Les 20e JIREC au service de la chimie inorganique

Comité scientifique : Claude Forano, Katia Araujo da Silva, Malika El Ghozzi, Christophe Caperaa, André de Roy, Marie de Roy, Marc Dubois, Christine Taviot-Guého et Éric Tomasella

Les 20e Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie (JIREC) ont été organisées en Auvergne à Murol, du 11 au 14 mai dernier, par le Laboratoire des matériaux inorganiques de l'Université Blaise Pascal en collaboration avec la division Enseignement-Formation de la SFC, sur le thème de « l'enseignement de la chimie inorganique ». Dans cet article, les organisateurs donnent un résumé des suggestions faites par les congressistes dans le cadre des ateliers. A la suite de cet article se trouvent les textes des conférences données lors de ces Journées.

Traiter de plus de 113 éléments chimiques, générant des dizaines de milliers de composés dans tous les états de la matière, voilà l'ambition « unificatrice » de la chimie inorganique qui a de quoi effrayer plus d'un apprenti scientifique pourtant fortement attiré par la chimie. Comment en effet rapprocher des familles d'éléments et de composés *a priori* si différents dans leurs apparences, leurs propriétés physiques ou leurs réactivités chimiques, comme les composés minéraux, les métaux et alliages, les polymères inorganiques, qui impliquent des associations chimiques énergétiquement si diverses ?

Or, c'est une discipline qui présente un développement industriel et un impact économique forts, potentiellement générateurs d'emplois, en particulier dans le domaine de la chimie de base : production d'acides et de bases, de sels, de produits élaborés, production et conditionnement de gaz. La parachimie, la chimie fine et la pharmacie sont également concernées. Les composés inorganiques sont essentiels pour la formulation et l'amélioration des matériaux modernes (catalyseurs, semi-conducteurs, fibres optiques, céramiques, matériaux supraconducteurs). La chimie inorganique irrigue un grand nombre de secteurs de l'industrie chimique et son impact sur l'environnement devient incontournable.

Malheureusement, la chimie inorganique est souvent appréhendée par nos élèves ou nos étudiants comme une discipline trop vaste, aux contours mal définis, ouvrant sur des métiers pas toujours clairement identifiés.

Pourtant, cette diversité fait d'elle une discipline très attractive, toujours en fort développement, où de nombreux domaines restent encore inexplorés. Son enseignement doit encore, plus aujourd'hui qu'hier, tenir compte de cette diversité tout en la rationalisant et en identifiant clairement les liens et les repères fondamentaux qui la constituent.

Mais la chimie inorganique doit rester avant tout une discipline expérimentale. Nous devons privilégier une approche pédagogique par l'expérience à travers la pratique des procédés de synthèse, des mesures des propriétés physico-chimiques et structurales des composés, et d'études de la réactivité où la relation structure-propriété demeure au cœur de la compréhension des phénomènes.

Les 20e JIREC ont permis une réflexion approfondie sur l'enseignement de la chimie inorganique afin de mieux prendre en compte les évolutions récentes de cette dernière, tant sur le plan de la recherche que du développement industriel, de renforcer la transmission des savoirs théoriques et expérimentaux auprès des juniors, et d'améliorer la lisibilité et l'attractivité de ce champ disciplinaire. Cette réflexion s'est nourrie de l'apport de conférences de très haut niveau, proposant chacune dans leur domaine d'intervention une synthèse de différents concepts favorisant cette visibilité si nécessaire pour intéresser plus d'étudiants. Tant sur le plan de la liaison chimique, de la transformation chimique de la molécule au solide, ou des nouvelles générations de matériaux intelligents, les professeurs Anna Proust, Hervé Arribart, Jean-Pierre Jolivet, Jean-Pierre Launay et Michel Pouchard, membre de l'Académie des sciences ont fait la démonstration que les développements exaltants de la recherche pouvaient être mis au service de l'enseignement de la chimie inorganique.

Les congressistes ont fait des propositions dans trois domaines fondateurs de l'enseignement de la chimie inorganique :

- la chimie des éléments à travers la classification périodique ;
- l'élaboration du composé inorganique : de la molécule au solide ;
- chimie et développement industriel : les savoirs fondamentaux et les savoirs appliqués.

La chimie des éléments à travers la classification périodique

Pour ce thème, une meilleure harmonisation des programmes et des méthodes pédagogiques des lycées et des premières années universitaires apparaît nécessaire. Différentes solutions ont été proposées et nous pouvons citer à titre d'exemple, l'établissement d'une plus grande collaboration des enseignants du supérieur avec les professeurs de lycée. Chaque rectorat pourrait constituer une liste d'enseignants référents avec une proposition de thématiques axées sur la chimie inorganique, pouvant être abordées soit dans les travaux pratiques encadrés (TPE), soit dans le temps disponible en classe de seconde (20 %). Nous pouvons citer quelques propositions :

- la classification périodique des éléments déjà abordée dans une présentation générale au lycée (structure en couche) permet d'introduire les concepts quantiques ;

- une approche plus expérimentale de l'enseignement de la chimie ;
- l'introduction graduée des concepts fondamentaux en première année universitaire.

Par ailleurs, au niveau de l'université, l'enseignement de la classification périodique et de la chimie des éléments devrait être abordé différemment. En particulier, la classification doit être considérée comme une « boîte à outils » indispensable pour un futur chimiste. Les logiciels pédagogiques présentent une utilité certaine en support de cours. En outre, l'enseignant doit redonner aux éléments et aux composés dérivés une image concrète. Une dualité est nécessaire entre une vision générale de la chimie des éléments et des activités concrètes bien choisies et décrites complètement pour aborder des notions multiples, industrielles, environnementales et économiques, en prenant en compte le tissu industriel local. La partie expérimentale doit être renforcée pour donner aux étudiants le « **sens chimique** ». Si la présentation descriptive de la chimie des éléments apparaît incontournable, elle doit se nourrir d'une approche raisonnée où la progressivité des propriétés doit être soulignée, par exemple en ce qui concerne la combinaison des éléments ou encore les propriétés fondamentales des composés (caractère acide ou basique, caractère oxydant ou réducteur). L'utilisation, en support de cours, de logiciels pédagogiques proposant des banques de données concernant la physique et la chimie des éléments devrait permettre à l'étudiant de mûrir sa propre réflexion.

L'élaboration du composé inorganique : de la molécule au solide

Cette approche nouvelle de la réactivité des composés inorganiques par l'étude allant de la molécule jusqu'au solide doit aussi s'inscrire dans le prolongement du programme de chimie au lycée. Dans la continuité de l'enseignement fait en terminale scientifique, l'enseignement de ce domaine de la chimie inorganique doit être présenté dans sa globalité et se détacher des sections du Conseil national des universités (CNU). En effet, étant donné l'extrême inventivité de la chimie présente dans de nombreux domaines allant du matériau à la pharmacologie, il est important de faire apparaître les interactions entre les différentes disciplines de la chimie et les autres sciences fondamentales (biologie, science de la Terre) et de montrer aux étudiants l'impact fondamental de notre discipline dans les formations pluridisciplinaires.

Une connaissance correcte des propriétés physiques et chimiques des éléments à travers la classification périodique ainsi que des lois de comportement de la matière (thermodynamique et cinétique) procurera un excellent niveau de départ à l'étudiant pour aborder le thème « de la molécule au solide ». Ici encore, des enseignements se rapportant à la re-mobilisation des connaissances permettront de faire des rappels et de s'assurer de la bonne assimilation de ces notions de base introduites au lycée. Ces notions fondamentales doivent permettre d'introduire rapidement des travaux expérimentaux de synthèse dans l'enseignement à l'université ; ainsi, des expériences portant sur la caractérisation des ions en solution constituent une bonne illustration des propriétés des espèces chimiques et de la créativité de la chimie.

L'« assemblage » d'entités moléculaires pourrait constituer une première approche pour illustrer la synthèse raisonnée de solides inorganiques. Par ailleurs, des problématiques générales comme les règles de sécurité et de protection de l'environnement doivent être l'occasion de discuter de la réactivité des espèces chimiques. Cet enseignement de la chimie inorganique doit être présenté en relation avec la notion de matériau, étant entendu que les propriétés des matériaux ne peuvent être étudiées qu'au niveau master. Au niveau de la licence, il est important de se contenter de la description géométrique et structurale du solide pour permettre l'assimilation des concepts de base et respecter une certaine progression. L'ouverture vers les matériaux contemporains pourrait cependant se faire dans le cadre d'option dès la première année de licence, mais l'illustration ne doit en aucun cas se substituer à l'explication. Enfin, au niveau de la troisième année de licence, il serait possible d'introduire certains aspects de la synthèse du solide dits de « chimie douce », à partir de la notion de précipitation d'oxydes ou hydroxydes.

Chimie et développement industriel : les savoirs fondamentaux et les savoirs appliqués

L'ensemble des discussions qui se sont déroulées au sein de cet atelier montre clairement que les méthodes pédagogiques utilisées en milieu académique peuvent s'inspirer des pratiques trouvées en milieu industriel, que ce soit pour les méthodes de formation, les exemples pratiques et/ou les préoccupations méthodologiques et réglementaires. L'importance faite dans la discussion au rôle des travaux pratiques dans la formation réaffirme le caractère profondément expérimental de notre discipline et la nécessité d'une meilleure prise en considération de cette activité de formation.

Méthodes d'apprentissage

L'importance du lien « chimie et développement industriel » conduit nécessairement les formateurs à faire la part entre savoirs fondamentaux et savoirs appliqués. Il apparaît nécessaire de s'inspirer des méthodes de formation professionnelle pour diversifier nos approches pédagogiques, notamment :

- en mettant en relation les concepts enseignés avec le quotidien,
- en inscrivant la formation à travers des objectifs à court et long termes sollicitant ainsi la souplesse et la flexibilité intellectuelle des étudiants,
- en valorisant et responsabilisant plus les étudiants,
- en favorisant le travail en petits groupes mieux encadrés,
- en stimulant la participation de chacun en faisant la chasse à la passivité.

Ces pratiques sont à moduler en fonction de la matière enseignée.

Concepts idéalisés face aux réalités complexes : de l'équation au réacteur

Il ressort des discussions que face à un phénomène chimique ou un processus industriel, le propre de la démarche scientifique est d'extraire un concept et d'essayer de simplifier. L'utilisation de versions simplifiées devrait cependant toujours être clairement annoncée (domaine de validité).

Pour mettre le doigt sur la complexité d'un phénomène, l'enseignant dispose d'outils variés : exemples tirés du quotidien (encore !), travaux pratiques, projets, stages en entreprises, interventions d'industriels, visites d'usines (sur ce dernier point, les avis sont partagés quant à l'efficacité).

Le stage en industrie est le lieu privilégié qui permet à l'étudiant d'appréhender la complexité des processus

industriels, notamment à travers des études d'optimisation de paramètres (rendements) ou de limitation de réactions parasites.

Il a été mentionné les mérites en travaux pratiques de « l'erreur surveillée » qui permet, par discussion avec l'étudiant concerné, de lui ouvrir l'esprit à la complexité réelle de la manipulation. Cette pédagogie de l'erreur se retrouve en travaux dirigés où l'étudiant doit tenter de résoudre, éventuellement en se trompant, un exercice qui sera ensuite corrigé (comportement actif).

Sécurité, environnement et responsabilité

L'industrie chimique est assujettie à appliquer un cadre réglementaire contraignant dans ces domaines. Dans les formations, notamment des TP, ces pratiques sont à mettre en œuvre : en termes de modes opératoires, d'usage des équipements de protection individuels et d'élimination des déchets. L'introduction d'un véritable cours d'hygiène et de sécurité dans la formation des chimistes apparaît indispensable. Par exemple, dans le cadre des règles en vigueur en ce qui concerne les rejets chimiques, une approche plus raisonnée et responsabilisante a été prônée face au concept aveugle du « rejet-zéro », ceci dans le but d'éviter toute possibilité d'erreur d'appréciation des risques.

Démarche qualité et bonnes pratiques scientifiques

La pratique expérimentale doit s'inscrire, à l'instar de ce qui est exigé dans les secteurs professionnels d'activité, dans une « démarche qualité » assise sur les notions de « bonnes pratiques de laboratoire ». La tenue d'un cahier de laboratoire en supplément à la remise de comptes-rendus d'expériences devrait valider cette démarche.

Le comité scientifique remercie tous ses partenaires pour leur soutien (voir le site http://www.univ-bpclermont.fr/JIREC04/).

Claude Forano* et **André de Roy** sont professeurs à l'Université Blaise Pascal, **Katia Araujo da Silva**, **Malika El Ghozzi**, **Christophe Caperaa**, **Marc Dubois**, **Christine Taviot-Guého** et **Éric Tomasella** y sont maîtres de conférences. **Marie de Roy** est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand.

* Laboratoire des matériaux inorganiques, UMR CNRS 6002, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.
Tél. : 04 73 40 73 35. Fax : 04 73 40 71 08.
Courriel : Claude.Forano@univ-bpclermont.fr

Complexes métalliques et assemblage de systèmes moléculaires complexes

Anna Proust

L'objectif de cette intervention[1] est double : il s'agit d'une part de nous interroger sur la façon d'introduire la notion de complexe de coordination, et d'autre part de montrer comment ces complexes peuvent être utilisés comme outils ou briques élémentaires pour des assemblages moléculaires complexes et/ou fonctionnels, illustrant notamment la démarche de la molécule au matériau.

