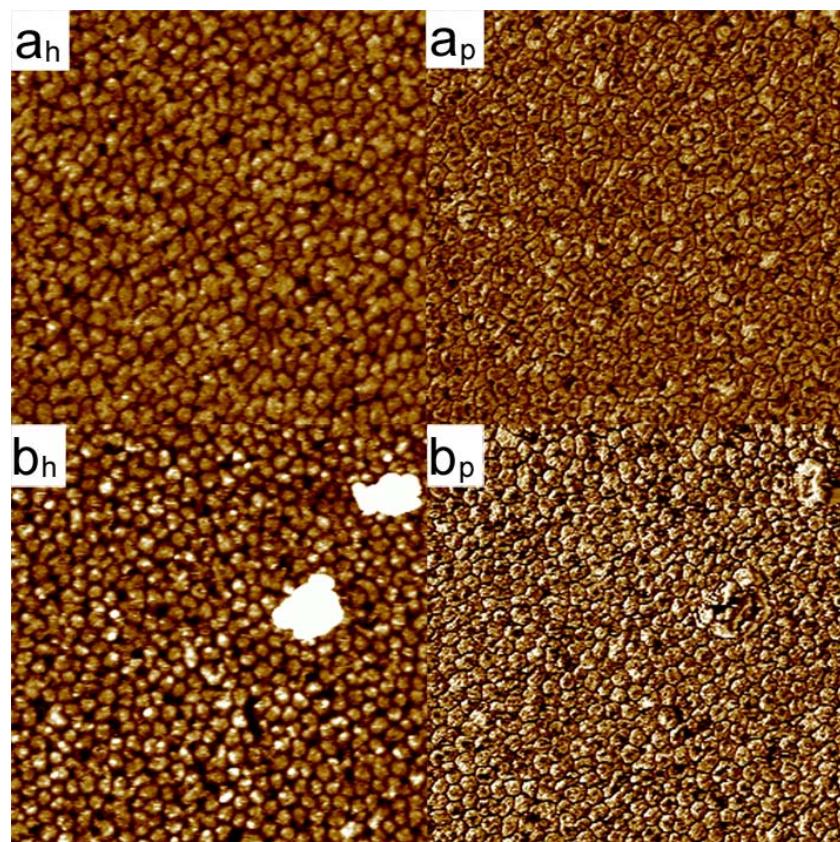


Figure 3. Height (_h) and phase (_p) AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}$) of a film of di(*F*10*H*20) tetrablock after transfer onto freshly cleaved mica plates a) in the middle of the first pressure rise ($\sim 60 \text{ \AA}^2$, 10 mN m^{-1}), and b) on the plateau ($\sim 40 \text{ \AA}^2$, 20 mN m^{-1}).

V. Comportement en dispersion dans l'eau des tétrablocs

1. Agrégation des *FnHm* dispersés dans l'eau : Rappel

Comme les tensioactifs classiques, les diblocs *FnHm* sont susceptibles de former des micelles dans des solvants de type *FC* ou *HC*, au-delà d'une concentration critique, si l'un des deux segments présente une incompatibilité suffisamment forte avec le solvant.^{33,34,35} Les agrégats obtenus, possèdent un cœur formé de l'un des deux blocs, entouré d'une enveloppe riche en bloc le plus compatible avec le solvant. Cette couronne est donc constituée des segments *Fn* ou *Hm* dans les *FCs* ou *HCs* respectivement (Fig. 3). Cependant, la littérature nous laisse penser que leur capacité à s'auto-organiser en solvant fluoré ou hydrocarboné est faible. En effet, très peu d'exemples de formation de micelles sont rapportés. Par ailleurs les nombres d'agrégation observés sont plus faibles (< 10) que ceux des tensioactifs classiques dans l'eau. Ceci s'explique par des considérations d'encombrement stérique entre le volume du cœur et celui de l'enveloppe de la micelle.

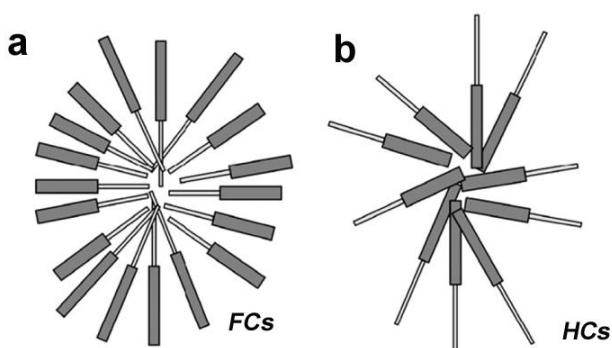


Figure 3. Représentation des deux modes d'agrégation possibles dans les micelles de *FnHm* dans les *FCs* (a : micelle dite « inverse ») et dans les *HCs* (b : micelle dite « directe »), d'après [36].

Plusieurs études ont mis en évidence la formation de micelles de *FnHm* dans des *FCs* (*F8H12*/perfluorotributylamine⁴², *F8H16* et *F12H16*/perfluoro-octane et isoctane³⁷,

³³ Turberg, M. P.; Brady, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7797.

³⁴ Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I.; Kotsev, S. N.; Thompson, R. L. *Langmuir* **1997**, *13*, 6669.

³⁵ Krafft, M. P.; Riess, J. G. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714.

³⁶ Broniatowski, M.; Vila Romea, N.; Dynarowicz-Latka, P. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, *325*, 464.

³⁷ Lo Nstro, P.; Chen, S.-H. *J. Phys.Chem.* **1993**, *97*, 6535.

F8H16 et *F10H16*/perfluoro-heptane, octane, nonane et perfluorodécaline⁴³), qui ont été caractérisées par différentes techniques (fluorescence, diffusions statique et dynamique de la lumière (DLS), viscosité, diffraction des neutrons aux petits angles (SANS), osmométrie). En milieu *HCs*, les exemples relatant la formation de micelles par les *FnHm* sont plus rares, et les domaines de concentration induisant la ségrégation très étroits (*F12H10/octane*³⁸, *F8H16*, *F10H16*⁴² et *F12H10/toluène*)⁴³.

L'absence relative d'exemples de micelles de *FnHm* dans les *HCs*, peut être expliquée, par la rigidité des chaînes fluorées qui rend leur agrégation difficile, d'un point de vue conformationnel et stérique. D'autre part, les segments hydrocarbonés peuvent difficilement créer une couronne complète stabilisant les micelles.

2. Caractérisation des agrégats de di(*F8H16*) dispersés dans l'eau par DLS et TEM

Cette dernière partie présente des résultats préliminaires concernant le comportement auto-associatif du di(*F8H16*) dispersé en solution aqueuse. Nous avons tout d'abord vérifié la formation d'agrégats dans l'eau, en conditions diluées (2 mmol L⁻¹, 0,32% en poids) par DLS. Une solution homogène et turbide est obtenue après environ 1h par agitation du composé dans 5 ml d'eau ultra-pure (MilliQ), à température maintenue à 27°C. Les distributions des diamètres hydrodynamiques obtenues (D_h) ont été mesurées sur les dispersions non filtrées.

L'hydrophobie totale de di(*F8H16*) fait que l'obtention d'une solution colloïdale, fortement opalescente et homogène, dans l'eau est tout à fait inattendue. Quel que soit le mode de présentation (fraction volumique (Fig. 5a), en intensité (Fig. 5b)), une population d'objets ayant un diamètre hydrodynamique moyen (D_h moyen) de 160 nm et une polydispersité (I_p) de 0.1 est présente. La mesure de la taille des agrégats dans l'eau a également fait l'objet d'une étude en fonction du temps. Les solutions ont été faiblement agitées pendant 4 jours. Les deux premiers jours, la distribution en taille des

³⁸ Höpken, J.; Pugh, C.; Richtering, W.; Möller, M. *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 911.

agrégats est inchangée (~ 100 - 300 nm). Au bout de 4 jours, un certain nombre sont devenus beaucoup plus volumineux (D_h moyen = 260 nm, I_p = 0.25).

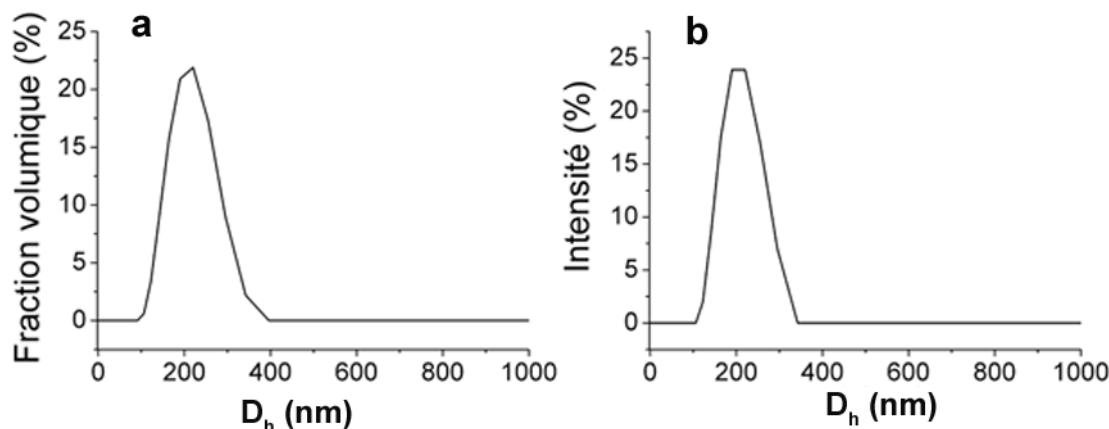


Figure 5. Distribution des diamètres hydrodynamiques (D_h) des agrégats formés par le di(*F8H16*) dispersé dans l'eau par diffusion dynamique de la lumière (2 mmol L $^{-1}$, 0.32 % en poids), a) en fonction de la fraction volumique et b) de l'intensité globale diffusée.

