

Chimie organométallique et nanoparticules

Bruno Chaudret

Résumé

Les propriétés de la matière à l'échelle nanométrique ont suscité un intérêt toujours croissant durant ces dernières années. Ceci concerne en particulier les secteurs de la catalyse, de l'optique, du magnétisme et de la micro- et nanoélectronique. Si pour les études physiques les méthodes d'élaboration physiques ont longtemps été privilégiées, les méthodes d'élaboration chimiques ont récemment beaucoup progressé et permettent la synthèse d'objets pertinents pour toutes les applications décrites ci-dessus. L'utilisation de méthodes dérivées de la chimie organométallique permet la synthèse dans des conditions très douces de nano-objets qui présentent un état de surface parfaitement contrôlé. L'adjonction de molécules organiques à la surface de ces particules (ligands) permet : i) la stabilisation des particules, ii) l'orientation de leur réactivité chimique, iii) la modulation de leurs propriétés physiques, iv) le contrôle de la forme des particules, v) l'auto-organisation des particules dans des super-réseaux à 2 ou 3 dimensions, voire la cristallisation spontanée de nanoparticules au sein de super-réseaux 3D. La coordination de ces molécules à la surface des nanoparticules peut être établie par des méthodes de caractérisation de la chimie organométallique, en particulier la RMN en solution, en phase gaz ou à l'état solide. Ceci a ainsi permis de mettre en évidence récemment la présence d'hydrures mobiles à la surface de nanoparticules de ruthénium. Cette revue décrit les résultats obtenus dans l'équipe durant ces dernières années et quelques exemples d'application.

Mots-clés

Chimie organométallique, nanoparticules, magnétisme, auto-organisation, catalyse.

Abstract

Organometallic chemistry and nanoparticles

The properties of matter at the nanometric scale are presently the subject of an ever-growing interest in fields such as catalysis, magnetism and micro- and nano-electronics. New organometallic methods developed in the group allow the synthesis of nano-objects which may be pertinent for the applications described here above. Namely, the use of organometallic precursors allows the preparation of nano-objects displaying a « clean » unoxidized surface. In addition, the presence of organic ligands allows the stabilization of the particles, the orientation of their reactivity, the modulation of their physical properties and the control of the shape and organization of the nanoparticles. The coordination of these ligands can be characterized by molecular chemistry techniques such as solution, solid state and gas phase NMR which have recently allowed the characterization of mobile hydrides at the surface of ruthenium nanoparticles. This review describes recent results obtained in our group together with some examples of applications of nano-objects.

Keywords

Organometallic chemistry, nanoparticles, magnetism, self-organisation, catalysis.

Les nanoparticules d'or sont connues depuis l'Antiquité et ont été utilisées aussi bien comme médicaments que comme pigment à cause de leur couleur pourpre. Ceci a conduit, bien avant Faraday, à des spéculations sur l'origine de cette couleur. L'obtention de solutions et solides pourpres à partir d'or a par exemple été attribuée à la formation d'un oxyde par Fourcroy à la fin du XVIII^e siècle [1]. La découverte par Faraday de l'obtention de « colloïdes » par réduction de sels d'or par le phosphore [2] a lancé une discipline devenue très populaire dans la première moitié du XX^e siècle. Des techniques très ingénieuses comme la diffusion de la lumière et l'ultramicroscopie ont été mises au point pour déterminer la taille des nanoparticules formées dans ces « colloïdes ». Zsigmondy a par exemple pu déterminer, en utilisant l'ultramicroscopie et les mouvements browniens de colloïdes, la taille moyenne de particules contenues dans un hydrosol d'or, de l'ordre de 15 nm, ce qui a été confirmé par la suite [3].

La synthèse de nanoparticules en solution est ensuite restée essentiellement dans les mains des physico-chimis-

tes. Ils ont mis au point des techniques de synthèse basées sur la réduction de sels ou sur la précipitation de composés (oxydes, sulfures, séléniures...) dans des conditions de contrôle cinétique de la réaction (haute température, introduction lente des réactifs) ou de confinement (micelles) qui ont conduit récemment à un contrôle de la taille et de la forme des particules (Alivisatos, Bawendi, Pileni) [4]. Par ailleurs, Günter Schmid a décrit au début des années 80 la synthèse d'un « cluster géant » d'or : $\text{Au}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}$ [5].

A la fin des années 80, il nous est apparu que la méthode utilisée dans notre équipe pour la synthèse de complexes dihydrogène – la hydrogénation de précurseurs organométalliques dans des conditions très douces de température – pourrait être adaptée pour synthétiser des clusters de taille et état de surface (nature et nombre de ligands présents en surface) contrôlés [6].

L'avantage d'utiliser la chimie organométallique dans un domaine par ailleurs en développement très rapide, me semblait être la possibilité de contrôler précisément la surface des nanoparticules et donc leur réactivité. De plus, nous

pouvions libérer des atomes métalliques dans des conditions propres et très douces et donc être en mesure de contrôler le processus de croissance. Nous pensions également que la caractérisation des particules pourrait être effectuée aussi bien par des méthodes classiques de la chimie du solide ou de la chimie colloïdale (microscopie électronique à balayage, à transmission et à haute résolution, diffraction des rayons X sur poudre, diffusion des rayons X aux grands et aux petits angles, diffusion de la lumière, EXAFS, XPS...) que par des méthodes classiques de la chimie moléculaire (spectroscopies IR, UV, RMN en solution et à l'état solide, mesures magnétiques...).

Cette méthode s'est avérée être très fructueuse et nous a conduit à la synthèse de nanoparticules mono- et bimétalliques stabilisées par des polymères ou des ligands, à des nanoparticules d'oxydes utilisant ou non des stabilisants organiques, au contrôle de la chimie de surface des nanoparticules, au contrôle de la forme des nanoparticules et de leur organisation. Ces techniques de synthèse ont été également étendues aux oxydes nanométriques. Enfin, nous avons réalisé que non seulement les propriétés chimiques mais également les propriétés physiques pouvaient être influencées par la méthode de synthèse utilisée.

Nous nous sommes posés les questions suivantes :

- Les objets fabriqués sont-ils directement comparables aux agrégats fabriqués dans l'ultravide par les méthodes physiques ? Pour y répondre nous nous sommes intéressés aux structures de nanoparticules mono- ou bimétalliques, à leur spectroscopie de surface après absorption d'une molécule sonde (CO), à la dynamique de leur surface et enfin à leurs propriétés magnétiques.
- Ces objets peuvent-ils être considérés comme des clusters moléculaires géants ? Pour cela nous avons étudié la coordination de ligands « ancillaires », « directeurs » et « actifs » à la surface des particules, ainsi que leur dynamique par des techniques de RMN en solution, en phase gaz et à l'état solide. Nous avons également étudié la réactivité de ces surfaces, en particulier en catalyse asymétrique.
- Peut-on organiser les particules au sein de superstructures en 2 ou 3 dimensions ? Pour cela, nous avons retenu trois approches :
 - synthèse de nanoparticules monodisperses contenant des ligands de type tensioactifs et auto-organisation ;
 - synthèse de nanoparticules contenant des ligands susceptibles de participer à des réseaux de liaisons hydrogène ;
 - forcer la cristallisation en 3 dimensions de nanoparticules en jouant sur des charges.
- Peut-on par des méthodes simples de la chimie moléculaire contrôler précisément la forme des nano-objets ? Pour ce faire, nous avons joué sur les systèmes de ligands/tensioactifs.
- Peut-on réaliser une interface entre ces objets et le silicium ? Sont-ils pertinents pour des applications en micro/nanoélectronique et nanophysique ?

Synthèse de nanoparticules par voie organométallique

Le principe de la synthèse consiste dans le choix d'un précurseur organométallique, si possible oléfinique, que l'on va dépouiller de ses ligands dans des conditions douces (température ordinaire en solution) par addition d'un gaz réactif. Ce gaz sera en général l'hydrogène qui va hydrogéner les ligands pour en faire des alcanes n'interférant

plus avec les particules en croissance, mais également, dans certains cas (Pd, Pt), le monoxyde de carbone qui substituera les ligands originaux pour ensuite conduire à la condensation des atomes métalliques. Les conditions réactionnelles (température, pression de gaz, concentration des précurseurs et stabilisants) vont pouvoir influencer sur la nature des particules obtenues et en premier lieu sur leur taille.

Structure

En utilisant un polymère qui va servir de protection stérique aux particules (en général la polyvinylpyrrolidone, PVP), nous avons ainsi réalisé la synthèse d'une série de particules de métaux variés (Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, In) ainsi que de bimétalliques (Pd-Cu, Ru-Pt, Co-Ru, Co-Rh, Co-Pt) [7]. Typiquement, les précurseurs sont des complexes oléfiniques qui sont hydrogénés ($\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$, $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, $\text{Pt}(\text{dba})_2$...). Des particules de tailles de 1 à 3 nm peuvent être ainsi obtenues selon les caractéristiques des différentes préparations avec une bonne répartition en taille. A ces petites tailles, les nanoparticules adoptent en général la structure du métal massif (Ru : hcp [8], Ni, Pd, Pt : fcc [9]), à l'exception du cobalt qui, à des tailles inférieures à 3 nm présente une structure polytétraédrique non cristalline [10].

