

Chimie moléculaire et nanosciences

Robert Corriu

- Résumé** L'approche « bottom-up » des nanosciences ouvre de larges perspectives pour la chimie. Les progrès réalisés dans le développement des méthodes de synthèse ainsi que ceux obtenus dans les méthodes de caractérisation permettent aux chimistes d'imaginer et de réaliser des matériaux entièrement nouveaux. Cette revue met l'accent sur l'apport de la chimie moléculaire dans ce domaine frontière en pleine extension.
- Mots-clés** **Polymérisation minérale, auto-organisation, nanomatériaux interactifs.**
- Abstract** **Molecular chemistry and nanosciences**
Bottom-up approach of nanosciences is opening very interesting fields of investigation for chemistry. The achievements obtained in the development of new synthetic methods and the progress realized in characterization methodologies as well, offer to the chemist possibilities of designing entirely new kind of materials. This review emphasizes some of the perspectives opened to molecular chemists.
- Keywords** **Inorganic polymerisation, self-organisation, interactive nanomaterials.**

Les nanosciences représentent certainement le développement le plus prometteur des sciences de la matière. Dans ce domaine, l'un des enjeux majeurs sera le contrôle total des propriétés physiques, chimiques et mécaniques de matériaux obtenus par des voies impliquant l'échelon élémentaire atomique ou moléculaire. L'objet de cette revue est d'illustrer par quelques exemples l'étendue des possibilités offertes aux physiciens et aux chimistes œuvrant ensemble. L'accent sera mis sur la participation de la chimie qui s'ouvre sur de grandes perspectives, grâce à ses extraordinaires possibilités synthétiques.

Beaucoup de choses s'expliquent si l'on considère le déroulement historique. Le phénomène de semi-conduction a intéressé beaucoup de physiciens et fait l'objet de nombreuses études dès le début du XX^e siècle. C'est cependant la découverte de l'effet transistor bipolaire en 1947 qui a marqué le début de la révolution électronique et ouvert la voie à l'informatique. Notre mode de vie et les possibilités offertes à l'Homme ont été multipliées, diversifiées et étendues à tous les domaines de l'activité humaine. Le cœur de cette révolution est l'œuvre des physiciens. Elle s'est développée sans participation notable de la chimie dont l'intervention n'a été significative qu'en périphérie. Les raisons en sont multiples, la principale d'entre elles est le fait que la chimie des années 50 n'était pas en mesure de participer efficacement à ces développements. Elle n'avait pas encore acquis les outils conceptuels nécessaires et commençait tout juste à modifier ses méthodes de caractérisation en adoptant et en adaptant certains des outils déjà forgés par la physique (méthodes spectrales, méthodes magnétiques...). En outre, l'étude des propriétés physiques n'entraînait pas dans les préoccupations des chimistes. C'est au début des années 70, grâce au développement d'une chimie du solide moderne ouverte sur la physique [1], que leur intérêt pour les propriétés des matériaux a commencé à s'exprimer.

Enfin, le silicium qui est au cœur de la révolution électronique est beaucoup mieux adapté à une mise en forme impliquant des méthodes physiques qu'il ne l'est aux méthodes chimiques. Sa préparation industrielle par carboréduction de

la silice fournit du silicium amorphe. **On peut affirmer qu'à ce jour aucune méthode chimique ne permet d'obtenir des assemblages de silicium comparables à ceux qui sont réalisés par les méthodes physiques.**

L'histoire joue toujours un rôle important dans toutes les activités humaines. Ainsi, la vision des nanosciences s'inscrit-elle, pour la plupart des scientifiques, dans le prolongement de l'existant. Cependant, depuis les années 50, la chimie a subi une véritable métamorphose lui permettant d'aborder efficacement le champ ouvert par les nanosciences car elle possède la capacité de créer des matériaux entièrement nouveaux et d'ouvrir des perspectives de développement insoupçonnées à ce jour. Ceci est dû à la parfaite maîtrise qu'ont atteint les méthodologies de synthèse. C'est ce qui permet maintenant aux chimistes de s'intéresser à la création et à l'organisation de nouvelles formes de la matière.

La mutation chimique

Elle s'est progressivement effectuée au cours des cinq dernières décennies dans tous les domaines relevant de la chimie, de la métallurgie à la frontière du vivant. Il est important d'illustrer par quelques exemples quelles ont été ces avancées en insistant particulièrement sur la synthèse car c'est elle qui constitue le fondement du potentiel créatif de la chimie.

En premier lieu, le paramètre essentiel qui est à l'origine de la mutation chimique correspond à la révolution intervenue dans l'emploi des méthodes de caractérisation. C'est à la fin des années 50 que les chimistes ont appris progressivement à se libérer de la lourdeur des voies d'identification issues des méthodes pondérales en tirant parti des méthodes d'investigation de la matière découvertes par les physiciens : méthodes spectroscopiques telles que les absorptions ultraviolette et infrarouge, méthodes magnétiques ou électriques (résonance magnétique nucléaire, résonance paramagnétique électronique, spectrométrie de masse...), méthodes de diffraction de la lumière et surtout des rayons X, etc. La liste exhaustive serait trop longue et de

plus difficile à établir tant le nombre de méthodes utilisées pour la caractérisation est vaste et s'agrandit de jour en jour. L'intégration de ces méthodes a profondément modifié le travail des chimistes leur permettant d'élargir leurs investigations à des domaines totalement interdits par l'emploi des seules méthodes pondérales. La limite des possibilités recule de jour en jour, autorisant l'étude de problèmes de plus en plus complexes. C'est en grande partie le cas des matériaux dits amorphes, que l'on devrait plutôt qualifier de non cristallins, et sur lequel nous reviendrons, car ils constituent la base de beaucoup de matériaux.

D'autre part, c'est grâce à la maîtrise de l'ensemble des concepts qui gouvernent la réactivité chimique, l'organisation des solides, la structure moléculaire..., que les chimistes ont réussi à mettre au point des méthodes de synthèse efficaces et sélectives. Elles leur ont permis d'isoler des architectures complexes dans tous les domaines de la chimie. On peut en donner quelques exemples illustratifs, avec en premier la synthèse de la palitoxine [2]. Cette molécule possédant 63 carbones asymétriques compte 2^{63} soit environ 4.10^{18} stéréoisomères. Cependant, grâce à la précision des outils synthétiques existants, il a été possible de synthétiser et d'isoler l'isomère naturel à l'état pur (figure 1).

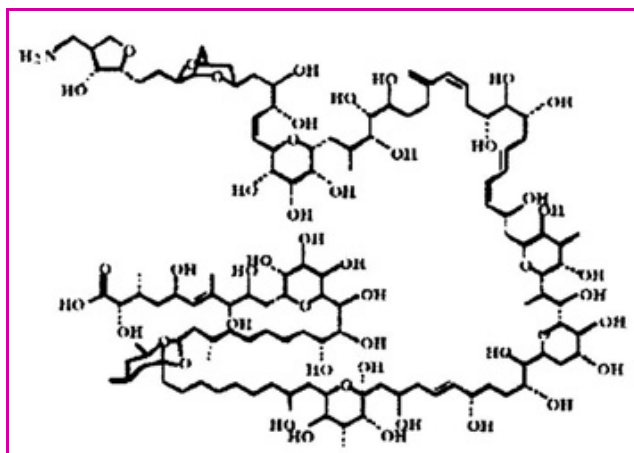


Figure 1 - Formule spatiale de la palitoxine, 46.10^{17} stéréoisomères (Kishi et col.).

Il en va de même pour l'obtention de molécules exotiques choisies dans divers domaines de la chimie. On peut citer le cubane [3] (figure 2), qui présente des atomes de carbone particulièrement contraints puisque les angles de 90° ont été mis en lieu et place d'angles normaux ($109^\circ 28'$). Les ensembles organométalliques représentés dans la figure 2 illustrent parfaitement la large gamme des possibilités : dédoublement d'un cluster polymétallique tétraédrique en ses deux isomères optiques [4] et préparation de polymères échelles dans lesquels des atomes de silicium ont remplacé les atomes de carbone [5].

La liste pourrait être longue, mais ces quelques exemples illustrent parfaitement l'étendue des possibilités synthétiques. **Ainsi, on peut affirmer aujourd'hui que les chimistes sont en mesure de synthétiser n'importe quelle architecture moléculaire sortie de leur imagination pour en faire une réalité.** Ils ont réussi à lier les différents éléments entre eux, à contrôler les tailles de clusters polymétalliques [6] ou de nanoparticules [7], mais aussi à maîtriser de manière prévisionnelle et contrôlée un certain nombre de systèmes cristallins [8]. Ils ont préparé

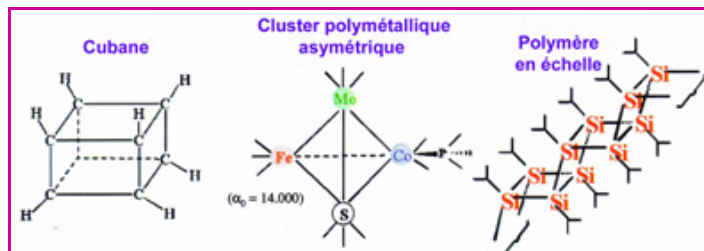


Figure 2 - Exemples d'objets chimiques inhabituels obtenus par synthèse.

de nouveaux types de verres ne contenant ni oxygène ni silice et présentant des propriétés particulières [9], et ont même trouvé les voies d'accès à des céramiques supraconductrices [10]. La chimie a définitivement quitté le domaine de l'exploration pour devenir une science de création.

