

Analogies entre chimie des solides et chimie moléculaire. Exemples en chimie de coordination

Jean-François Halet* chargé de recherche

Close Ties between the Solid State and the Molecular Chemistry. Examples in Coordination Chemistry

The understanding of the *chemical bond* in inorganic chemistry is a general topic allowing to encompass molecular organometallic chemistry, the solid state, and surface science. Close ties exist between these chemistries which may appear different at first sight. This is illustrated by the comparison of examples drawn from bulk rare earth metal borocarbides and molecular organometallic compounds containing all-carbon ligands, and solid state and molecular transition-metal inorganic clusters.

Liaison chimique, chimie moléculaire, chimie des solides, clusters métalliques, borocarbures.
Chemical bond, molecular chemistry, solid state, metallic clusters, borocarbides.

L'arrangement structural du rutile TiO_2 , composé minéral qui sert notamment de pigment blanc dans les peintures et les textiles par exemple, est bien connu des chimistes de l'état solide. Les atomes de titane sont en coordinence six, placés au milieu d'un octaèdre légèrement déformé d'atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène sont entourés de trois atomes de titane disposés dans un même plan aux sommets d'un triangle quasi-équilatéral (voir schéma 1) [1].

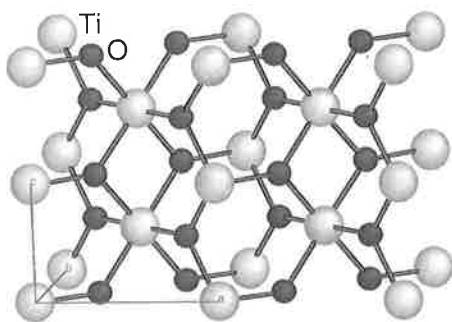


Schéma 1 - Arrangement structural du rutile TiO_2 .

Les chimistes de l'état moléculaire savent que dans la molécule du trisilylamine $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ par exemple, l'atome d'azote lié à trois atomes de silicium adopte lui aussi une géométrie triangulaire plane de type sp^2 comme les atomes d'oxygène dans TiO_2 (voir schéma 2) [2].

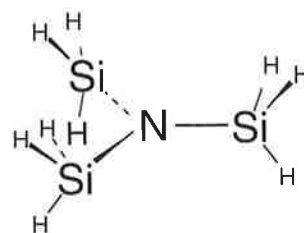


Schéma 2 - La molécule de trisilylamine $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$.

Ces deux composés apparaissent différents l'un de l'autre à première vue, et pourtant le même effet orbitalaire se cache derrière la planéité *inhabituelle* de l'atome d'azote dans $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ et des atomes d'oxygène dans le composé minéral rutile. Un simple comptage électronique montre que l'atome d'azote et les atomes d'oxygène en coordinence trois de type sp^2 sont « anormalement » entourés de huit électrons. Les systèmes de type AR_3 sont généralement plans pour six électrons, c'est le cas de BF_3 par exemple, et pyramidaux (sp^3) pour huit électrons, c'est le cas de NH_3 . Cependant, des géométries planes de type sp^2 peuvent être rencontrées pour le compte de huit électrons si les groupements R qui entourent l'atome A sont fortement accepteurs π . C'est ce qui se passe pour les atomes d'oxygène dans TiO_2 et pour l'atome d'azote dans la molécule $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$. Une forte interaction stabilisante a lieu entre l'orbitale non liante p_z des atomes d'oxygène et une combinaison d'orbitales d vacantes des atomes de titane dans TiO_2 . L'orbitale non liante p_z de l'atome d'azote est stabilisée grâce à une forte interaction avec une combinaison d'orbitales $\sigma^*_{\text{Si-H}}$ dans $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ [3].

Ces deux exemples empruntés à deux chimies généralement qualifiées de différentes illustrent le caractère particulièrement

* Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, URA CNRS 1495, Université de Rennes I, 35042 Rennes. Tél. : 02.99.28.67.78. Fax : 02.99.63.57.04. E.mail : halet@univ-rennes1.fr

unitaire de la façon dont peut être analysée la *liaison chimique*. Des liens, des ressemblances (mais aussi des différences) existent entre chimie moléculaire et chimie de l'état solide. L'objet de cet article est d'exposer quelques exemples appartenant à la chimie de coordination.