En ce qui concerne les particules bimétalliques, on observe soit la formation d'alliages à toute composition quand les structures sont les mêmes (Pd-Cu) [11], soit un changement de structure en fonction de la composition. Le cas le plus spectaculaire concerne les bimétalliques Ru-Pt [12]. On observe une dissolution du ruthénium dans la maille du platine jusqu'à la composition critique Pt-Ru₃ qui correspond à la limite de solubilité du ruthénium dans l'alliage massif. Avant cette composition, les particules adoptent la structure fcc ; à plus haute teneur en ruthénium, elles deviennent hcp. A la composition critique, on observe des particules très petites, parfaitement monodisperses et présentant une macle à leur équateur. La structure présente un empilement de type fcc sur trois plans de part et d'autre de l'équateur et un défaut d'empilement de type hcp à l'équateur (figure 1).

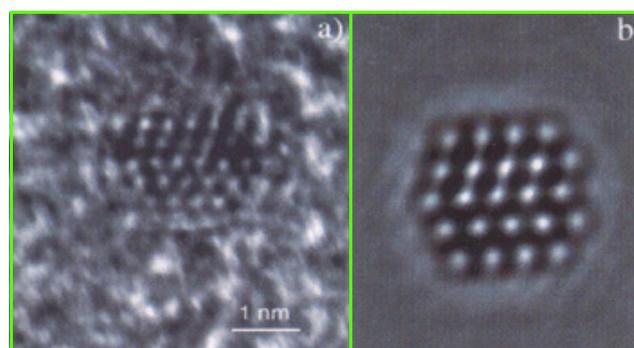


Figure 1 - (a) Image de microscopie à haute résolution de nanoparticules de PtRu₃ ; (b) simulation de l'image.

Ces résultats démontrent que nous obtenons des particules bien cristallisées, ordonnées et respectant les structures présentes à l'état massif. Nous avons rencontré deux exceptions : les particules d'indium qui sont « liquides » à température ambiante [13] et les particules de cobalt qui présentent une structure polytétraédrique, comparable au cobalt ϵ [9].

Spectroscopie infrarouge

Pour évaluer la « propreté » de la surface, nous avons utilisé la molécule sonde CO qui permet de tester la densité électronique à la surface des particules. Il a ainsi été démontré que les fréquences d'extension CO observées dans l'infrarouge sur des nanoparticules en solution correspondaient en général très bien à celles observées sur des monocristaux préparés dans l'ultravide. Une oxydation de surface de ces particules conduit par contre à un déplacement des bandes infrarouge vers les hautes fréquences. Dans le cas de nanoparticules de palladium, une corrélation a pu être établie entre la taille des particules et le rapport CO linéaire sur CO ponté [14]. Pour les nanoparticules de Pd-Cu, une reconstruction de surface a pu être observée à température ambiante [11]. Sous vide, le Cu est présent en surface. Par addition de CO, on observe la présence de bandes caractéristiques de CO lié au cuivre. Lentement, le spectre évolue en solution à température ambiante pour conduire à un spectre typique de CO lié au palladium. Quand les particules sont placées sous vide, le CO de surface est éliminé et une nouvelle addition de CO conduit à nouveau à l'observation d'un spectre typique de CO lié au cuivre. Ces expériences très simples démontrent d'une part le caractère non oxydé de la surface des particules préparées par voie organométallique, et d'autre part la dynamique de reconstruction de surface d'un alliage à température ambiante en solution.

Mesures magnétiques

Dans le cas de particules du fer, du cobalt et du nickel, ainsi que de leurs alliages, la technique la plus sensible pour caractériser la surface de particules est la mesure de leurs propriétés magnétiques. Pour le cobalt, il a été possible de réaliser la synthèse de nanoparticules de différentes tailles : 1,6 nm (environ 150 atomes), 2,0 nm (environ 300 atomes) et 4 nm (quelques milliers d'atomes). La structure des particules est hcp dans le dernier cas et polytétraédrique dans les deux autres. Les particules de 4 nm présentent une saturation de l'aimantation à 5 T et un moment magnétique par atome de cobalt égal à celui du cobalt massif (1,72 μ_B), alors que la saturation des particules de petites tailles n'est pas observée à 30 T et qu'elles présentent un excès d'aimantation et d'anisotropie (respectivement 2,1 et 1,9 μ_B par atome de cobalt à 30 T pour les particules de 1,6 et 2,0 nm) [15]. Ces résultats ont pu être comparés à ceux obtenus pour des agrégats libres en temps de vol par Billas *et coll.* Les valeurs mesurées pour les moments magnétiques sont identiques, ce qui suggère une comparaison directe entre les propriétés physiques des agrégats préparés dans l'ultravide et celles des nanoparticules fabriquées par voie organométallique (figure 2). De la même façon, la synthèse de nanoparticules bimétalliques de type Co/Rh, Co/Ru et Co/Pt conduit à des espèces bien définies et présentant un excès d'aimantation à saturation très important comparé à l'alliage massif [16]. Dans le cas des particules de Co/Rh, une polarisation importante du rhodium a ainsi pu être démontrée.

Ces résultats ont pu être étendus au cas du fer. La préparation de nanoparticules de fer est rendue difficile par le manque de précurseurs pouvant se décomposer dans des conditions douces sans polluer la surface des particules ainsi formées. Très récemment, nous avons démontré que la décomposition de $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ dans un polymère (polyoxyde de diméthyle phénylène, PPO) conduit à des

nanoparticules homogènes en taille, polytétraédrique et présentant une aimantation à 5 T supérieure à celle du fer massif et, encore une fois, comparable à celle obtenue par Billas sur des clusters en temps de vol [17].

Pour valider ces résultats, nous avons démontré qu'une oxydation de surface ou la coordination de ligands π -accepteurs (CO, pyridine) conduisait à une réduction dramatique des valeurs de l'aimantation à saturation des particules et donc du moment magnétique moyen par atome de cobalt ou de fer. Notons toutefois que des ligands purement σ -donneurs comme les amines ne modifient pas le magnétisme des nanoparticules [18].

En résumé, les expériences conduites sur les nanoparticules préparées par voie organométallique et stabilisées par des polymères mettent en évidence une grande similitude de comportement entre ces particules et les agrégats préparés par voie physique dans des conditions propres (ultravide).

Chimie organométallique à la surface de nanoparticules

Un complexe organométallique est constitué d'un atome métallique central et d'un certain nombre de ligands qui dépendent des propriétés recherchées. Ces ligands peuvent grossièrement être classés en trois catégories :

- les ligands ancillaires, dont le rôle sera uniquement la stabilisation des nanoparticules (e.g. PPh_3 , Cl...); une des caractéristiques premières de ce type de ligand est de pouvoir libérer un site de coordination pour qu'une réaction ait lieu ;
- les ligands actifs qui interviennent directement dans la réactivité (e.g. hydrures, alkyles, carbènes...);
- les ligands directeurs qui vont orienter la réactivité dans la sphère de coordination, par exemple des ligands asymétriques (e.g. DIOP, BINAP).

Certains ligands (oléfines, CO) peuvent appartenir à l'une ou l'autre des catégories selon les réactivités étudiées. Le chapitre « Synthèse de nanoparticules par voie organométallique » a consisté à caractériser le cœur métallique des particules, c'est-à-dire l'équivalent du noyau métallique central dans un complexe. Dans le but de comprendre la chimie de surface des particules, nous nous sommes ensuite intéressés à caractériser les ligands présents et leur mode de coordination.

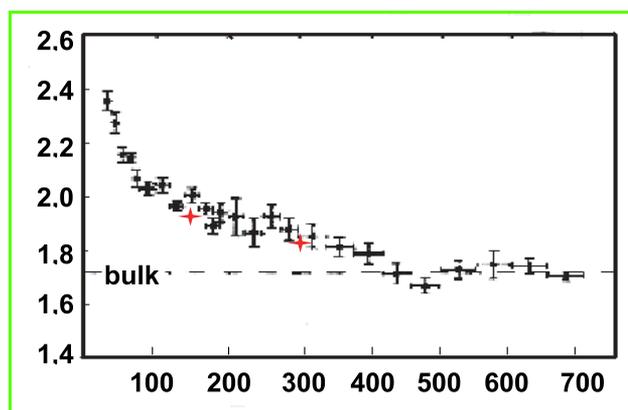


Figure 2 - Mesures d'aimantation en fonction de la taille d'agrégats de cobalt en phase gazeuse.
Flèches : mesures d'aimantation de nanoparticules d'environ 150 et 300 atomes de cobalt préparés par voie organométallique.

Ligands auxiliaires

Les méthodes de synthèse décrites précédemment peuvent être transposées en utilisant comme stabilisants des ligands classiques de la chimie organométallique : alcools, amines, thiols, phosphines... La quantité de ligands utilisée permet de contrôler le processus de croissance des particules et donc la taille de celles-ci.

En milieu organique, les alcools ne stabilisent pas les particules mais permettent l'agglomération de nanoparticules initialement formées au sein de nanogouttelettes pour conduire à des superstructures dendritiques. La nature et la quantité d'alcool utilisés permettent le contrôle de la croissance des superstructures ; une corrélation linéaire a par exemple été établie entre la quantité de méthanol utilisée pour la synthèse de nanoparticules de ruthénium et la taille des superstructures obtenues qui varie de quelques nm à quelques centaines de nm [19].