L'étude des propriétés physiques des objets chimiques s'est beaucoup développée à partir des années 70 grâce à la science des matériaux. La chimie des solides minéraux est à la base de l'essentiel des résultats obtenus dans ce domaine. Plus tard, la chimie macromoléculaire et la chimie moléculaire ont réussi à créer des matériaux doués de propriétés physiques à partir d'unités organiques ou organométalliques. Les polymères et les ensembles organiques conducteurs représentent un tournant historique : pour la première fois, des systèmes moléculaires préparés par des méthodes issues de la synthèse organique ont présenté des propriétés de conduction, et même dans certaines conditions de supraconduction [11]. Ces propriétés étaient jusqu'alors spécifiques des métaux. La césure conceptuelle s'est produite quand les chercheurs ont réalisé que les électrons π délocalisables dans les molécules organiques insaturées étaient comparables à ceux qui assurent la conduction dans les métaux et pouvaient, de ce fait, induire les mêmes propriétés (figure 3). Par la suite, plusieurs autres types de polymères doués de propriétés physiques différentes ont été découverts [12]. La figure 3 présente quelques exemples de polymères conducteurs, un polymère piézo-électrique, ainsi que les polysilanes [13] qui ont la particularité de présenter de nombreuses propriétés : semi-conduction, photo-oxydation et thermochromisme, basées sur le comportement de la liaison σ Si-Si. L'étude de ces propriétés a permis un développement théorique des plus intéressants.

Un autre exemple significatif est celui des propriétés optiques remarquables qui ont été mises en évidence grâce à la séparation des lanthanides (G. Urbain). Ce sont eux à qui l'on doit entre autres la télévision couleur et la transmission des signaux par fibres optiques, ainsi que de remarquables propriétés de photoluminescence. Citons en outre les propriétés d'optique non linéaires (ONL) (figure 4) obtenues par la synthèse de nouvelles molécules organiques.

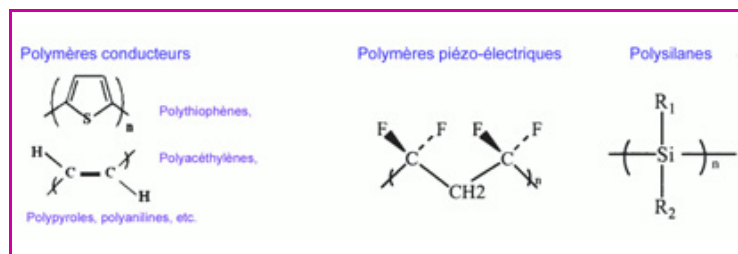


Figure 3 - Exemples de polymères doués de propriétés physiques.

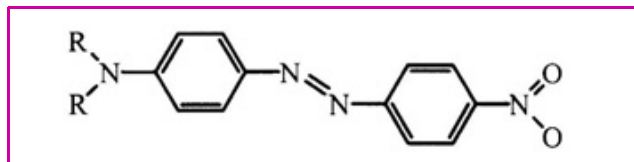


Figure 4 - Molécule présentant des propriétés d'optique non linéaire permettant le dédoublement de fréquence.
Exemples d'ions photoluminescents : Ti^{+3} vert, Eu^{+3} rouge, Er^{+3} infrarouge.

En résumé, à l'heure où les nanosciences se créent et s'organisent, il est clair que la chimie ne se trouve plus dans une situation analogue à celle des années 50. Elle a acquis des outils de synthèse et de caractérisation qui lui confèrent une impressionnante possibilité de création et d'organisation de la matière, ainsi que les connaissances lui permettant de relier des propriétés physiques à un certain nombre de structures chimiques. Elle est donc en mesure d'œuvrer efficacement dans une étroite collaboration avec la physique pour aborder l'exploration des nanosciences.

Place de la chimie dans les nanosciences

Rappelons que les deux objectifs de recherches qui constituent les nanosciences correspondent aux deux voies « top-down » et « bottom-up » [14] représentées dans la figure 5.

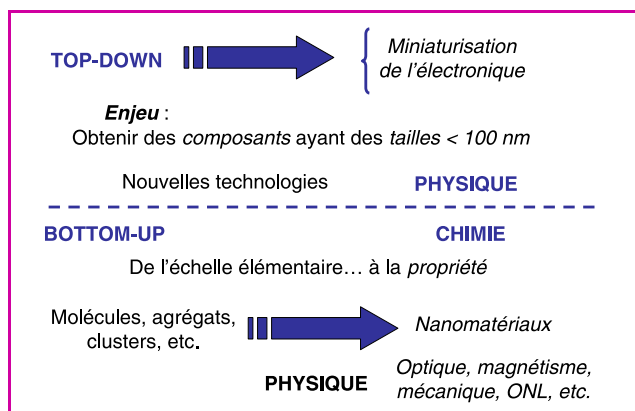


Figure 5 - Illustration des approches « top-down » et « bottom-up ».

Comme nous l'avons dit précédemment, l'approche « top-down » correspond à la miniaturisation de l'électronique. La chimie n'est pas réellement concernée par cette approche essentiellement basée sur le développement de nouvelles méthodes technologiques impliquant en particulier une nouvelle microlithographie qui permet d'accéder à la miniaturisation des composants électroniques pour atteindre des tailles inférieures à 100 nm. *A priori*, toutes ces méthodes relèveront de la physique et la chimie jouera au mieux un rôle ancillaire dans ce type de développement.

A l'inverse, l'approche « bottom-up » consiste à préparer les nanomatériaux à partir de l'échelon nanométrique (molécules, agrégats, clusters...). Elle correspond parfaitement au savoir-faire des chimistes puisqu'il faut préparer un matériau doué de propriétés bien définies (optique, magnétique, mécanique, chimique...) à partir de l'échelon élémentaire. On l'appelle nanomatériau car la propriété dont ce matériau est

doté a été conçue et construite à partir de l'échelon nanométrique. Dans cette approche, la chimie se trouve impliquée à deux niveaux de synthèse, mais de manières différentes. La chimie qui correspond à la synthèse du nano-objet est connue pour l'essentiel. Par contre, celle qui permettra de transformer le nano-objet en nanomatériau reste en grande partie à découvrir : **les chimistes auront donc à créer les méthodologies qui permettront d'organiser la matière en termes de propriétés.**

Les nanosciences par la voie « bottom-up »

En préambule, on peut essayer de définir le champ des nanosciences dans sa version chimique par une vision relativement simple.

Dans le cadre « bottom-up », les nanosciences peuvent être considérées comme l'ensemble des recherches ayant pour objectif la synthèse et l'étude des entités chimiques qui constitueront les nano-objets doués de propriétés (physiques, mécaniques, chimiques ou biologiques...) pour une part. Ces recherches correspondent d'autre part à la découverte des méthodes d'assemblage pour accéder à des nanomatériaux, ainsi qu'aux méthodes d'organisation qui permettront d'aboutir à plus long terme aux nanomatériaux interactifs.

L'acte fondamental est donc la création des nano-objets auquel il est important de rajouter l'étude de leurs propriétés. **L'objectif visé impose en outre d'acquérir les connaissances et les méthodes pour transformer ces nano-objets en nanomatériaux.** Ceci correspond à la découverte et au développement de méthodes spécifiques d'assemblage, mais aussi d'organisation pour l'accès aux matériaux interactifs. De plus, le nanomatériau est un matériau, ce qui implique sa mise en forme sous forme de films, fibres, matrices, composites, ou même de solides à porosité contrôlée afin que les propriétés physiques, mécaniques ou chimiques, etc. qu'il présente puissent être utilisées. Soulignons enfin que dans le cas des nanomatériaux interactifs qui représentent le futur, ces propriétés devront, en outre, être organisées les unes par rapport aux autres et couplées entre elles de manière interactivement contrôlée. La figure 6 illustre l'ensemble des types de nanomatériaux qui sont susceptibles d'être obtenus à partir du nano-objet.

Ainsi définies, les nanosciences correspondent à l'ouverture d'un vaste champ de recherche pluridisciplinaire impliquant au minimum physiciens et chimistes, et dont il convient d'illustrer les enjeux essentiels : le premier de ces enjeux est le nano-objet.

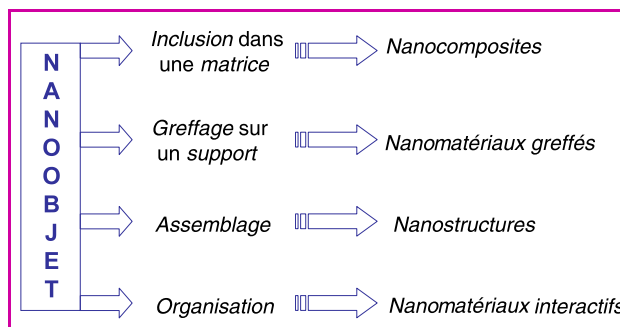


Figure 6 - Schématisation des différents types de nanomatériaux.

Les nano-objets

Bien que le terme anglais « nanotool » (nano-outil) soit plus imagé, le terme usité en français est nano-objet.