L'électron n'était pas encore découvert lorsque A. Werner énonça sa théorie de la coordination il y a une centaine d'années [4]. Sa découverte quelques années plus tard a fait qu'il est devenu depuis la base de toutes les théories qui permettent d'élucider la géométrie et la liaison dans tout système chimique. Aujourd'hui, la compréhension de la liaison chimique passe souvent par l'utilisation et l'interprétation par le chimiste théoricien de résultats provenant de calculs de chimie quantique obtenus au moyen de méthodes semi-empiriques et de méthodes plus quantitatives *ab initio* de type Hartree-Fock, post-Hartree-Fock [5] et fonctionnelle de la densité [6]. Ces résultats, accompagnés de quelques concepts issus de réflexions théoriques comme la théorie des orbitales frontières [7], l'analogie isolobale [8] ou les règles de comptage électronique, ont pour but d'aider à la compréhension, la rationalisation et la comparaison des composés chimiques étudiés.

La liaison chimique entre fragments organiques et leur hôte métallique en chimie moléculaire ou chimie des solides

L'engouement suscité actuellement pour les polymères organométalliques trouve sa justification dans leurs promesses d'utilisation. Les retombées en catalyse, la conversion de l'énergie solaire, la démonstration de propriétés en optique non linéaire, les propriétés de cristaux liquides, ou encore la faculté d'agir comme précurseurs de phases métalliques carbonées, constituent quelques unes des applications potentielles réservées aux oligomères ou polymères organométalliques. D'autres intérêts concernent également l'étude de leurs propriétés électroniques (« fils moléculaires »), la compréhension des transferts de charge électronique entre les centres métalliques et les ligands carbonés (composés à valence mixte, magnétisme), ou la comparaison avec certains composés de l'état solide (variétés allotropiques du carbone comme le carbyne).

Les composés *métalla-ènes* et *métalla-yne*s occupent une place de choix dans ce domaine. Ce sont des molécules organométalliques plus ou moins linéaires constituées alternativement de greffons métalliques ML_m et de ligands carbonés C_n [9]. Ces espèces comme $[\{Re(C_5Me_5)(NO)(PPh_3)Mn(C_5H_5)(CO)_2\}(\mu-C_3)]^+$ [10], $\{Fe(C_5Me_5)(dppe)\}_2(\mu-C_8)$ [11] ou $\{Re(C_5Me_5)(NO)(PPh_3)\}_2(\mu-C_{20})$ [12] (voir schéma 3) sont des entités contenant des systèmes à électrons π susceptibles de servir par exemple d'intermédiaires pour la synthèse de nouveaux substrats organiques ou de précurseurs de polymères métalliques.

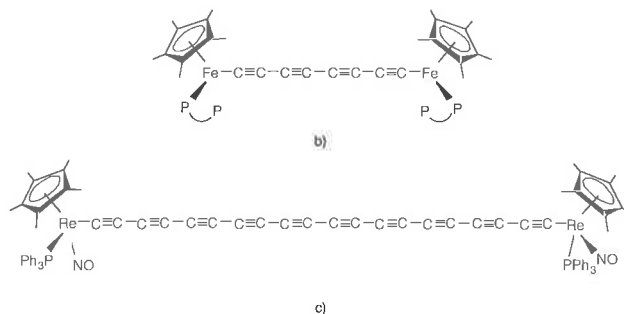
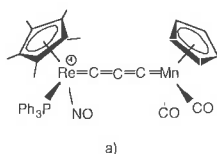


Schéma 3 - a) $[\{Re(C_5Me_5)(NO)(PPh_3)Mn(C_5H_5)(CO)_2\}(\mu-C_3)]^+$;
b) $\{Fe(C_5Me_5)(dppe)\}_2(\mu-C_8)$;
c) $\{Re(C_5Me_5)(NO)(PPh_3)\}_2(\mu-C_{20})$.

Dans le même champ d'investigation, des travaux importants sont consacrés à la chimie organométallique dite « modulaire » dont le but ultime est de lier entre elles des « briques » métal-carbone de façon à former des arrangements infinis. Celui illustré sur le schéma 4 constitué de fragments éthyne et cyclobutadiènes complexés par des greffons fer-tricarbone en est un exemple. Toutefois, si la synthèse de segments moléculaires organométalliques est relativement aisée, leur assemblage conduisant à des réseaux bidimensionnels reste un défi [13].