La visualisation par cryo-TEM des agrégats obtenus avec la solution à 1% en poids (D_h moyen = 300 nm, I_p = 0.4) révèle la présence de petits agrégats/micelles dans l'eau d'un diamètre de quelques angströms, difficilement visibles au sein de l'eau cryogénisée par un œil non-expérimenté. En effet, les images obtenues présentent uniquement des petits points noirs difficilement détectables. Les objets détectés en DLS, ayant un diamètre hydrodynamique d'une centaine de nanomètres n'ont malheureusement pas été observés en cryo-TEM. En effet, les deux techniques d'observation ne permettent pas de détecter les mêmes objets présents dans les solutions colloïdales. En DLS, les gros objets diffusant beaucoup plus que les petits (loi de Lord Rayleigh), sont automatiquement détectés, tandis que les petites particules ont tendance à être masquées ou non détectées dans le cas extrême. A l'inverse, les petits agrégats, plus nombreux dans le milieu sont toujours plus repérables en microscopie que les gros objets, plus rares, et donc avec une probabilité faible de les voir. De plus, il s'avère que l'épaisseur de matière cryogénisée, utilisée lors de l'observation en TEM (~ 200 - 300 nm) intensifie ce phénomène, car est de l'ordre, ou plus petite, que la dimension des agrégats les plus gros.

4

Etude d'une nouvelle famille d'amphiphiles triaffines *F_nH_mE_oX* : Monocouches à l'interface eau/air – Films transférés – Dispersion dans l'eau

L'étude bibliographique relative à ce projet se trouve dans la partie III.1 du premier chapitre (III. Auto-assemblage de copolymères et d'amphiphiles partiellement fluorés en objets de taille micro- ou nanométrique 1. En solution : systèmes colloïdaux segmentés).

I. Structure moléculaire des triaffines

Le composé *F₇H₁₀E₀2* a fait l'objet d'une étude de son aptitude à la nanostructuration, à la fois, dans la 2D, à l'interface eau/air sur films transférés et dans la 3D, en dispersion dans l'eau. La coexistence, en un point de jonction unique, de trois segments aux affinités antagonistes (Fig. 1) fait que ce composé est relativement proche du copolymère miktoarm μ -E.E.O.F^{1,2} décrit dans le chapitre bibliographique.

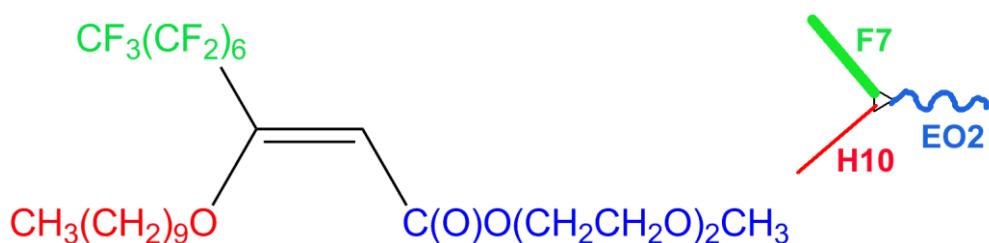


Figure 1. Formule semi-développée et structure schématique du *F₇H₁₀E₀2*.

¹ Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8933.

² Li, Z.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Science* **2004**, *306*, 98.

Ce composé appartient à la famille d'amphiphiles triaffines $FnHmEOx$ ($Fn = C_nF_{2n+1}$; $Hm = C_mH_{2m+1}$; $EOx = CH_3(OC_2H_4)_xO$; $n = 5$ ou 7 ; $m = 8, 10, 14$ et $x = 2-7$) récemment synthétisée au sein de l'équipe.³ Le schéma 1 présente les étapes de la synthèse du $F7H10EO2$. La RMN réalisée sur le brut de réaction nous indique que l'isomère Z se forme de façon prépondérante (95/5). Il est isolé, dans sa forme pure (Z) par purification sur colonne de chromatographie avec un rendement de 30% (silice, chloroforme puis acétate d'éthyle).

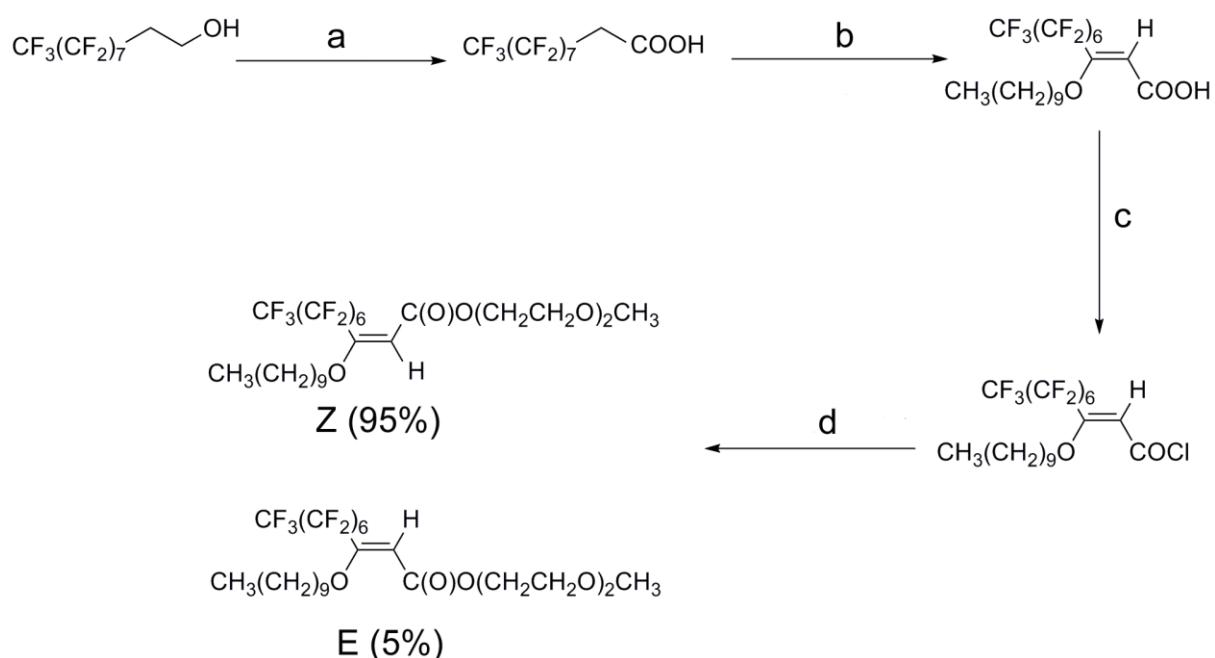


Schéma 1. Synthèse de $F7H10EO2$. a) $\text{CrCO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, b) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{KOH}$ puis $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, c) SOCl_2 , d) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$

II. Résultats

Dans le cadre de ce projet, le $F7H10EO2$ (Z) a tout d'abord été utilisé en solution diluée dans le chloroforme (0.5 et 1 mmol L⁻¹) afin d'étudier son comportement à l'interface eau/air, déposé en film fin dans une balance de Langmuir, puis après transfert sur substrat solide par AFM. Les monocouches de Langmuir de cette nouvelle architecture d'amphiphile semi-fluoré, consiste, après transfert en des micelles de surfaces nanométriques multicompartmentées. Dans un second temps, des dispersions

³ Sanchez-Dominguez, M.; Benoit, N.; Krafft, M. P. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 522.

(0.5 et 1 mmol L⁻¹ soit 0.035 et 0.07 % en poids) dans l'eau ont été étudiées par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Cette étude révèle la formation d'agrégats de diamètres hydrodynamiques compris entre 20-400 nm, en suspension dans l'eau. En accord avec les précédents résultats de DLS, les images de cryo-TEM obtenues (pour des concentrations de 0.07% en poids), indiquent la formation d'agrégats ayant des diamètres allant d'environ 30 à 200 nm en coexistence avec des micelles.

L'ensemble des résultats sont présentés dans le cadre d'un projet de publication intitulé « Self-assembly of Y-shaped triaffine amphiphile – Surface micelles with compartments and aggregation in water ».

Self-Assembly of Y-shaped Triaffine Amphiphile - Surface Micelles with Compartments and Aggregation in Water

*Margarita Sanchez-Dominguez, Caroline de Gracia Lux, Nicole Benoit, Marie Pierre Krafft**

Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques (SOFFT)

Université de Strasbourg, Institut Charles Sadron (CNRS – UPR 22)

23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2, FRANCE

Corresponding author :

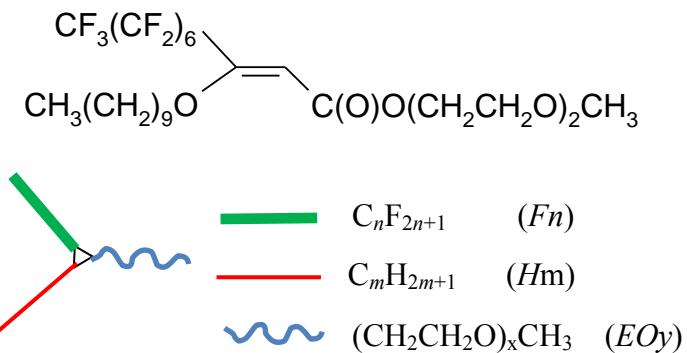
Dr. Marie Pierre Krafft

Fax: (+33)3 88 41 40 99

E-mail: krafft@ics.u-strasbg.fr

Abstract

We report that Langmuir monolayers of a Y-shaped triaffine amphiphile (an amphiphile that has three moieties with distinct affinities), when transferred onto silicon wafers, consist of nanometer-size circular compartment surface micelles. Although many complex architectures of multicompartiment three-dimensional micelles have been obtained in water¹⁻³, from a large variety of block copolymers containing immiscible polymeric arms, this appears to be the first report of two-dimensional nanoarchitecture obtained from the self-assembly of non polymeric semi-fluorinated amphiphile. The novel tri-affine amphiphile used (*F7H10EO2*, scheme 1) bears a fluorocarbon (FC) arm, a hydrocarbon (HC) arm and a methyl-caped poly(ethylene glycol) (PEO) arm. Compartmentation of these surface micelles was assessed by atomic force microscopy in standard and phase modes. When dispersed in water, micellar assemblies are obtained thanks to the hydrophilic PEO segments allowing solubility in water. Unfortunately, it is rather difficult to say whether the aggregates are multicompartiment micelles or not.



Scheme 1. Molecular formula of *F7H10EO2* and architectural structure of the novel family of Y-shaped triaffine amphiphiles *FnHmEOx*.