Les nano-objets constituent les briques élémentaires des matériaux du futur. Ils peuvent être constitués d'un assemblage d'atomes tels qu'un cluster, d'une nanoparticule métallique ou du stade élémentaire d'une combinaison minérale, etc. Souvent, il pourra s'agir d'une molécule spécifiquement synthétisée dans le but d'obtenir une propriété particulière : optique, magnétique, électrique, chimique (catalyse, séparation), mécanique... **Dans tous les cas, la propriété doit être précise, mesurable et contrôlable : la synthèse du nano-objet doit être focalisée sur la propriété dont on souhaite le doter.**

Il est clair que toutes les molécules et agrégats ne vont pas correspondre à des nano-objets. La synthèse du nano-objet doit être pensée en termes de propriétés. Le degré de précision atteint par la synthèse chimique et les connaissances acquises sur les propriétés physiques permettent au chimiste de préparer n'importe quel objet chimique conçu autour d'une propriété. De larges perspectives sont donc ouvertes dans ce domaine. Il est important de souligner que des molécules très simples sont susceptibles de constituer des nano-objets. C'est par exemple le cas des complexes de lanthanides qui présentent des propriétés spécifiques de photoluminescence (dans le rouge pour Eu^{3+}), ou celui de la complexation sélective de métaux lourds, de lanthanides et d'actinides obtenus avec un tétrazamacrocyle (cyclame) convenablement substitué (figure 7) [15].

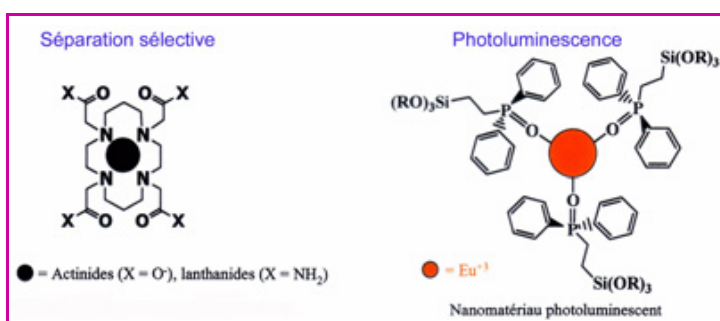


Figure 7 - Chélation sélective des actinides (séparation sélective : R. Guillard et col., LIMSAG, Dijon ; photoluminescence : R. Corriu, C. Réyé et col., LCMOS, Montpellier).

Les clusters doués de propriétés magnétiques ou les molécules relevant de l'électronique moléculaire correspondent à des systèmes plus élaborés.

Dans la figure 8, la molécule magnétique géante présente une valeur de spin dans l'état fondamental de 51/2. Elle correspond à un cluster moléculaire $[\text{Mn}(\text{Mn}(\text{MeOH})_3)_8][\text{Mo}(\text{CN})_6]_6$ construit sur la base de CN pontants. Ce genre de molécules peut être utilisé dans l'avenir pour le stockage de l'information dans la mesure où ces entités seront organisées au sein d'un matériau.

L'électronique moléculaire a été l'un des moteurs des nanosciences. Les études effectuées, et en particulier la détermination des transferts mono-électroniques à la pointe du microscope à effet tunnel, ont beaucoup contribué à la reconnaissance des nanosciences comme l'un des champs interdisciplinaires les plus féconds. La figure 9 représente une molécule destinée à tester le transport de courant dans

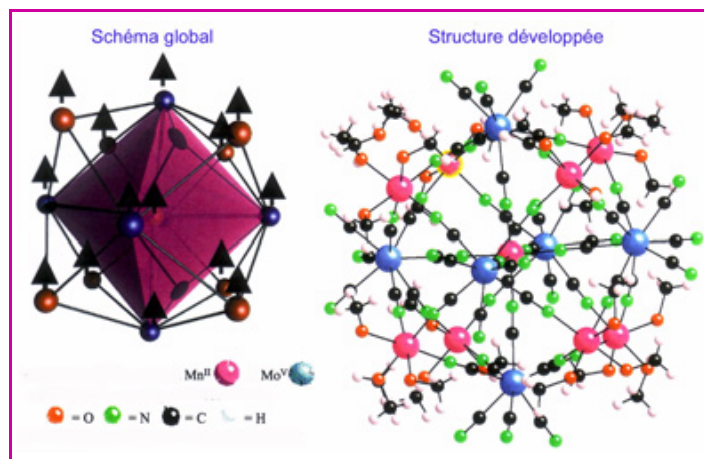


Figure 8 - Complexe mixte du Mn^{II} et Mo^{V} à propriétés magnétiques élevées $S = 51/2$ (J. Lariouva, S. Decurtins, Université de Bern).

le sens longitudinal (4 nm). Elle correspond à l'une des molécules utilisées pour les études de transfert électronique par microscopie à effet tunnel [14]. Sa partie centrale est essentiellement constituée par des cycles aromatiques, tandis que les quatre parties protubérantes sont des espaceurs stériquement encombrés qui permettent d'isoler la molécule de la surface métallique [16].

Certains nano-objets représentent une approche encore plus complexe. C'est par exemple le cas des moteurs moléculaires qui visent à imiter des mouvements mécaniques précis à l'échelle moléculaire. La figure 10 représente le cas d'un moteur moléculaire rotatif [17]. Le principe du mouvement est basé sur les variations de stabilité induites par l'oxydation ($-1e^-$) ou la réduction ($+1e^-$) de complexes de coordination. À l'état réduit, la tétracoordination ($2+2$) est la plus favorable, alors qu'à l'état oxydé, c'est la pentacoordination ($2+3$) qui l'est, du fait de la libération d'un nouveau site de coordination dû à la perte de l'électron. Le mouvement intramoléculaire permet à la molécule d'adopter la configuration la plus stable en passant de ($2+2$) à ($2+3$) par oxydation et à l'inverse de ($2+3$) à ($2+2$) par réduction. C'est donc la recherche du minimum d'énergie (stabilité chimique) qui est responsable du mouvement de rotation.

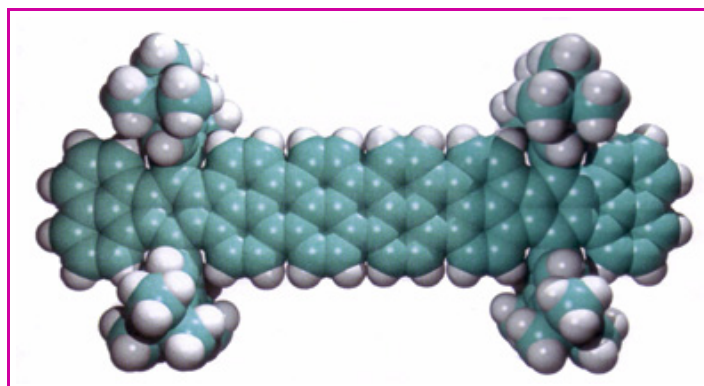


Figure 9 - Molécule ayant servi à la détection d'un transfert mono-électronique (A. Gourdon, J.-P. Launay et col., Toulouse).

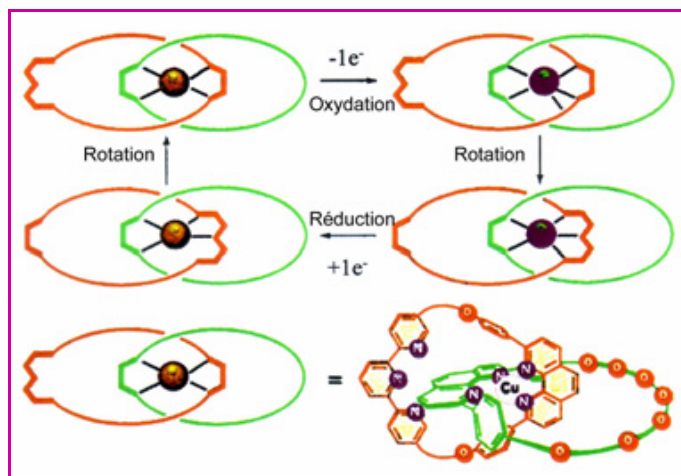


Figure 10 - Exemple de moteur moléculaire « rotor-stator » (J.-P. Sauvage et col., Strasbourg).

Étude et assemblage des nano-objets

L'étude des nano-objets, que l'on appelle aussi exploration du nanomonde, représente l'un des fondements des nanosciences car les propriétés du matériau seront conditionnées par celles du nano-objet.

Il s'agit en outre d'un enjeu très important pour la physique puisqu'un changement d'échelle doit conduire à des propriétés physiques entièrement différentes. Il a déjà été observé que la physique à l'échelle nanométrique était susceptible de présenter d'intéressants phénomènes [18]. En outre, l'étude des nano-objets donnera une vision des possibilités offertes et indiquera les voies de recherche à explorer pour accéder aux nanomatériaux interactifs. Il est évident que cette étude débouchera inévitablement sur de nouvelles perspectives de recherches insoupçonnées à ce jour. Ce sujet, déjà abondamment diffusé et illustré, relève en fait beaucoup plus de la physique que de la chimie [14].

La synthèse et l'étude de nano-objets doués de propriétés (physiques ou chimiques) constituent le préalable à toute recherche relevant des nanosciences. Il faut cependant rappeler que ce préalable pour si excitant, fructueux et innovant qu'il soit ne représente qu'une partie des objectifs, car le but à atteindre est la synthèse des nanomatériaux et, à terme, l'accès aux matériaux interactifs.

Le nano-objet isolé n'est pas un matériau : en l'absence d'assemblage et de mise en forme, il restera une curiosité de laboratoire.