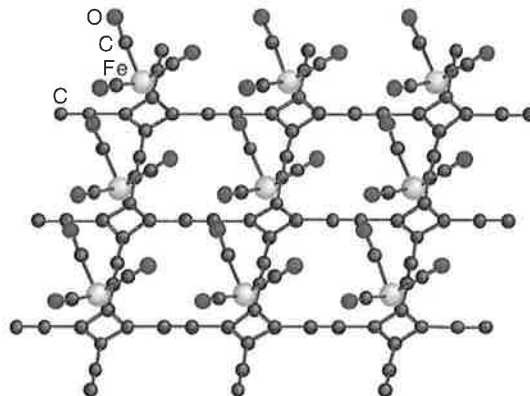


Schéma 4 - $\{Fe(CO)_3\}[(c-C(C))_4]_{\infty}$: exemple d'un réseau organométallique bidimensionnel hypothétique.

Devant de tels efforts d'investigation, il est légitime de se demander si des composés sinon identiques du moins analogues existent dans d'autres domaines de la chimie comme celui des solides par exemple. Le chimiste habitué au langage orbitalaire en chimie moléculaire hésite à appréhender la liaison chimique en chimie de l'état solide, souvent freiné par l'utilisation d'un « jargon technique » auquel il n'est pas habitué : densité d'états ou structure de bandes, niveau de Fermi, distorsion de Peierls [14]... Aussi, au risque de trop simplifier les choses, on s'emploiera par la suite à escamoter tout langage qui ne serait familier qu'aux chimistes de l'état solide, même si chacun des termes qui viennent d'être mentionnés a sa correspondance en chimie moléculaire : diagramme d'orbitales moléculaires, HOMO et LUMO, distorsion Jahn-Teller... Les mêmes outils, les mêmes concepts peuvent être utilisés pour aborder la structure électronique des composés moléculaires et les composés de l'état solide ; on peut facilement passer de la molécule discrète au composé infini. Il suffit de « regarder » ce dernier comme une « molécule géante ».

La chimie des borocarbures de terres rares est un domaine en pleine expansion en chimie de l'état solide. En effet, ces matériaux adoptent des arrangements structuraux variés et constituent à eux seuls une mine de phases originales. Ce sont des composés ayant des propriétés mécaniques intéressantes et qui présentent également des propriétés de conductivité et même pour certains d'entre eux de supraconductivité électrique. D'un point de vue plus fondamental, ce genre de matériaux présente comme nous allons le voir une analogie avec certains complexes moléculaires à ligands carbonés mentionnés plus haut. Un examen attentif de ces composés ternaires montre que la structure cristalline de ces borocarbures de terres rares est étroitement liée au nombre d'électrons associés aux atomes de carbone et de bore. Si l'on utilise le concept de Zintl-Klemm [15], c'est-à-dire si l'on considère que les éléments métalliques moins électronégatifs que les atomes de bore et de carbone, transfèrent formellement leurs électrons de valence au réseau organique (bore-carbone), on peut calculer la concentration en électrons de valence (CEV) moyenne autour de chacun des atomes légers (bore ou carbone). Cette CEV, comprise entre 4 et 8, permet de classer les borocarbures de terres rares en trois grandes familles [16].

Pour des basses valeurs de la CEV, les composés adoptent une structure en mille-feuilles faite alternativement de feuillets métalliques et de feuillets de bore et de carbone. Différents arrangements à l'intérieur même des feuillets bore-carbone sont rencontrés en fonction du type d'atomes métalliques mis en jeu [16,17]. Dans α - UB_2C par exemple, l'arrangement d'un feuillet résulte de la condensation de cycles à huit atomes B_6C_2 avec les atomes de bore en coordinence trois de type sp^2 et de carbone en coordinence deux de type sp (voir schéma 5a) [18]. La brique élémentaire permettant la construction du réseau bore-carbone est l'entité linéaire B-C-B. Des études théoriques indiquent qu'une charge formelle de 4^- par entité B_2C rend compte de la planéité des feuillets bore-carbone dans α - UB_2C (voir schéma 5b). Cependant, la linéarité du motif de répétition B-C-B dans le réseau bore-carbone pour un tel compte électronique viole les règles d'hybridation orbitale qui prévoient une entité coudée. Ceci est dû à la différence d'électronégativité importante entre le bore et le carbone [16,19]. Le rôle des couches métalliques est important. De fortes interactions covalentes ont lieu entre les atomes métalliques et les feuillets bore-carbone stabilisant la charge anionique des motifs $(B_2C)^{4-}$. Si les composés comme celui décrit sur le schéma 4 appartiennent toujours au domaine du rêve pour le chimiste moléculaire, on constate qu'en chimie de l'état solide la stabilisation de réseaux bidimensionnels au moyen d'ajouts métalliques est un exercice relativement aisé (schéma 5).