La définition d'un complexe métallique est intimement liée à la description de l'interaction métal-ligand et à l'étude de sa structure électronique, laquelle déterminera ses propriétés et applications ultérieures. La présentation des complexes métalliques inclut une discussion sur leur stabilité thermodynamique et l'introduction de certains effets comme les effets chélate et macrocyclique. Si l'étude de leur réactivité privilégie souvent la réactivité du centre métallique, l'activation du ligand par coordination au métal mérite cependant d'être mentionnée, à partir d'exemples simples illustrant l'exaltation de 1'acidité des ligands ou l'activation de petites molécules.

L'effet template d'un cation métallique ou d'un complexe de coordination déjà préformé constitue l'un des grands outils de synthèse de la chimie supramoléculaire. Divers exemples seront ainsi commentés sur la base des préférences stéréochimiques des métaux et de considérations de forme, taille et symétrie.

La dernière partie traitera de matériaux à base moléculaire : le choix de la brique initiale, de sa structure électronique, de sa symétrie, l'utilisation de ligands multifonctionnels, la mise en œuvre d'interactions intermoléculaires variées sont autant de paramètres à la disposition du chimiste de coordination. Divers exemples tirés de la littérature illustreront ainsi l'obtention de matériaux poreux, magnétiques ou conducteurs. Au-delà de la rationalisation des procédés de synthèse inorganique et de l'analyse structurale, la discussion doit se prolonger par une mise en perspective des atouts de tels matériaux et de leurs propriétés comparées à celles des matériaux inorganiques « classiques ». C'est en particulier dans le domaine des nanomatériaux que l'approche moléculaire, ou « bottom-up », trouve tout son sens.

(1) Ce texte est le résumé descriptif de la conférence prononcée par Anna Proust aux JIREC.

Anna Proust
est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, UMR 7071, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 30 34. Fax : 01 44 27 38 41.
Courriel : proust@ccr.jussieu.fr

Molécules « technomimétiques » à commande électrique

Jean-Pierre Launay, Christophe Coudret et Gwénaël Rapenne

Résumé Les molécules « technomimétiques » sont destinées à reproduire les fonctions de certains objets techniques courants. Dans le cas du commutateur moléculaire, nous avons démontré la possibilité de contrôler un transfert d'électron intramoléculaire par photoisomérisation. Nos recherches actuelles visent à contrôler électriquement l'isomérisation, soit par électrochimie, soit en enfouissant le photochrome dans une couche auto-assemblée, et en testant la conduction électrique par la pointe d'un microscope à effet tunnel. Pour le projet de moteur moléculaire rotatif, nous avons préparé une molécule en « tabouret de piano », avec un « stator » destiné à être greffé sur une surface d'oxyde et un « rotor » portant des groupes redox, de telle sorte que l'adressage par des nano-électrodes provoque la rotation. On évoque enfin la possibilité de contrôler l'état de charge d'une molécule par la pointe d'un microscope à effet tunnel.

Mots-clés **Commutateur moléculaire, photochromes, moteur moléculaire rotatif, microscope à effet tunnel.**

Summary **« Technomimetic » molecules with electrical control**
Technomimetic molecules are destinated to mimic the function of common technical devices. In the case of the molecular switch, we have demonstrated the possibility to control an intramolecular electron transfer by photoisomerisation. Our present research is focussed on the electrical control of the isomerisation, either by electrochemistry, or by embedding the photochromic compound in a self-assembled monolayer and testing the electrical conduction with a STM tip. For the rotary molecular motor project, we have prepared a molecule based on the piano-stool structure, with a « stator » destinated to be grafted on an oxide surface and a « rotor » bearing redox groups, so that addressing the molecule with nano-electrodes would trigger rotation. The electrical control of the charge state of a molecule by a STM tip is finally evoked.

Keywords **Molecular switch, photochromic compounds, rotary molecular motor, scanning tunneling microscope.**

La quête constante de miniaturisation des machines et dispositifs a conduit à imaginer de plus en plus de molécules « technomimétiques », c'est-à-dire capables en principe de reproduire certaines fonctions techniques de la vie quotidienne. Nous envisagerons ici deux types de molécules, le « commutateur moléculaire » et le « moteur rotatif moléculaire », ces molécules étant les analogues des dispositifs bien connus. Dans les deux cas, la commande se veut « électrique », c'est-à-dire que la fonction désirée sera assurée par un processus d'échange d'électrons.

Le commutateur moléculaire

Pour le commutateur moléculaire, nous adoptons une définition très simple, basée sur l'équivalent macroscopique qui permet de couper ou rétablir un courant par une modification géométrique du circuit [1]. Le commutateur moléculaire sera donc une molécule munie d'une partie mobile pouvant être activée à la demande. Elle pourra exister sous deux états, ON (passant) ou OFF (non passant), avec si possible bistabilité, c'est-à-dire que chaque état est conservé en l'absence de perturbation. L'un des meilleurs exemples de partie mobile contrôlable est fourni par les motifs du type diaryléthène, qui peuvent être le siège d'une cyclisation ou réouverture pilotée par l'absorption de photons. Nous avons ainsi inséré cette partie mobile photoactivable dans un complexe de coordination binucléaire, de telle sorte que la « communication électronique » entre les deux sites métalliques puisse être sondée par l'apparition ou non d'une bande intervalence lorsque le système est porté dans l'état de valence mixte [2] (voir *figure 1*). On peut ainsi constater la présence de la bande intervalence dans le photoisomère « fermé » (ON) et son absence dans le photoisomère « ouvert » (OFF).

Une commande optique est cependant peu compatible avec les objectifs ultimes de la miniaturisation puisqu'il s'agit *in fine* de pouvoir travailler sur une seule molécule. En outre, les réactions photochimiques sont fortement perturbées lorsque la molécule se trouve à proximité d'un conducteur

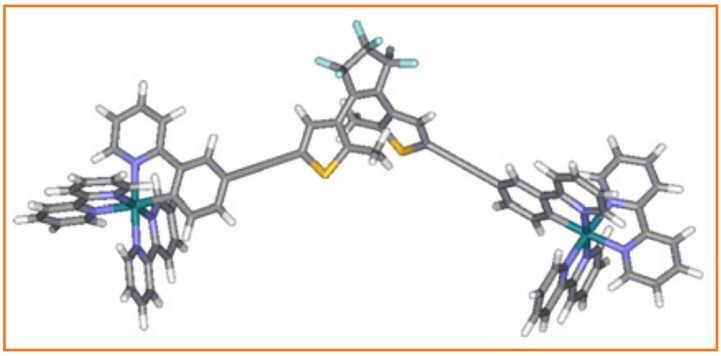


Figure 1 - Commutateur moléculaire : deux sites redox reliés par un élément photoactivable (voir [2] pour plus de détails).

métallique. L'idéal serait donc d'utiliser une commande électrique, comme c'est d'ailleurs le cas dans les transistors de la microélectronique. Or il se trouve que le motif de base dithiényléthène est assez facilement oxydable par électrochimie, et que ceci entraîne soit une cyclisation, soit une réouverture [3].

Nous avons synthétisé une série de composés basés sur le motif bis-thiényl perfluoro cyclopentène ou perhydro cyclopentène, avec différents groupements donneurs ou accepteurs placés sur les positions α α' des thiophènes. Les premiers résultats montrent que toutes ces molécules sont oxydables et que les photoisomères « fermés » s'oxydent toujours plus facilement que les « ouverts » avec une nette influence des substituants. Les radicaux cations ainsi obtenus évoluent rapidement dans le sens soit de la cyclisation, soit de la réouverture, selon la nature des substituants, de sorte qu'une isomérisation peut être effectuée par une séquence oxydation-réduction. Dans tous les cas de réouverture, le radical cation obtenu est une espèce plus oxydante que son parent, et la réaction se poursuit donc de manière catalytique. La rationalisation de ces comportements est en cours, à partir de calculs DFT (utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité) [4].

Ce comportement électrochimique des photochromes est à rapprocher des résultats obtenus en collaboration avec l'équipe de P. Dumas sur le comportement individuel d'un de ces commutateurs moléculaires [5]. Nous avons inclus ce type de molécules dans des couches auto-assemblées (« self-assembled monolayer », SAM) constituées d'alcanethiols linéaires et assez longs adsorbés sur une surface d'or. La molécule active ainsi enfouie est quasiment perpendiculaire à la surface métallique (*figure 2*). Il est ainsi possible d'étudier le comportement électrique de cette molécule-défaut par microscopie à effet tunnel (« scanning tunneling microscopy », STM). Nous avons observé que dans des mesures effectuées à l'air et à température ambiante, le contraste, qui mesure en fait la différence de conductance entre la couche auto-assemblée et le défaut, fluctue avec le temps entre deux valeurs remarquablement constantes. Il est tentant d'imaginer que le commutateur bascule aléatoirement entre les deux états possibles ON et OFF, et il est maintenant intéressant de faire le lien avec les résultats électrochimiques pour essayer de contrôler le phénomène.

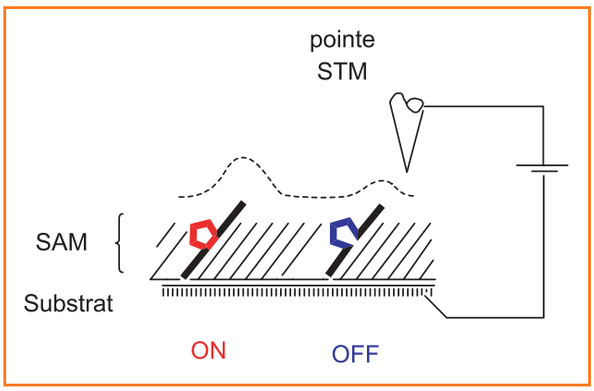


Figure 2 - Commutateur moléculaire à deux états (ON et OFF) enfoui dans une couche auto-assemblée (SAM) et testé par la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM).

Le moteur moléculaire rotatif

La notion de moteur moléculaire recouvre une grande variété de molécules, aussi nous nous limiterons ici au cas particulier des moteurs rotatifs. Par « moteur moléculaire rotatif », nous entendons un système qui peut être le siège d'une rotation unidirectionnelle et entretenue, capable donc en principe de fournir du travail. Notre projet de moteur moléculaire est basé sur une structure en deux parties aussi rigides que possible, l'une constituant le « stator » et l'autre le « rotor ». Le stator est destiné à être fixé sur une surface solide, tandis que le rotor serait mis en mouvement par un champ électrique [6-7]. Notre choix s'est alors porté vers un complexe métallique avec une structure en tabouret de piano, car on sait que les deux parties peuvent tourner très facilement l'une par rapport à l'autre. La partie inférieure est un tris-indazolylborate (un dérivé de la famille des « scorpionates »), tandis que la partie supérieure est un cyclopentadiényl porteur de cinq bras terminés par des sites redox, pour l'instant des groupements ferrocènes (*figure 3*).

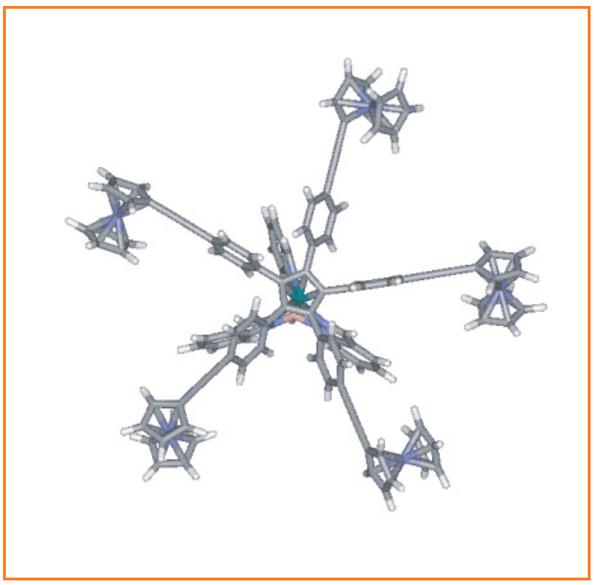


Figure 3 - Molécule en tabouret de piano, en vue de dessus [8].

Le principe de fonctionnement implique de pouvoir adresser la molécule par deux « nanoélectrodes » servant de réservoirs d'électrons (*figure 4*). En présence d'une polarisation, l'électrode positive est le siège d'une oxydation. Le site cationique ainsi généré est repoussé par l'électrode positive, et la disposition asymétrique entraîne une rotation dans un sens déterminé. Finalement, les sites oxydés passent devant l'électrode négative, où leur charge est neutralisée (*figure 4*). Le moteur tourne en consommant l'énergie provenant du transport des électrons d'une zone de bas potentiel électrique à une zone de haut potentiel. Ce principe est inspiré du fonctionnement de l'unité F_0 de l'ATP-synthase, où la mise en rotation résulte du transport de protons de part et d'autre d'une membrane.