Introduction

A key objective in materials science is the design and development of materials with patterned two-dimensional surfaces.^{4, 5} Fluorinated chains, due to their combined intense hydro- and lipophobia,⁶ provide effective tools for organizing, stabilizing and compartmentizing self-assembled molecular systems into segregated 2D and 3D nano- to meso-scale phase materials with controlled sizes and specific properties.⁶⁻⁸ Recently, the molecular frustration resulting from the combination of three mutually immiscible polymeric components (poly(ethylene oxide), poly(perfluoropropylene oxide) and poly(ethylethylene)) in a “miktoarm” star terpolymer has led to a previously unknown class of 3D micelles with a multiple-lobe micellar core and segmented worm-like micelles in aqueous solution.¹ The behavior of these polymers in thin films has not been examined. The synthesis and surface activity of hybrid amphiphiles with a fluorinated chain, a hydrogenated chain and a PEO chain, connected together via a phenyl group, have been investigated.^{9, 10} Large size (30 nm in diameter) hemispherical surface micelles were found in Langmuir monolayers of semifluorinated alkanes.¹¹

Experimental Section

Materials. The triaffine F7H10EO₂ was synthesized and purified by column chromatography on silica gel according to ¹². Chemical purity (>99%) was assessed by TLC, ¹H NMR and elemental analysis. Spreading solutions of F7H10EO₂ (0.5 or 1.0 mmol L⁻¹) for surface pressure/area isotherm, relaxation measurements and transfer onto silicon wafer were prepared in analytical grade chloroform (Aldrich). Water was purified using a Millipore system (surface tension: 72.1 mN m⁻¹ at 20°C; resistivity: 18.2 MΩ cm).

Compression Isotherms. Surface pressure versus molecular area (π/A) isotherms were recorded on a Langmuir minitrough (Riegler & Kirstein GmbH, Potsdam, Germany) equipped with two movable barriers. The surface of the trough was 240 cm². The surface pressure was measured using the Wilhelmy plate method. 25 µL of the triaffine F7H10EO₂ (0.5 or 1 mmol L⁻¹) were spread on the surface of water and 10 min were allowed for solvent evaporation. Variation of the compression speed from 5 to 20 cm²

min^{-1} did not affect the isotherms significantly. Temperature was regulated at $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Each experiment was run at least 3 times. Experimental errors were $\pm 0.5 \text{ mN m}^{-1}$ on the surface pressure values and $\pm 1 \text{ \AA}^2$ on the molecular area values. The minimum compressibility values, $C_s = (-I/A_{\min})(dA/d\pi)$, were calculated for the two pressure increase events found in the compression isotherms.

Langmuir-Blodgett Films. The films of tetrablocks were compressed up to the desired surface pressure. They were then transferred onto silicon wafers previously treated with a piranha solution (conc. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 3:1), or onto freshly cleaved mica surfaces, using the Langmuir-Blodgett technique (one monolayer transferred; lift speed: 1 mm min^{-1}).

AFM Images. The transferred films were imaged with an atomic force microscope (Multimode AFM, NanoScope IV Controller, Digital Instruments, Santa Barbara, CA) in tapping mode. The cantilever (Olympus) was fitted with a 3-10 nm tip. The resonance frequency was 300 kHz and the spring constant 40 mN m^{-1} . At least three different samples were analyzed, and several positions were scanned on the wafer for each sample. The error on measurements along the z axis was estimated at $\pm 0.5 \text{ nm}$.

Dynamic Light Scattering Measurements (DLS). The dynamic light scattering measurements were performed using the particle analyser Zetasizer NanoZS, (Malvern Instruments Ltd, UK) equipped with a He-Ne laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). Scattering data were recorded at room temperature in a back-scattering modus at a scattering angle of 173° . Around 1.5 mL of the aqueous dispersion was systematically placed into a square $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ plastic cuvette. Dispersions of 1 (0.07 wt %) and 0.5 mmol L^{-1} (0.035 wt %) were prepared in 10 ml of ultra-pure water, within 5 min of sonication. No filtration was performed prior to measurements. Measurements as a function of time were performed without further sonicating step.

Cryogenic Transmission Electron Microscopy Images (cryo-TEM Images).

A 400 mesh lacey carbon film copper grid was rendered hydrophilic by a mild glow discharge. Five microliters of the *F7H10EO₂* solution (1 mmol L⁻¹) was deposited and adsorbed for 2 min. Excess of sample solution was removed with filter paper (Whatman 2 or 5) to leave a thin film. the grid was rapidly plunged into liquid-nitrogen-cooled ethane in a homemade vitrification chamber and stored in liquid nitrogen until observation. The grid was transferred in a Gatan 626 cryo holder and observed in a Tecnai G2 (FEI, Hillsboro) microscope with controlled temperature. Images were recorded with an SS CCD camera (2k x 2k) Eagle FEI.

Results and Discussion

The monolayer behaviour of *F7H10EO₂* has been investigated using a Langmuir trough (Nima Technology, Coventry, UK). Rather steep isotherms were obtained at three different temperatures (15 – 25 – 35°C, Fig. 1). Temperature slightly affects the isotherms. The collapse pressure or rather maximum attainable surface pressure value increases as temperature decreases. The isothermal compressibility coefficient *Cs* of the *F7H10EO₂* monolayer was calculated according to $Cs = (-1/A)(dA/d\pi)$, where *A* is the area per molecule and π the surface pressure. The compressional modulus (the reciprocal quantity of the minimum compressibility value Cs_{min}) Cs_{min}^{-1} , is ~77 mN m⁻¹, indicating that the *F7H10EO₂* monolayer is in a liquid condensed state.¹³ The stability of the monolayer of *F7H10EO₂* was confirmed by $\pi(t)$ measurements and compression-decompression cycles (Fig. 2-3), which showed little or no hysteresis.

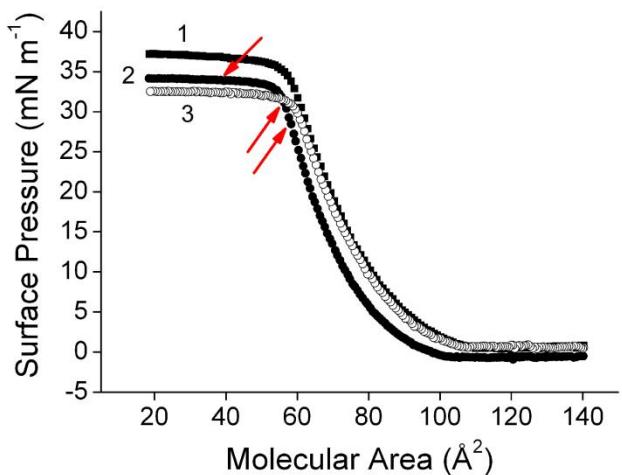


Figure 1. Compression isotherm of $\text{F}_7\text{H}_{10}\text{EO}_2$ at 1) 15°C , 2) 25°C and 3) 35°C . Arrows indicate the surface pressure values at which the monolayers were transferred onto silicon wafers for AFM imaging at 25°C (27 , 30 and 33.8 mN m^{-1}).

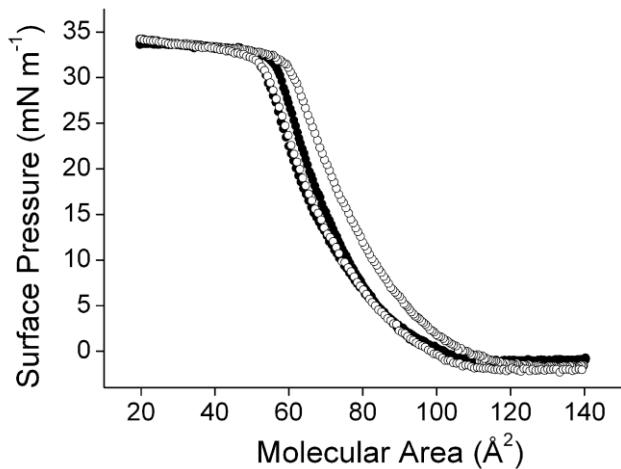


Figure 2. Two successive compression/expansion cycles measured for $\text{F}_7\text{H}_{10}\text{EO}_2$ (compression speed $5 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, temperature 25°C). $25 \mu\text{L}$ of a 1 mmol L^{-1} solution was spread. The film was compressed up to 35 mN m^{-1} , 20 \AA^2 both for the first cycle (full symbols) and the second cycle (empty symbols).

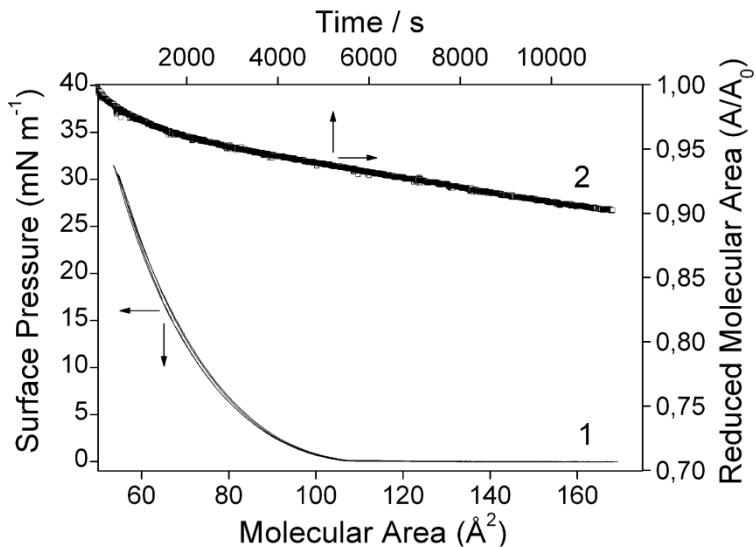


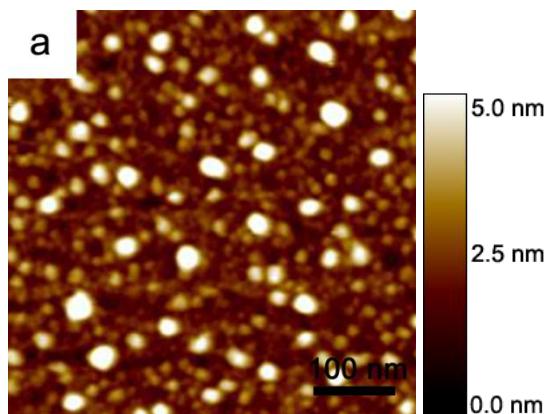
Figure 3. 1) Two successive compression/expansion cycles measured for $F_7H_{10}EO_2$ (compression speed $20 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ie 0.07 nm^2 molecule, temperature 25°C , left and bottom axis). $25 \mu\text{L}$ of a 0.5 mmol L^{-1} solution was spread. The film was compressed up to 30 mN m^{-1} , 65 \AA^2 for the two cycles showing no hysteresis. 2) Relaxation curve (top and right axis).