Les composés de formule MBC comme UBC décrit sur le schéma 6 [20], dont la CEV est aux environs de 5, présentent des arrangements unidimensionnels en zig-zag d'atomes de bore branchés par des atomes de carbone, se faufilant dans des canaux métalliques. Ces chaînes font penser au *trans*-polyacétyle. Une analyse de la structure électronique de ces composés a montré que selon le compte électronique formel, les chaînes pouvaient être régulières comme dans YBC ou UBC $((BC)^{3-})$, un seul type de liaisons B-B ou irrégulières $((BC)^{4-})$, alternance de contacts longs et courts B-B comme dans ThBC. La distorsion rencontrée dans ThBC provient d'une instabilité de Peierls (équivalent à l'effet Jahn-Teller en chimie moléculaire) [21].

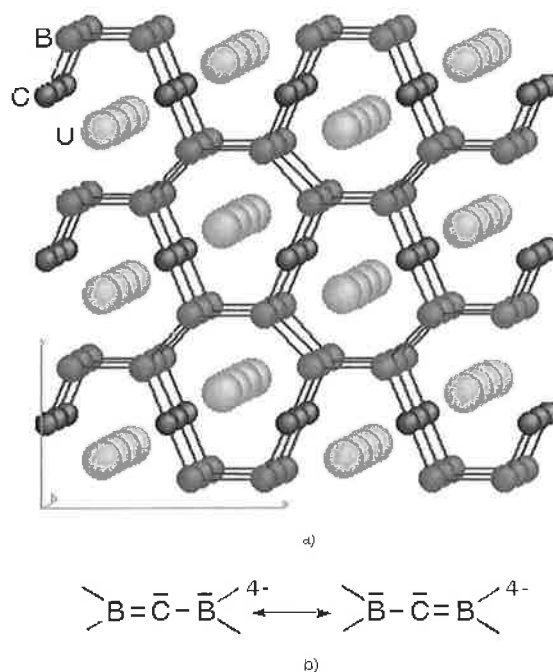


Schéma 5 - a) Arrangement structural de UB_2C .
b) Formules de Lewis mésomères du motif $(B_2C)^{4-}$.

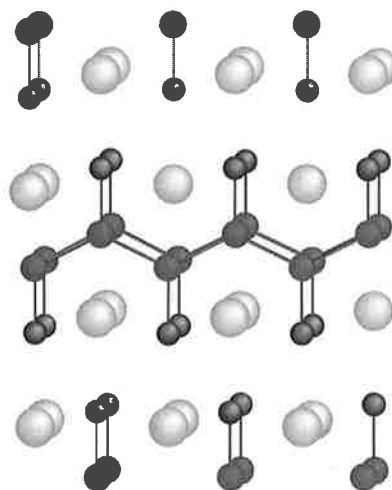


Schéma 6 - Arrangement structural de UBC.

Pour les matériaux plus riches en électrons (CEV supérieure à 5), les atomes métalliques s'arrangent en un réseau tridimensionnel de façon à former des cavités où viennent se loger des chaînettes de bore et de carbone de dimension finie. C'est le cas du composé métallique Sc_2BC_2 qui a la particularité de présenter des entités linéaires isolées BC_2 au sein d'un treillis métallique (voir schéma 7) [22]. Des études théoriques ont montré que le remplissage des orbitales moléculaires liantes et non liantes de ces unités BC_2 conduisait à une charge formelle de 5^- par entité BC_2 qui, comme montré sur le schéma 8, les rend isoélectroniques à CO_2 ou encore à l'anion $(C_3)^{4-}$ présent dans le composé organométallique moléculaire $[\{\text{Re}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}(\mu-C_3)]^+$ mentionné plus haut. Une telle charge est en accord avec le caractère de liaison double B-C observé expérimentalement [22]. Les calculs de bandes ont montré un fort caractère

covalent entre les atomes de carbone des unités BC_2 et les atomes de scandium, résultant d'une importante donation électronique des « ligands » $(BC_2)^{5-}$ vers les orbitales métalliques et d'une légère rétrodonation des atomes métalliques vers les unités $(BC_2)^{5-}$. Sc_2BC_2 est donc un composé de chimie de coordination où le modèle de Dewar-Chatt-Ducanson [23], utilisé pour rendre compte de la liaison métal-ligand en chimie organométallique, s'applique particulièrement bien.