Nous avons synthétisé plusieurs molécules qui illustrent les différentes contraintes à respecter [8]. Tout d'abord, le système doit être le plus rigide possible, c'est-à-dire ne pas présenter de degrés de rotation inutiles qui entraîneraient

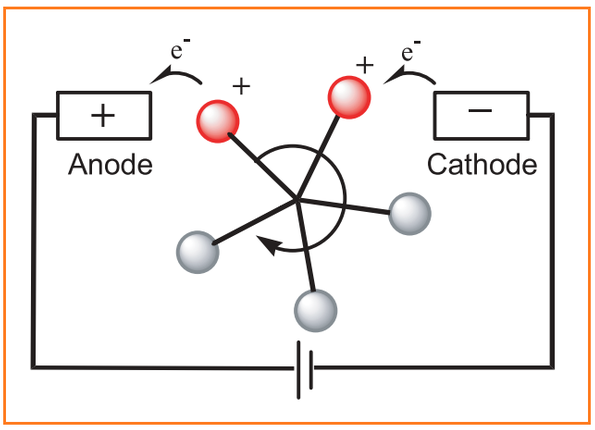


Figure 4 - Principe de fonctionnement du moteur moléculaire.

une trop grande variété de conformations. Ensuite, il faut que la rotation soit aisée autour de l'axe vertical, mais sans qu'il y ait de tendance à la dissociation, ce qui serait catastrophique ! Sur une molécule précurseur de celle représentée *figure 3*, nous avons pu montrer, à la fois expérimentalement et théoriquement, que la rotation est très facile, malgré un certain encombrement stérique, et nous n'avons pas observé de tendance à la dissociation.

Nous avons par ailleurs greffé des groupements qui permettront la fixation du stator sur une surface isolante d'oxyde. Enfin, il faut se préoccuper de l'influence néfaste qu'aurait un transfert électronique intramoléculaire entre les différents groupes redox, puisque cela jouerait le rôle de « court-circuit » en permettant le transport d'électrons d'une électrode à l'autre, sans mouvement réel du rotor. Nous entreprenons donc actuellement la synthèse de variantes de la molécule de la *figure 3*, dans lesquelles les bras intègrent des parties « isolantes ».

La commande électrique des molécules [9]

L'utilisation effective de molécules à commande électrique implique de dépasser le stade des études en solution. Une première évolution consiste à inclure les molécules dans une couche auto-assemblée (SAM) formée sur une électrode. Ceci permet des études électrochimiques (voir par exemple [10]), ou bien l'étude par microscopie à effet tunnel (STM) comme évoqué précédemment. Le stade ultime de la commande électrique doit être en effet un dispositif « à sec », sans solvant, dans lequel la molécule active est contactée à deux électrodes de manière très contrôlée. Le microscope à effet tunnel peut être considéré comme un montage permettant des démonstrations de principe, pour accéder réellement au comportement de la molécule isolée (cf [11] pour un exemple). Depuis plusieurs années, des expériences dans de telles conditions ont montré que l'application d'impulsions de tension pouvait conduire à des modifications de l'état de molécules.

Très récemment, un phénomène de type oxydoréduction a même été établi : un atome d'or étant déposé sur une couche ultrafine de NaCl, elle-même déposée sur une surface de cuivre, la perturbation par une impulsion de tension apportée par la pointe du STM polarisée négativement conduit à une réduction en Au^- (*figure 5*) [12]. L'atome d'or étant pratiquement isolé des électrodes, d'un côté par la couche de NaCl, de l'autre par le vide, son état de charge peut en effet varier de façon discontinue. On est tenté de raisonner par analogie avec les réactions électrochimiques aux interfaces, mais la comparaison est rendue difficile par la proximité extrême des électrodes. Alors qu'en électrochimie, on peut séparer le rôle de chaque électrode (l'anode oxyde tandis que la cathode réduit), ici ce n'est plus possible et on doit considérer le système dans son ensemble. La structure électronique de l'atome d'or en interaction avec les électrodes est telle que pour la jonction complète soumise à une polarisation (voir *figure 5*), c'est la situation avec Au^- (et non Au^+) qui est la plus stable.

La généralisation de ce type d'expériences au cas des molécules est en cours [13] et promet d'ouvrir un domaine nouveau et passionnant.

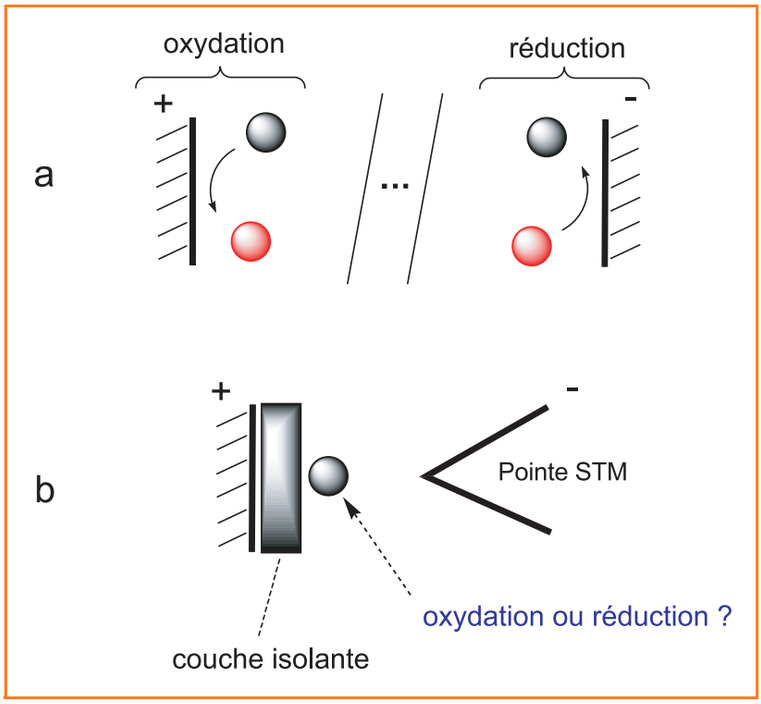


Figure 5 - Principes de commande électrique.
(a) Électrochimie ; (b) montage STM avec une molécule sur une couche de NaCl isolante, d'après [12].

Références

[1] Launay J.-P., Coudret C., Joachim C., Molecular switches, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, New York, **2004**, p. 2145.
[2] Fraysse S., Coudret C., Launay J.-P., Synthesis and properties of dinuclear complexes with a photochromic bridge: An intervalence electron transfer switching « on » and « off », *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 1581.

[3] Peters A., Branda N.R., Electrochromism in photochromic dithienylcyclopentenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003,** *125*, p. 3404 ; Peters A., Branda N.R., Electrochemically induced ring-closing of photochromic dithienylcyclopentenes, *Chem. Commun.*, **2003**, p. 954.
[4] Guirado G., Coudret C., Launay J.-P., Hliwa M., Electrochemical oxidation mechanism of photochromic switches: electrodimerisation, ring closure, or ring opening?, soumis.
[5] Coudret C., Guirado G., Hortholary C., Launay J.-P., Battaglini N., Klein H., Dumas P., Electrical behaviour of photochromic compounds, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, sous presse.
[6] Carella A., Jaud J., Rapenne G., Launay J.-P., Technomimetic molecules: synthesis of ruthenium (II) 1,2,3,4,5-penta(p-bromophenyl) cyclopentadienyl hydrotris (indazolyl) borate, an organometallic molecular turnstile, *Chem. Commun.*, **2003**, p. 2434.
[7] Carella A., Rapenne G., Launay J.-P., Le mouvement de rotation à l'échelle moléculaire : synthèse de moteurs moléculaires, *BUP Phys. Chim.*, **2003**, *858*, p. 23.
[8] Carella A., Rapenne G., Launay J.-P., Design and synthesis of the active part of a potential molecular motor, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, p. 288.
[9] Notons que la commande *mécanique* d'un commutateur moléculaire a été démontrée, en contrôlant la conformation des cycles d'une tétraphénylporphyrine par action de la pointe d'un microscope à effet tunnel : Moresco F., Meyer G., Rieder K.H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., Conformational changes of single molecules induced by STM manipulation: a route to molecular switching, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, p. 672.
[10] Hortholary C., Minc F., Coudret C., Bonvoisin J., Launay J.-P., A new redox site as an alternative to ferrocene to study electron transfer in self-assembled monolayers, *Chem. Commun.*, **2002**, p. 1932.
[11] Moresco F., Gross L., Alemani M., Rieder K.H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., Probing the different stages in contacting a single molecular wire, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, p. 036601.
[12] Repp J., Meyer G., Olsson F.E., Persson M., Controlling the charge state of individual gold adatoms, *Science*, **2004**, *305*, p. 493.
[13] Repp J., Meyer G., Stojkovitc S., Gourdon A., Joachim C., Molecules on insulating film: STM imaging of individual molecular orbitals, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, p. 026803.

J.-P. Launay

C. Coudret

Jean-Pierre Launay[1] est professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et membre senior de l'Institut Universitaire de France. Il dirige le Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales, UPR 8011 du CNRS*.

G. Rapenne

Christophe Coudret[2] est chargé de recherches dans ce même laboratoire*.

Gwénaël Rapenne[3] est maître de conférences à l'Université Paul Sabatier et effectue ses recherches dans ce même laboratoire*.

* CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4.
1 Tél. : 05 62 25 78 32. Fax : 05 62 25 79 99. Courriel : launay@cemes.fr
2 Tél. : 05 62 25 78 59. Courriel : coudret@cemes.fr
3 Tél : 05 62 25 78 41. Courriel : rapenne@cemes.fr

L'importance des phénomènes de corrélation et d'échange en chimie inorganique des éléments de transition

Michel Pouchard, Jean-Pierre Doumerc et Antoine Villesuzanne

Résumé Les phénomènes de corrélation et d'échange d'intensité comparables à ceux du champ cristallin peuvent être pris en compte simplement dans le modèle de Kanamori et Brandow par les trois paramètres U, U' et J_H. Ils permettent de préciser les divers états de spin d'un ion de transition comme Co^{3+} ($3d^6$, S = 0, 1 ou 2) en fonction des paramètres d'échange J_H, de champ cristallin Dq et de distorsion de site k.

Mots-clés **Éléments de transition, échange-corrélation, spin fort, spin faible, spin intermédiaire, distorsion structurale.**

Abstract **Correlation and exchange phenomena in inorganic chemistry of transition metal compounds**
Correlation and exchange phenomena, the strength of which is comparable to that of the crystal field, can easily be taken into account with the three parameters U, U' and J_H from the Kanamori Brandow model. This approach allows to determine the various spin states of a transition metal cation such as Co^{3+} ($3d^6$, S = 0, 1 or 2) depending on the exchange parameter J_H, the crystal field Dq and the site distortion parameter k.

Keywords **Transition metals, correlation-exchange, high spin, low spin, intermediate spin, site distorsion.**

L'ambition de tout chimiste est de comprendre comment les propriétés des électrons externes des atomes gouvernent les propriétés chimiques et physiques des composés, pour en tirer des lois et orienter la synthèse de matériaux nouveaux.

Globalement, ces électrons externes – dits de valence – sont soumis à plusieurs types d'interactions : (i) soit locales : attraction du noyau auquel ils sont liés et répulsion coulombienne des autres électrons occupant la même région de l'espace (atome, ion, orbitale), (ii) soit non locales : potentiel

de Madelung, créé par les anions et cations du réseau (considérés comme des charges ponctuelles).

Si le dernier point est parfaitement bien traité par tous les ouvrages de chimie inorganique de niveau licence, soit par le modèle du champ cristallin, soit par celui des orbitales moléculaires, il n'en est pas de même des deux premiers points, limités le plus souvent à une description de type approximation du champ central de Slater et à la notion d'écrantage du noyau par les électrons conduisant au concept du numéro atomique effectif Z_{eff}. Cela n'est cependant pas si mal, puisque l'accroissement de Z_{eff} le long d'une ligne du tableau périodique permet de justifier l'accroissement de la stabilité des électrons de valence et la diminution de la taille des atomes successifs.

On conçoit aisément que la répulsion électronique dépende de la fonction d'espace des électrons considérés – ou de leur orbitale atomique –, c'est-à-dire de leur nombre quantique magnétique m_l. Ceci est à la base d'une approche plus complexe, traitée généralement en maîtrise de chimie physique, où l'ensemble des micro-états possibles (jeu de valeurs de m_l et m_s de chaque électron pour une configuration telle que $3d^n$ par exemple) est éclaté en termes spectroscopiques dont l'énergie s'exprime, selon le traitement choisi, en fonction des paramètres de Condon et Shortley (F_1, F_2 et F_4) ou, ce qui est plus fréquent, de ceux de Racah (A, B et C). Bien entendu, il existe des relations entre les deux jeux de paramètres. La levée de dégénérescence de ces termes de l'ion libre par le champ cristallin conduit, d'une manière souvent présentée comme une boîte noire, aux fameux diagrammes de Tanabe-Sugano, exploités pour interpréter en particulier les propriétés optiques des composés.

Il est cependant peu souvent explicité simplement que cette répulsion inter-électronique dépend aussi très fortement de leur état de spin, $m_s = \pm 1/2$.

Le but de ce bref article est de présenter un modèle très simple, décrivant ces interactions inter-électroniques – encore appelées phénomènes de corrélation et d'échange –, susceptible d'être enseigné au niveau licence, et permettant de nombreux développements ultérieurs en chimie et en physique de l'état solide (transition isolant-métal notamment).

Traitement de la corrélation et de l'échange en mécanique quantique : le trou de Fermi, base de la règle de Hund

Le lecteur se reportera avec intérêt à l'ouvrage d'Yves Quéré, *Physique des matériaux* [1], traitant un système modèle à une dimension de N électrons libres indépendants. Le fait d'associer à chaque fonction d'espace une fonction de spin conduit aux conclusions suivantes :

- Si deux électrons sont dans un même état de spin, la probabilité de les trouver en un même point de l'espace est nulle ; chacun des deux électrons de même spin est donc entouré d'une région – trou de Fermi ou trou d'échange – dans laquelle la présence de l'autre est exclue. Ainsi, deux électrons de même spin s'évitent davantage et minimisent leur propre répulsion e^2/r_{ij}, puisque r_{ij} ne peut être trop faible.
- Si en revanche les deux électrons sont dans des états de spin différents, la probabilité de présence de l'un n'exclut pas totalement la présence de l'autre.