Les amines permettent la stabilisation initiale des particules, mais ne sont pas de bons ligands. Elles sont facilement déplacées et permettent la coalescence des particules grâce à un échange rapide à l'échelle de temps de la RMN entre amine libre et amine complexée. Ceci a pu être démontré par RMN du ^{13}C en solution dans le cas de nanoparticules de ruthénium (figure 3) [20], de palladium et de platine. En jouant sur la nature et la concentration de l'amine, il est possible d'orienter la coalescence des particules vers la formation de particules allongées, voire de nanofils.

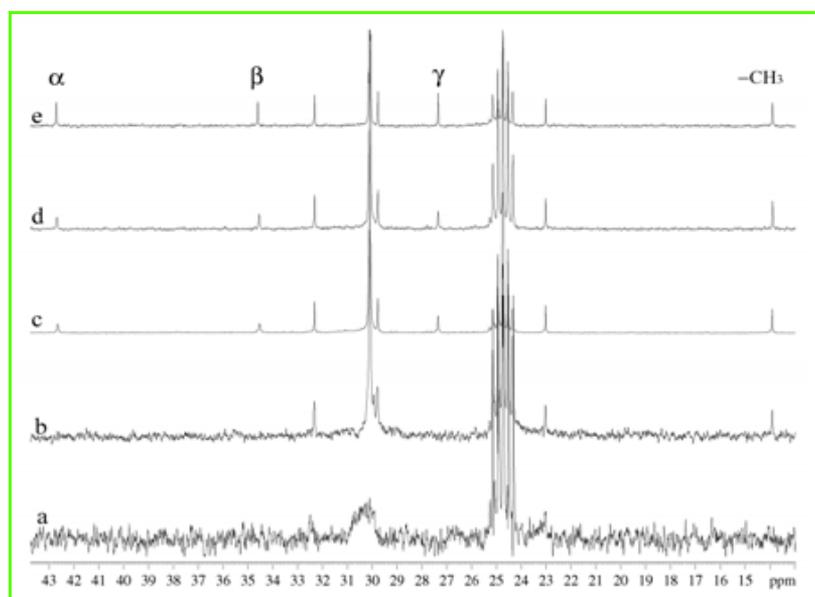


Figure 3 - Spectres de RMN du ^{13}C (d^8 -THF, 101 MHz) de colloïdes de ruthénium stabilisés par HDA ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$).

(a) colloïde ; (b,c,d) colloïde + quantités croissantes de HDA ; (e) HDA.

Les thiols réagissent avec des particules de métaux nobles (Ru, Pd, Pt, Au) pour donner des ligands thiolato fortement fixés à la surface des particules. Dans ce cas, la RMN démontre l'absence d'échange entre ligands libres et ligands complexés (figure 3) [20-21].

Les phosphines sont de bons ligands mais qui, en excès, peuvent corroder la surface de nanoparticules et les transformer en complexes organométalliques. Ceci a par exemple été démontré dans le cas du palladium. De petites quantités de triphosphines ont par contre été utilisées pour la stabilisation de particules de ruthénium et de palladium

de taille inférieure à 2 nm. Dans ce cas, les particules sont parfaitement stables en solution ou à l'état solide.

Ligands actifs

Le ligand le plus important du point de vue de la catalyse est l'hydrure. Vu les conditions de synthèse utilisées (décomposition de précurseurs sous 3 bars H_2), nous avons suspecté la formation d'hydrures de surface. Ceci a pu être démontré dans le cas de nanoparticules de ruthénium par une combinaison de techniques de RMN : en solution, en phase gaz, à l'état solide avec rotation à l'angle magique et à l'état solide statique à température variable [22].

La dissolution de nanoparticules de ruthénium stabilisées par l'hexadécylamine (HDA) dans un solvant organique en présence de ligands potentiels (THF, H_2O) conduit à la libération de H_2 dans la solution, identifié par un signal à 4,6 ppm ($T_1 = 2,1$ s). Une poudre de ces nanoparticules ne désorbe pas d'hydrogène sous vide, même après chauffage à 100 °C. Par contre, l'ajout de D_2 dans l'atmosphère gazeuse située au-dessus de ces particules conduit à la libération rapide à température ambiante de HD, identifié par son spectre RMN. Le barbotage de D_2 dans une solution de ces particules ou la mise sous atmosphère de D_2 d'une poudre de ces particules conduit à un échange H/D à la surface. On peut observer par RMN du solide à l'angle magique la présence d'un pic dû à un deutérum de surface. Ce pic présente une mobilité intermédiaire entre celle de D_2

en phase gazeuse et celle des pics dus aux deutériums présents dans HDA. De plus, nous avons pu observer la coalescence de ce pic à basse température.

Ceci démontre donc la présence de ligands hydrures mobiles à la surface des nanoparticules de ruthénium. La mobilité des hydrures est en accord avec des calculs théoriques effectués sur une surface de ruthénium.

De plus, nous avons pu mettre en évidence la réactivité de ces hydrures de surface. En solution, le barbotage de D_2 conduit à la deutération totale du ligand HDA, alors qu'à l'état solide, seules les parties mobiles (extrémité de la chaîne alkyle opposée à la fonction amine) sont deutérées.

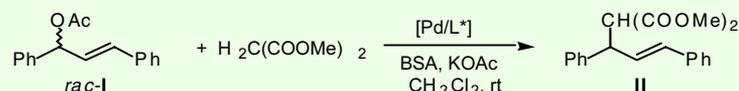
Ligands directeurs

Si des ligands sont coordonnés à la surface de nanoparticules, ils doivent influencer la réactivité de ces nanoparticules. Ceci doit être particulièrement vrai pour des ligands asymétriques. Nous avons effectué la synthèse de nanoparticules de ruthénium stabilisées par des oxazolines chirales et de nanoparticules de palladium stabilisées par un diphosphite contenant un squelette xylose. Si l'activité et la sélectivité des particules de ruthénium dans une réaction de transfert d'hydrogène se sont révélées décevantes, les nanoparticules de palladium présentent une activité catalytique importante dans une réaction d'alkylation allylique asymétrique (tableau I) [23].

Deux faits marquants ont été établis : i) les nanoparticules sont actives et extrêmement sélectives dans cette réaction, une résolution cinétique totale a pu ainsi être mise en évidence ; ii) les nanoparticules ont un comportement différent de complexes moléculaires du palladium utilisant le même ligand, en particulier en ce qui concerne la résolution cinétique.

Tableau I - Alkylation allylique asymétrique du *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène (*rac*-I) par le diméthyle malonate catalysée par des nanoparticules de palladium (Coll.1).

^a Ratio molaire entre I, Pd et le ligand en excès ajouté dans la catalyse. ^b Déterminé par RMN du ¹H. ^c Déterminé par HPLC sur une colonne Chiracel-OD. Les configurations absolues de I et II sont indiquées entre parenthèses.



entrée	catalyseur	I/Pd/L ^a	temps (h)	conv. (%) ^b	ee II (%) ^c	ee I (%) ^c
1	Coll.1	100/1/0,2	24	56	97 (S)	89 (S)
2	Coll.1	100/1/0,2	168	59	97 (S)	89 (S)
3	Coll.1	100/1/1,05	168	61	97 (S)	89 (S)

Nous sommes donc en présence d'une nouvelle réaction énantiosélective catalysée par des nanoparticules [23].

En résumé, nous avons démontré que les nanoparticules peuvent coordonner à leur surface les mêmes types de ligands que les complexes organométalliques usuels. Ceci permet d'envisager le développement d'une chimie extrêmement riche, utilisant en particulier de nouveaux ligands conçus exclusivement pour les nanoparticules.

Organisation de nanoparticules

Les applications des nanoparticules vers la physique nécessitent un adressage qui va concerner un ensemble de particules, si l'on excepte l'utilisation de techniques à champ proche. Il est donc nécessaire de pouvoir disposer d'une part de nanoparticules monodisperses et d'autre part, de techniques d'assemblage des nanoparticules détaillées ci-après.

Formation d'un réseau de liaisons hydrogène

On peut tout d'abord s'inspirer des techniques utilisées en chimie supramoléculaire. La surface de nanoparticules est fonctionnalisée avec des ligands fortement liés à leur surface. Si ces ligands possèdent par ailleurs des fonctions donneurs de liaisons hydrogène (alcool, acide...) ou accepteur de liaisons hydrogène (amine, alcools...), un réseau de nanoparticules peut être constitué. C'est par exemple le cas de nanoparticules de platine fcc de 1,6 nm de taille moyenne qui peuvent être fonctionnalisées par le *para*-hydroxythiophénol ou le *para*-aminothiophénol. Un mélange de ces deux types de particules conduit à la formation de superstructures en monocouches, nanotubes ou super-cristaux selon les cas (figure 4) [24]. D'autres types de ligands peuvent être utilisés pour conduire à des superstructures unidimensionnelles (nanoparticules alignées) [25].