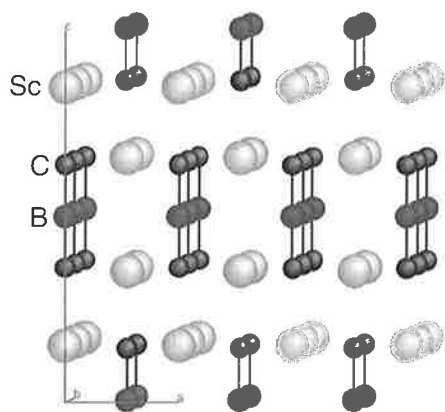


Schéma 7 - Arrangement structural de Sc_2BC_2 .

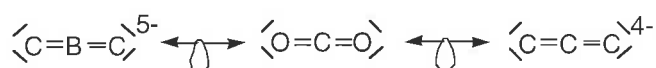


Schéma 8 - Formules de Lewis de $(BC_2)^{5-}$, CO_2 et $(C_3)^{4-}$.

Des chaînettes « moléculaires » de bore et de carbone plus longues et plus ou moins linéaires peuvent être observées dans d'autres phases ternaires comme $Ce_{10}B_9C_{12}$ qui renferme des chaînons B_4C_4 et B_5C_8 (voir schéma 9) [24]. Des calculs théoriques indiquent que l'on a affaire à des « cumulènes déprotonés » $(B_4C_4)^{8-}$ et $(B_5C_8)^{9-}$ (les atomes d'hydrogène sont remplacés par des charges négatives) complexés dans une matrice métallique (voir schéma 10). Le mode de liaison covalent métal-ligand dans ces matériaux est apparenté à celui abondamment observé en chimie organométallique moléculaire comme dans les espèces métalla-ènes et métalla-yne montrées sur le schéma 3 [24].

La liaison chimique dans les clusters octaédriques condensés inorganiques des métaux de transition

Depuis de nombreuses années, la chimie des clusters métalliques, composés dans lesquels un ensemble d'atomes métalliques forme un arrangement polyédrique entourés de ligands, est un domaine en pleine effervescence. Les propriétés catalytiques de certains clusters organométalliques, les propriétés de supraconduction dans les phases de Chevrel par exemple, ou les implications biologiques des analogues inorganiques du cubane constituent quelques exemples dont les intérêts ne sont plus à démontrer. Il faut mentionner également des raisons d'ordre plus fondamental comme celles découlant des propriétés magnétiques, des transferts électroniques entre la cage métallique et les ligands, ou pour les clusters de grande nucléarité de la comparaison avec les cristallites métalliques (nanochimie). Concernant ce dernier point, des efforts assez importants sont actuellement entrepris dans la synthèse de nouveaux clusters moléculaires

[25]. Ceci est fait dans un souci de miniaturiser les propriétés généralement rencontrées à l'état métallique, c'est-à-dire tenter de répondre à la question fondamentale qui est de savoir à partir de quelle taille un cluster moléculaire commence-t-il à développer les propriétés typiques d'une particule métallique.

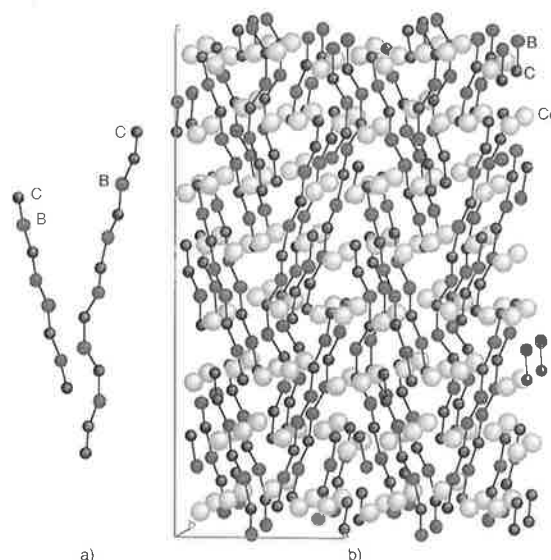


Schéma 9 - $Ce_{10}B_9C_{12}$: a) Chaînons B_4C_4 et B_5C_8 isolés ; b) B_4C_4 et B_5C_8 dans leur environnement métallique.