Nous proposons donc de représenter un système d'électrons en interactions par un ensemble de petites sphères virtuelles protégeant chaque électron de l'approche d'un voisin de même spin, mais sans aucune action sur des voisins de spins différents (*figure 1*).

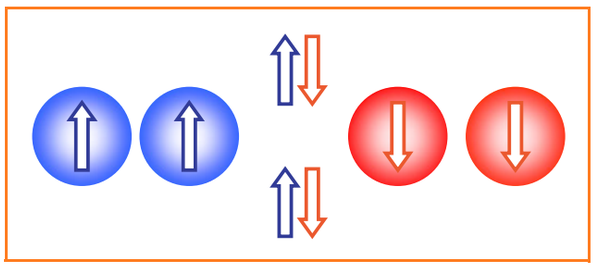


Figure 1 - Représentation naïve du trou de Fermi protégeant chaque électron de ses proches voisins de même spin.

On comprend ainsi mieux la règle de Hund qui veut que pour des niveaux dégénérés, on forme d'abord dans l'état fondamental l'ensemble des micro-états de même spin, ce qui conduit à la valeur maximale du spin total de l'atome ($M_S = \sum_i m_s$).

Évidence expérimentale : comparaison des valeurs de l'énergie d'ionisation et de l'intégrale de Coulomb d'atomes d'une même ligne du tableau périodique

On trouve dans la littérature des tables donnant les valeurs de l'intégrale de Coulomb H_{ii} ($H_{ii} = < \Psi_i|H|\Psi_i >$) des orbitales atomiques s, p, d… des atomes du tableau périodique (voir par exemple [2]). S'il s'agit de l'orbitale occupée la plus externe, le théorème de Koopmans nous dit que cette valeur doit être sensiblement identique, au signe près, à la première énergie d'ionisation (EI) de l'atome. Considérons par exemple, à la *figure 2*, l'évolution des deux grandeurs H_{ii} et - EI(1) pour la série n = 2 allant du bore ($2p^1$) au néon ($2p^6$). Comme mentionné plus haut et conséquence de l'accroissement de Z_{eff}, H_{ii} est de plus en plus stable lorsque Z augmente. En ce qui concerne les énergies d'ionisation, elles évoluent de la même manière du bore ($2p^1$) à l'azote ($2p^3$), augmentant avec Z, comme si l'existence de spins parallèles stabilisait un peu plus chacun d'eux. Quand on atteint l'oxygène, l'apparition d'un spin minoritaire de signe opposé aux précédents, noté généralement β par opposition au spin majoritaire α, s'accompagne d'une diminution de plus de 3 eV de l'énergie d'ionisation attendue ; c'est évidemment cet électron, le moins stable, qui est arraché en premier. Il est moins stable car il subit totalement la répulsion coulombienne de ses trois voisins de spin opposé, à la différence de ces derniers qui s'évitent mutuellement. Cet écart s'amoindrit avec le fluor, puis disparaît totalement avec le néon puisque les deux populations de spins sont identiques.

On rencontre exactement la même discontinuité pour les troisièmes énergies d'ionisation des ions de transition 3d (les deux premières correspondent à l'arrachement des deux électrons 4s), entre le manganèse 2+ ($3d^5$) où tous les spins sont de même signe (α) – on dit parallèles –, et le fer 2+ ($3d^6$) où l'on commence à peupler les états de spins opposés β. Son amplitude est encore plus grande puisqu'elle dépasse 4 eV. Les propriétés oxydoréductrices de ces deux métaux en sont de fait considérablement modifiées.

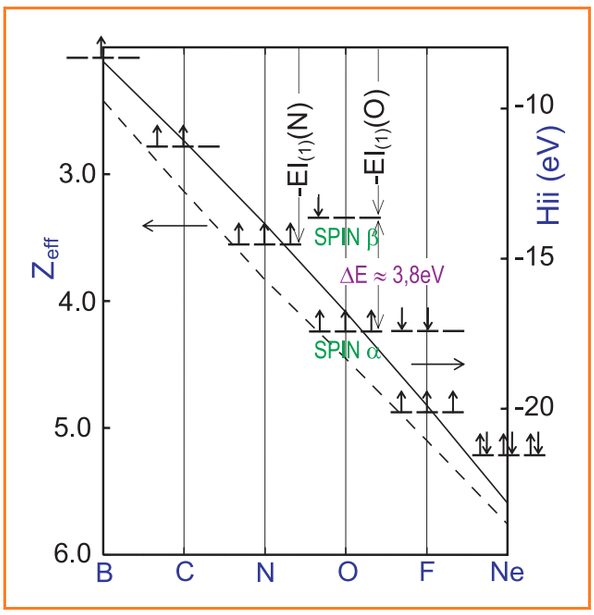


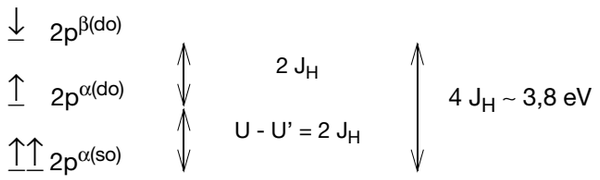
Figure 2 - Évolution avec Z du numéro atomique effectif Z_{eff}, de l'intégrale de Coulomb H_{ii} et de la première énergie d'ionisation EI(1) pour les éléments allant du bore ($2p^1$) au néon ($2p^6$).
L'énergie des électrons de spin α de l'oxygène est prise par simple extrapolation du cas de l'azote.

L'approche de Kanamori et Brandow (KB), phénomènes de corrélation et d'échange

Kanamori dans les années 60 [3] et plus récemment Brandow [4] proposent de traiter la corrélation et l'échange au moyen de trois nouveaux paramètres U, U' et J_H, correspondant aux énergies U = <μμ|V|μμ>, U' = <μμ'|V|μμ'> et J_H = <μμ'|V|μ'μ>, où V est le potentiel coulombien répulsif e^2/r_{ij}, et où μ et μ' représentent des spin-orbitales, produits d'une fonction d'espace Ψ_i par une fonction de spin α ou β. Les électrons étant des fermions, le principe de Pauli impose que la fonction d'onde totale soit antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons.

Pour schématiser, on peut dire que U représente l'énergie de répulsion de deux électrons dans une même orbitale, U' celle de deux électrons dans deux orbitales différentes, et J_H le gain d'énergie dû à l'échange des électrons de même spin (qui minimise leur propre répulsion mutuelle). Comme pour les paramètres de Racah auxquels ils sont reliés (U = A + 4 B + 3 C, U' = A - B + C et J_H = 5/2 B + C), leur grandeur doit varier avec la délocalisation électronique entre cations et anions, c'est-à-dire avec la covalence, exprimée par exemple par l'intégrale de résonance β_{ij} = <Ψ_i|H|Ψ_j>, i et j étant des orbitales respectivement du cation et de l'anion, encore appelée intégrale de transfert t_{ij} par nos collègues physiciens. Les trois relations précédentes montrent que les paramètres U, U' et J_H ne sont pas indépendants et que J_H = (U-U')/2.

Cette stabilisation due à l'échange est relativement forte ; on peut l'évaluer aisément sur la base des données précédentes relatives à l'atome d'oxygène (*figure 2*) à l'aide du schéma ci-dessous (avec so et do : simplement et doublement occupé) :



soit J_H ~ 0,9 eV.

Applications de l'approche KB à quelques problèmes de chimie inorganique

Approche ionique, cas des équilibres de spin : exemple du Co^{3+} ($3d^6$) (voir par exemple [5] et [6])

Avec six électrons d pour cinq orbitales atomiques – on se place ici délibérément dans le modèle de champ fort –, trois états fondamentaux sont possibles avec S = 0 (spin faible), S = 1 (spin intermédiaire) et S = 2 (spin fort). En symétrie de champ cristallin octaédrique, ils correspondent aux termes $^1A_{1g}$, $^3T_{1g}$ et $^5T_{2g}$. Le diagramme de Tanabe-Sugano nous indique que l'on doit observer une transition spin fort/spin faible pour Dq/B ~ 2 (Dq étant le paramètre de champ cristallin).

Démontrer l'existence d'une telle transition est d'une grande simplicité grâce à la théorie KB. Il suffit d'exprimer pour chaque configuration l'énergie de corrélation et d'échange pour chaque électron, de sommer sur tous les électrons de cette configuration – en divisant par 2 afin d'éviter de compter deux fois les interactions inter-électroniques –, d'y ajouter l'énergie de stabilisation due au champ cristallin (en unités Dq) et de comparer deux à deux les énergies de ces trois configurations. La *figure 3* nous montre cette représentation ; les trois relations décrivant les trois équilibres de spin sont : 3 J_H = 10 Dq pour S = 0 ↔ S = 1, 5 J_H = 10 Dq pour S = 1 ↔ S = 2 et 4 J_H = 10 Dq pour S = 0 ↔ S = 2.

Cette figure et ces relations amènent plusieurs remarques :

- Pour S = 0, les états t_{2g}^{α} et t_{2g}^{β} sont dégénérés puisque l'on a autant de spins α que de spins β. Ceci n'est pas toujours clairement représenté, même dans les meilleurs ouvrages de chimie inorganique générale !
- L'ampleur de l'effet de corrélation et d'échange est souvent aussi importante que celle du champ cristallin pour lever la dégénérescence des spin-orbitales atomiques d.
- Si pour passer de S = 0 à S = 1 il faut que J_H soit supérieur à 3,33 Dq, alors J_H est obligatoirement supérieur à 2 Dq, ce qui implique le passage automatique à S = 2. En d'autres termes, S = 1 n'est jamais stable, du moins en symétrie O_h. Nous retrouvons ainsi le résultat de Tanabe-Sugano où le terme $^3T_{1g}$ n'est jamais l'état fondamental.
- La transition S = 0 ↔ S = 2 s'effectue pour J_H > 2,5 Dq.

La *figure 4* résume ce passage. En abscisse, la force croissante du champ cristallin éclate classiquement les orbitales d en t_{2g} et e_g séparées par 10 Dq. En ordonnée, l'effet de corrélation et d'échange sépare les états de spin majoritaire α et minoritaire β tenant compte d'une simple ou d'une double occupation de l'orbitale. Pour Dq ≥ 0,4 J_H, l'énergie de la configuration t_{2g}^6 devient inférieure à celle de $t_{2g}^4e_g^2$. Le transfert de deux électrons de spin α en spin β déstabilise $t_{2g}^{\alpha(do)}$ de 2 J_H et stabilise en revanche t_{2g}^{β} de - 2 J_H.

La configuration $t_{2g}^5e_g^1$ (S = 1) correspond à celle d'un ion appelé classiquement Jahn-Teller (JT), susceptible d'être stabilisé par une distorsion structurale, levant la dégénérescence des deux orbitales e_g. Comment une telle distorsion (par exemple un passage de la symétrie O_h (six distances identiques) à C_{4v} (allongement progressif de l'une des six distances) va-t-elle influencer la stabilité de l'état fondamental de spin intermédiaire S = 1 ?

Là encore, la réponse de l'approche KB est d'une grande simplicité si l'on exprime l'énergie de stabilisation des orbitales atomiques d par deux paramètres, Dq l'intensité du champ cristallin, et un paramètre de distorsion k ($0 \leq k \leq 1$), tel que k = 0 représente l'octaèdre non distordu et k = 1 la pyramide à base carrée, le ligand situé dans la direction - z ayant été rejeté à l'infini. On peut par exemple prendre les énergies données par Krisnamurthy et Schapp [7] pour k = 1 (pyramide à base carrée) et exprimer linéairement (en unité Dq) en fonction de k l'énergie de chaque orbitale d découlant de la distorsion progressive de l'octaèdre : - 4 - 0,57 k pour d_{xz}, d_{yz}, - 4 + 3,14 k pour d_{xy}, 6 - 5,14 k pour d_{z^2} et 6 + 3,14 k pour $d_{x^2-y^2}$.

En substituant ces valeurs à celles du calcul précédent (- 4 Dq et + 6 Dq), on obtient le diagramme de la *figure 5* qui montre clairement qu'une telle distorsion stabilise d'abord l'état de spin fort, et qu'au-delà d'une valeur critique de k_c proche de 0,4, l'état de spin intermédiaire peut devenir l'état fondamental du système d^6. Ce domaine où S = 1 est stable est encore beaucoup plus large lorsque deux ligands opposés s'éloignent du cation central (symétrie D_{4h}) pour aller jusqu'à la coordinence 4 plan carré.

C'est sur la base de tels raisonnement simples que nous avons pu stabiliser cet état de spin peu courant (S = 1) du cobalt +III [6].