Auto-organisation

La méthode la plus communément utilisée pour assembler des nanoparticules consiste à synthétiser des particules monodisperses, éventuellement à les trier en taille et à les laisser s'organiser spontanément sur une surface de carbone, silicium ou autres. Nous avons utilisé cette technique, sans tri en taille, dans le cas de nanoparticules d'indium stabilisées par HDA [13]. On peut observer la formation de monocouches et dans certains

endroits de la grille de microscopie, d'empilements compacts de multicouches de particules. De la même manière, des organisations 2D de nanoparticules de Ni-Fe stabilisées par HDA ont été obtenues (figure 5) [26].

Cristallisation

Un des défis majeurs dans ce domaine est de réaliser une véritable cristallisation des nanoparticules pour créer des superstructures, comparables à des opales artificielles, mais dont la taille des particules individuelles serait beaucoup plus faible. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps introduit des charges sur les stabilisants des particules. La décomposition photochimique du précurseur $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ en présence de HDA conduit à de gros cristaux (100 nm) cubiques et polydisperses

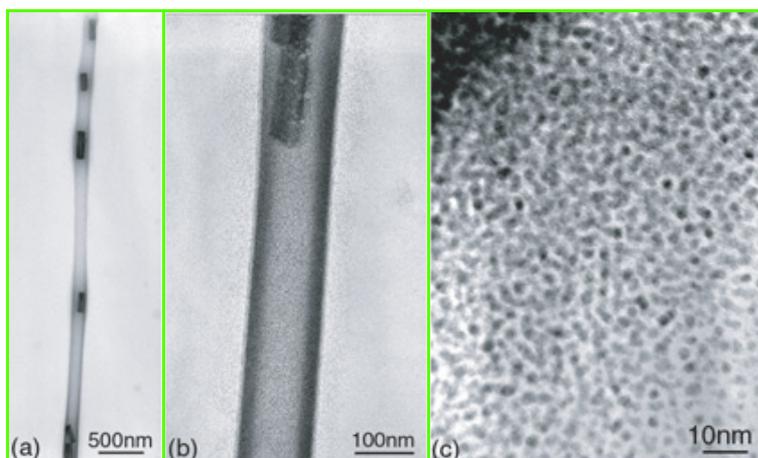


Figure 4 - Images de microscopie à transmission à différents grossissements de superstructures résultant de l'auto-organisation de nanoparticules stabilisées pour moitié par 4-HO-C₆H₄-SH. (a) x 15 000, (b) x 100 000 et (c) x 600 000.

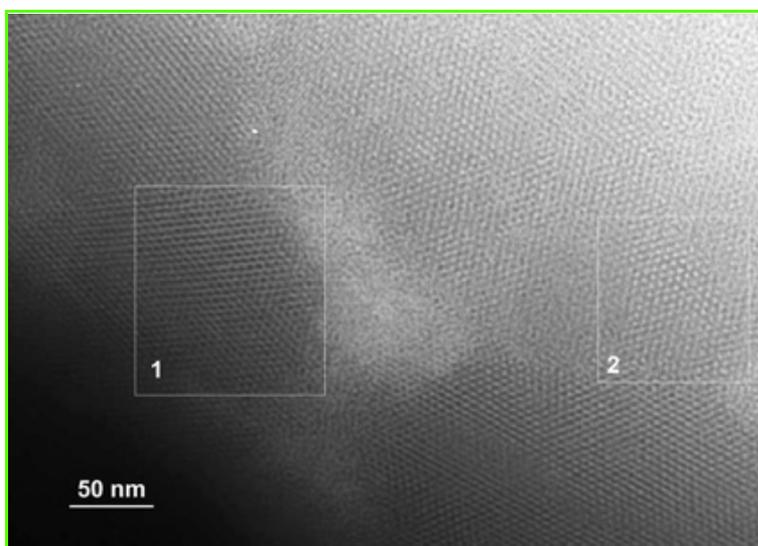


Figure 5 - Auto-organisation sur substrat de carbone de particules de Ni-Fe. (1) multicouches, (2) monocouches.

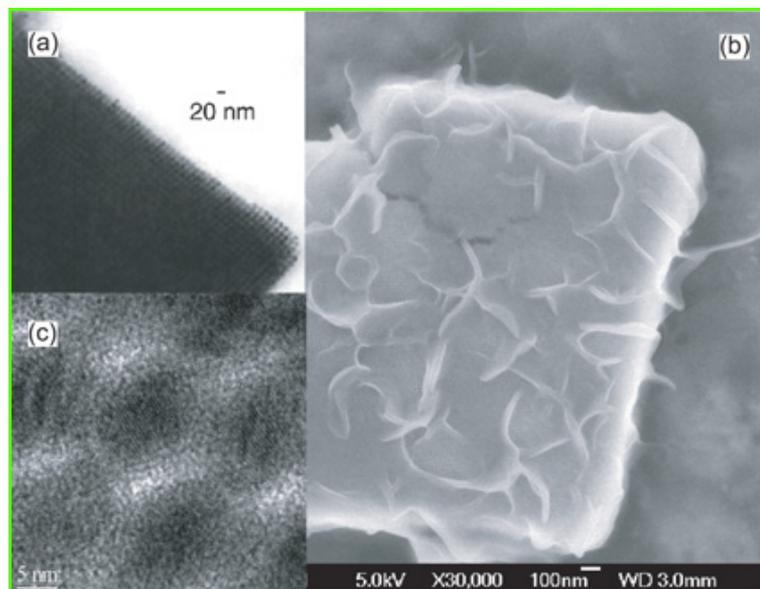


Figure 6 - Crystallisation de nanoparticules d'étain au sein de super-réseaux. (a) super-cristal facetté vu en TEM ; (b) image par microscopie à balayage montrant des particules incluses dans un super-cristal et la gangue organique ; (c) image à haute résolution montrant l'alignement des plans atomiques des particules.

en taille (figure 6). Par contre, en présence d'un mélange de HDA et de 10 % de chlorhydrate d'HDA (HDAHCl), on observe la formation de super-cristaux de taille micrométrique et contenant des nanoparticules sphériques, monodisperses en taille et contenant leurs axes cristallographiques individuels alignés, confirmant ainsi la cristallisation et non l'auto-organisation des particules et de leur environnement de ligands. L'intérêt de cette méthode est que les particules présentes en solution ne sont pas monodisperses mais fluctuent en taille ; c'est la cristallisation qui permet la monodispersité des particules [27].

Ce principe de cristallisation, associé à un contrôle de forme, a également permis l'obtention de super-cristaux de nanoparticules de ZnO, de nanobâtonnets de cobalt et de nanocubes de fer (voir ci-après).

En résumé, à la technique usuelle d'auto-organisation, on peut associer une technique dérivée de la chimie moléculaire, la formation de réseaux de liaisons hydrogène et surtout permettre la cristallisation des nanoparticules en superstructures 3D en utilisant des surfactants ioniques.

Contrôle de forme dans les nanoparticules

Les propriétés physiques sont très dépendantes de la forme des nanoparticules. C'est évident dans le cas des propriétés magnétiques puisqu'un terme d'anisotropie de forme est présent dans le calcul global de l'anisotropie magnétique des nanomatériaux. Ceci se retrouve également dans les propriétés optiques de nanoparticules présentant des bandes plasmon dans le visible (Cu, Ag, Au) et dans celles de semi-conducteurs III-V ou II-VI. Le contrôle de la forme de nanoparticules peut également être intéressant pour réaliser des connections entre des nano-électrodes (nanofils ou nanobâtonnets). Pour ce faire, il est possible soit de confiner la croissance des particules au sein de structures « hôtes » (silices mésoporeuses, micelles), soit de favoriser la croissance d'une face cristalline au dépend des autres, soit

enfin utiliser un mélange de ligands qui peuvent agir à la fois comme structures « hôtes » et inhibiteurs de croissance sur certaines faces.

Confinement dans une silice mésoporeuse

La croissance de nanoparticules peut être effectuée à l'intérieur d'un milieu confiné comme par exemple une silice mésoporeuse [28]. La décomposition par l'hydrogène du précurseur Ru(COD)(COT) conduit à des produits différents selon la fonctionnalisation de la silice. En absence de fonctionnalisation des pores, la croissance de particules de ruthénium s'effectue aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des pores. Cependant, si un ligand « faible » tel qu'un superstructures tapisse les pores de la silice, les particules croissent exclusivement à l'intérieur des pores et, de plus, peuvent s'y déplacer pour donner des nanobâtonnets. De la même façon, des particules d'indium ou de platine peuvent être incluses dans de telles silices [29].

Utilisation de ligands organiques

Il n'existe à l'heure actuelle que très peu d'informations structurales sur l'organisation de ligands à longues chaînes alkyles en milieu organique. Cependant, ces ligands conduisent à un contrôle remarquable de la taille et de la forme de nanoparticules. Ceci nous a conduit d'une part à rechercher des données structurales, en particulier par des études de diffusion des neutrons aux petits angles conduites au Laboratoire Léon Brillouin en collaboration avec François Boué. D'autre part, nous avons exploré directement l'influence de la structure de ce type de ligands sur la croissance de nanoparticules métalliques.