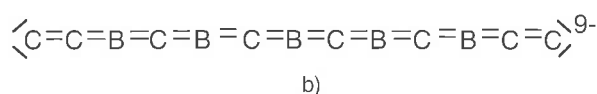
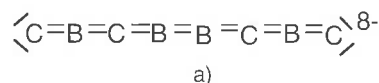


Schéma 10 - Formules de Lewis de a) $(B_4C_4)^{8-}$ et b) $(B_5C_8)^{9-}$.

Il y a conceptuellement deux façons de fabriquer des édifices clusters de haute nucléarité. L'une consiste à accroître la taille d'un cluster de façon isotrope par addition successive de couches d'atomes métalliques et de ligands conduisant à des espèces de type « oignons » comme $Cu_{20}Se_{13}(PET_3)_{12}$ (voir schéma 11). Dans cette espèce, un atome d'arsenic central est encapsulé dans un cube régulier d'atomes de cuivre, lui-même entouré par une cage formée des atomes de cuivre et de sélénium restants [25,26].

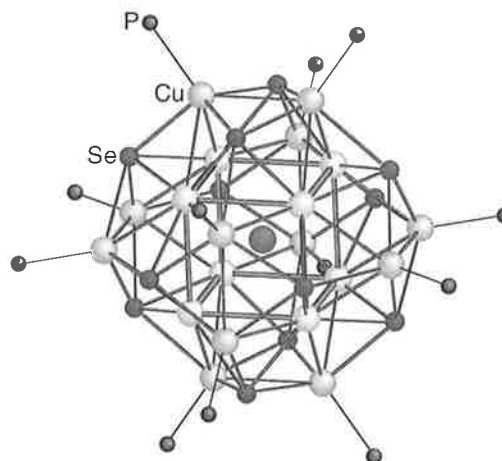


Schéma 11 - Structure moléculaire de $Cu_{20}Se_{12}(16-Se)(PET_3)_{12}$. Les groupements éthyles sont omis par souci de clarté.

L'autre possibilité est de construire des architectures de façon anisotrope résultant de la condensation de motifs clusters « élémentaires » dans une direction privilégiée. D. Fenske en Allemagne a montré que ceci était particulièrement aisé dans le cas d'entités octaédriques. Il a ainsi préparé des édifices moléculaires composés d'octaèdres métalliques se condensant au travers de faces communes, avec des métaux de transition riches en électrons comme $\text{Ni}_{12}(\mu_4\text{-Se})_6(\mu_3\text{-Se})_6(\text{PET}_3)_6$ (voir schéma 12) [25,27]. Un tel arrangement structural est bien connu en chimie de l'état solide avec les métaux de transition plus pauvres en électrons de la gauche du tableau périodique [25]. $\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$, caractérisé dans notre laboratoire, en est un exemple (voir schéma 13) [28].

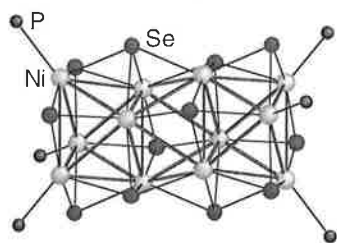


Schéma 12 - Structure moléculaire de $\text{Ni}_{12}\text{Se}_{12}(\text{PET}_3)_6$. Les groupements éthyle sont omis par souci de clarté.

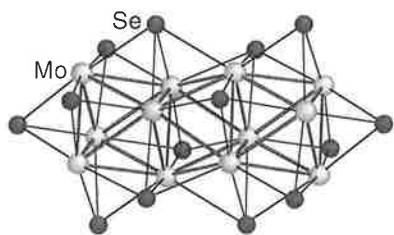


Schéma 13 - Arrangement structural du motif $[\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}]^{2-}$ présent dans $\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$.