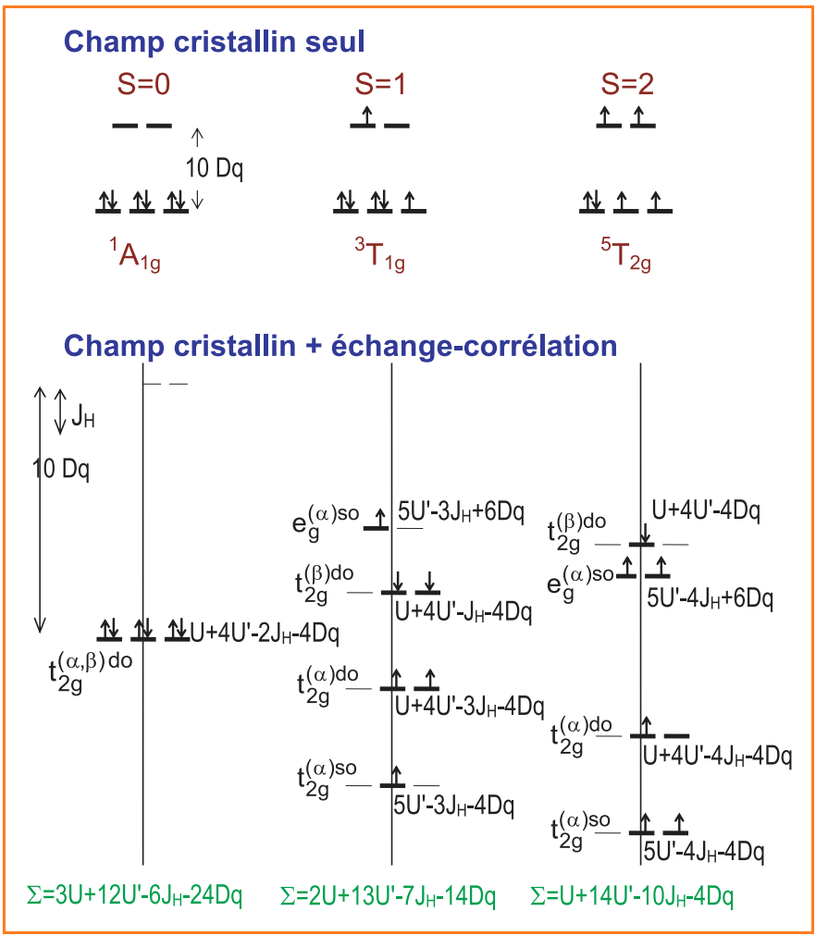


Figure 3 - Influence du champ cristallin seul (en haut) puis couplé aux effets de corrélation et d'échange (en bas) sur l'énergie des orbitales atomiques et sur l'énergie totale d'un ion d^6 tel que Co^{3+}.

Importance du traitement des effets de corrélation et d'échange pour la description des propriétés électroniques de solides inorganiques non moléculaires

La méthode dite des liaisons-fortes – ou celle de Hückel étendue –, appliquée aux solides ionocovalents contenant des éléments de transition, décrit la formation de bandes d'énergie (d en particulier) en ne tenant pas compte *explicitement* des phénomènes de corrélation et d'échange. Par exemple, si on l'applique à une perovskite bien connue comme $LaFeO_3$ – oxyde double formé à partir de La_2O_3 et de l'hématite Fe_2O_3 –, on trouve le schéma de la *figure 6a*. Comment placer les cinq électrons de la configuration $3d^5$ de l'ion Fe^{3+} ? Nous avons six places par groupement formulaire, ou par maille, dans la bande t_{2g} (comme nous l'avons vu tout à l'heure dans le cas de Co^{3+}, S = 0). Si l'on affecte deux électrons à chaque orbitale cristalline, c'est-à-dire si l'on ne tient aucun compte des effets de corrélation et d'échange, la bande t_{2g} est alors occupée aux 5/6 et la structure électronique obtenue correspond alors à un métal de type p (conducteur par trous) faiblement paramagnétique.

En fait, il n'en est rien : $LaFeO_3$ est un isolant, fortement antiferromagnétique. Un petit calcul simple comme précédemment, appliqué cette fois à la configuration $3d^5$, montre facilement, compte tenu des valeurs usuelles de J_H et de Dq, que c'est la configuration de spin fort S = 5/2 qui est de loin la plus stable. En d'autres termes, on gagne davantage d'énergie à minimiser la répulsion coulombienne entre les cinq électrons en les dispersant dans les cinq orbitales 3d avec des spins parallèles, qu'en les concentrant dans l'espace (dans les trois orbitales t_{2g}) où ils vont se repousser fortement ! Même si ces orbitales sont stabilisées par le champ cristallin. Dans ces conditions, le niveau de Fermi tombe au-delà de e_g, les états t_{2g} et e_g (ou orbitales cristallines) étant chacun occupés par un électron seulement.

Vers la délocalisation électronique, le paramètre U_H de Hubbard

La description de la liaison métallique par nos collègues physiciens néglige aussi ces phénomènes de corrélation et d'échange, puisqu'à chaque état sont associées deux valeurs possibles de spin.

Par ailleurs, la description ionique des chimistes telle qu'elle vient d'être présentée ne traite que l'état fondamental du système à n électrons. Mais une délocalisation électronique suppose que l'on fasse appel à un état excité, dans lequel les électrons sont susceptibles de se mouvoir sans énergie d'activation.

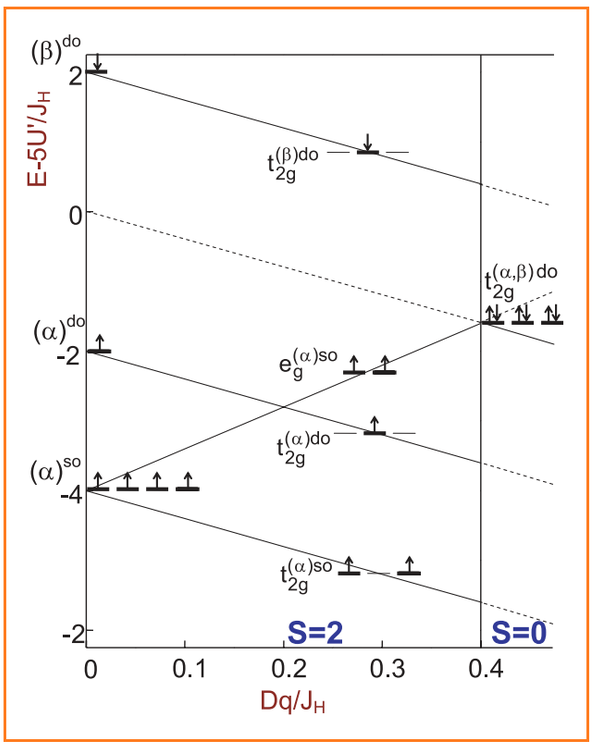


Figure 4 - Transition spin fort ↔ spin faible pour un ion d^6 en fonction du champ cristallin Dq. Évolution de l'énergie des orbitales atomiques associées à l'état de spin.

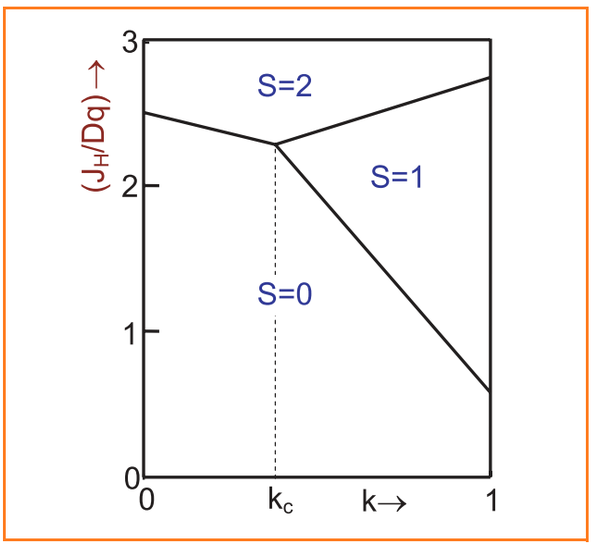


Figure 5 - Diagramme de phases pour les états de spin d'un ion d^6 en fonction de la distorsion k de l'octaèdre (symétrie C_{4v}) et de l'intensité relative de l'énergie d'échange et du champ cristallin (J_H/Dq).

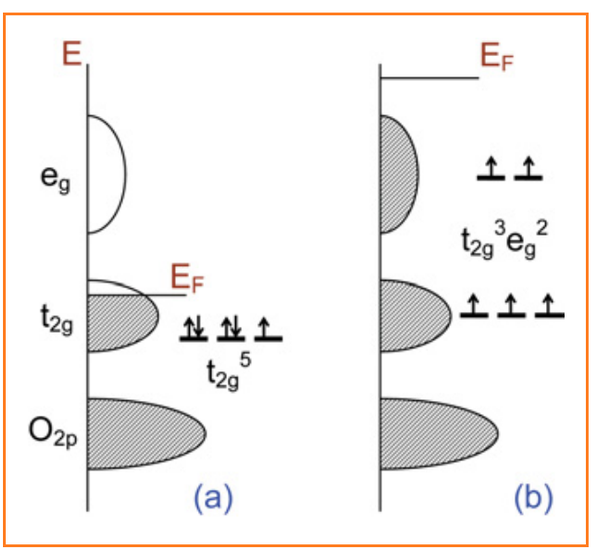


Figure 6 - Schéma de bande simplifié pour la perovskite $LaFeO_3$: (a) sans prise en compte et (b) avec prise en compte des effets de corrélation et d'échange, ce qui stabilise l'état de spin fort de Fe^{3+} ($3d^5$).

Cet aspect a été traité par Hubbard dans les années 60 [8]. Considérons une chaîne d'atomes A à 1 orbitale et 1 électron par atome. A l'état fondamental, chaque électron – si l'intégrale de transfert β_{ij} n'est pas trop importante – va se trouver au voisinage d'un noyau. Si l'on veut rendre le système conducteur, on doit transférer un électron d'un atome (i) à son voisin (j), c'est-à-dire créer l'état excité $A_i^+ A_j^-$. Cet électron peut ainsi se propager dans tout le système (*figure 7*). Pour $\beta_{ij} \approx 0$, le coût en énergie est U_H = EI(1) + AE(1), avec EI(1) la première énergie d'ionisation et AE(1) la première affinité électronique (en général négative) relatives aux atomes isolés.

Lorsque β_{ij} augmente, les bandes s'élargissent et on obtient la transition isolant-métal de Hubbard pour $(\beta_{ij})_{crit}$ où les deux bandes commencent à se chevaucher. Il n'y a plus de gap entre état fondamental et état excité. Notons qu'il s'agit ici de bandes d'énergie relatives aux états du *système*, non plus de bandes *monoélectroniques* comme dans la méthode des liaisons fortes.

Lorsqu'on a affaire à un système plus complexe, comme des ions d^n, la création de l'état excité fait intervenir des énergies d'ionisation successives de A : $3d^n + 3d^n \rightarrow 3d^{n-1} + 3d^{n+1}$. U_H correspond alors à une véritable dismutation de l'ion de transition, au sens chimique du terme, faisant intervenir la différence entre les $(p+1)^{ième}$ et $p^{ième}$ énergies d'ionisation si l'ion de configuration $3d^n$ est un ion A^{p+}.

Si nous reprenons le cas précédent de $LaFeO_3$, l'état excité $2\,Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + Fe^{2+}$ devra correspondre à la mobilité d'un électron associé à un ion Fe^{2+} ($3d^6$) et à un trou h^+ associé à un ion Fe^{4+}. Situer l'énergie de cet électron supplémentaire $3d^6$ impose de connaître l'état de spin et l'orbitale (donc la bande) concernés. Dans le cas présent, l'énergie de la spin-orbitale t_{2g}^{β} du sixième électron peut facilement être située dans le modèle KB à une énergie 6 J_H au-dessus des électrons t_{2g}^{α} (U - U' = 2 J_H pour la perte d'énergie due à l'orbitale doublement occupée, et 4 J_H pour la perte d'échange par rapport à t_{2g}^{α} de la configuration $t_{2g}^{\alpha(3)} e_g^{\alpha(2)} t_{2g}^{\beta(1)}$). Cette valeur très élevée, de l'ordre de 5 eV, situe la deuxième bande de Hubbard – celle de l'état excité – bien au-delà des effets de champ cristallin (10 Dq) et d'élargissement des bandes e_g. Un gap important va donc subsister entre l'état fondamental et l'état excité et le solide doit alors logiquement être isolant.

Cette approche KB, associée à celle de Hubbard, rend ainsi parfaitement compte de la réalité physique d'oxydes de

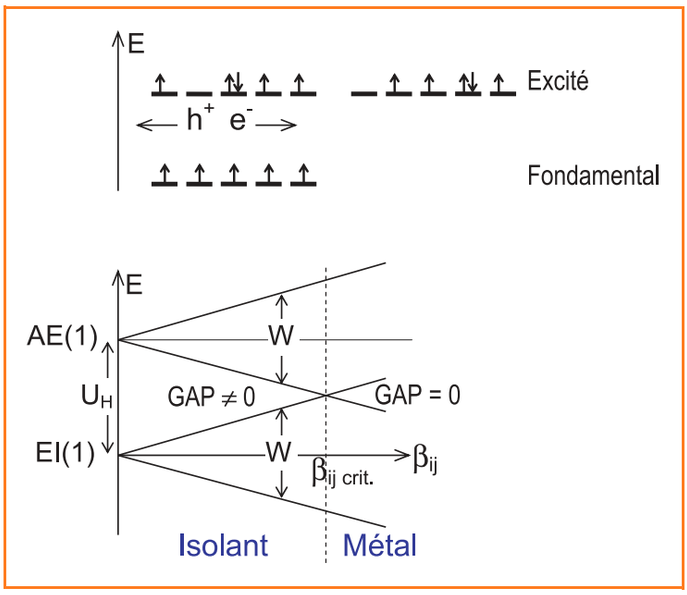


Figure 7 - Modèle simplifié de Hubbard : formation d'un état excité délocalisé sur l'ensemble du réseau (en haut). Passage de l'état isolant ($W < U_H$) à l'état métallique ($W > U_H$) pour $\beta_{ij} > \beta_{ij\ crit.}$ (en bas). La largeur W des bandes de Hubbard est proportionnelle à β_{ij}.

métaux de transition comme $LaFeO_3$. Sur cette même base, on peut aussi démontrer pourquoi la perovskite $LaNiO_3$ contenant du Ni^{3+} ($3d^7$) (S = 1/2) est bien un métal.