Monolayers of $F_7H_{10}EO_2$ were transferred onto silicon wafers by using the Langmuir-Blodgett technique (one monolayer transferred, surface pressure of transfer = 30 mN m^{-1} , compression rate 1 mm min^{-1}) and imaged by AFM (tapping mode). The AFM images revealed the presence of discrete surface micelles (Fig.4a-c). As regards their morphology, circular surface micelles with diameter in the range of $\sim 20\text{-}60$, were systematically observed.

Depending on transfer pressure, differently sized surface micelles were obtained, as assessed by using the Nanoscope image analysis software (Nanoscope (R) III Digital Instruments, version 5.30r1). For a transfer pressure of 34 mN m^{-1} (Fig4b-c), a regular hexagonal base, with equivalent sides of length l , and height h was considered. Two populations of micelles were obtained at this pressure. Defining b as the axis of symmetry that goes from one vertex of the hexagonal base to the one located at the opposite side, an average b of $61.8 \pm 5.2 \text{ nm}$ was obtained for the surface micelles with the larger size, which leads to $l = 30.9 \pm 2.6 \text{ nm}$. The average h was found to be $5.2 \pm 0.8 \text{ nm}$. For the population of smaller surface micelles, the average l was $22.9 \pm 2.4 \text{ nm}$ and average h was 2.6 ± 0.6 .

When samples were transferred at lower surface pressures, the aggregates tended to be less homogeneous in shape, size and surface coverage (Fig.4a). For a transfer pressure of 30 mN m^{-1} , two populations were also observed, one with $l = 9.8 \pm 1.4 \text{ nm}$ and $h = 1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$, and another one with $l = 20.2 \pm 2.4 \text{ nm}$ and $h = 4 \pm 0.7 \text{ nm}$. When the transfer pressure was 27 mN m^{-1} , three populations were observed. The largest one had $l = 19.9 \pm 2.6 \text{ nm}$ and $h = 5.4 \pm 0.7 \text{ nm}$, the medium one $l = 14.9 \pm 1.8 \text{ nm}$ and $h = 4 \pm 0.4 \text{ nm}$, and the smallest one had $l = 9.3 \pm 0.9 \text{ nm}$ and $h = 1.9 \pm 0.2 \text{ nm}$. Taking into account the precision of the AFM technique for the height determination ($\sim \pm 1 \text{ nm}$), the aggregates formed at various pressures can be considered to have approximately the same height of around 4-5.5 nm for the populations with the larger size).

This is most likely indicative of an interfacial organization (presumably fusion) occurring between the micelles prior to the transfer step between $27 - 34 \text{ mN m}^{-1}$. It was intriguing to notice that, under specific conditions, they could be pyramidal and faceted with a pseudo-hexagonal base and an apparently slightly truncated top (Fig. 5). However, it is important to keep in mind that the AFM images are the result of the interaction between the tip and the soft material made by the *F7H10EO2* onto the silicon wafer.



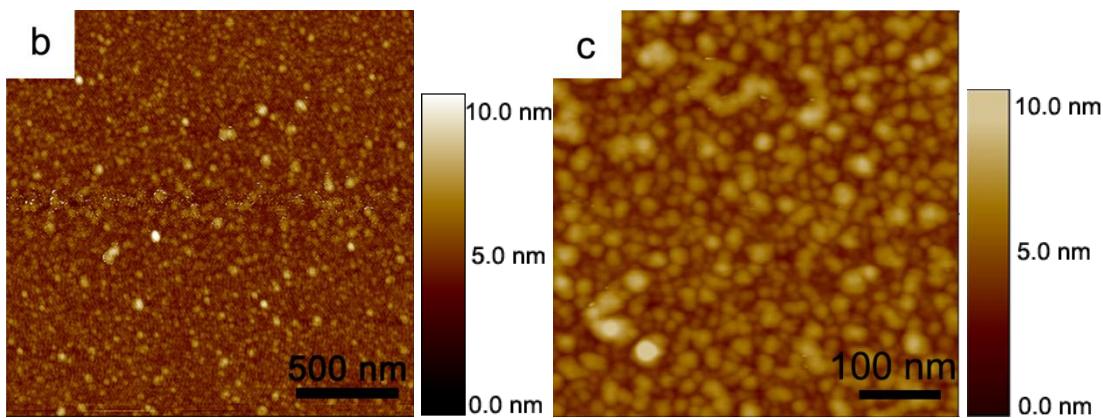


Figure 4. Height AFM images (a: 500 nm x 500 nm, b: 2 μm x 2 μm , c: 500 nm x 500 nm) of a film of *F7H10EO2* after transfer onto silicon wafers at a surface pressure of 30 mN m^{-1} (end of the slope, a) and 34 mN m^{-1} (after the slope, “plateau”, b-c)

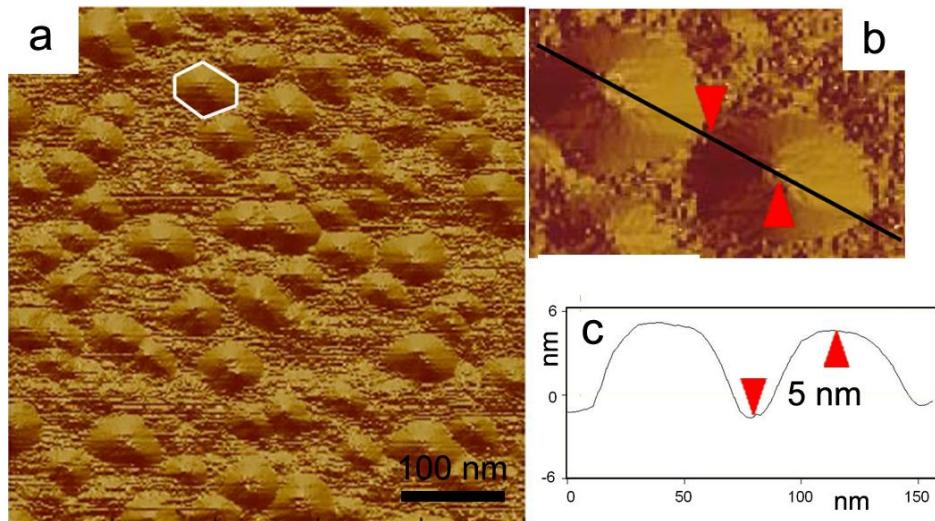


Figure 5. a) AFM image (500 x 500 nm) of a *F7H10EO2* monolayer transferred at 34 mN m^{-1} (illuminated topological image). b,c) Section analysis for a pair of neighbouring surface micelles.

Transferred monolayers of *F7H10EO2* were also investigated by AFM in the phase mode (Fig. 6). In that imaging mode, the phase shift of the oscillating cantilever relative to the driving signal is measured. This phase shift can be correlated with specific material properties that affect the tip/sample interaction. Phase shift measurements can be used to differentiate areas on a sample that have different friction, adhesion, or viscoelasticity properties.^[12, 13] The technique is used simultaneously with tapping mode. The observed color contrast resulting from the phase shift difference depends on the nature and

arrangement of the molecules on the surface. The grey scale reflects the hardness of the surface; a lighter grey corresponds to a harder surface.

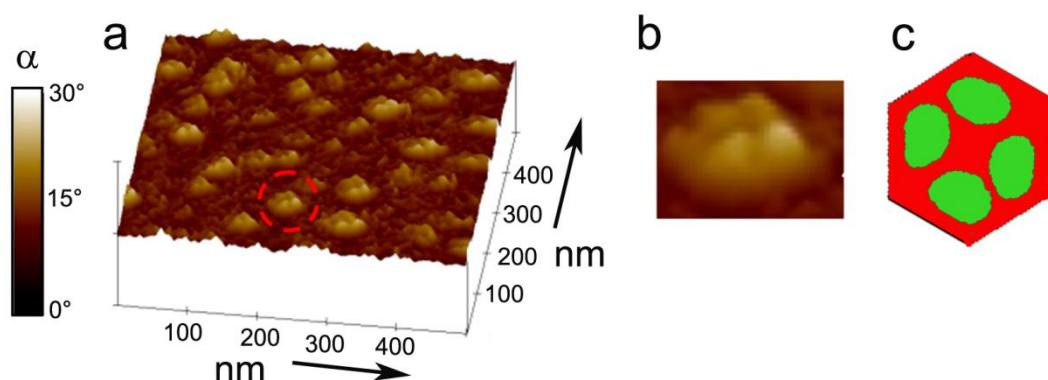


Figure 6. a) AFM phase mode image (surface plot 500 x 500 nm) of F7H10EO₂ transferred at 34 mN m⁻¹. b) Magnification of the surface micelle encircled in red in a), and c) possible arrangement of the FC (green domains), HC (red domain) and EO chains. α represents the phase shift of the oscillating cantilever.

Figure 6 clearly shows that the hardness/softness of the micelles' surface is not uniform (spherical). From four to six sub-peaks can be distinguished within a given surface micelle on the 3D phase images of Fig. 6. These more rigid (lighter colour in b or green in c) sub-peaks are separated from each other by softer (darker colour in b or red in c) regions. The 4-6 hard patches correspond to, and could confirm the presence of facets, while the edges and apex of the pyramid are less firm. It is likely that it is the formation of the more organized harder facets that determines the pyramidal, rather than spherical, shape of the new hemimicelles.