Les chimistes ont déjà découvert un grand nombre de méthodes d'assemblage et trouvé des méthodes efficaces d'organisation de molécules indépendantes. Cette chimie pourra être adaptée, au moins en partie, pour réussir l'assemblage des nano-objets et tendre vers leur organisation. **Il est cependant clair que la chimie permettant d'accéder à la plupart des nanomatériaux reste encore à découvrir.** Leur préparation passe donc par la mise en œuvre des méthodes chimiques, présentes ou futures, qui permettront l'assemblage des nano-objets en même temps que l'accès à un matériau mis en forme (revêtement, film, fibre, matrice ou solide poreux). L'obtention des matériaux interactifs impliquera en outre le contrôle de l'organisation de plusieurs propriétés au sein du même matériau. On peut considérer que l'ensemble de ces travaux constituera l'un des enjeux importants de la chimie.

Les matériaux nanocomposites et les nanomatériaux greffés

Ces matériaux, qui font déjà l'objet d'intéressants travaux [19], sont obtenus par encapsulation ou inclusion de nano-objets dans une matrice organique ou minérale. La matrice organique est le plus souvent constituée par un polymère qui présente les propriétés souhaitables pour la mise en forme du matériau sans altération des propriétés du nano-objet. Quant aux matrices minérales, il s'agit en général de matrices d'oxyde obtenues par une réaction de polycondensation hydrolytique de type sol-gel (vide infra). Les matrices les plus largement utilisées sont celles de silice puisque c'est l'oxyde le mieux connu, aisément accessible expérimentalement, et de plus totalement compatible avec les systèmes moléculaires et même biologiques.

Dans ce type de matériaux, les différents nano-objets sont indépendants les uns des autres. On les appelle nanocomposites car le matériau est séparable en deux phases distinctes : la matrice et le nano-objet. Il faut souligner cependant que cette voie est la plus commode et la plus efficace pour préparer et étudier des matériaux doués d'une propriété physique déterminée. Ces derniers font déjà l'objet d'intéressants développements et beaucoup d'applications relevant des procédés sol-gel leur correspondent. La matrice apporte les propriétés de mise en forme, le nano-objet étant, de son côté, responsable de la propriété.

Les développements prévisibles dans le futur seront conditionnés par l'emploi de nouvelles matrices. J. Lucas [20] a préparé des matrices de verres à bas point de transition vitreuse ($T-G < 200\text{ °C}$) [21] qui permettent une compatibilité absolue avec les molécules organiques. L'évolution prévisible sera l'utilisation de matrices capables non seulement d'apporter la commodité actuelle de mise en forme, mais également de permettre des interactions matrice/nano-objet susceptibles de créer de nouvelles propriétés physiques ou chimiques. Notons enfin que les matrices hybrides représentent un domaine très intéressant à explorer dans cette optique, puisque la partie organique pourra apporter une propriété différente.

Le greffage de nano-objets sur des matrices constituées soit par un polymère organique, soit par un solide minéral, est déjà largement utilisé. On peut citer d'intéressants résultats obtenus dans le domaine de la séparation sélective des actinides [22] et des métaux lourds [23], ainsi que la séparation des isotopes de certains métaux [24]. La plupart de ces nanomatériaux sont obtenus par greffage des unités chélatantes soit sur un polymère organique, soit sur une matrice SiO_2 .

Les matériaux nanostructurés

Ces matériaux sont obtenus par des méthodes d'assemblage permettant de lier les unités du nano-objet les unes aux autres mais aussi à la matrice par des liaisons chimiques fortes telles que les liaisons covalentes ou les liaisons supramoléculaires. Dans l'état actuel, les matériaux ayant fait l'objet d'études sont essentiellement obtenus par formation de liaisons covalentes.

Dans tous les cas, ils constituent une phase unique : le nano-objet est lié chimiquement à la matrice et ne peut en être séparé. Nous sommes ici dans un domaine très peu exploré actuellement, mais potentiellement très ouvert.

Trois sortes de méthodologies permettent d'aboutir à ce type de matériaux. **Elles ne sont pas équivalentes car elles**

correspondent à la formation de liaisons chimiques différentes et donc à l'obtention de milieux différents. On peut distinguer celles qui relèvent des polymérisations organiques basées sur la formation de liaisons covalentes, celles correspondant à la chimie supramoléculaire utilisant des liaisons plus faibles telles que les liaisons hydrogène ou de coordination, et enfin celles qui relèvent de la polymérisation minérale, sur laquelle cette revue sera centrée.

La polycondensation minérale [25] représente la méthode la plus utilisée pour l'accès aux nanomatériaux. Elle correspond à un procédé d'obtention d'oxydes par polycondensation hydrolytique effectuée à partir de précurseurs moléculaires organominéraux. Elle est plus connue sous le vocable de procédé sol-gel dont la découverte due à M. Ebelman remonte à 1848.

Il est important de souligner que la synthèse minérale s'apparente à la polymérisation organique. En effet, la réaction fondamentale qui régit cette polymérisation correspond à une substitution nucléophile de l'atome d'oxygène de l'eau sur l'atome de métal d'un alkoxyde ou d'un halogène métallique. Cette réaction permet la formation des liaisons M-O-M qui, en se propageant, conduisent à la formation **cinétiquement contrôlée** de l'oxyde. Le cas le mieux connu est celui de la silice (SiO_2) obtenue par hydrolyse de précurseurs moléculaires SiX_4 ($\text{X} = \text{OR}, \text{Cl}\dots$). La figure 11 représente le détail des différentes étapes conduisant du précurseur $\text{Si}(\text{OR})_4$ au matériau SiO_2 dans le cas de la silice.

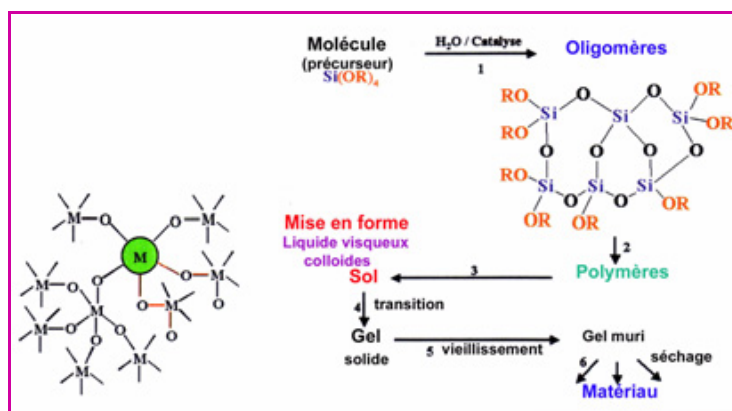


Figure 11 - Polymérisation minérale.

A : polycondensation hydrolytique d'un pentaalcoxyde métallique. **B** : différentes étapes de la formation de SiO_2 correspondant au cas le mieux connu. Les étapes 1, 2 et 3 se produisent en solution. L'étape 4 correspond à la transition sol-gel, l'étape 5 à une évolution du solide (mûrissement d'Ostwald).

La polymérisation minérale également baptisée **chimie douce** [24a-d] s'effectue dans des conditions qui rappellent celles de la chimie moléculaire (température ambiante en solution). Comme nous le verrons, elles correspondent à un contrôle cinétique à l'opposé des méthodes thermiques usuelles à la chimie du solide qui aboutissent à des solides thermodynamiquement stables. Elle permet d'obtenir des solides sous contrôle cinétique. Ceci signifie que tous les paramètres correspondant à la cinétique des réactions impliquées dans la formation du solide auront une influence sur sa texture (surface spécifique, densité, porosité...). Il en va de même du vieillissement du gel. Ce processus, également connu sous le vocable de mûrissement d'Ostwald, conditionne fortement les paramètres texturaux. C'est *a priori*

gênant car cela signifie que la texture des solides est susceptible d'évoluer avec le temps. Soulignons cependant que la solution à ce problème est simple : il suffit de traiter le matériau par une synthèse hydrothermale à une température de l'ordre de 200 °C pour aboutir à un matériau stable. Cette opération stabilise le degré de polycondensation des atomes Si, et de ce fait, empêche l'évolution possible de la texture du solide [26].

Cette méthode basée sur des réactions de polycondensation minérale constitue donc une perspective des plus intéressantes du fait de sa compatibilité totale avec la chimie moléculaire. Elle apparaît comme un complément indispensable à la voie du contrôle thermodynamique en permettant d'atteindre des matériaux inaccessibles par les voies thermiques. En d'autres termes, elle permet le mariage de la chimie organique avec les solides minéraux, ouvrant la voie aux matériaux hybrides et aux nanostructures.

La grande stabilité de la liaison Si-C permet de préparer les nanostructures par la synthèse de précurseurs comportant une molécule organique substituée par plusieurs groupes $-\text{Si}(\text{OR})_3$. La polycondensation hydrolytique effectuée sur ces précurseurs aboutit aux hybrides organique-inorganique que l'on nomme nanostructures [27]. Ils sont composés d'une seule phase, car la partie minérale est absolument inséparable de la partie organique (figure 12).

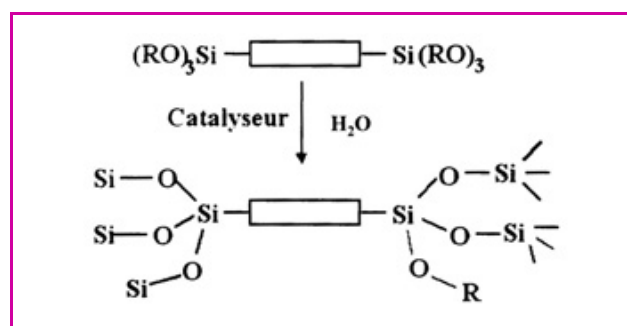


Figure 12 - Représentation schématique de la préparation d'un hybride organique-inorganique nanostructuré correspondant à une phase unique.