Conclusions

Les phénomènes de corrélation et d'échange pour les systèmes d'électrons d mettent en jeu des énergies du même ordre de grandeur, voire supérieures à celles du champ cristallin. Si ce dernier est correctement enseigné en chimie inorganique sur la base de notions simples, voire intuitives, il n'en va pas de même pour les répulsions inter-électroniques qui jouent pourtant un rôle essentiel pour caractériser aussi bien les états fondamentaux que les états atomiques excités induisant la délocalisation électronique.

L'approche de Kanamori-Brandow, si elle ne permet pas de traiter tous les aspects physiques et notamment les propriétés optiques où le couplage spin-orbite peut jouer un rôle notable, représente cependant une voie simple et particulièrement intuitive de description semi-quantitative de ces interactions d'échange et de corrélation.

Références

[1] Quéré Y., *Physique des matériaux*, Ellipses, **1988**, p. 544.
[2] Pyykkö P., Lohr L.L. Jr, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, p. 1950.
[3] Kanamori J., *J. Phys. Chem. Solids*, **1963**, *10*, p. 87.
[4] Brandow J., *Adv. Phys.*, **1977**, *26*, p. 651.
[5] Pouchard M., Doumerc J.-P., Villesuzanne A., *C.R. Chimie*, **2003**, *6*, p. 135.
[6] Pouchard M., Villesuzanne A., Doumerc J.-P., *J. Solid State Chem.*, **2001**, *162*, p. 282.
[7] Huheey J.E., *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row Publishers, London, **1978**, p. 387.
[8] Hubbard J., *Proc. R. Soc. Lond.*, **1963**, *A276*, p. 238.

M. Pouchard

J.-P. Doumerc

A. Villesuzanne

Michel Pouchard[1] est membre de l'Académie des sciences et professeur émérite à l'ICMCB, Université de Bordeaux I*. **Jean-Pierre Doumerc** y est directeur de recherche CNRS et **Antoine Villesuzanne**, chargé de recherche CNRS.

* ICMCB, 87 avenue du Dr Alfred Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
1 Tél. : 05 40 00 83 74. Fax : 05 40 00 83 73.
Courriel : pouchard@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

Du complexe en solution au solide : un thème d'enseignement en chimie inorganique ?

Jean-Pierre Jolivet

Résumé L'étude des processus de condensation des complexes métalliques en solution permet de comprendre les caractéristiques structurales, morphologiques et dimensionnelles du solide obtenu sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Cette approche permet de présenter une vision claire du phénomène de précipitation.

Mots-clés **Précipitation, condensation, mécanismes chimiques, oxydes.**

Abstract From soluble complexes to solid: a theme of inorganic chemistry teaching?
Precipitation of oxides from solution and the structural, morphological and size characteristics of solids can be easily interpreted by the study of condensation of soluble metal complexes.

Keywords **Precipitation, condensation, chemical mechanisms, oxides.**

A la question posée lors des 20e JIREC : « Que doit-on enseigner en chimie inorganique ? », on peut apporter un élément de réponse incontournable : le matériau et son élaboration. En effet, beaucoup d'efforts sont aujourd'hui portés à travers le monde à la conception et à l'élaboration de nouveaux matériaux pour des applications très variées ; le développement fulgurant des « nanomatériaux » en est un exemple typique. Le progrès technologique est aujourd'hui très directement lié au développement de nouveaux matériaux et, par exemple, l'élaboration des systèmes métalliques multicouches d'épaisseur nanométrique a permis à l'équipe d'Albert Fert, Médaille d'or du CNRS 2003, de découvrir la magnétorésistance géante et c'est sur ce principe que sont maintenant fabriquées toutes les têtes de lecture des disques durs d'ordinateurs [1] ! La chimie inorganique tient évidemment une place de choix dans le domaine des matériaux. Elle concerne aussi bien des matériaux de structure (métaux, oxydes, nitrures, carbures…) utilisés en général pour leurs propriétés mécaniques, que des matériaux de fonction parmi lesquels les oxydes métalliques sont largement utilisés pour leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques. Les oxydes métalliques sont aussi très intéressants pour réaliser des architectures poreuses et réactives utilisées en catalyse ou dans divers types de capteurs chimiques.

L'élaboration de solides adaptés à diverses fonctions impose le contrôle et l'ajustement de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier la composition, la structure cristalline, la morphologie, la taille des particules ou des domaines organisés, la texture et la porosité. Ces paramètres confèrent à la substance ses propriétés physiques. Certains gouvernent aussi le rapport surface/volume, c'est-à-dire la surface spécifique qui est de première importance si le solide est utilisé comme support actif et/ou réactif en catalyse par exemple, ou s'il s'agit de nanoparticules dont on veut contrôler la dispersion dans un liquide ou dans un solide pour réaliser un matériau composite.

Il s'avère que les propriétés chimiques et physiques les plus intéressantes sont souvent offertes par des solides métastables et leur élaboration doit par conséquent mettre en jeu des techniques de chimie douce afin de préserver les caractéristiques structurales, texturales, morphologiques ou encore dimensionnelles. Parmi ces techniques, la voie sol-gel est sans doute l'une des plus prometteuses pour l'élaboration de matériaux oxydes car elle met en œuvre des principes simples, peu coûteux et facilement adaptables aux exigences industrielles [2-3]. Cette voie consiste à former des particules, cristallines ou non, à partir de complexes métalliques en solution aqueuse ou non aqueuse. Le problème est d'acquérir la maîtrise de l'ensemble des réactions chimiques impliquées dans le processus de synthèse, ainsi que de la dispersion des particules dans le milieu sous forme de sol ou de gel permettant ultérieurement la mise en forme du matériau.

Beaucoup de connaissances sont enseignées dans l'ensemble du cursus universitaire sur la chimie des complexes métalliques en solution (structure électronique, réactivité et mécanismes de substitution de ligands, d'échange d'électrons…), ainsi que sur la chimie du solide (structure, relation structure-propriétés) ; mais en général, peu d'informations sont données sur la formation du solide à partir de complexes en solution et sur le phénomène de précipitation. Pourtant, comprendre la chimie impliquée dans l'ensemble du processus s'avère important, non seulement dans le secteur industriel et technologique des matériaux, en particulier dans l'élaboration de systèmes nanostructurés, mais aussi dans beaucoup d'autres domaines tels la catalyse, la géochimie, l'environnement ou encore la biologie. Par exemple, les oxydes de fer sont utilisés pour de nombreuses applications technologiques (pigments colorés, matériaux magnétiques, catalyseurs…), mais le fer est aussi un élément important dans l'environnement à cause de son implication dans la chimie des sols et des eaux naturelles sous forme de complexes moléculaires ou de nanoparticules. La dissolution des oxydes ferriques et leur recristallisation dans les conditions naturelles (incluant les phénomènes acide-base et redox, la médiation microbienne et la photochimie) sont d'une importance majeure dans le cycle du fer [4a]. Les oxydes de fer sont aussi présents dans les organismes vivants (plantes, bactéries, mollusques, oiseaux et humains). Les différents processus de biominéralisation impliquent des espèces ferriques et ferreuses pour la régulation de la concentration du fer dans l'organisme (ferritine), ou pour produire différents oxydes tels que la goethite, la lépidocrocite et tout particulièrement la magnétite qui constitue entre autre le système de guidage des bactéries magnétotactiques et des pigeons voyageurs [4b].

Nous voulons montrer dans cet article que l'utilisation de concepts chimiques de base (thermodynamiques, structuraux, cinétiques) permet d'appréhender assez facilement un ensemble de phénomènes complexes intervenant dans la filiation structurale entre les espèces en solution et le solide.

Les complexes métalliques en solution : des acides de Brönsted et des agents nucléophiles

Dans l'eau, les cations métalliques forment de véritables complexes de coordination et, quel que soit le modèle (orbitalaire ou électrostatique) utilisé pour décrire l'interaction, il est facile de comprendre que la polarisation des molécules d'eau par le centre métallique affaiblit la liaison OH et par conséquent entraîne sa dissociation. Il en résulte la présence de ligands hydroxo dans la sphère de coordination du cation. Le taux d'hydroxylation h des complexes $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ dépend essentiellement de la charge formelle, z, du cation, de sa taille et de son électronégativité. Puisqu'il s'agit d'un échange de protons, le taux d'hydroxylation est aussi directement lié à l'acidité du milieu. Ces effets sont particulièrement bien mis en évidence sur les diagrammes de spéciation des cations métalliques en solution (*figure 1*). Avec des éléments de charge formelle très élevée ($z > 4$), le pouvoir polarisant du cation est tel que la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination est impossible et ces éléments forment des complexes anioniques oxohydroxo.

La déprotonation du complexe métallique a deux conséquences. D'une part, sa charge globale est abaissée ; d'autre part, les ligands hydroxo, bases de Lewis et nucléophiles peuvent augmenter leur coordinence en se liant à un autre cation métallique après substitution à une molécule d'eau, selon un mécanisme dissociatif en raison de la labilité des molécules d'eau de coordination. La formation de tels ponts oxygénés (olation) entraîne la condensation des complexes métalliques en solution. Dans le cas de complexes aquohydroxo, le ligand OH entrant ne subit pas d'autre modification qu'un changement de coordinence car le groupe partant (la molécule d'eau) existe en tant que tel (voir *schéma 1*).

La réaction est d'autant plus favorisée que la charge globale des complexes (z-h) est faible et que leur fonctionnalité (nombre de ligands OH) est plus élevée. Toutefois, cette réaction entre des complexes chargés aboutit à la formation

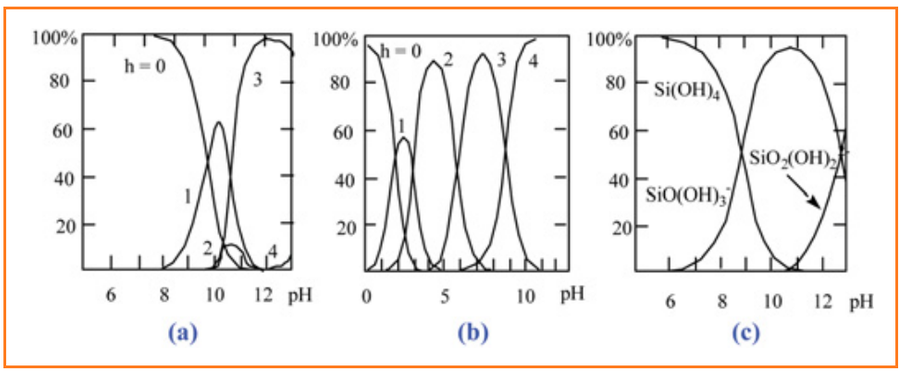


Figure 1 - Diagramme de spéciation des ions Fe^{2+} (a), Fe^{3+} (b) et Si^{4+} (c) (d'après [9]).

Avec des complexes oxohydroxo, il n'existe pas de groupe partant. Celui-ci doit être généré au cours d'un mécanisme associatif plus complexe que celui de l'olation menant à la formation de ponts oxo. Un mécanisme possible d'oxolation est donné dans le *schéma 2*. On obtient dans ce cas des polyanions dont la condensation est elle aussi limitée mais ici, c'est le pouvoir électrophile du cation qui s'abaisse avec l'augmentation de la charge négative du polyanion, ce qui rend l'attaque nucléophile des complexes hydroxylés inefficace.

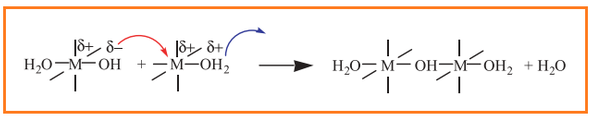


Schéma 1 - Mécanisme de déprotonation d'un complexe métallique aquohydroxo.

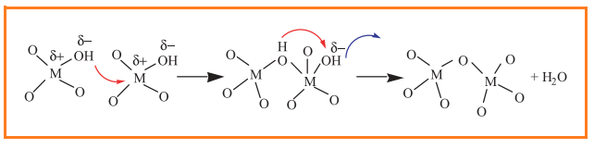


Schéma 2 - Un mécanisme d'oxolation possible.

d'entités polynucléaires qui sont toujours de taille moléculaire, c'est-à-dire que le nombre de centres métalliques (degré de condensation) ne dépasse pas, au mieux, la vingtaine. L'arrêt de la condensation à un stade plus ou moins avancé intervient parce que la densité de charge sur l'objet en croissance ne peut pas augmenter indéfiniment et parce que les ligands hydroxo perdent leur activité nucléophile au cours de l'augmentation de la charge globale de l'unité en croissance. On constate d'ailleurs que le degré de condensation est corrélé au taux d'hydroxylation du cation (*figure 2*). Le développement des techniques RMN et d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES) a permis beaucoup d'études structurales et la littérature est aujourd'hui assez bien documentée sur le sujet.