A hypothesis regarding the segregation of the molecules into compartments within the observed unconventional aggregates can be drawn from these AFM images. First, it is highly likely that the regions that appear in a lighter grey are rich in FC chains, since it is well established that these chains are more rigid than their hydrogenated counterparts, due to the reduced gauche/trans conformational freedom in the carbon backbone and to the larger size of the fluorine atom as compared to hydrogen.⁶ In addition, the FC chains are expected to be preferentially located in the external “shell” of the pyramid, since these chains have the strongest affinity for air. This location would also minimize the unfavourable

contact with water (prior to transfer). The stiffness and strong propensity for self-association of the fluorocarbon chains could explain the formation of the rigid facets. The EO arms, on the other hand, are expected to be located preferentially at the base of the pyramid, since, prior to the transfer, the EO chains should be oriented towards the water sub-phase, with which they have the largest affinity. The HC chains, being more flexible and less surface active than the FC chains, and being both hydrophobic and fluorophobic, are expected to be located within the core of the pyramid, in a fashion similar to that found for the surface hemimicelles formed by semifluorinated alkanes.¹¹ The HC chains would provide the suppleness and adaptability that would allow the FC chains to organize rigidly, thus making faceting possible. The HC chains would thus constitute the zones of softer texture (darker grey zones of Fig. 6).

Aqueous solutions of the *F7H10EO2* amphiphile (0.5 mmol L^{-1} , 0.035 wt \% (Fig. 7) and 1 mmol L^{-1} , 0.07 wt \%) were studied by DLS to verify the formation of aggregates and to estimate their hydrodynamic diameters (D_h) and size distribution. Aqueous dispersions of the triaffine were prepared by sonication (5 min) in 10 ml of ultra-pure water at room temperature. We expect that the hydrophilic PEO arm will stabilize these aggregates in water while the two other incompatible chains will form the hydrophobic core.

F7H10EO2 self assembles in water into “aggregates” with mean hydrodynamic diameter of 130 nm and a polydispersity index (I_p) of 0.2 (Fig. 7). The colloidal suspensions show a monomodal sized distribution. After one day, at room temperature without further stirring step, a slight growth of the “aggregates” is observed, even leading to two distinct populations (1 mmol L^{-1} , 0.07 wt \%). Either the system is not fully equilibrated one day after the preparation or exchange of molecules happens easily.

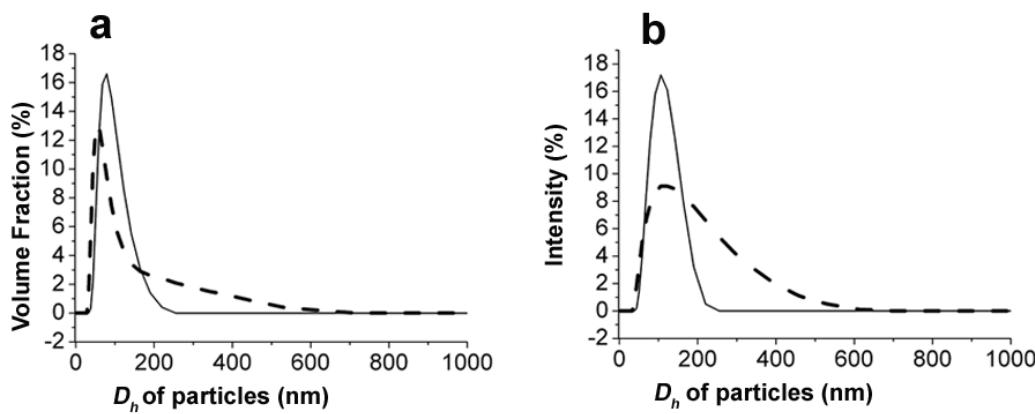


Figure 7. Particle size distributions of F7H10EO2 at 25°C in 0.035 wt % aqueous solutions as studied by DLS: (a) Volume fraction representation, (b) intensity representations, as a function of time: freshly sonicated (thin lines) and observed the next day (dash lines).

Cryo-TEM allows the direct visualization of the aggregates. Cryo-TEM micrographs of a dispersion of F7H10EO2 (1 mmol L⁻¹, 0.07 wt %) are depicted in Figure 8. Because the solvation of the hydrophilic chains will not provide any contrast with vitrified water, gray spheres observed, essentially represent the hydrophobic core of the aggregates and are in the range of 30 – 200 nm (Fig. 8a-b). However, the presence of EO segments, whose length is short, in the core of the aggregates cannot be excluded. Within this core, essentially no contrast has been detected. Only occasionally, darker domains were observed within the cores of the aggregates (indicated by arrows in Fig 8c-d) which could be relative to segregated FC domains. However, these darker areas could result from superposed aggregates. This absence of microphase separation between fluorinated and hydrogenated domains in the core of the aggregates might be explained either by the fact that the lengths of the antagonist hydrophobic blocks are no long enough to generate microphase separations, or the fluorinated segments are involved in too small domains which cannot be observed by cryo-TEM. Smaller aggregates are observed as well, as illustrated in Fig. 8e (See white arrows).

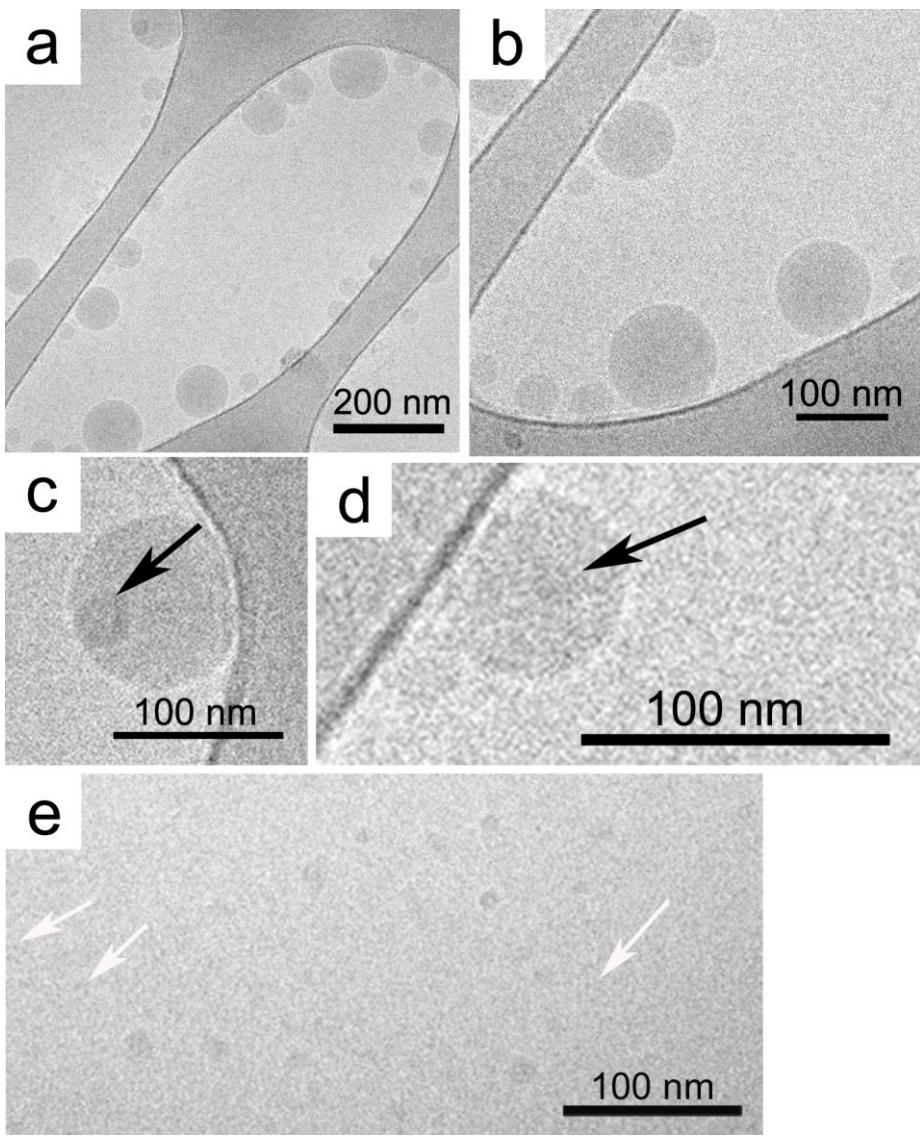


Figure 8. Cryo-TEM images of an aqueous dispersion of triaffine F₇H₁₀EO₂ (0.07 wt %). Black arrows in c) and d) indicate darker areas in the aggregates. White arrows in e) show small micelles observed in the vitrified water.

References

1. Li, Z.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Hillmeyer, M. A.; Lodge, T. P. *Science* **2004**, *306*, 98-101.
2. Kubowicz, S.; Baussard, J.-F.; Lutz, J.-F.; Thünemann, A. F.; von Berlepsch, H.; Laschewsky, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5262-5265.
3. Skrabania, K.; von Berlepsch, H.; Böttcher, C.; Laschewsky, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 271-281.
4. Bonifazi, D.; Spillmann, H.; Kiebele, A.; de Wild, M.; Seiler, P.; Cheng, F.; Guntherodt, J.; Jung, T.; Dietrich, F. *Angew Chem Int Ed* **2004**, *43*, 4759.
5. de Feyter, S.; Gesquière, A.; Abdel-Mottaleb, M.; Grim, P. C. M.; de Schryver, F. C.; Meiners, C.; Sieffert, M.; Valiyaveettil, S.; Müllen, K. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 520.
6. Riess, J. G. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4113-4131.
7. Krafft, M. P. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *8*, 213-214.
8. Laschewsky, A., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 274-281.
9. Kondo, Y.; Yoshino, N. *Curr. Opin. Colloids Interf. Sci.* **2005**, *10*, 88-93.
10. Miyazawa, H.; Wakatsuki, Y.; Kondo, Y.; Yoshino, N. *J. Oleo. Sci.* **2005**, *54*, 361.
11. Zhang, G.; Marie, P.; Maaloum, M.; Muller, P.; Benoit, N.; Krafft, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10412-10419.
12. Sanchez-Dominguez, M.; Benoit, N.; Krafft, M. P. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 522-528.
13. Harkins, W. D., *The Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold Publ. Corp.: New York, 1952.