Ainsi, la décomposition de Ni(COD)₂ par l'hydrogène en présence de HDA conduit à des nanoparticules dont le rapport d'aspect dépend de la quantité de ligand ajoutée. En présence d'un équivalent au plus de HDA par Ni, des particules de formes isotropes sont obtenues, par contre, en présence de 10 équivalents, des bâtonnets monodisperses en diamètre sont produits [30]. Dans des conditions similaires (1 eq HDA), la décomposition chimique de InCp conduit à la formation de nanofils de longueur micrométrique [31]. Dans le cas du cobalt, si l'on utilise un mélange de ligands à longue chaîne comprenant une amine et un acide carboxylique, on observe initialement la formation de nanoparticules sphériques de taille voisine de 4 nm. Ces particules, soumises en solution à une température de 150 °C, coalescent pour donner des bâtonnets dont la taille et le diamètre dépendent uniquement de la longueur de la chaîne alkyle présente en solution (figure 7) [32].

Dans le cas où l'acide carboxylique est l'acide stéarique, tous les bâtonnets formés sont organisés dans un super-réseau 2D de maille hexagonale. Cette organisation n'a aucun précédent (figure 8). Alors que les nanoparticules sont superparamagnétiques, les bâtonnets sont ferromagnétiques à température ambiante et possèdent toutes les qualités requises pour le stockage magnétique de l'information [33].

La taille des nano-objets peut également être déterminée par la concentration relative des ligands ajoutés. Ainsi, en présence de deux équivalents d'acide pour un seul d'amine, la coalescence des nanoparticules initialement obtenues conduit à des nanofils très réguliers en diamètre (4 nm) et atteignant quelques centaines de microns pour les plus

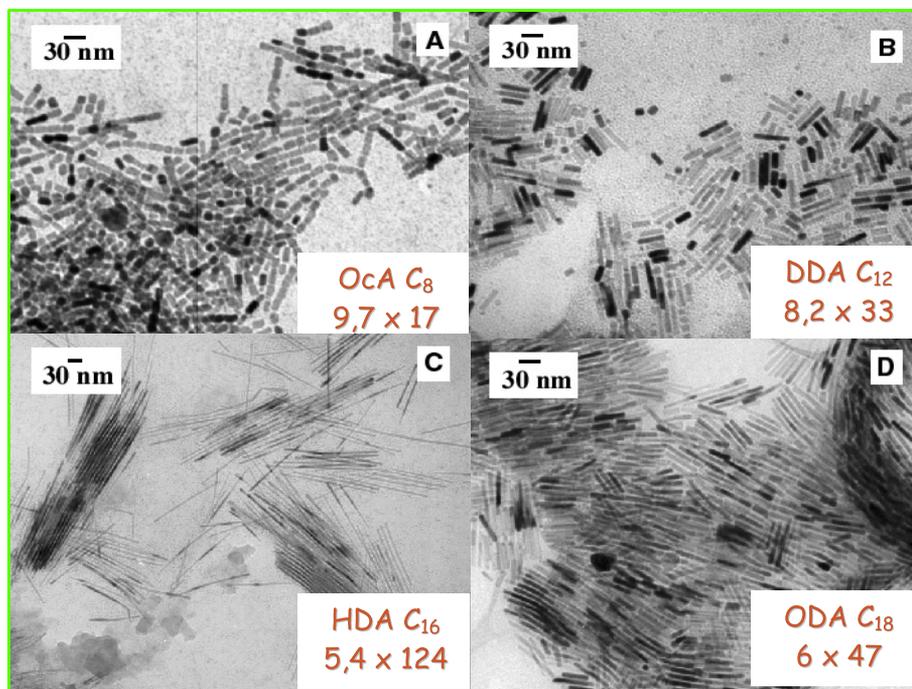


Figure 7 - Nanobâtonnets de cobalt préparés en utilisant un mélange d'acide oléique et d'amine. A) octylamine ; B) dodécylamine ; C) hexadécylamine ; D) octadécylamine. En bas à droite de chaque image : taille moyenne des bâtonnets.

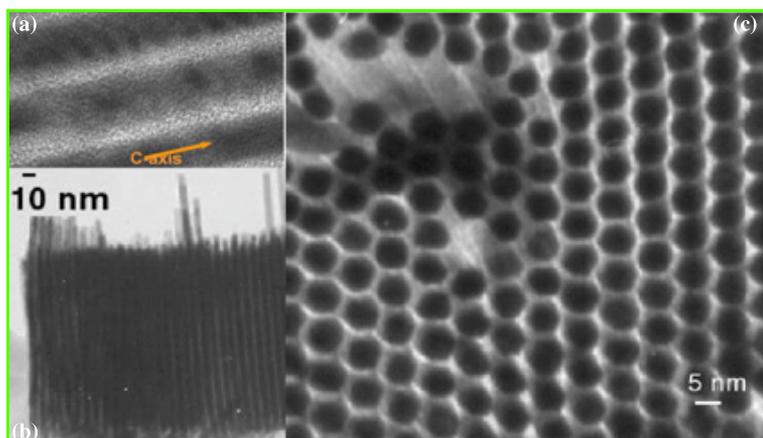


Figure 8 - Super-réseau de nanobâtonnets de cobalt. (a) vue de dessus montrant l'empilement hexagonal ; (b) vue de côté ; (c) image à haute résolution.

longs. Ces nanofils sont monocristallins et monodomaines (figure 9) [34].

Nous avons pu étendre cette étude au cas du fer. Dans ce cas, comme dans celui du cobalt, des nanoparticules sphériques sont produites au début de la réaction. Ces particules coalescent en 48 heures, mais cette fois pour donner des nanocubes de 7 nm d'arête qui s'organisent en super-réseaux à trois dimensions (cubes de cubes, figure 10) [35]. La formation de bâtonnets et de fils dans le cas du cobalt et de cubes dans le cas du fer est attribuée à la structure adoptée par ces particules (respectivement *hcp* et *cc*).

Il est à noter qu'une étude en ultramicrotomie menée dans le cas du cobalt montre que la majorité des particules est incluse dans des super-réseaux 3D et qu'une coalescence des particules est observée à l'intérieur de ces réseaux (figure 11). Il est important de noter que ce sont les mêmes systèmes de ligands (acides/amines, amines/ammonium) qui contrôlent la formation de super-réseaux et qui

permettent l'obtention de particules anisotropes en forme. La croissance des structures anisotropes pourrait donc résulter, comme dans le cas des inclusions dans les silices mésoporeuses, d'une coalescence dirigée au sein de matrices régulières. Il y aurait donc une relation entre auto-organisation et contrôle de forme pour peu que la surface des particules soit non oxydée ou non liée à de trop bons ligands. De plus, la présence d'hydrogène est indispensable à la transformation des particules initialement formées en nanobâtonnets ou nanocubes. Ceci résulterait de la chimie organométallique de surface : l'hydrogène pourrait déplacer les ligands fortement coordonnants (dans le cas du cobalt et du fer, les acides carboxyliques) pour donner des nanoparticules présentant des hydrides de surface et ainsi aptes à coalescer.

En résumé, le fait de disposer de surfaces propres et de chimie contrôlée peut permettre la coalescence de nanoparticules au sein de structures rigides ou auto-organisées pour donner des objets de taille toujours contrôlée mais de formes variées (sphères, cubes, bâtonnets, fils).

Extension aux oxydes

Les oxydes métalliques possèdent des propriétés électriques (semi-conducteurs, verres conducteurs), optiques et magnétiques très intéressantes. Lié à des propriétés mécaniques et une absence d'évolution en présence d'air ou d'eau, cela en fait de bons candidats pour de nombreuses applications. Les méthodes

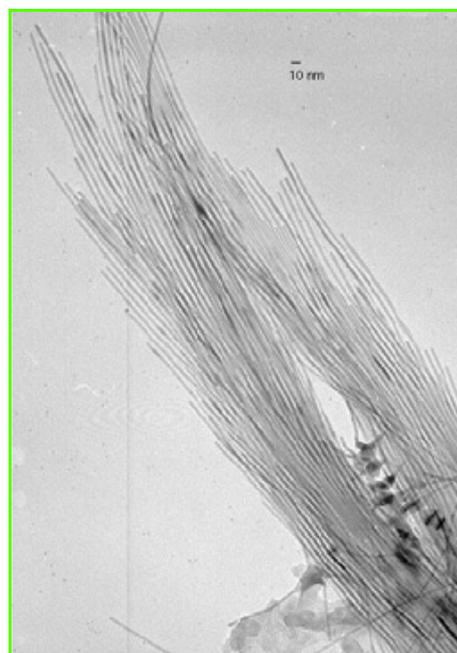


Figure 9 - Nanofils de cobalt.