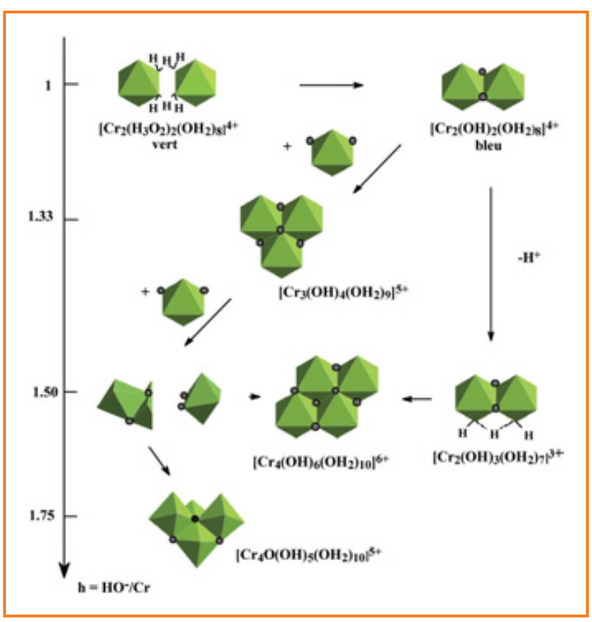


Figure 2 - Polycations du Cr(III).

On peut donc conclure que seuls les complexes de charge nulle ($h = z$) sont capables de se condenser de manière non limitée pour aboutir au solide. Les complexes métalliques purement aquo ou purement oxo restent monomères en solution, du fait de l'absence de groupe entrant ou de groupe partant respectivement, dans un mécanisme de substitution. L'initiation du processus de condensation est donc l'étape d'hydroxylation. La propagation du phénomène est assurée par une réaction de substitution nucléophile (olation, oxolation) et la terminaison du processus intervient si les complexes impliqués sont chargés. Avec des complexes non chargés, la réaction de condensation ne provoque pas d'accumulation de charge et elle mène au solide. Il faut remarquer que les polycations et les polyanions sont en général des entités réactives dont la structure est très sensible au changement d'acidité, c'est-à-dire au changement du taux d'hydroxylation du cation. On observe aussi que les caractéristiques structurales et morphologiques sont en général très dépendantes du chemin réactionnel suivi dans la précipitation [3].

La formation du solide. Quelques aspects structuraux

La fonctionnalité du complexe précurseur permet souvent de justifier simplement le type structural du solide formé par précipitation. Ainsi, beaucoup de cations divalents (Mg, Fe, Co, Ni…) forment des hydroxydes stables $M(OH)_2$ dont la structure est du type brucite ($Mg(OH)_2$). Le premier stade de condensation des précurseurs de charge nulle $[M(OH)_2(OH_2)_4]^0$ est la formation d'un dimère (*figure 3*) dans lesquels les ligands hydroxo pontants faiblement polarisés peuvent augmenter facilement leur coordinence en formant des tétramères plans. L'élimination des molécules d'eau et la formation de ponts μ_3-OH sont alors effectuées par l'association de tels tétramères au sein d'une structure plane formant le feuillet brucitique neutre. L'empilement de ces feuillets assure leur rigidité et la stabilité du solide.

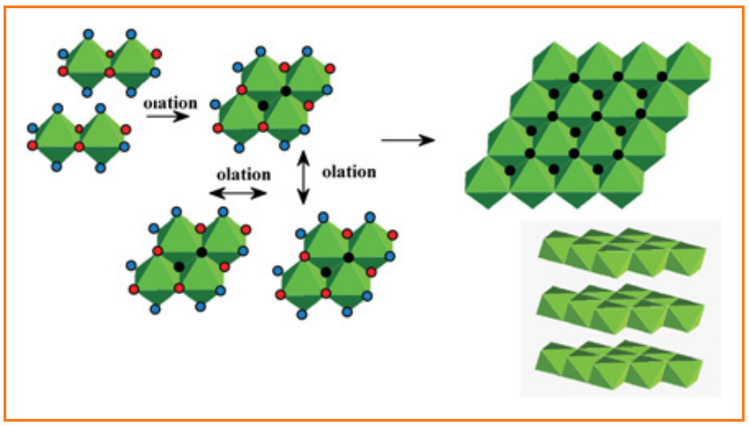


Figure 3 - Mécanisme possible de la condensation de complexes $[M(OH)_2(OH_2)_4]^0$ formant les plans $M(OH)_2$ caractéristiques de la structure brucite ; empilement des plans dans la brucite.

Avec le cuivre (II), l'effet Jahn-Teller entraîne la déformation des complexes $[Cu(OH)_2(OH_2)_4]^0$, ce qui ne permet plus l'édification du feuillet brucitique car la formation des tétramères plans doit être contrariée par l'élongation de l'octaèdre. La réaction d'olation doit donc former des chaînes par partage d'arêtes dans le plan équatorial des complexes et l'élimination des molécules d'eau les plus éloignées des ions cuivre peut s'effectuer par interaction entre les chaînons décalés pour former l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ bleu de structure boehmite (*figure 4*). Celui-ci, instable à cause de la présence de ponts μ_4-OH (coordinence 5 de l'oxygène), se transforme spontanément en oxyde CuO, la ténorite, dans lequel le cuivre adopte une coordinence 6 très déformée (4+2). Il est intéressant d'observer que ce type structural est très voisin de celui adopté par les oxydes PdO et PtO, formés à partir des complexes $[M(OH)_2(OH_2)_2]^0$ plan-carré, caractéristiques de cations de configuration électronique d^8 dans un champ cristallin fort (éléments 4 et 5d).

L'aluminium forme des hydroxydes stables $Al(OH)_3$ dont la structure est aussi constituée de feuillets plans. La formation de feuillets peut être comprise en considérant les premiers stades de condensation par olation des complexes neutres trifonctionnels $[Al(OH)_3(OH_2)_3]^0$. En effet, la formation de ponts μ_2-OH dans des dimères et l'association, toujours par olation de ces dimères, mène directement aux plans d'octaèdres associés en hexagones caractéristiques des hydroxydes $Al(OH)_3$, bayerite et gibbsite, formés dans différentes conditions d'acidité (*figure 5*). En revanche, dans des conditions d'acidité semblables, les ions ferriques ne forment pas un hydroxyde. $Fe(OH)_3$ n'existe pas et c'est la goethite, l'oxyhydroxyde α-FeOOH, qui est obtenu.

La formation du solide. Quelques aspects cinétiques

La structure de la goethite α-FeOOH est formée de doubles chaînes d'octaèdres associés par des arêtes, les chaînes étant réunies par partage de sommets formant des ponts oxo (*figure 6*).

Les premiers stades de condensation des complexes de charge nulle $[Fe(OH)_3(OH_2)_3]^0$ passent évidemment par la formation des dimères analogues à ceux évoqués dans le cas de l'aluminium, mais la condensation des dimères doit probablement former des entités plus compactes et conduire au tétramère plan $[Fe_4(OH)_{12}(OH_2)_4]^0$ dont la condensation ultérieure met en jeu un mécanisme d'olation ou d'oxolation (*figure 6*). Puisque la réaction d'olation est cinétiquement favorisée, on comprend que la croissance de chaînons soit favorisée et que la condensation ultérieure par oxolation entraîne la connexion des chaînons par partage de sommets. Il existe donc une direction de croissance privilégiée qui conduit à la formation de particules aciculaires.

Le chrome (III) forme par thermolyse prolongée de solutions de nitrate ou de chlorure un oxyhydroxyde CrOOH dont la structure en couches est du type $CdCl_2$ (empilement des anions de type cubique à faces centrées) (*figure 6*) [3]. On peut aisément admettre que les premiers stades de condensation des complexes du fer (III) et du chrome (III) sont identiques, mais l'inertie chimique très marquée du chrome vis-à-vis des réactions de substitution due à la forte stabilisation de la configuration électronique d^3 en symétrie octaédrique, rend

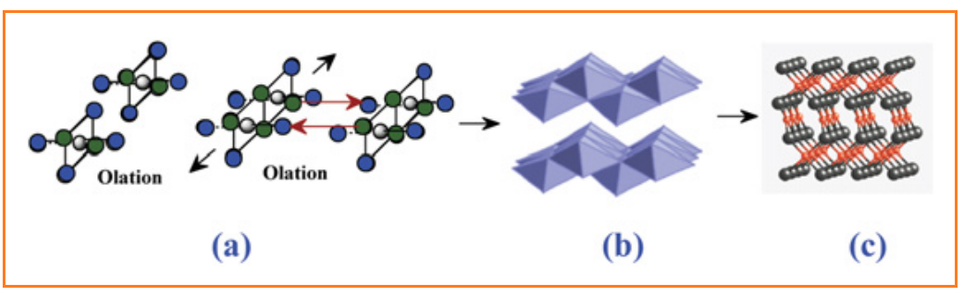


Figure 4 - Mécanisme possible de formation de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ à partir des complexes $[Cu(OH)_2(OH_2)_4]^0$ (a). Structure de type boehmite (b) et de la ténorite CuO (c).

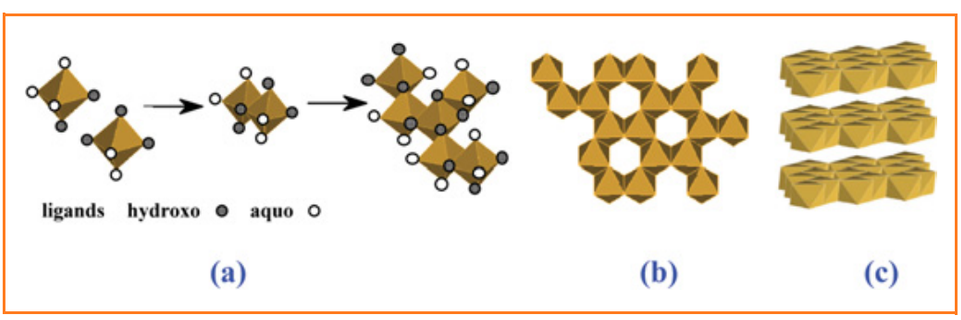


Figure 5 - Mécanisme possible de formation de l'hydroxyde $Al(OH)_3$ à partir des complexes $[Al(OH)_3(OH_2)_3]^0$ (a). Structure des plans $Al(OH)_3$ (b) et de la bayerite (c).

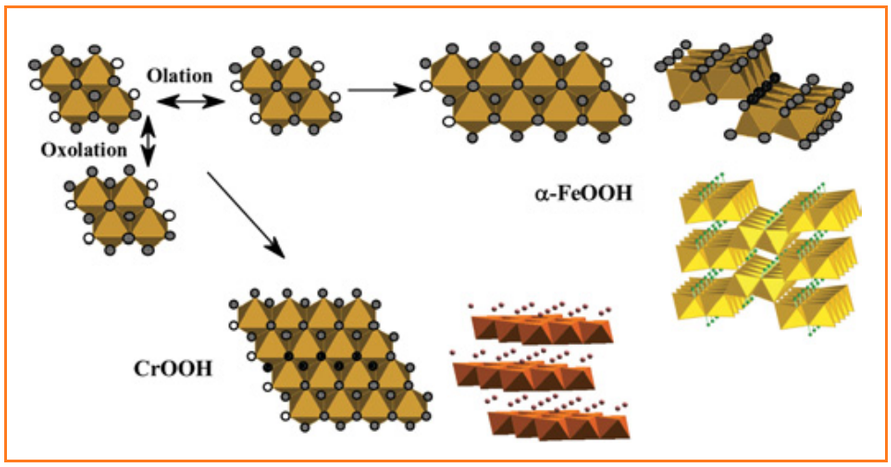


Figure 6 - Chemin réactionnel possible pour la formation de la goethite a-FeOOH et de l'oxyhydroxyde de chrome CrOOH à partir du tétramère $[M_4(OH)_{12}(OH_2)_4]^0$ (M = Fe ou Cr).

thermodynamiquement stable. La transformation, favorisée en milieu acide et à température élevée, s'effectue selon un mécanisme de dissolution-cristallisation (mûrissement d'Ostwald) favorisé en milieu acide et à température élevée. L'argument statistique est probant ici parce que les différences structurales sont faciles à discerner. Cela n'est pas un cas général, et le véritable argument est que l'énergie d'activation de nucléation du solide dépend de la tension interfaciale oxyde-solution, ce terme étant d'autant plus faible que la phase est moins stable thermodynamiquement [3].

cinétiquement compétitives les réactions d'olation et d'oxolation. La condensation d'entités tétramères peut alors s'effectuer selon les deux directions et former les plans caractéristiques de l'empilement $CdCl_2$. Il est à noter qu'il existe une variété ferrique très semblable, la feroxyhyte δ-FeOOH, où l'empilement des anions est du type CdI_2 (empilement de type hexagonal compact), mais cette phase n'est jamais formée par condensation d'ions ferriques [4a]. Elle résulte de l'oxydation très rapide de l'hydroxyde ferreux par H_2O_2 vers pH 7-8. L'oxydation doit se produire *in situ* et cette phase semble être ainsi la mémoire de l'hydroxyde ferreux quand la réaction est effectuée très rapidement, même si elle présente de nombreux défauts (désordre d'empilement des anions, cations en sites tétraédriques…). L'oxydation de $Fe(OH)_2$, plus lente à l'air, conduit à la lépidocrocite γ-FeOOH qui renferme des plans ondulés de type boehmite (*figure 4*). Dans ces conditions, la transformation est moins brutale et les feuillets de la structure initiale ont la possibilité de se réorganiser et de se fragmenter en lamelles.

La précipitation du titane (IV) sous forme TiO_2 permet de montrer facilement que lorsqu'un solide présente différentes variétés allotropiques, c'est toujours la phase la moins stable thermodynamiquement qui se forme en premier lieu. On peut montrer cela au moyen d'un argument statistique. Le premier stade de condensation par olation du précurseur de charge nulle $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ est la formation du dimère $[Ti_2(OH)_8(OH_2)_2]^0$ dans lequel les deux octaèdres partagent une arête (double pont hydroxo). La croissance de cet embryon par olation avec des monomères peut conduire à des germes de géométries distinctes qui pourront être des chaînons rectilignes ou coudés (*figure 7*).