III. Compléments de résultats

Des études préliminaires de DLS ont également été effectuées sur le composé *F5H10EO3*. Celui-ci présente à la fois un segment hydrophile plus long d'un motif *EO* et un segment fluoré plus court de deux CF_2 par rapport à son analogue *F7H10EO2*. Si l'augmentation de la longueur du segment hydrophile est favorable à la formation de micelles, la diminution de la chaîne fluorée peut ne pas être favorable à leur multicompartimentation. Nous avons fait le choix de ne présenter que les représentations en volume à la concentration de 0.06% en poids (Fig.1), car les deux concentrations testées présentent des courbes similaires, à la fois en intensité et en volume.

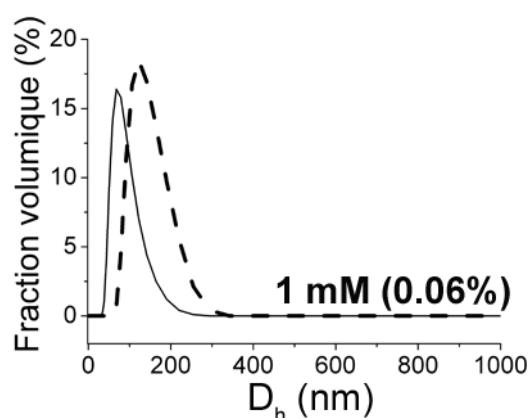


Figure 1. Comparaison de la distribution de la taille des objets formés par le *F5H10EO3* dans l'eau entre le jour de sonication (ligne pleine) et le lendemain (pointillés), par diffusion dynamique de la lumière (1 mmol L⁻¹, 0.06 % en poids), en fonction de la fraction volumique.

Les solutions à 0.06%/0.03% en poids possèdent des populations d'objets ayant un D_h moyen de 100/90 nm et une polydispersité (I_p) de 0.2/0.2 le premier jour, puis D_h moyen \sim 130/120 nm et $I_p \sim$ 0.1/0.1 le lendemain.

Conclusion Générale

L'intérêt des tensioactifs fluorés dépasse l'unique challenge que présente leur synthèse. Au sein d'une molécule ou macromolécule, l'association d'une chaîne fluorée avec des chaînes antagonistes hydrophile et lipophile, leur confère une forte activité de surface associée à une tendance prononcée à l'auto-association.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons étudié l'auto-organisation à l'interface eau/air et en solution de trois amphiphiles non-polaires semi-fluorés avec pour objectif principal, la création de nouveaux matériaux composites nanostructurés ou de nouvelles micelles multicompartimentées, en exploitant les phénomènes de ségrégation et d'auto-association induits par l'association forcée de segments incompatibles.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le comportement sous la compression, des micelles de surfaces obtenues par les diblocs *F8Hm* ($m = 16, 18, 20$) et *F10H16* à la surface de l'eau. A l'échelle macroscopique, les isothermes de compression couplées à des résultats de BAM indiquent que les monocouches de micelles de surface ne collabtent pas mais prennent part, sous la compression, dans la formation de surstructures dans la 3D, réversibles dans le cas des cycles de compression/expansion. Ces résultats ont été corrélés par des mesures d'AFM sur des films fins transférés par Langmuir-Blodgett (LB) sur un substrat hydrophile. Cette technique nous a permis de caractériser avec précision la composition des deux niveaux structurés présents sur l'eau avant le transfert. Nous avons démontré que le réseau hexagonal et dense de micelles en contact avec l'eau existe toujours, quelle que soit la pression de surface, et coexiste avec des structures 3D de natures différentes selon la longueur des segments fluorés et hydrocarbonés (*F8H20* : bicouche, *F10H16* : inflorescences).

Dans un second temps, nous avons entrepris la synthèse d'une nouvelle famille d'amphiphiles semi-fluorés tétrablocs, géminis non-polaires, constitués de deux diblocs *FnHm* couplés au niveau du carbone en β du CF_2 (« di(*FnHm*) »), dans l'objectif de mettre en évidence l'influence de la structure d'un amphiphile semi-fluoré non polaire, à la fois

sur son comportement auto-associatif à l'interface eau/air, dans l'eau, mais aussi sur sa structure solide. L'étude de l'état solide des di(*FnHm*) a contribué à améliorer les connaissances des ségrégations entre les chaînes fluorées et hydrocarbonées en bulk. Des expériences de DSC, de dilatométrie et l'indexation des pics de diffraction des RX aux petits angles, ont permis de démontrer l'existence de deux phases d'organisation différente: une mésophase dite haute température d'arrangement lamellaire (bicouche avec interdigitation des chaînes fluides hydrocarbonées), qui, au refroidissement, transite vers une phase smectique modulée de type ruban. L'arrangement en phase M_{HT} a été validé par simulation moléculaire dynamique et microscopie électronique à transmission cryogénisée (cryo-TEM) après fracture. Des études en diffraction électronique sur des films épitaxiés et l'observation en cryo-TEM des phases M_{LT} sont en cours. Elles permettront d'acquérir des informations complémentaires sur les structures des deux phases. Les études des films de Langmuir indiquent que les di(*FnHm*) forment des monocouches denses et stables lors d'un premier régime de montée en pression, suivi d'un large plateau de coexistence de phase avant une éventuelle seconde montée en pression. Nous avons également montré, avec plusieurs techniques, à l'échelle macroscopique (Langmuir/BAM) et nanoscopique (AFM après transfert par LB ou spin-coating) que les di(*FnHm*) sont le premier exemple de matériaux composites, formés sous pression (LB), composés sur les deux niveaux, de micelles de surface ($\text{Ø} \sim 40 \text{ nm}$, $h \sim 4 \text{ nm}$). De façon tout à fait imprévisible car totalement hydrophobes, ces composés forment des solutions colloïdales homogènes avec des tailles de particules de l'ordre d'une centaine de nanomètres (DLS), que nous n'avons pas réussi à visualiser par cryo-TEM.

Notre dernier objectif a été d'évaluer l'aptitude d'une molécule amphiphile semi-fluorée triaffine récemment synthétisée au sein de l'équipe, à former des surfaces structurées et des micelles multicompartmentées à l'échelle du nanomètre. Ces molécules forment des monocouches stables à la surface de l'eau, constituées de micelles de surface compartimentées. La visualisation par AFM de films fins transférés par LB permet d'affirmer que ces micelles de surface possèdent une ségrégation entre des domaines fluorés et des domaines hydrocarbonés. L'étude par DLS de dispersions dans l'eau révèle la formation d'agrégats micellaires de diamètres hydrodynamiques

compris entre 20-400 nm. La cryo-TEM permet une visualisation directe de ces agrégats. Leur éventuelle multicompartmentation reste délicate à évaluer.

Ces travaux de nanostructuration d'espaces à 2 et 3D nous permettent à présent d'envisager les synthèses de nouvelles architectures de molécules amphiphiles partiellement fluorées (de type cyclique ou en étoile par exemple), avec pour objectif l'élaboration de nouveaux objets auto-assemblés à la surface de l'eau ou en solution. Par ailleurs, les compressions à l'interface eau/air de films de copolymères à blocs semi-fluorés et de mélange *FnHm*/DPPE et di(*FnHm*)/DPPE sont également envisagées, afin de créer de nouveaux films aux nanostructurations originales. Enfin, l'intérêt des films nanopatternés obtenus par les *FnHm* et les di(*FnHm*), dans l'étude des interactions entre la surface et des objets biologiques, va être évalué (adsorption et réponse cellulaire, adhésion bactérienne).

Les champs d'applications potentielles des amphiphiles semi-fluorés sont vastes mais restent à être explorés (utilisation comme moule en lithographie douce et délivrance de médicament au sein de micelles à compartiments en particulier).

Tension et Pression de surface

1. Tension de surface (ou tension superficielle, γ)

γ mesure les forces moléculaires s'opposant à l'expansion de l'aire occupée par un liquide sur une surface. Une molécule placée à l'interface air/liquide perd une partie des interactions cohésives qu'elle entretenait avec ses voisines en volume (Fig. 1a). La déformation d'un liquide de manière à augmenter sa surface A de δA revient à fournir un travail δW proportionnel à δA : $\delta W = \gamma \delta A$. γ représente l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une unité. En dimension, γ est une énergie par unité d'aire soit le mJ m^{-2} .

γ peut également être considérée comme une force par unité de longueur. Si on déplace de δx une tige mobile placée sur de l'eau savonneuse, on fournit un travail δW tel que : $\delta W = F \delta x = 2 \gamma l \delta x$. γ est alors la force qui s'exerce par unité de longueur l de la tige. Son unité est alors également le mN m^{-1} ou dyn cm^{-1} . Cette force correspond à la force capillaire et est liée aux forces cohésives dans le liquide (Fig. 1b).

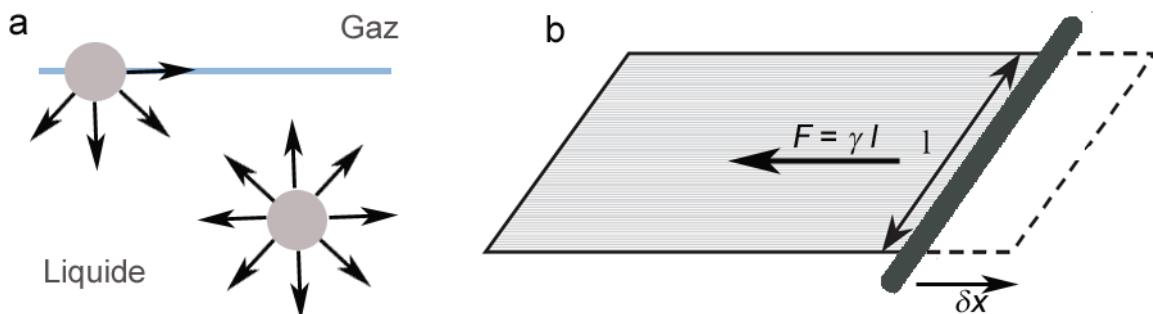


Figure 1. Illustrations schématiques de l'origine de γ

La tension superficielle élevée de l'eau ($\gamma_0 = 72.9 \text{ mN m}^{-1}$ à 20°C) rend compte de l'établissement entre les molécules polaires de l'eau, de liaisons hydrogènes. Ces forces (une dizaine de kT) sont responsables de leur forte cohésion. Inversement, les tensions superficielles d'un alcane fluoré ou non ($\text{C}_6\text{H}_{14} = 17.9 \text{ mN m}^{-1}$, $\text{C}_6\text{F}_{14} = 11.4 \text{ mN m}^{-1}$) sont beaucoup plus faibles car la cohésion entre les molécules est assurée par des forces environ dix fois moins énergétiques que les liaisons hydrogène, à savoir les interactions de Van der Waals.