Les unités organiques (□) sont maintenues dans la matrice solide sans modification et y conservent leurs propriétés physiques fondamentales.

Ainsi, des solides correspondant à une phase unique peuvent être obtenus à partir d'ensembles relevant des autres sous-disciplines chimiques. **Cette voie de préparation des solides est particulièrement importante car elle permet d'ouvrir la chimie du solide à des sous-disciplines chimiques qui jusqu'ici évoluaient séparément : chimie organique, chimie organométallique et de coordination, chimie macro-moléculaire, et même chimie des biomolécules.** Tous ces solides sont en outre susceptibles d'être transformés en matériaux sous formes de film, matrice, fibre ou solide poreux. Cette mise en forme est toujours possible lors du passage par l'état colloïdal (cf. Sol, étape 3, figure 14). Les potentialités ouvertes par cette méthodologie dans la perspective de la préparation de matériaux sont absolument extraordinaires du fait de la compatibilité des matrices minérales avec une grande variété d'autres formes de chimie. Cette méthodologie a permis d'obtenir des matériaux hybrides dans un très grand nombre de cas : entités organiques simples (alkyl, aryl...), systèmes chélatants plus complexes (porphyrines, cyclames, éthers couronnes), polymères, complexes métalliques, etc.

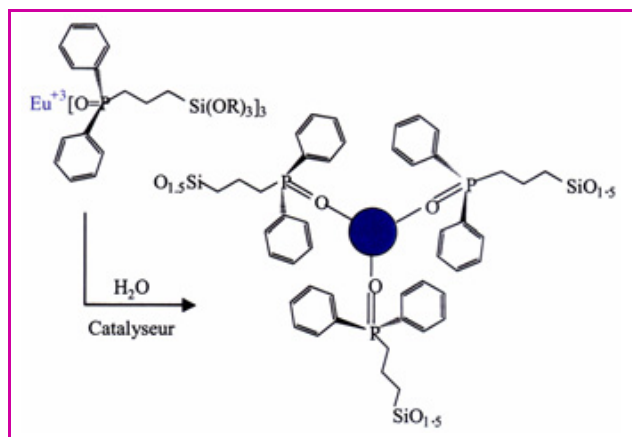


Figure 13 - Synthèse d'un nanomatériau doué de propriétés de photoluminescence par polycondensation hydrolytique d'un nano-objet (R. Corriu, C. Réyé et col., LCMOS, Montpellier).

Elle permet en effet d'inclure la grande majorité, sinon la quasi totalité, des entités organiques dans une phase solide permettant la mise en forme du matériau. A l'heure actuelle, tous les systèmes étudiés ont pu être liés chimiquement par liaison covalente. Ainsi, les nano-objets doués de propriétés physiques pourront-ils être intégrés à des matrices de silice en donnant un matériau à phase unique. Un exemple très simple peut être donné dans le cas d'un complexe de lanthanide doué de propriétés de photoluminescence. L'introduction de groupements $\text{Si}(\text{OR})_3$ sur certains atomes de carbone de la molécule permet d'intégrer ce complexe dans une matrice de silice susceptible de subir une étape de mise en forme (film ou matrice) (cf. *figure 13*) [28].

Cet exemple illustre bien ce qu'est la transformation d'un nano-objet doué de propriétés physiques en un matériau dans lequel les différents nano-objets pourront conserver leurs propriétés. C'est l'étude de leurs propriétés qui permettra de savoir s'ils sont indépendants les uns des autres ou si des interactions sont possibles et dans quelles conditions.

Un phénomène inattendu a été observé lors de l'étude de ces matériaux que l'on a désigné par le vocable nanostructurés parce que les entités organiques présentent un phénomène d'auto-organisation. Au cours de l'étude de ces systèmes hybrides monophasés [29], la mise en

évidence d'une réactivité anormale des entités organiques chimiquement liées au réseau hybride a suggéré l'existence d'une auto-organisation de ces entités à l'intérieur de la matrice. Une organisation à l'échelle nanométrique a été mise en évidence par des études de diffraction des RX. Il a été souvent observé dans le cas de systèmes simples et apparaît lié à la taille et à la structure de l'unité organique. En outre, comme cela a été démontré par l'existence de phénomènes de biréfringence, une organisation à l'échelle micrométrique vient se superposer à cet ordre nanométrique (*figure 14*).

Une étude portant sur des entités organiques présentant différentes géométries ainsi qu'un nombre élevé de directions de polycondensations (9 ou 12) a permis de prouver la généralité de ce phénomène. A titre d'illustration, on peut présenter le cas d'un système tétraédrique présentant 12 directions de polycondensation dont l'auto-organisation va de l'échelle nanométrique à l'échelle millimétrique (*figure 15*) [30], ainsi qu'un schéma représentant les différentes étapes de ce processus d'organisation par étapes de l'échelle nanométrique à l'échelle millimétrique (*figure 14*).

Les méthodes de polymérisation minérale ouvrent donc de très intéressantes perspectives sous plusieurs aspects. Cependant, il est bon de souligner qu'elles offrent aussi de larges possibilités sur la nature des matrices. Actuellement, elles restent, dans la pratique, limitées à la préparation de quelques oxydes : SiO_2 est très largement utilisé ; TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 ont fait l'objet d'études sérieuses ; V_2O_5 et SnO_2 ont été abordés. Il est clair qu'un grand domaine de la chimie des oxydes reste à explorer dans l'optique de la préparation des nanomatériaux. Jusqu'à présent, cette chimie des oxydes a été surtout développée dans le domaine de la chimie minérale de précipitation des poudres. Dans l'optique des nanosciences, l'effort sera surtout axé vers de nouvelles méthodes ouvrant l'accès aux oxydes par les voies de la polymérisation minérale. Ceci va impliquer la découverte de précurseurs et de réactions chimiques débouchant sur de nouvelles méthodologies de synthèse. Notons que cet enjeu est d'autant plus important que tous les oxydes minéraux peuvent être doués de propriétés physiques intéressantes. Par exemple, SnO_2 est un semi-conducteur ayant un gap inférieur à celui du silicium, TiO_2 possède des propriétés de photo-oxydation et ouvre la voie aux propriétés photovoltaïques, alors que Fe_3O_4 et NiO présentent des propriétés magnétiques... Le couplage de ces propriétés

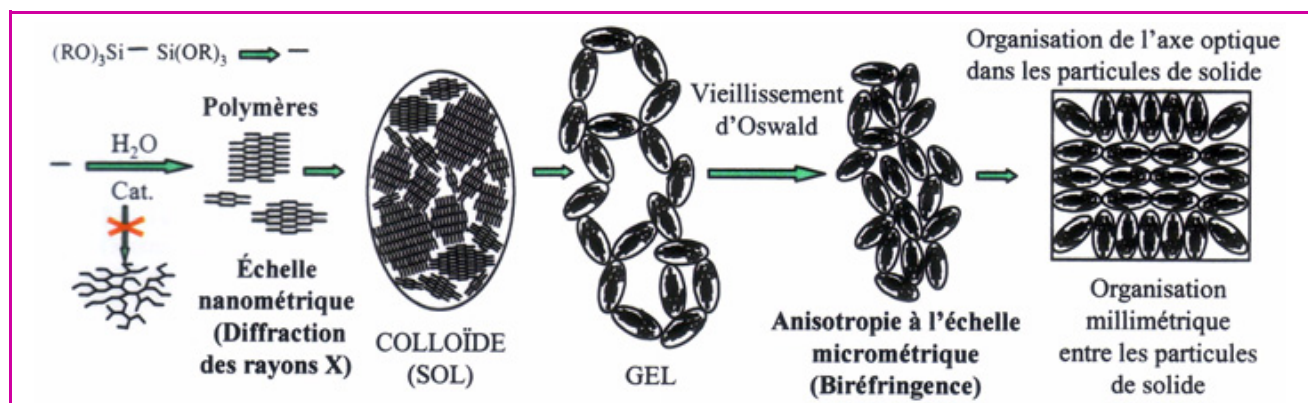


Figure 14 - Représentation schématique du processus d'organisation des entités organiques au cours de la formation des matériaux hybrides nanostructurés : de l'échelle nanométrique à l'échelle millimétrique.