Dans les clusters, l'arrangement des atomes dans l'espace est généralement intimement lié au nombre d'électrons associés à leur cœur métallique. Ceci a été particulièrement vérifié pour les clusters à ligands accepteurs π dans lesquels un réarrangement structural est souvent observé lors d'un changement du compte électronique [29]. Il n'en est pas de même en revanche pour les clusters inorganiques à ligands donneurs π qui peuvent parfois offrir un large éventail de comptes électroniques pour une même géométrie [30]. C'est le cas des espèces octaédriques condensées qui viennent d'être mentionnées. Bien que gouvernés par le même principe structural, les composés décrits sur les schémas 12 et 13 par exemple diffèrent largement par leur nombre d'électrons (180 vs. 142). Une comparaison du mode de liaison métal-métal et métal-ligand dans ces architectures moléculaires et leurs analogues de l'état solide moins riches en électrons a été entreprise, afin de mieux comprendre la stabilité d'un tel édifice pour des comptes électroniques aussi différents.

Des calculs théoriques ont montré que les espèces au molybdène rencontrées en chimie de l'état solide étaient déficitaires en électrons. Par conséquent, l'addition de quelques électrons supplémentaires devrait être possible sans entraîner une modification importante de leur arrangement structural [31]. Des travaux expérimentaux sont venus confirmer ces conclusions. L'insertion d'atomes de cuivre dans le matériau tridimensionnel $\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$ est possible conduisant à un changement du compte électronique et par conséquent des propriétés

physiques, sans altérer toutefois de façon notable l'architecture de l'édifice cluster $\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$ [32]. D'un autre côté, il doit être possible d'oxyder les espèces moléculaires riches en électrons au cobalt et au nickel comme $\text{Ni}_{12}\text{Se}_{12}(\text{PET}_3)_6$. Quel que soit le nombre d'électrons de ces espèces moléculaires ou de l'état solide, le rôle des ligands est de stabiliser la cage métallique au travers de fortes interactions métal-ligand covalentes.

Les « morceaux choisis » brièvement exposés ici ont simplement pour but de montrer que la chimie de coordination n'est pas l'apanage de la chimie moléculaire, mais qu'elle peut également se rencontrer en chimie de l'état solide. Nous espérons que le lecteur qui s'intéresse à la chimie moléculaire réalisera l'intérêt d'effectuer quelques incursions de temps à autre en chimie de l'état solide.

Remerciements. Je tiens à remercier les principaux collaborateurs qui ont participé aux travaux mentionnés dans cet article : Prof. J.-Y. Saillard, Dr G. Frapper, Dr E. Furet, R. Gautier, Dr S. Kahlal, F. Ogliaro, Dr F. Wiltkar et Dr B. Zouchoune.

Références

- [1] Cromer D. T., Herrington K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, p. 4708.
- [2] Hedberg K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, p. 6491.
- [3] Albright T., Burdett J.K., *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1992**, p. 123.
- [4] Voir Kauffman G. B. dans *Coordination Chemistry, A Century of Progress*, édité par Kauffman G. B., American Chemical Society, Washington, DC, **1994**, p. 3.
- [5] Voir par exemple : Simons J., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p. 1017.
- [6] Voir par exemple : a) Ziegler T., *Chem. Rev.*, **1991**, 91, p. 651. b) Ziegler T., *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, p. 743. c) Kohn W., Becke A. D., Parr R. G., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, p. 12974.
- [7] a) Fukui K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, p. 801. b) Fukui K., *Science*, **1982**, 218, p. 747.
- [8] Hoffmann R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, p. 711.
- [9] Voir par exemple : Bunz U. H. F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 969.
- [10] Weng W., Ramsden J. A., Arif A. M., Gladysz J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 3824.
- [11] Coat F., Lapinte C., *Organometallics*, **1996**, 15, p. 477.
- [12] Gladysz J. A., Bartik T. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 414.
- [13] a) Bunz U. H. F., *Organometallics*, **1994**, 13, p. 4649. b) Bunz U. H. F., *Chem. Ber.*, **1996**, 129, p. 785.
- [14] Pour une introduction générale à la liaison chimique en chimie de l'état solide, voir a) Hoffmann R., *Solids and Surfaces, A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, **1988**. b) Burdett J. K., *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [15] a) Zintl E., *Angew. Chem.*, **1939**, 1, p. 52. b) Klemm W., *Proc. Chem. Soc. London*, **1958**, p. 329.