2. Pression de surface (π)

π est définie comme la différence entre la tension superficielle de l'eau pure (γ_0) et celle de l'eau sur laquelle une monocouche de tensioactifs a été préalablement déposée (γ) : $\pi = \gamma_0 - \gamma$. Son unité est alors également le mN m^{-1} .

Le dispositif le plus souvent utilisé pour évaluer π est la plaque de Wilhelmy (Fig.2). Il consiste à mesurer la force nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface liquide/air. Ceci est possible grâce à l'immersion (ou émersion) d'un solide dans un liquide. La force est mesurée au moyen d'un capteur de micro-forces qui fournit un signal électronique enregistrable. Elle est reliée à l'angle de contact par la relation suivante :

$$F = \rho_l e l L g - \rho_e e l h g + 2(e+1) \gamma \cos\theta \quad (\text{Fig. 2}).$$

ρ_l et ρ_e : masses volumiques de la lame et de l'eau

g : accélération de la pesanteur

L , l et e : hauteur, largeur et épaisseur de la lame

h : hauteur de la partie immergée

θ : angle de contact entre la lame et le liquide

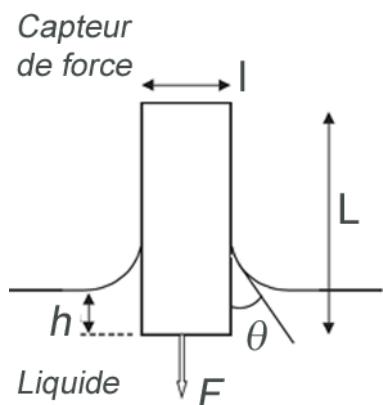


Figure 2. Représentation schématique de la plaque de Wilhelmy.

Ainsi, la différence de la force (ΔF) à exercer entre l'eau seule et l'eau recouverte de la monocouche (à h constant) donne accès à π .

$$\pi = \Delta F [2(e+1)]^{-1}$$

Annexe 2.

Microscopie à l'angle de Brewster (BAM)

Le BAM est une technique qui permet la visualisation directe de films d'épaisseur monomoléculaire à la surface de l'eau, à l'échelle du micron. Elle permet de suivre l'évolution de l'épaisseur du film à l'interface eau/air, mais également d'observer d'éventuelles coexistences de phases et son anisotropie optique.

Son principe est basé sur les propriétés de réflectivité des interfaces. Quand l'interface eau/air est éclairée à l'aide d'un faisceau de lumière polarisée dans le plan d'incidence (onde polarisée p), l'intensité du faisceau réfléchi est nulle quand l'angle d'incidence (θ) est égal à 53° (Fig. 1a). Cet angle est appelé angle de Brewster. Il est défini par $\tan \theta_B = n_2/n_1$, où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux milieux d'une interface parfaitement plane et infiniment mince ($n_1 = n_{\text{air}} = 1$, $n_2 = n_{\text{eau}} = 1.33$).

Quand l'eau est recouverte d'un film de molécules amphiphiles (le plus souvent une monocouche), ayant généralement pour épaisseur quelques dizaines d'Angströms, n_2 change et les anciennes conditions de Brewster ne sont plus satisfaites. Un objectif récupère la lumière réfléchie et en forme l'image (Fig. 1b). Elle est codée en niveaux de gris, qui est fonction de l'épaisseur du film, de son indice de réfraction et du temps d'obturation. Les formes géométriques observées sont elles, des indices de la fluidité de la couche.

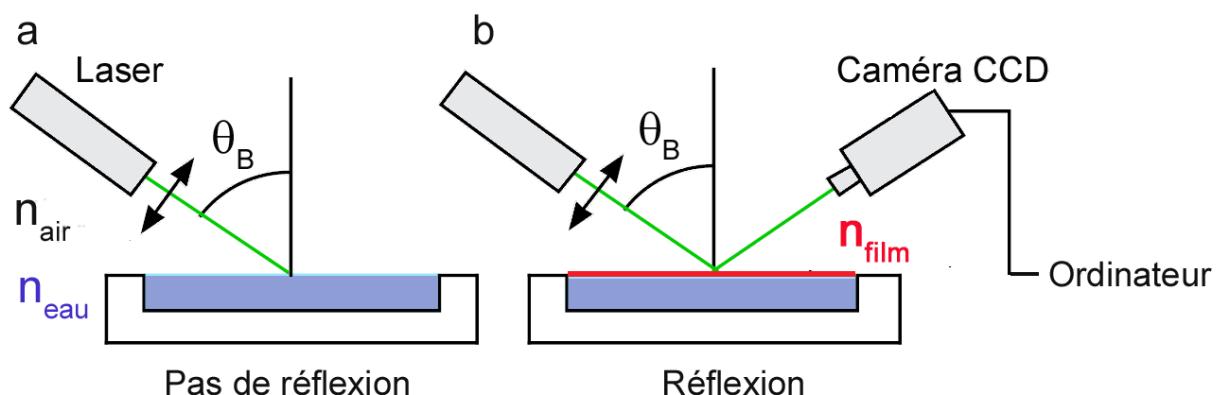


Figure 1. Représentation schématique du principe du BAM.

Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique qui permet de visualiser la rugosité de surface, et les propriétés mécaniques d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité. Cette spécificité la fait être une méthode dérivée de la microscopie à effet tunnel, qui elle est limitée à l'étude des surfaces conductrices ou semi-conductrices. Elle rend également compte de l'organisation et la distribution des phases cristallines (topologie). Sa résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, la verticale peut aller jusqu'à l'angstrom.

Son principe repose sur le déplacement d'une pointe métallique monoatomique, fixée à l'extrémité d'un levier souple de caractéristiques connues, à la surface de l'échantillon. A l'approche de la surface, la pointe exerce une force (répulsion de contact, forces d'attraction de Van der Waals, interaction coulombienne, magnétique...) sur l'échantillon, dont la déviation du levier est détectée par interférométrie laser. Durant le balayage de la pointe sur la surface, un signal lumineux est recueilli par un photodétecteur, puis converti en image par un système informatique (Fig.1).

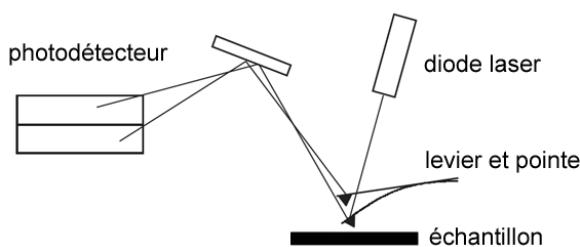


Figure 1. Principe simplifié de l'AFM.

Il existe différents modes de fonctionnement : le mode contact ou le mode résonant (contact intermittent), ayant chacun différents modes d'imagerie possibles. Le mode tapping est le plus utilisé. Le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, en surface de l'échantillon. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon, évitant ainsi les forces de friction. Le mouvement d'oscillation de la pointe est caractérisé par la variation de son amplitude (image en hauteur, suivi de la morphologie de la surface) ou bien par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation du piézo qui l'entraîne (image en phase, contraste caractéristique des propriétés de surface, de l'adhésion, de l'élasticité de l'échantillon)

Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les études de SAXS permettent d'identifier la nature de l'ordre rencontré dans un solide organisé. La diffraction des RX est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque point de la structure périodique (interactions rayonnement-matière). L'étude de la répartition spatiale de l'intensité du rayonnement diffusé va permettre la caractérisation de l'organisation de la matière. Dans les expériences de SAXS, la position angulaire des pics de diffraction est reliée aux distances inter-réticulaires par la loi de Bragg : $\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$

λ : longueur d'onde de diffraction (1.54Å)

d_{hkl} : distance périodique caractéristique

θ : angle de diffraction

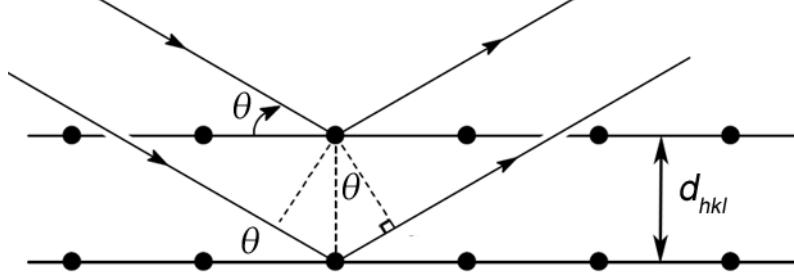


Figure 1. Réflexion de deux rayons incidents sur deux plans réticulaires parallèle distants de d_{hkl} . Les interférences sont constructives pour $\delta = n \lambda$ (avec : $\delta = 2d_{hkl}\sin(\theta)$, différence de marche entre deux rayons parallèles et n , un nombre entier).

Ainsi, le spectre de diffraction traduit les propriétés d'organisation du solide. La valeur de d_{hkl} dépend à la fois des paramètres de la maille, des indices de Miller et du mode de réseau. Par ailleurs, les intensités relatives des raies dépendent, quant à elles, du contenu atomique de la maille (nature et position des atomes).

Dans la région des petits angles, la position des pics donne accès à la fois, à l'ordre à grande distance existant au sein de la mésophase (typiquement la distance (d) entre les lamelles), et éventuellement aux paramètres de la maille. La région des plus grands angles renseigne sur l'arrangement moléculaire à plus faible distance pouvant exister entre les molécules (distances intermoléculaires, arrangement des molécules au sein des couches).

Microscopie électronique à Transmission (cryo-TEM et TEM après cryofracture)

La TEM repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons à haute tension focalisé sur l'échantillon, par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. En TEM, seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés (électrons transmis et diffusés élastiquement ou inélastiquement, respectivement sans ou avec perte d'énergie). Le faisceau transmis après passage dans l'échantillon comporte des informations sur sa structure. Comme en microscopie optique, la formation d'image en TEM résulte d'un phénomène d'interférences.