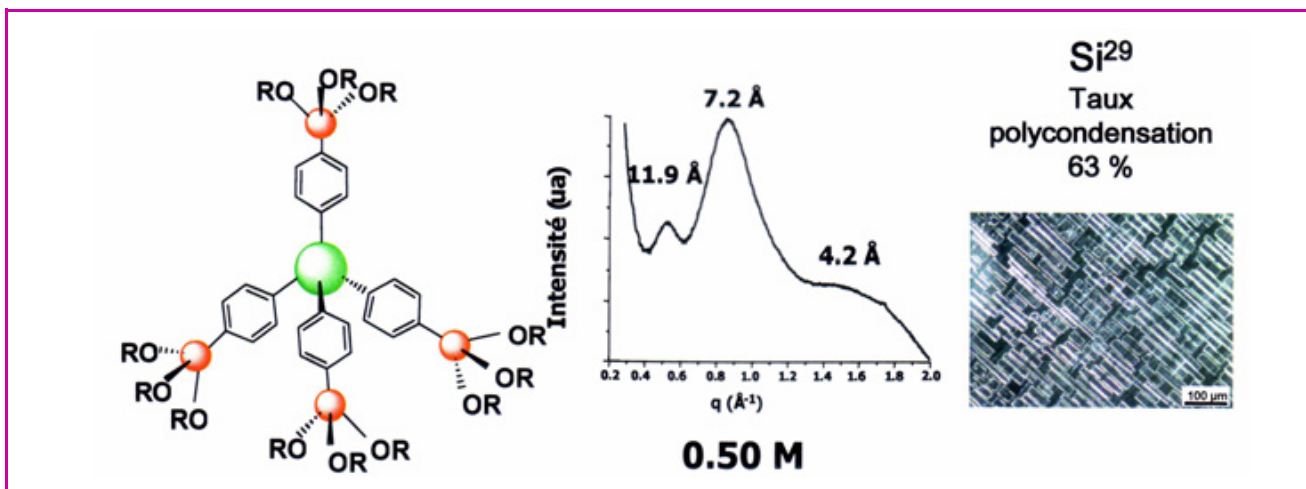


Figure 15 - Formule spatiale du précurseur à structure rigide présentant 12 directions de polycondensation. Spectre de diffraction des RX et photo de biréfringence (R. Corriu, G. Cerveau, F. Lerouge, LCMOS, Montpellier).

avec celles des nano-objets va déboucher sur les études qui permettront l'accès aux nanomatériaux interactifs. Il y a là un vaste domaine de recherche qui vient de naître et qui offre de très larges perspectives.

L'organisation des nano-objets : sur la voie des nanomatériaux interactifs

Dans le cadre actuel de la science des matériaux, il est déjà acquis que l'accès à l'**intelligence artificielle** ne pourra être réalisée uniquement par la seule voie informatique : l'intelligence ne saurait se réduire uniquement à la logique. Pour atteindre cet objectif très ambitieux, il manque entre autres les outils adaptés et performants qui correspondent aux **organes d'une perception sensible et interactive**.

Afin de combler cette lacune, certains travaux sont actuellement effectués dans le cadre de la science des matériaux. Il s'agit des « **smart materials** », terme qui se traduit le plus souvent par « **matériaux interactifs** » ou « **intelligents** ». Ces matériaux correspondent à des tailles supérieures au centimètre et ont pour objet le couplage interactif de plusieurs propriétés (physique, mécanique, biologique). Il s'agit de propriétés physiques dans la plupart des cas. Ce thème de recherche a retenu l'attention de la communauté des chercheurs car il représente l'une des directions importantes pour le développement de nouveaux matériaux visant au contrôle de propriétés potentiellement adaptables. Ce type de matériaux ouvre l'accès à des systèmes se rapprochant d'une perception sensible et interactive et implique la mise au point de matériaux relevant d'une conception entièrement nouvelle. En effet, pour atteindre ce but, il faut réussir, dans le même matériau, l'assemblage et le contrôle de l'organisation interactive de plusieurs propriétés. Il est clair que cet enjeu va bien au-delà de la conception de simples matériaux.

Dans ce domaine, les perspectives de recherche ouvertes par les nanosciences sont très encourageantes. En effet, la chimie moléculaire et les polymérisations minérales et organiques possèdent une large gamme d'outils de synthèse permettant l'assemblage et le couplage de plusieurs fonctions dans un espace se réduisant à l'échelle nanométrique.

Cet objectif impose aux chimistes d'inventer la chimie qui permettra d'organiser la matière en termes de propriétés (physiques, biologiques, chimiques ou autres) et de découvrir les méthodes permettant le contrôle des interactions entre ces fonctions. Pour ce faire, ils auront à trouver les voies chimiques d'organisation prédictive permettant d'assembler plusieurs nano-objets porteurs de propriétés différentes et à découvrir les règles de leur intercommunication.

Cet enjeu est considérable car il s'agit là d'ouvrir un nouveau chapitre de la science dans lequel la chimie se trouve à l'interface de la physique et de la mécanique et dont les avancées seront très utiles au développement de la biologie. Il faut noter en outre que **l'échelle nanométrique est susceptible de permettre le développement d'une nouvelle physique**. Les microscopies à champ proche ont en effet permis la découverte de propriétés singulières à l'échelle nanométrique. Il paraît donc probable que les interactions, à cette échelle, entre nano-objets doués de propriétés physiques différentes seront susceptibles de conduire à la mise en évidence de propriétés inconnues à ce jour.

Une voie générale et très prometteuse pour l'organisation de matériaux fonctionnalisables existe dans ce domaine. Elle correspond aux matériaux connus sous le vocable de matériaux mésoporeux ou MTS (matériaux aux tensioactifs structurants), qui présentent des tailles de pores régulièrement réparties et calibrées à l'échelle nanométrique.

Les MTS : une voie d'accès aux nanomatériaux interactifs

Les matériaux mésoporeux organisés (MTS) connaissent un essor phénoménal depuis leur découverte en 1992 par les chercheurs de la société Mobil [31]. Ils possèdent des tailles de pores ajustables entre 2 et 10 nm avec une étroite distribution de taille, des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés (quelquefois supérieurs à 1 000 m²/g). Ils sont de plus susceptibles de présenter une répartition régulière des pores. Ces caractéristiques uniques en font des candidats très intéressants pour la catalyse, la séparation sélective, mais aussi pour la physique en tant que matériaux modèles et pour la biochimie par la possibilité d'encapsulation et de fixation réversible de molécules

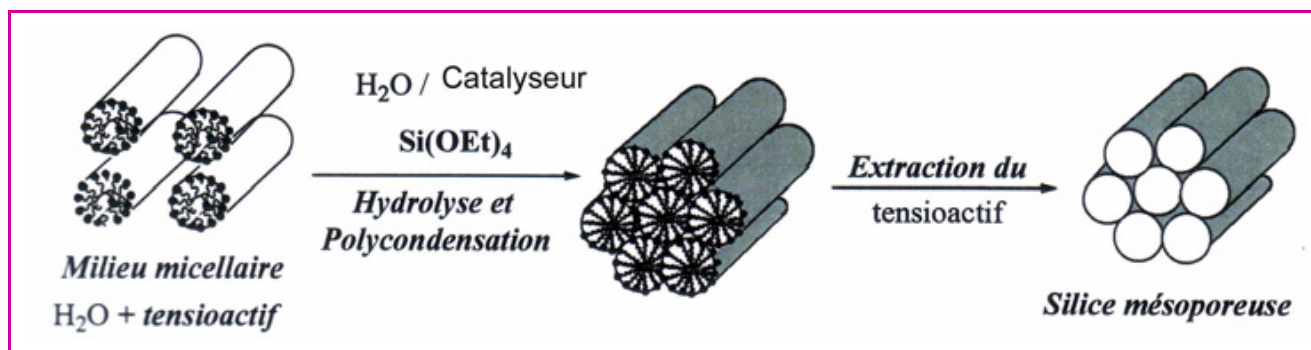


Figure 16 - Schéma de polycondensation hydrolytique donnant naissance à une silice à organisation hexagonale obtenue après élimination du tensioactif par lavage.

biologiques. Ils ouvrent en outre des perspectives pour la synthèse des nanomatériaux à propriétés interactives, car il est possible de localiser des fonctions chimiques différentes dans les pores et dans la charpente du matériau.

La synthèse des MTS est effectuée par polycondensation hydrolytique d'un précurseur d'oxyde (en général SiO₂) en présence de tensioactifs (cationique, anionique ou non ionique...) en milieu acide, basique ou en présence d'un catalyseur nucléophile (figure 16). Les possibilités offertes par la grande variété de tensioactifs disponibles permettent un contrôle de la taille et de la répartition régulière des pores. Les tensioactifs non ioniques constitués de copolymères blocs permettent d'obtenir des matériaux parfaitement calibrés. En ce qui concerne la fonctionnalisation, on assiste à une évolution rapide des méthodologies qui permettent l'introduction d'une large gamme de fonctions et de groupements à l'intérieur des pores.

Le contrôle des fonctions chimiques introduites dans les pores et dans la charpente minérale permettra de coupler et d'organiser à l'échelle nanométrique des molécules, des particules, des architectures atomiques ou moléculaires douées de propriétés différentes (physiques, chimiques ou biologiques).

L'introduction des fonctions chimiques dans les pores peut s'effectuer par greffage sur les nanopores de la silice. Cette méthode est très utilisée. Cependant, la meilleure voie consiste à introduire la fonctionnalité au cours de la synthèse du matériau en rajoutant l'agent de fonctionnalisation qui s'intègre dans la micelle grâce à l'espaceur hydrophobe. Le groupement Si(OR)₃ devient polaire au cours de l'hydrolyse et se fixe sur la paroi du pore. Notons que, le plus souvent, ce sont les mêmes agents qui sont utilisés pour le greffage et la synthèse directe.

Cette méthode permet d'augmenter le taux de fonctionnalisation tout en assurant une meilleure répartition à l'intérieur des pores. A ce jour, un grand nombre de fonctions ont été introduites et plusieurs revues ont été publiées [32]. Certaines de ces fonctions sont particulièrement importantes. En premier lieu, on peut noter le groupement -(CH₂)₃-Cl qui permet d'attacher une gamme de groupements par substitution de l'atome de chlore. La substitution par les polyazamacrocycles [33] a permis la synthèse de matériaux à chélatations sélectives (figure 17).