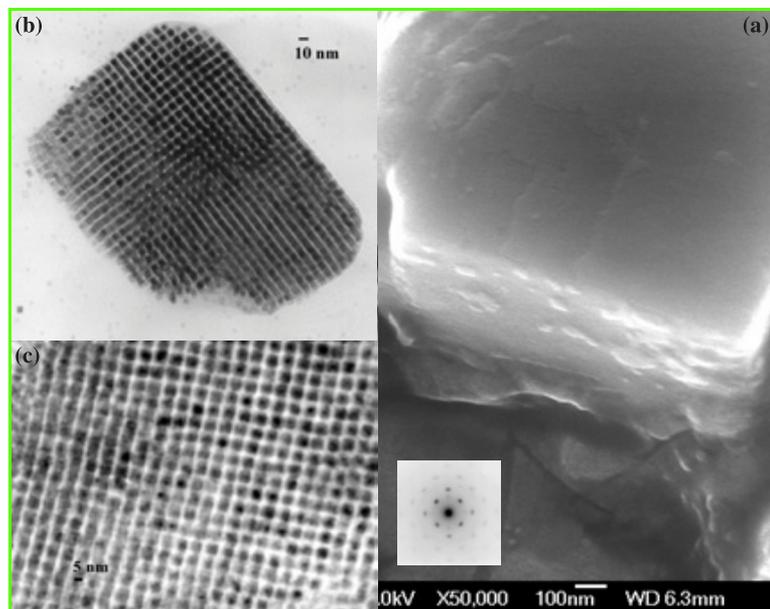


Figure 10 - Super-réseaux de nanocubes de fer. Vue d'un « super-cube » par (a) microscopie à balayage, (b) microscopie à transmission, (c) ultramicrotomie.

de synthèse d'oxydes métalliques sont nombreuses et efficaces (méthode sol-gel, synthèses hydrothermales, synthèse à l'état solide). Cependant, la méthode organométallique de synthèse de nanoparticules peut également être étendue aux oxydes. On peut envisager soit de préformer des nanoparticules métalliques qui seront oxydées dans une deuxième étape, soit de tirer profit de l'oxydation très exothermique de précurseurs organométalliques pour préparer en une étape des nano-objets de taille et forme désirées.

Oxydation de nanoparticules métalliques préformées

La décomposition de précurseurs organométalliques de métaux oxydables (zinc, étain, indium) en présence de quantités sous-stœchiométriques d'eau permet de synthétiser des nanoparticules métalliques stabilisées par une couche externe d'oxyde. Par exemple, dans le cas de l'étain, c'est l'oxyde en formation ou un polymère inorganique formé par hydrolyse du précurseur $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ qui permet le contrôle de la croissance des nanoparticules présentant un cœur d'étain cristallisé et une couche externe d'oxyde sous-stœchiométrique (figure 12). Ces particules peuvent être ensuite oxydées entièrement en SnO_2 sans changement de taille ni de forme. Cette méthode s'est avérée très intéressante pour le dépôt de couches adhérentes de nanoparticules sur silicium (voir ci-après) [36].

Préparation directe de nanoparticules d'oxydes à partir de précurseurs organométalliques

Un grand nombre de dérivés organométalliques réagissent de façon très exothermique avec l'oxygène et l'eau. C'est par exemple le cas des alkyles zinc ou du complexe InCp . Si ces complexes sont initialement dissous à l'abri de l'air et de l'eau dans une solution organique en présence de ligands à longues chaînes (amines, acides), la thermodynamique de la réaction reste la même et peut conduire à des oxydes bien cristallisés ; par contre, la cinétique de la réaction est ralentie et le contrôle de taille et de forme des espèces formées

devient possible. Ainsi, la décomposition à température ordinaire, à l'air ambiant ou en présence de vapeur d'eau du complexe ZnC_y ($\text{C}_y = \text{C}_6\text{H}_{11}$) conduit en solution, en présence d'amine, à la formation de nanoparticules sphériques ou de nanobâtonnets selon les conditions réactionnelles (figure 13) [37]. Si l'on travaille dans l'amine pure, des nanofils monodisperses en diamètre sont obtenus alors que si l'on utilise un mélange de ligands acide + amine, des nanoparticules parfaitement monodisperses se forment, qui de plus s'arrangent en super-réseaux 2D ou 3D selon les conditions expérimentales (figure 14).

Cette technique est maintenant étendue au cas de la préparation d'oxydes mixtes.

En résumé, malgré le nombre important de méthodes permettant la préparation d'oxydes nanométriques, l'utilisation de précurseurs organométalliques permet un bon contrôle de la croissance des particules et donc de leurs propriétés optiques ou électroniques.

Interface avec le silicium

Une des applications les plus prometteuses des nanoparticules réside en leur utilisation en micro-/nanoélectronique, électronique de spin... Dans tous les cas, ceci pose le problème de l'interface avec le silicium. En d'autres termes, les nanoparticules préparées par voie organométallique peuvent-elles être déposées sur des puces silicium pour être intégrées dans des dispositifs variés ? On peut distinguer trois cas : i) le dépôt d'une couche sensible sur un dispositif préparé au préalable pour une propriété donnée (capteurs de gaz par exemple) ; ii) la fabrication de composants passifs par une approche chimique comme alternative à la microélectronique et iii) la réalisation de nouveaux types de nanocircuits.

Capteurs de gaz

La réalisation de capteurs de gaz pour la domotique et l'automobile nécessite de pouvoir disposer de systèmes

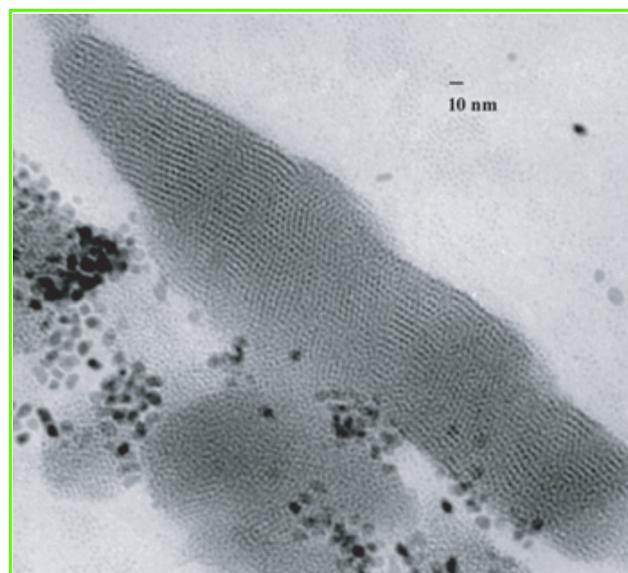


Figure 11 - Image de microscopie électronique à transmission après coupe par ultramicrotomie d'une poudre de nanoparticules de cobalt obtenues après chauffage 3 h à 150 °C. On observe la présence de super-cristaux et la coalescence de nanoparticules à l'intérieur du réseau.

fiables, robustes, de longue durée de vie et peu consommateurs d'énergie. Ces capteurs étaient jusqu'à présent réalisés grâce à des couches épaisses de SnO_2 . La miniaturisation de ces capteurs a conduit à rechercher leur intégration sur silicium. Ceci a pu être réalisé en utilisant des dépôts par pulvérisation cathodique. Cependant, cette solution n'a pas conduit à une industrialisation à cause de la dérive en résistance des couches sensibles obtenues. Le dépôt par voie chimique, en phase liquide, de nanoparticules d'un composite Sn/SnO_x , voire $\text{Sn/SnO}_x/\text{M}$ (M = métal dopant : Pd, Pt, Ru), permet la formation d'une couche sensible adhérente en une seule étape (figure 15). Celle-ci, après oxydation *in situ* grâce à un film de polysilicium situé sur la face arrière du capteur, permet de réaliser de manière pratique et bon marché des capteurs qui sont maintenant produits industriellement par Microchemical Systems.

Ces capteurs sont très sensibles. Ils peuvent ainsi détecter des teneurs en CO de l'ordre du ppm, de 0,1 ppm d'éthylène et de moins de 0,1 ppm de NO_2 . Ils sont sélectifs et selon les dopages et modes opératoires des capteurs, on peut par exemple discriminer CO, H_2 et NO_2 [38].

La recherche dans ce domaine continue avec l'utilisation de nouveaux matériaux sélectifs (In_2O_3 pour les gaz oxydants) et de nouveaux dopants. On peut espérer à relativement court terme réaliser des multicapteurs qui pourront reconnaître certains gaz de manière très spécifique (polluants ou dangereux par exemple) [39].

Nano-électronique, nanophysique

Les nanoparticules préparées en solution organique peuvent être déposées entre des nano-électrodes pour étudier leurs propriétés physiques. Parmi celles-ci, nous nous intéressons au blocage de Coulomb dans les petites particules et à l'influence d'un champ magnétique extérieur sur les propriétés de transport électronique entre des nanoparticules magnétiques auto-assemblées. Ces recherches sont en cours en collaboration avec le LNMO (INSA Toulouse) et le LAAS-CNRS (Toulouse).

En résumé, les nanoparticules préparées par la voie organométallique peuvent être utilisées en microélectronique comme couches sensibles de capteurs et comme alternatives à des procédés existants. Des applications dans le domaine de l'optique sont également envisageables. Par ailleurs, ces particules peuvent être à la base de nouveaux nanocircuits, par exemple pour l'électronique de spin.