La croissance ultérieure de ces embryons par oxolation est alors susceptible d'amorcer la cristallisation du rutile ou de l'anatase respectivement. Compte tenu des positions relatives possibles des deux molécules d'eau dans le dimère, la probabilité pour que la croissance de l'embryon s'effectue selon le partage d'arêtes dans un même plan pour former des chaînons rectilignes (deux possibilités) est très inférieure à celle d'un partage d'arêtes non coplanaires conduisant à des chaînons coudés (douze possibilités). On observe en effet que l'alcalinisation d'une solution de $TiCl_4$ entraîne la cristallisation de l'anatase. Toutefois, le vieillissement de la suspension entraîne la formation du rutile qui est la phase

Quelques aspects du contrôle structural et morphologique du solide

Des anions peuvent être utilisés pour ajuster certaines caractéristiques du solide. Par exemple, la thermolyse de solutions de $TiCl_4$ en milieu acide chlorhydrique très concentré permet de favoriser la cristallisation du rutile ou de la brookite, un polymorphe de l'oxyde de titane moins connu que le rutile ou l'anatase et obtenu pour la première fois à notre connaissance sous forme de nanoparticules d'environ 15 nm car cette phase était jusqu'ici formée dans les conditions hydrothermales (*figure 8*) [5].

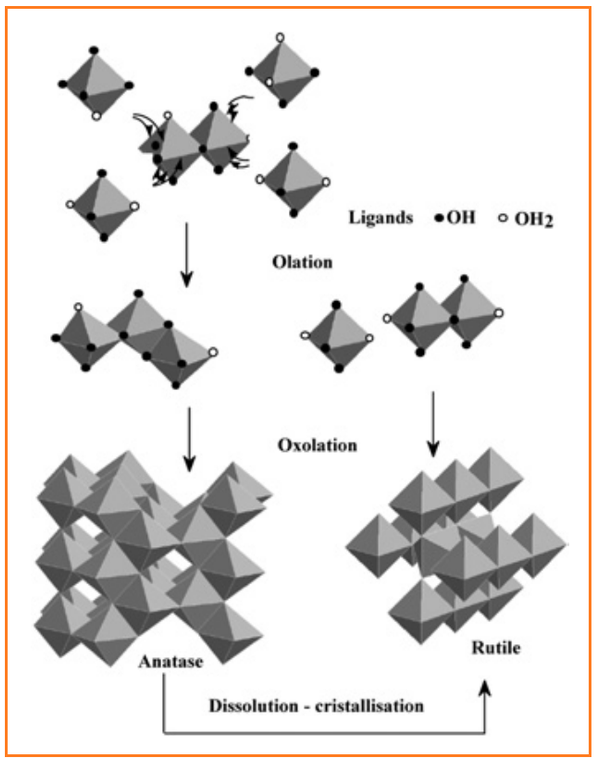


Figure 7 - Schéma de la formation de l'anatase et du rutile à partir des complexes $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$.

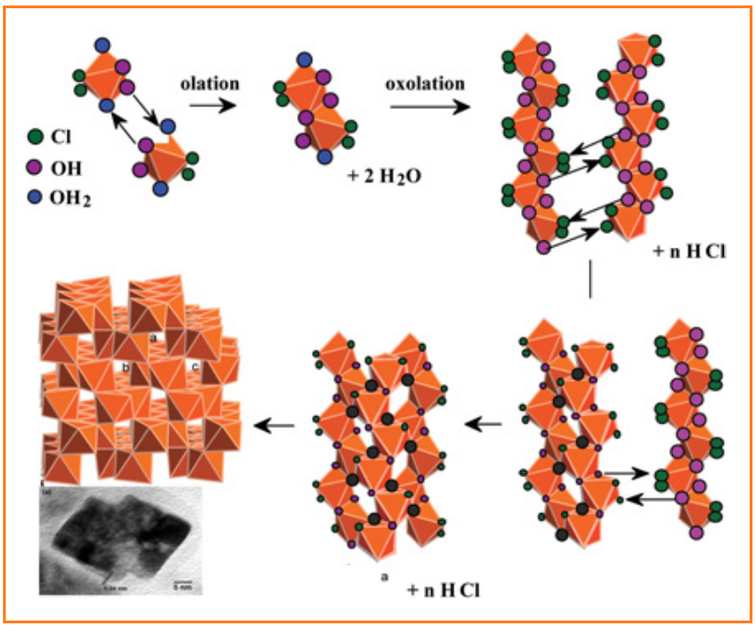


Figure 8 - Chemin réactionnel possible de formation de la brookite à partir des complexes $[Ti(OH)_2Cl_2(OH_2)_2]^0$ et image en microscopie électronique en transmission des plaquettes de brookite (d'après [5]).

Le rôle spécifique des anions se manifeste dans des complexes à sphère interne qui orientent les processus de condensation. Ainsi, le complexe $[Ti(OH)_2Cl_2(OH_2)_2]^0$, dont le domaine de formation (rapport Cl/Ti dans le milieu) coïncide avec la zone de prédominance de la brookite, semble bien en être le précurseur. On peut en effet considérer un mécanisme dans lequel les ions chlorure orientent les étapes initiales de condensation et sont éliminés à un stade plus avancé pour aboutir à la variété brookite de TiO_2 (*figure 8*). En dehors du domaine de prédominance de ce complexe chlorohydroxoaquo, on obtient le rutile qui est la phase thermodynamiquement stable. On remarque que les particules de brookite sont indéfiniment stables en suspension en présence des ions chlorure. En revanche, en l'absence d'ions chlorure dans la suspension, les particules de brookite se transforment en rutile par un mécanisme de dissolution-recristallisation, ce qui met en avant d'une autre manière le rôle des ions chlorure.

Un cas intéressant et spectaculaire est celui de la formation d'hydroxydes doubles lamellaires. Il s'agit de composés de formule générale $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2X_{x/m},nH_2O$ (m est la charge de l'anion X), dont la structure de type hydrotalcite est dérivée de celle de la brucite en renfermant des cations divalents et trivalents (*figure 9a*) [6]. Les feuillets hydroxylés possèdent donc une charge positive qui se trouve compensée par celle des anions répartis dans l'espace interfoliaire. La synthèse du solide est aisément réalisée par coprécipitation des cations et elle peut être suivie par la courbe de titrage protométrique (*figure 9b*). Avec la plupart des cations trivalents (Fe, Al…), la courbe de titrage montre que la précipitation de l'élément trivalent, sous forme d'un solide amorphe, est suivie par celle de l'élément divalent [7]. C'est pendant cette deuxième période que la structuration du solide a lieu selon un mécanisme reconstructif permettant d'associer les deux types de cations dans les plans de type brucite. En effet, dans ces conditions, les ions divalents sont hydroxylés à un pH nettement inférieur à celui où ils précipitent lorsqu'ils sont seuls, signe qu'un phénomène d'adsorption spécifique intervient. Il est vraisemblable que le phénomène d'adsorption permet l'extraction des ions trivalents (fer ou aluminium) du solide initial non structuré et réactif pour former, avec les ions divalents, la structure de type hydrotalcite qui est celle des hydroxydes doubles lamellaires. Avec des ions ferriques et ferreux $(Fe^{II}/(Fe^{II}+Fe^{III})) = 2$, on obtient une structure analogue qui est celle des « rouilles vertes ».

Avec le mélange Cr(III)-Zn(II), la courbe de titrage est totalement différente. Elle ne présente qu'un seul point équivalent, comme si la précipitation des cations Cr(III) et Zn(II) était simultanée (*figure 9a*) [7-8]. En fait, il n'en est rien et c'est l'inertie chimique du chrome (III) vis-à-vis des réactions de substitution qui permet d'expliquer un tel comportement. Les ions Cr(III), facilement hydroxylables, forment des complexes fortement nucléophiles mais qui, au lieu de s'autocondenser, vont plus facilement se lier aux complexes du zinc très labiles et, de fait, provoquer leur hydroxylation au même pH que celui du chrome. Tout se passe donc comme si l'acidité du zinc était exaltée par la condensation avec le chrome qui s'entoure préférentiellement de cations zinc (*figure 9c*). Il n'y a donc pas de différenciation dans l'hydroxylation des deux types de cations, et l'on peut en outre attendre une répartition très homogène des deux éléments dans les feuillets cationiques comme le montre la spectroscopie d'absorption des rayons X.

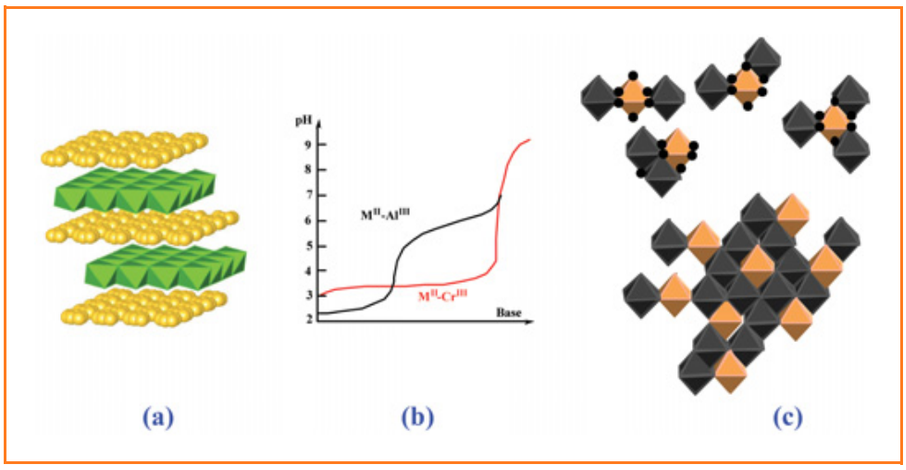


Figure 9 - (a) Structure des hydroxydes doubles lamellaires $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2X_{x/m},nH_2O$ de type hydrotalcite. (b) Courbes de titrage de mélanges 2 M^{II} + M^{III} avec M^{III} = Al et Cr. (c) Complexes mixtes du type $[Zn_2Cr(OH)_6(OH_2)_{7\text{ ou }8}]^+$ et $[Zn_3Cr(OH)_6(OH_2)_{12}]^{3+}$ et leur assemblage formant un plan de l'hydroxyde double $Zn_2Cr(OH)_6Cl,2H_2O$ (d'après [9]).

Conclusion

Les exemples présentés dans cet article montrent que l'on peut interpréter sur des bases logiques et simples des phénomènes qui semblent parfois obscurs ou mystérieux, et dans la plupart des cas, des arguments structuraux, thermodynamiques et cinétiques « de base » pour un étudiant de second cycle suffisent. Cette démarche est un moyen de présenter aux étudiants un aspect de la construction du solide, et elle amène des éléments de réflexion pour imaginer des stratégies permettant de modifier la synthèse d'un matériau afin de l'adapter à tel ou tel type de fonction. D'autres aspects qui n'ont pas été évoqués ici concernent en particulier la chimie de surface des matériaux oxydes et la chimie en présence d'agents tensioactifs, qui peuvent être mises à profit pour le contrôle morphologique de nanoparticules par exemple. Nous espérons que cette démarche participe à l'effort commun qui montre la nécessité pour l'étudiant de savoir manipuler simultanément les différents aspects structuraux, thermodynamiques et cinétiques gouvernant la réactivité chimique.

Remerciements

L'auteur remercie chaleureusement tous ceux qui ont contribué à l'élaboration des résultats présentés dans cet article, et en particulier Sophie Cassaignon, Corinne Chanéac, Marc Henry, Jacques Livage, Agnès Pottier et Élisabeth Tronc.

Références

[1] http://www2.cnrs.fr/presse/communique/270.htm
[2] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**.
[3] Jolivet J.-P., *De la solution à l'oxyde*, EDP Sciences/CNRS Éditions, collection Savoirs Actuels, Paris, **1994**.
[4] a) Cornell R.M., Schwertmann U., *The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrence and uses*, Wiley VCH, Weinheim, **1996** ; b) Mann S., Webb J., Williams R.J.P., *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives*, Wiley VCH, Weinheim, **1989**.
[5] Pottier A., Chanéac C., Tronc E., Mazerolles L., Jolivet J.-P., Synthesis of brookite TiO_2 nanoparticles by thermolysis of $TiCl_4$ in strongly acidic aqueous medium, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 1116.
[6] de Roy A., Forano C., El Malki K., Besse J.-P., *Synthesis of Microporous Materials*, M.L. Occelli, H.E. Robson (eds), VanNorstrand Reinhold, New York, **1992**, *vol. 2*.
[7] Boclair J.W., Braterman P.S., One-step formation and characterization of Zn(II)-Cr(III) layerd double hydroxides, $Zn_2Cr(OH)_6X$ (X = Cl, 1/2 SO_4), *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, p. 2050.
[8] Roussel H., Briois V., Elkaim E., de Roy A., Besse J.-P., Jolivet J.-P., Study of the formation of the layered double hydroxide [Zn-Cr-Cl], *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 329.
[9] Baes C.F., Mesmer R.E., *The hydrolysis of cations*, J. Wiley and Sons, New York, **1976**.

Jean-Pierre Jolivet
est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de chimie de la matière condensée, UMR 7574, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 84 13. Fax : 01 44 27 47 69.
Courriel : jean-pierre.jolivet@upmc.fr