L'introduction de groupements chélatants tels que les cyclames et les oxydes de phosphines a permis la fixation d'entités douées de propriétés physiques

dans les pores du matériau. C'est le cas des ions de métaux de transition (Cu⁺¹, Cu⁺², Co⁺², Fe⁺³, Ni⁺²...) [31] ou de lanthanides (Eu⁺³, Gd⁺³, Er⁺³, Tb⁺³...) [34]. Il en va de même de nanoparticules d'oxyde (F₃O₄ [35], Mn₂O₃ [36]...) et de nanoparticules métalliques (Au [37], In [38]...) qui correspondent à des propriétés physiques différentes et ont pu être localisées dans les pores.

La fonctionnalisation de la charpente impose des conditions expérimentales plus difficiles. Il a cependant été possible d'introduire des unités chélatantes (cyclames, phosphines...) à l'intérieur de la charpente du matériau tout en effectuant la fonctionnalisation chimique des pores par d'autres types de fonctions. Le contrôle de la localisation des fonctionnalités chimiques dans les pores et dans la charpente ouvre la voie aux **nanomatériaux interactifs**.

Le résultat peut être obtenu en jouant sur la large gamme des tensioactifs existants (anioniques, cationiques et surtout neutres) et par la modification des conditions expérimentales. Ceci correspond à une démarche familière aux chercheurs de la chimie moléculaire.

Des matériaux comportant indifféremment des lanthanides et des métaux de transition dans les pores ou dans les murs ont été obtenus [39]. Ils représentent l'ébauche des nanomatériaux interactifs. Les métaux de transition introduits dans la matrice ont des propriétés optiques et magnétiques. Les lanthanides introduits dans les pores présentent des propriétés différentes.

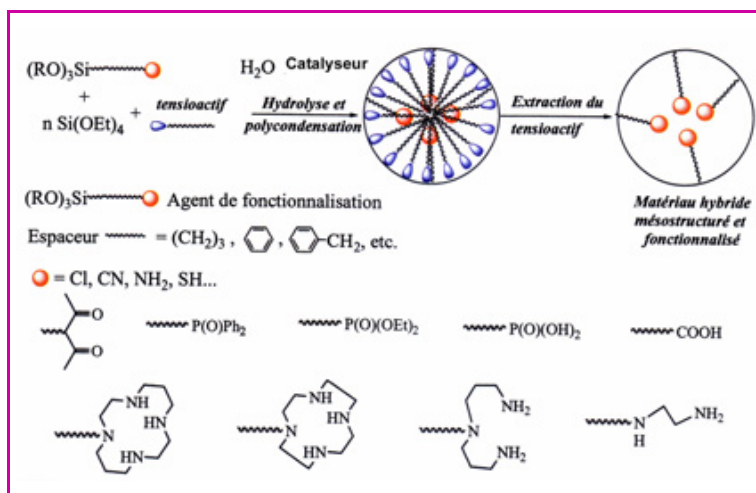


Figure 17 - Possibilités ouvertes pour la fonctionnalisation des pores de matériaux mésoporeux par synthèse directe.

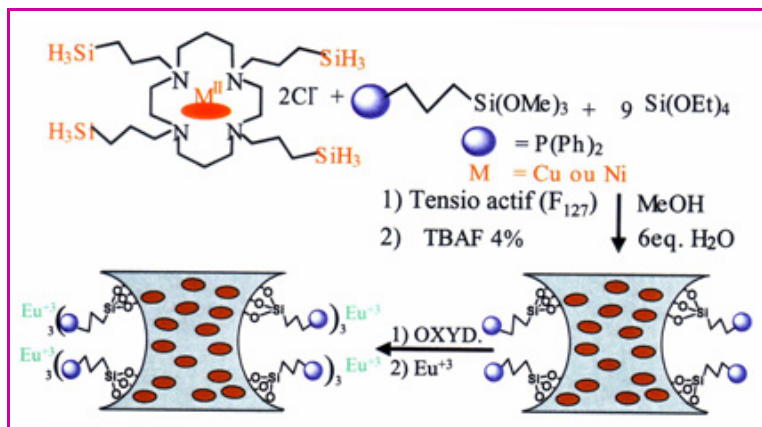


Figure 18 - Synthèse directe de matériaux bifonctionnels.

Il est important de souligner la nouveauté apportée par ce type de matériaux qui représentent l'ouverture sur une physique nouvelle impliquant deux propriétés (optique, électrique, magnétique...) voisines et parfaitement localisées à l'échelle du nanomètre (figure 18). L'étude du couplage des propriétés à cette échelle est susceptible de déboucher sur des résultats surprenants. Ces matériaux représentent un prolongement possible aux études effectuées sur les objets uniques, grâce à la microscopie à champ proche. A ce jour, seules les voies chimiques permettent d'accéder à ce type de matériaux, en offrant de larges possibilités d'interactions à l'échelle nanométrique (figure 19).

Le contrôle de la matrice est source de propriétés du fait de la composition minérale d'une part et de la possibilité d'y introduire des entités douées de propriétés d'autre part. De plus, les pores permettent une chimie de surface très riche dès lors que l'on possède la maîtrise de leur fonctionnalisation et celle relevant des espaceurs. Il faut également noter que d'autres adjuvants (liquides ioniques par exemple) sont susceptibles d'être introduits dans les pores. Cette chimie est déjà en route et on peut noter un certain nombre de résultats acquis [40] :

- la fonctionnalisation dans les murs et dans les pores est déjà en cours d'étude ;
- le changement des matrices de silice par des matrices douées de propriétés physiques (SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 ...) a déjà fait l'objet d'études et de réalisations. Seules des voies plus fiables de fonctionnalisation restent à découvrir.

La maîtrise des espaceurs et l'introduction d'adjuvants n'ont pas encore retenu l'attention. Cependant, cette chimie relève entièrement de la chimie moléculaire et beaucoup de méthodes existent pour synthétiser des espaceurs doués de propriétés. Il est intéressant de souligner que ce type de matériaux recouvre les trois domaines de la chimie : la chimie du solide au cœur de la matrice, la chimie des solutions à l'intérieur des pores et la chimie de surface à l'interface pores-matrice.

Perspectives d'évolution

L'état actuel d'avancement de nos connaissances en chimie montre à l'évidence que ce nouveau chapitre de la science est totalement accessible à partir des outils et des concepts existant aujourd'hui et qu'en outre, il ne pourra s'écrire sans l'intervention de la chimie. C'est elle qui, grâce aux avancées déterminantes effectuées dans le domaine de

la synthèse, possède le pouvoir de créer et d'organiser les nano-objets au sein des matériaux. La réalisation de ces objectifs dépend en grande partie de la créativité des chimistes. Ceci implique cependant une évolution des mentalités.

On devrait assister à deux évolutions fondamentales : l'une concerne la chimie elle-même, l'autre relève de ses rapports avec la physique et la modélisation.

La chimie devra évoluer vers un décloisonnement des sous-disciplines. **Nées à la fin des années 50, ces sous-disciplines ont créé la chimie d'aujourd'hui en permettant sa métamorphose par la transformation d'une science d'exploration en science de création.**

Tous ces domaines de recherche fructueux et novateurs ont permis l'évolution de la chimie et provoqué l'explosion de ses possibilités. C'est grâce à elles que les chimistes ont aujourd'hui les moyens de s'ouvrir vers de nouveaux horizons, impliquant les disciplines voisines (biologie, mécanique, physique...). Il s'agit en fait d'une évolution normale pour une discipline qui, ayant acquis un stade de développement avancé dans ses concepts et dans ses outils, peut aborder des horizons nouveaux en allant au-delà de ses cloisonnements internes. Dans le domaine des nanosciences, les chimistes auront à créer des nano-objets originaux doués de propriétés bien définies, à les assembler et les organiser pour en faire des matériaux présentant des propriétés bien spécifiques. Ils auront enfin à trouver les voies permettant des interactions contrôlables pour accéder aux matériaux interactifs. **Ces nouveaux enjeux ayant pour objectif la maîtrise de la matière en termes de propriétés physiques ou chimiques vont imposer aux chimistes un mode de pensée plus large que la vision sous disciplinaire actuelle.** Les chimies organique, minérale, de coordination, macromoléculaire et la catalyse ont déjà largement intégré de la physico-chimie et de la chimie analytique ainsi que les objectifs liés aux propriétés physiques ou biologiques. Elles devront évoluer encore vers une imbrication plus étroite car l'enjeu ouvert par les nanosciences va imposer aux chimistes de penser leur chimie non seulement en termes de propriétés, mais aussi en termes d'organisation de ces propriétés. Pour atteindre de tels objectifs, ils devront faire appel à toutes les possibilités existantes dans la panoplie disciplinaire et extra disciplinaire (modélisation, théorie...) pour élaborer les matériaux souhaités en partant de l'échelon nanométrique.

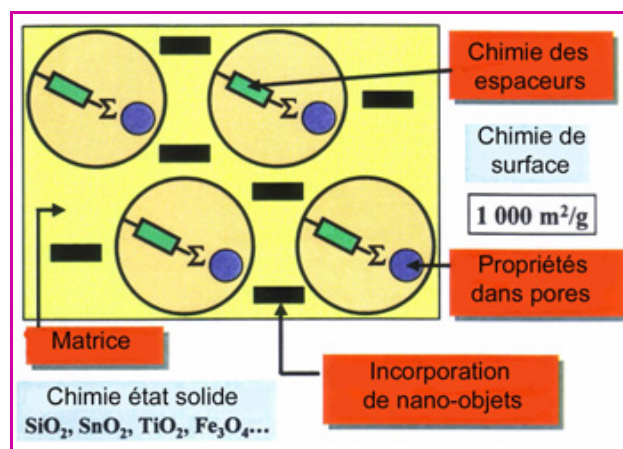


Figure 19 - Représentation schématique de la diversité des possibilités ouvertes par les matériaux mésoporeux.