La cryo-TEM est une technique permettant d'observer des échantillons dans un état proche de leur état naturel et d'obtenir des informations structurales et morphologiques. L'essentiel des études a été réalisé à partir de solutions aqueuses. L'échantillon est gelé dans l'azote liquide afin que l'eau forme de la glace vitreuse non cristalline. Cette congélation rapide permet de préserver l'organisation interne de l'échantillon. C'est la seule technique permettant de visualiser dans l'espace directe et à l'échelle du nanomètre, la structure interne des particules colloïdales et des phases fluides organisées dans l'eau.

La TEM après cryo-fracture réside dans l'observation d'une réplique de la surface fracturée d'un échantillon cryo-figé (haut vide $\sim 10^{-8}$ mbar). La fracture s'effectue au niveau des zones de moindres résistances ou zones de faibles cohésions. Une réplique de la surface est obtenue par dépôt d'un alliage de platine et de carbone à un angle de 45°. La résistance mécanique de la réplique est renforcée par dépôt d'une seconde couche de carbone (à 90°). A température et pression ambiante, l'échantillon est dissous et la réplique déposée sur une grille de microscopie électronique. En imagerie directe, ce sont les zones de haute densité électronique s'opposant au passage des électrons, qui vont permettre le contraste, alors qu'après cryo-fracture, les zones sombres sont celles où le platine s'est accumulé.

Annexe 6.

Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le principe de la DLS est la diffusion de la lumière (émise par un laser) par des particules, en suspension dans l'échantillon, soumises à des mouvements (translation, rotation, vibration) aléatoires. Ainsi, la lumière réémise dans toutes les directions, subit une modification de sa longueur d'onde (et de sa fréquence) par effet Doppler. L'amplitude des variations dépendant des vitesses et directions des mouvements de chaque particule.

Ce mouvement brownien est fonction de la taille des particules : les petites ont une très grande mobilité, tandis que celle des grosses particules est plus faible. Ceci a pour conséquence des fluctuations temporelles de l'intensité diffusée (Fig.1).

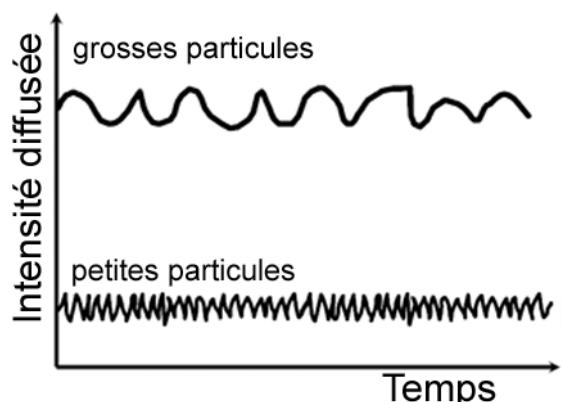


Figure 1. Fluctuations des intensités diffusées, en fonction du temps et de la taille des particules.

Ces fluctuations mesurées permettent de déduire les coefficients de diffusion de translation (par des fonctions de corrélation), eux-mêmes reliés à la taille des particules (rayon hydrodynamique R_h) par la loi de Stokes-Einstein :

$$D = kT(6\pi\eta R_h)^{-1}$$

T : température absolue

D : coefficient de diffusion translationnel

η : viscosité du solvant

k : constante de Boltzmann

R_h d'une particule quelconque est défini comme le rayon d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion.

Abbréviations

δ	Déplacement chimique
Δδ	Différence de déplacement chimique
Ø	Diamètre des micelles
ØHm	Section transverse d'une chaîne <i>Hm</i>
ØFn	Section transverse d'une chaîne <i>Fn</i>
π	Pression de surface
λ	Longueur d'onde du faisceau incident
γ₀	Tension superficielle de l'eau pure
γ	Tension superficielle de l'eau contenant un tensioactif en surface
A	Aire moléculaire
AIBN	Azobis(isobutyronitrile)
AFM (<i>Atomic Force Microscopy</i>)	Microscopie à force atomique
BAM (<i>Brewster Angle Microscopy</i>)	Microscopie à l'angle de Brewster
BuA	Acrylate de butyle
CCM	Chromatographie sur couche mince
CMC	Concentration micellaire critique
cryo-TEM	Microscopie électronique à transmission à froid
di(FnHm)	$(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})CH—CH(C_nF_{2n+1}CH_2)(C_{m-2}H_{2m-3})$
D_h	Diamètre hydrodynamique
DLS (<i>Dynamic Light Scattering</i>)	Diffusion dynamique de la lumière
DMAEMA	Méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle
DMF	Diméthylformamide
DPPE	Dipalmitoylphosphatidyléthanolamine
DSC (Differential Scanning Calorimetry)	Calorimétrie différentielle à balayage
E	Poly(éthylène d'éthyle)

EHA	Acrylate de 2-éthylhexyle
EOx	$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{O}$
EO	Poly(oxyde d'éthylène)
F'	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$
F	Poly(oxide de perfluoroéthylène)
F16	$\text{C}_{16}\text{F}_{33}\text{COOH}$
F18	$\text{C}_{18}\text{F}_{37}\text{COOH}$
FA	Acrylate de perfluorodécyle
FC	Fluorocarbure ou perfluorocarbure
Fn	Bloc fluorophile $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$
FnHm	$\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{H}$

FTIR (*Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy*)

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

G	Phase gaz
GISAXS (<i>Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering</i>)	
	Diffusion aux petits angles sous incidence rasante
HC	Hydrocarbure
Hm	Bloc lipophile $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$
HOPG (<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i>)	Graphite
HP	Oxatane de 3-éthyl-3-hydroxyméthyle
I/I₀	Intensité normalisée
I_p	Polydispersité
LB	Langmuir-Blodgett
LC	Phase liquide condensé
LE	Phase liquide expansé
L_n	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*)

M_{HT}	Phase haute température
M_{LT}	Phase basse température
OEGA	Acrylate d'oligoéthylène glycol monométhyléther
OPFMA	Méthacrylate d'octafluoropentyle
P	2-méthyl-2-oxazoline
PB	Poly(butadiène)
PDMAEMA	Poly(méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle)
PBLG	Poly(<i>L</i> – glutamate de γ -benzyle)
PEO ou O	Poly(oxyde d'éthylène)
PFPE	Poly(perfluoroéther)
PHPS	Perhydropolysilazane
PM-IRRAS (<i>Polarization Modulation-Infrared Reflection-Adsorption Spectroscopy</i>)	Spectroscopie Infrarouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation
POFPMA	Poly(méthacrylate d'octafluoropentyle)
PS	Poly(styrène)
PtBMA	Poly(<i>tert</i> -méthacrylate de butyle)
PtBS	Poly(4- <i>tert</i> -butoxystyrène)
PVBFP	Poly(pentafluorophényl 4-vinylbenzyl éther)
PVBM	Poly(chlorure de <i>N</i> -méthyl-4-(4-vinylbenzyl)morpholin-4-iium)
Q_{xy}	Vecteur de diffusion
r	Rayon de particule
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
RAFT (<i>Reversible Addition Fragmentation Trasnsfer</i>)	
S	Phase solide
SANS (<i>Small Angle Neutron Scattering</i>)	Diffraction des neutrons aux petits angles
SAXS (<i>Small Angle X-Ray Scattering</i>)	Diffraction des rayons X aux petits angles

TEM (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)	Microscopie électronique à transmission
THF	Tetrahydrofurane
TLC (<i>Thin Layer Chromatography</i>)	Chromatographie sur couche mince
WAXS (<i>Wide Angle X-Ray Scattering</i>)	Diffraction des rayons X aux grands angles

Publications

Compression of self-assembled nano-objects: 2D/3D Transitions in films of (perfluoroalkyl)alkanes – Persistence of an organized array of surface micelles.
de Gracia Lux C., Gallani J-L., Waton G., Krafft M.P., Chem. Eur. J. **2010**, 16, 7186-7198.

Non-polar gemini amphiphiles self-assemble into stacked layers of nano-objects.
de Gracia Lux C., Krafft M.P., Chem. Eur. J. **2010**, 16, 11539-11542.

Formation and stacking of self-assembled micelles in thin films.
de Gracia Lux C., Gallani J-L., Waton G., Krafft M.P., Small **2010**, submitted June 2010.

Solid state of fluorocarbon/hydrocarbon tetrablocks.
de Gracia Lux C., Donnio B., Heinrich B., Krafft M.P., to be submitted to Soft Matter.

Self-assembly of Y-shaped triaffine amphiphile – surface micelles with compartments and aggregation in water.
Sanchez-Dominguez M., de Gracia Lux C., Benoit N., Krafft M.P., to be submitted to Langmuir.

Communications

Non-polar fluorophilic/lipophilic gemini amphiphile : synthesis, solid state structure and behavior at interfaces.

de Gracia Lux C., Krafft M.P.

Communication orale réalisée lors du 19th International Symposium on Fluorine Chemistry Congress à Jackson Hole, WY (USA) du 23 au 28 Aout 2009.

Langmuir-Blodgett and spin-coated films formed by non-polar fluorophilic/lipophilic gemini amphiphile.

de Gracia Lux C., Krafft M.P.

Poster présenté lors du 19th International Symposium on Fluorine Chemistry Congress à Jackson Hole, WY (USA) du 23 au 28 Aout 2009.

Design, elaboration and study of nano-compartmented self-assemblies and interfacial films obtained by new architectures of semi-fluorinated alkanes.

de Gracia Lux C., Krafft M.P.

Poster présenté lors des Journées de l'ICS/LIPHT à Albé du 29 au 30 Juin 2009.

Non-polar gemini amphiphiles.

de Gracia Lux C., Krafft M.P.

Poster présenté lors des Journées de l'IPCMS à Strasbourg (France) du 4 au 6 Mai 2009.

Fluorocarbon/hydrocarbon tetrablock amphiphiles : synthesis, mesophase investigation and behavior at interfaces.

de Gracia Lux C., Krafft M.P.

Communication orale réalisée lors du 2nd European Chemistry Congress à Turin (Italie) du 16 au 20 Septembre 2008.