- [16] Wiitkar F., Kahlal S., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Bauer J., Rogl P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 251.
- [17] Wiitkar F., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Rogl P., Bauer J., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 1297.
- [18] Rogl P., Fischer P., *J. Solid State Chem.*, **1991**, *90*, p. 285.
- [19] Frapper G., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Volatron F. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, p. 12164.
- [20] Rogl P., Rupp B., Felner I., Fischer P., *J. Solid State Chem.*, **1993**, *104*, p. 377.
- [21] Wiitkar F., Kahlal S., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Bauer J., Rogl P., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 1248.
- [22] Halet J.-F., Saillard J.-Y., Bauer J., *J. Less-Common Met.*, **1990**, *158*, p. 239.
- [23] a) Dewar M. J. S., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, *18*, p. C79.
b) Chatt J., Ducanson L. A., *J. Chem. Soc.*, **1953**, p. 2939.
- [24] a) Ansel D., Bauer J., Bonhomme F., Boucekkine G., Frapper G., Gougeon P., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Zouchoune B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 0000. b) Bauer J., Boucekkine G., Frapper G., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Zouchoune B., *J. Solid State Chem.*, soumis pour publication.
- [25] *Clusters and Colloids : From Theory to Applications*, édité par Schmid G., VCH, Weinheim, **1994**.
- [26] Fenske D., Krautscheid H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, p. 1452.
- [27] Fenske D., Ohmer J., Hachgenai J., Merzweiler K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, p. 1277.
- [28] Gougeon P., Potel M., Sergent M., *Mat. Res. Bull.*, **1987**, *22*, p. 1087.
- [29] Pour une introduction à la chimie des clusters voir par exemple : Mingos D. M. P., Wales D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1990**.
- [30] Voir par exemple : Furet E., Le Beuze A., Halet J.-F., Saillard J.-Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 274 ; **1995**, *117*, p. 4936.
- [31] Gautier R., Halet J.-F., Saillard J.-Y., résultats non publiés.
- [32] Gautier R., Martin J.-P., Potel M., résultats non publiés.

Solides organo-minéraux par sol-gel et applications en optique

Jean-Pierre Boilot* professeur

Les nombreux travaux effectués depuis une vingtaine d'années dans le domaine de la mise en forme par procédé sol-gel ont permis une bonne connaissance des diverses étapes mises en jeu. Une revue des principaux travaux a résumé les acquis importants concernant ce procédé : dans un premier stade, la formation d'unités élémentaires nanométriques est réalisée par hydrolyse-condensation d'un précurseur moléculaire de type alkoxyde. A cette étape succède une phase d'agrégation avec croissance d'amas fractals dont la dimension 2 a été déterminée par des techniques de diffusion. Finalement, la gélification se produit par percolation des amas lacunaires. La détermination des exposants critiques associés au mécanisme de percolation a été effectuée par mesures rhéologiques.

La principale difficulté rencontrée, concernant cette voie de mise en forme sol-gel, est la génération de contraintes importantes lors du séchage, provoquant la fissuration du matériau. Cette difficulté a été résolue par l'incorporation de groupements organiques, décrits comme modificateurs de réseau,

assurant hydrophobicité et souplesse lors du séchage. Cette utilisation de précurseurs alkoxydes modifiés type $\text{RSi}(\text{OR})_3$ a été également mise à profit pour améliorer, par exemple, la compatibilité d'un film sol-gel déposé avec un substrat en verre ou de nature polymère.

Ce procédé de mise en forme est bien adapté à l'encapsulation de systèmes moléculaires « invités » dans une matrice « hôte » sol-gel. L'équipe de J.-P. Boilot a développé dans le domaine des applications optiques, une démarche originale consistant à maîtriser les interactions entre le système moléculaire « invité » et la matrice « hôte » pour contrôler les propriétés optiques.

Parmi les propositions énoncées au cours de la discussion, un axe de recherches concerne le meilleur contrôle des défauts, par exemple de structures aux interfaces, avec comme objectif d'élargir la gamme des interactions entre le système moléculaire « invité » et la matrice « hôte ».

Référence

Boilot J.P., Chaput F., Gacoin T. et al, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1996**, t. 322, série IIb, p. 27-43.

* École polytechnique, Physique de la matière condensée, URA 1437, route de Saclay, 91128 Palaiseau. Tél. : 01.69.33.46.51. Fax : 01.69.33.30.04. E.mail : jean-pierre.boilot@polytechnique.fr