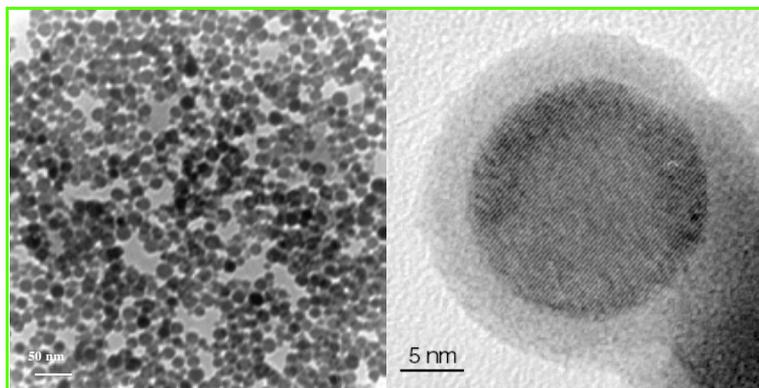


Figure 12 - Nanoparticules d'étain stabilisées par une couche d'oxyde d'étain. A) vue d'ensemble par microscopie à transmission ; B) image à haute résolution.

Conclusion

En conclusion, les méthodes classiques de la chimie organométallique en solution permettent le contrôle de la croissance d'objets de taille nanométrique. Ces objets sont caractérisés par une surface non oxydée et une chimie de coordination de surface impliquant la présence de ligands hydrides, de ligands stabilisants ainsi que, dans certains cas, de ligands orientant la réactivité des nanoparticules. L'absence d'oxydation de surface permet l'échange d'atomes entre nanoparticules et leur coalescence pour donner des objets de forme définie (sphères, cubes, bâtons, fils). De plus, la présence de ligands de surface permet l'organisation en deux ou trois dimensions de ces nano-objets (cristaux 3D de sphères d'étains, cubes de nanocubes de fer, cristaux 2D de bâtonnets de cobalt...). Ces nanoparticules présentent une réactivité chimique intéressante dans le domaine de la catalyse et des propriétés physiques ajustables. Elles sont de plus intégrables dans les circuits actuels de la microélectronique et aptes à la réalisation de nouveaux types de nanodispositifs. Tout ceci devrait conduire à un développement rapide de cette nouvelle branche de la chimie organométallique dans les années à venir.

Remerciements

Je remercie les collègues de l'équipe qui ont participé à ces travaux, à savoir Catherine Amiens, Myrtil Kahn, André Maisonnat, Karine Philippot et Katerina Soulantica, ainsi que les étudiants et les stagiaires post-doctoraux. Je remercie également Vincent Collière, Lucien Datas et le service TEMSCAN (UPS Toulouse) pour la microscopie électronique,

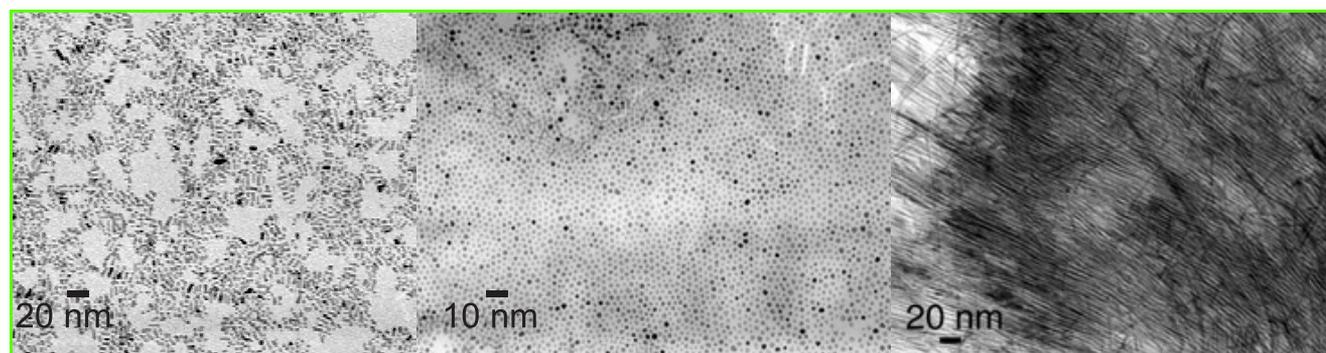


Figure 13 - Différentes nanoparticules de ZnO obtenues selon les conditions réactionnelles. Respectivement de haut en bas : nanobâtonnets, particules sphériques et nanofils.

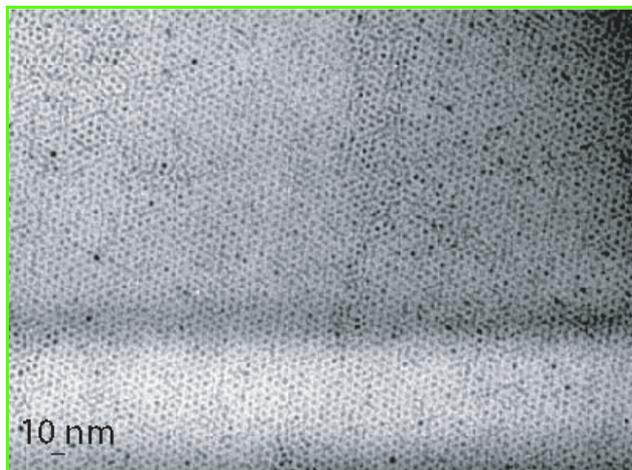


Figure 14 - Auto-organisation de nanoparticules de ZnO en deux dimensions.

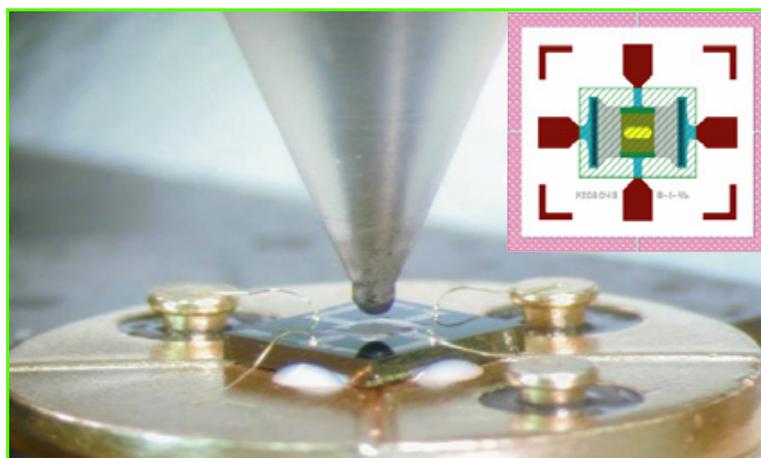


Figure 15 - Dépôt d'une goutte de colloïde sur un capteur schématisé en haut et à droite de l'image (image MiCS).

Marie-José Casanove et Étienne Snoeck (CEMES CNRS Toulouse) pour la microscopie à haute résolution, Pierre Lecante (CEMES CNRS Toulouse) pour le WAXS, Marc Respaud (LNMO, INSA) pour les études magnétiques et François Senocq (CIRIMAT CNRS/UPS Toulouse) pour la diffraction des rayons X. Je suis également reconnaissant aux professeurs Montserrat Gomez (U. Barcelona) and H.-H. Limbach (FU Berlin) pour des collaborations fructueuses. Enfin, le CNRS, l'Union européenne (réseaux TMR « CLUPOS » et Growth program « NANOSSENSOFLEX »), la Région Midi-Pyrénées, Motorola SA et Microchemical Systems SA sont remerciés pour le support apporté à cette recherche.

Références

- [1] Fourcroy A.F., *Système des connaissances chimiques et de leurs applications aux phénomènes de la nature et de l'art*, Paris, Baudoin, An IX.
- [2] Faraday M., *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1857**, 147, p. 145.
- [3] Zsigmondy cité par Boutaric A., *Les colloïdes et l'état colloïdal*, Félix Alcan, Paris, 1931.
- [4] Pileni M.P., *Metal Nanoparticles*, D.L. Feldheim, C.A. Foss Jr (eds), Marcel Dekker, New York, **2002**, p. 207.
- [5] Schmid G., Bäuml M., Geerkens M., Heim I., Osemann C., Sawitowski T., Current and future applications of nanoclusters, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, p. 179.
- [6] Sabo-Etienne S., Chaudret B., Chemistry of bis(dihydrogen) ruthenium complexes and of their derivatives, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, p. 381.
- [7] Philippot K., Chaudret B., Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles, *Dendrimères et Nanosciences*, D. Astruc (ed), C. R. Acad. Sciences, **2003**, 6, p. 1019.
- [8] Pan C., Dassenoy F., Casanove M.-J., Philippot K., Amiens C., Lecante P., Mosset A., Chaudret B., A new synthetic method towards bimetallic Ruthenium Platinum nanoparticles; Composition induced structural changes, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, p. 10098.
- [9] a) Duteil A., Quéau R., Chaudret B., Mazel R., Roucou C., Bradley J.S., Preparation of organic solutions or solid films of small particles of Ru, Pd, Pt from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives, *Chem. Mat.*, **1993**, 5, p. 341 ; b) Rodriguez A., Amiens C., Chaudret B., Casanove M.-J., Lecante P., Bradley J.S., Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum nanoparticles; ligand dependent structures, *Chem. Mat.*, **1996**, 8, p. 1978.
- [10] a) Osuna J., de Caro D., Amiens C., Chaudret B., Snoeck E., Respaud M., Broto J.-M., Fert A., Synthesis, characterization and magnetic properties of Cobalt nanoparticles from an organometallic precursor, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, p. 14571 ; b) Dassenoy F., Casanove M.-J., Lecante P., Verelst M., Snoeck E., Mosset A., Ould Ely T., Amiens C., Chaudret B., Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt particles stabilized in different polymers. From a polytetrahedral arrangement to hexagonal structure, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, p. 8137.
- [11] Bradley J.S., Hill E.W., Chaudret B., Duteil A., Surface chemistry on colloidal metals. Reversible adsorbate-induced surface composition changes in colloidal Palladium-Copper alloys, *Langmuir*, **1995**, 11, p. 693.
- [12] Dassenoy F., Casanove M.-J., Lecante P., Pan C., Philippot K., Chaudret B., Size and composition effects in polymer-protected ultra fine bimetallic Pt_xRu_{1-x} (0<x<1) particles, *Phys. Rev. B*, **2001**, B63, p. 235407.
- [13] Soulantica K., Maisonnat A., Chaudret B., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Lecante P., Synthesis and self-assembly of monodisperse Indium nanoparticles prepared from the organometallic precursor InCp, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 448.
- [14] Bradley J.S., Hill E.W., Behal S., Klein C., Chaudret B., Duteil A., The preparation and characterization of organosols of monodisperse nanoscale Palladium; particle size effects in the binding geometry of adsorbed carbon monoxide, *Chem. Mat.*, **1992**, 4, p. 1234.
- [15] Respaud M., Broto J.-M., Rakoto H., Fert A.R., Thomas L., Barbara B., Verelst M., Snoeck E., Lecante P., Mosset A., Osuna J., Ould Ely T., Amiens C., Chaudret B., Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, p. 2925.
- [16] a) Zitoun D., Respaud M., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Lecante P., Amiens C., Chaudret B., Magnetic enhancement in nanoscale CoRh particles, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 89, p. 37203 ; b) Zitoun D., Amiens C., Chaudret B., Fromen M.-C., Lecante P., Casanove M.-J., Respaud M., Nanoscale bimetallic Co_xRh_{1-x} and Co_xRu_{1-x} particles, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, p. 6997.
- [17] Margeat O., Amiens C., Chaudret B., Respaud M., Lecante P., unpublished results.
- [18] Cordente N., Amiens C., Chaudret B., Respaud M., Senocq F., Casanove M.-J., Chemisorption on Nickel nanoparticles of various shapes: influence on magnetism, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 94, p. 6358.
- [19] a) Vidoni O., Philippot K., Amiens C., Chaudret B., Balmes O., Malm J.-O., Bovin J.-O., Senocq F., Casanove M.-J., Novel, sponge-like Ruthenium particles of controllable size stabilized only by organic solvents, *Angew. Chem.*, 1999, 38, p. 3736 ; b) Pelzer K., Vidoni O., Philippot K., Chaudret B., Collière V., Synthesis of size controlled Ruthenium nanoparticles induced by an appropriate choice of the solvent composition, *Adv. Funct. Materials*, **2003**, 13, p. 118.
- [20] Pan C., Pelzer K., Philippot K., Chaudret B., Dassenoy F., Lecante P., Casanove M.-J., Ligands stabilized Ruthenium nanoparticles: synthesis, organization and dynamics, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 7584.
- [21] Dassenoy F., Philippot K., Ould Ely T., Amiens C., Lecante P., Snoeck E., Mosset A., Casanove M.-J., Chaudret B., Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies, *New. J. Chem.*, **1998**, 22, p. 703.
- [22] Pery T., Pelzer K., Matthes J., Buntkowsky G., Philippot K., Limbach H.-H., Chaudret B., Direct NMR evidence for the presence of mobile surface hydrides on Ruthenium nanoparticles, *ChemPhysChem*, **2005**, 6, p. 605.
- [23] Jansat S., Gómez M., Philippot K., Muller G., Guiu E., Claver C., Castillón S., Chaudret B., A case for enantioselective allylic alkylation catalysed by Palladium nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 1592.
- [24] Gomez S., Erades L., Philippot K., Chaudret B., Collière V., Balmes O., Bovin J.-O., Platinum colloids stabilized by bifunctional ligands: self-organization and connexion to gold, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **2001**, p. 1474.
- [25] Gómez M., Philippot K., Collière V., Lecante P., Muller G., Chaudret B., Novel super-structures resulting from the coordination of chiral oxazolines on Platinum nanoparticles, *New J. Chem.*, **2003**, 27, p. 114.
- [26] Dumestre F., Martinez S., Zitoun D., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Lecante P., Respaud M., Serres A., Benfield R.E., Amiens C., Chaudret B., Magnetic nanoparticles through organometallic synthesis: Evolution of the magnetic properties from isolated nanoparticles to organised nanostructures, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **2004**, 125, p. 265.
- [27] Soulantica K., Maisonnat A., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Chaudret B., Spontaneous formation of ordered 3D nanocrystal super-lattices from

- polydisperse colloidal solutions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 1945.
- [28] Guari Y., Thieuleux C., Mehdi A., Reyé C., Corriu R.J.P., Gomez-Gallardo S., Philippot K., Chaudret B., In situ formation of Gold nanoparticles within thiol functionalised HMS-C₁₆ and SBA-15 type materials via an organometallic « chimie douce » approach, *Chem. Mat.*, **2003**, *15*, p. 2017.
- [29] Guari Y., Soulantica K., Philippot K., Thieuleux C., Mehdi A., Reyé C., Chaudret B., Corriu R.J.P., Indium and Indium oxide nanoparticles or nanorods formation within functionalised ordered mesoporous Silica, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, p. 1029.
- [30] Cordente N., Amiens C., Respaud M., Senocq F., Chaudret B., Synthesis and magnetic properties of Nickel nanorods, *Nano Letters*, **2001**, *1*, p. 565.
- [31] Soulantica K., Maisonnat A., Senocq F., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Chaudret B., Selective synthesis of novel In and In₃Sn nanowires through an organometallic route at room temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 2983.
- [32] Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Renaud P., Zurcher P., Shape control of thermodynamically stable Cobalt nanorods through organometallic chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 4286.
- [33] Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Respaud M., Fejes P., Renaud P., Zurcher P., Unprecedented crystalline super-lattices of monodisperse Cobalt nanorods, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 5213.
- [34] Snoeck E., Dunin-Borkowski R.E., Dumestre F., Renaud P., Amiens C., Chaudret B., Zurcher P., Quantitative magnetization measurements on nanometer diameter ferromagnetic Cobalt wires using electron holography, *App. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, p. 88.
- [35] Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Renaud P., Fejes P., Super-lattices of Iron nanocubes synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂, *Science*, **2004**, *303*, p. 821.
- [36] a) Nayral C., Ould-Ely T., Maisonnat A., Chaudret B., Fau P., Lescouzères L., Peyre-Lavigne A., A novel mechanism for the synthesis of Tin/Tin oxide nanoparticles of low size dispersity and of nanostructured SnO₂ for gas sensor sensitive layers, *Advanced Materials*, **1999**, *11*, p. 61 ; b) Nayral C., Viala E., Fau P., Senocq F., Jumas J.-C., Maisonnat A., Chaudret B., Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing, *Chemistry, Eur. J.*, **2000**, *6*, p. 4082.
- [37] Monge M., Kahn M.L., Maisonnat A., Chaudret B., Room temperature organometallic synthesis of soluble and crystalline ZnO nanoparticles of controlled size and shape, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 5321.
- [38] Fau P., Sauvan M., Trautweiler S., Nayral C., Erades L., Maisonnat A., Chaudret B., Nanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas applications, *Sensors & Actuators B*, **2001**, *78*, p. 83.
- [39] a) Soulantica K., Erades L., Sauvan M., Senocq F., Maisonnat A., Chaudret B., Synthesis of Indium and Indium oxide nanoparticles from Indium cyclopentadienyl precursor and application for gas sensing, *Adv. Funct. Materials*, **2003**, *13*, p. 553 ; b) Menini P., Parret F., Guerrero M., Martinez A., Soulantica K., Erades L., Maisonnat A., Chaudret B., CO response of a nanostructured SnO₂ gas sensor doped with Palladium and Platinum, *Sensors & Actuators*, **2004**, *103*, p. 111.



Bruno Chaudret

est directeur de recherches au CNRS à l'Université Paul Sabatier*.

* Laboratoire de chimie de coordination CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04.
Tél. : 05 61 33 31 81. Fax : 05 61 55 30 03.
Courriel : chaudret@lcc-toulouse.fr

PLANTES & INDUSTRIE

LABORATOIRES PIERRE FABRE

YOUR PROJECT PARTNER



We develop new processes and ensure the commercial production of your API in compliance with cGMP.

OUR CORE-EXPERTISE IS :

- Cytotoxic API manufacture
- Natural product extraction/purification
- Enhancement of Bio-availability using Super-critical Fluids

OTHER CAPABILITIES :

- Industrial Purification by Centrifugal Partition Chromatography, HPLC...
- Fluorination in super-acidic media (HF/SbF₅)

For more information, visit our web site: www.plantes-industrie.com
or contact: P&I
ZI des Clergous - 16 rue Jean Rostand - 81603 Gaillac cedex - France
Tel : +33 5 63 81 24 00 - Fax : +33 5 63 57 32 07
Contact : fabrice.leborgne@pierre-fabre.com



Plantes & Industrie

Pierre Fabre
Médicament