Les relations entre physique et chimie, qui étaient très étroites au début du XIX^e siècle, se sont distendues avec la spécialisation imposée par l'évolution des sciences. L'avancée des connaissances a permis d'élargir le champ d'intervention des différentes disciplines (ou sous-disciplines). Ceci s'est fait au détriment des interfaces. Les chercheurs ont trouvé dans leur environnement scientifique un champ d'expansion autosuffisant qui ne les incitait pas à coopérer aux frontières. Le domaine des nanosciences dépasse cette vision en ouvrant de larges perspectives à l'interface de la physique et de la chimie. Le pouvoir de création des chimistes permettra l'accès à des matériaux plurifonctionnels et interactifs. Il est plus qu'évident que leur étude, leur exploitation et leur développement concernent les physiciens et ne pourront être abordés qu'en étroite coopération avec eux.

Quelques enjeux

En matière scientifique, les prévisions de développement sont un exercice « périlleux » qu'il est préférable d'éviter car immanquablement la prévision est fautive. Elle l'est à coup sûr au plan quantitatif, car surestimation et sous-estimation sont toutes les deux inévitables puisqu'elles dépendent en grande partie de paramètres inconnus. Elle l'est aussi au plan qualitatif car les avancées de la recherche au plan fondamental permettent de découvrir des possibilités ignorées, susceptibles de déboucher sur d'intéressantes perspectives mais également sur quelques obstacles difficilement contournables.

Les enjeux économiques sont d'importance : tous les pays développés ont créé des programmes interdisciplinaires de recherche et de développement « nanosciences et nanotechnologies » dont les matériaux interactifs sont l'un des principaux objectifs tant il est évident que **les matériaux du futur ne seront pas le simple prolongement des matériaux et systèmes actuellement existants. Ils devront être capables de coupler de manière interactive plusieurs types de fonctions.** On assistera de ce fait à un bouleversement complet des technologies par la mise en œuvre de méthodes entièrement nouvelles basées sur des principes scientifiques différents de ceux qui sont utilisés aujourd'hui.

Le panorama ouvert est très large. Il est important de souligner que **l'électronique** n'est pas la seule discipline concernée par le développement des nanosciences, même si sa place y est incontestable et d'un intérêt majeur. Ceci résulte de son développement actuel et de l'enjeu économique qu'elle représente. L'intervention de la chimie dans ce domaine ne semble pas être fondamentale puisque c'est essentiellement une approche « top-down » qui est privilégiée. Elle consiste à miniaturiser les matériaux actuellement existants grâce au développement de nouvelles techniques. L'enjeu industriel actuellement affiché est d'atteindre une taille inférieure à 0,1 micron.

Beaucoup d'avancées apparaîtront dans d'autres domaines du fait des possibilités de création et d'organisation de la matière offertes par la chimie, dès lors qu'elles seront exploitées interactivement avec les physiciens. Il faut noter en outre que le développement des nano-objets et leur confinement dans les matrices adaptées permettront l'émergence de comportements chimiques inhabituels, ainsi que la découverte de nouvelles propriétés physiques relatives au changement d'échelle et aux couplages entre propriétés. Ces nouveautés déboucheront inéluctablement sur de nouveaux domaines à explorer.

Il est possible de broser rapidement un tableau de quelques-unes des perspectives de développement que les nanosciences seront susceptibles d'induire. Les quelques exemples qui seront succinctement présentés correspondent à de simples extrapolations de recherches prometteuses déjà en cours. Ils permettront au lecteur d'avoir un aperçu de certains enjeux.

Sous le vocable « photonique moléculaire » [41], deux domaines importants sont regroupés : **les télécommunications** basées sur des méthodes optiques, ainsi que **le stockage et le traitement de l'information.**

Le stockage et le traitement de l'information sont nés de l'électronique qui leur assigne des méthodes et des outils basés sur des systèmes de stockage limités aux deux dimensions d'une surface. Les possibilités offertes par les nanomatériaux dans le cadre du stockage magnétique ou optique s'avèrent plus larges, car elles permettent d'utiliser les trois dimensions de l'espace. Dans le cadre des méthodes optiques, il s'agit d'une extrapolation des méthodes confocales déjà utilisées en microscopie dans les domaines biologiques, autorisant des explorations dans un volume avec un pouvoir séparateur de l'ordre du micron. Des résultats récents portant sur les méthodes confocales à deux photons permettent d'atteindre le dixième de micron [42]. Par ailleurs, les méthodes optiques ouvrent d'intéressantes perspectives de recherche pour des matériaux entièrement nouveaux car elles permettent de jouer sur de nombreux paramètres tels que l'intensité et la longueur d'onde ainsi que sur les états de polarisation de faisceaux. A plus long terme, ces matériaux seraient en outre susceptibles de déboucher sur un stockage de l'information permettant de dépasser les langages binaires.

Les télécommunications basées sur les phénomènes optiques représentent une avancée importante par rapport aux méthodes électroniques actuelles plus lentes et moins précises. Ils correspondent en outre à un domaine de recherche très fructueux impliquant un couplage étroit entre chimistes et physiciens puisque tous les domaines de la chimie sont de près ou de loin concernés. Par exemple, un certain nombre de molécules organiques font preuve d'intéressantes propriétés optiques. Par ailleurs, les métaux de transition et les lanthanides présentent tous, à divers titres, des propriétés optiques qui varient avec leur état de coordination. De ce fait, les recherches et le développement relevant des télécommunications impliqueront dans beaucoup de cas la création de matériaux entièrement nouveaux. La chimie de coordination, la chimie moléculaire et celle des matériaux ont atteint une maturité suffisante pour permettre la préparation et la mise en forme de nanomatériaux organisés et optimisés aux différentes échelles depuis le nano-objet jusqu'au micromètre (et même au-delà), et susceptibles en outre de présenter des propriétés optiques modulables. Notons enfin que les domaines de recherche ouverts par l'optique non linéaire s'avèrent également très prometteurs.

La mise en œuvre de **capteurs** hautement sélectifs correspond à un enjeu très important. Ce domaine devrait se développer au cours des prochaines années. En effet, l'électronique sait très bien capter, amplifier, traiter et quantifier un signal de faible intensité. De leur côté, les chimistes ont acquis une excellente connaissance des modes de chélation des ions et des particules minérales. Par ailleurs, les interactions existant entre molécules sont de mieux en mieux explorées. De plus, des systèmes interactifs vis-à-vis de molécules biologiques sont connus, au moins

dans un certain nombre de cas. Les travaux portant sur la mise en œuvre de capteurs sélectifs correspondant d'ores et déjà à un domaine de recherche fructueux. Il explosera dès lors que les semi-conducteurs pourront être directement fonctionnalisés par un greffage chimique permettant de transformer une interaction sélective en signal électronique. Enfin, l'avenir ouvert par les microcapteurs susceptibles de détecter et de quantifier *in situ* la teneur précise de substances biologiques bien identifiées est d'une importance capitale dans le domaine de la santé.

Un certain nombre d'autres domaines relevant des nanosciences appartiennent plus spécifiquement à la chimie. Cependant, la physique et la technologie sont indissociables des possibilités d'extension. C'est en particulier le cas de la **catalyse**, des **séparations sélectives** et des avancées nouvelles dans les méthodes de **synthèse chimique par voie hétérogène**.

La **catalyse** constitue l'un des grands enjeux des nanosciences [43]. Les catalyseurs du futur tendront vers la sélectivité absolue de l'acte catalytique. Ceci imposera une maîtrise parfaite de l'environnement chimique du centre métallique qui sera conçu et optimisé pour obtenir l'effet catalytique attendu. Dans le cas des catalyseurs hétérogènes, l'environnement solide du centre catalytique sera conçu pour contrôler la sélectivité des fonctions et même des tailles dans le cas de la polymérisation par exemple. Cette performance implique une maîtrise absolue de la synthèse de matériaux catalytiques et en particulier celle de la fonctionnalisation sélective des surfaces. Les nouvelles découvertes en catalyse vont impliquer le « design » de matériaux catalytiques. Citons par exemple le cas des **catalyseurs polyfonctionnels** susceptibles d'effectuer très sélectivement plusieurs transformations. Ce rêve sera réalité dès lors que les chimistes auront appris à organiser différents types de fonctions chimiques à l'intérieur d'un même matériau. Cet objectif ne relève pas d'une utopie puisque le contrôle de la fonctionnalité ainsi que celui de la répartition régulière des fonctions ont déjà été obtenus à l'intérieur des pores d'un système mésoporeux organisé [44].

Bien que relevant essentiellement de la chimie fondamentale, la **séparation sélective** est certainement le domaine de recherche le plus prometteur au niveau des applications et des retombées dans le domaine social et économique. Tous les problèmes de dépollution sélective de matières organiques ou minérales peuvent être traités par des nanomatériaux porteurs d'éléments chimiques susceptibles de séparer les adjuvants indésirables en les piégeant par chélation ou complexation sélective. Un des exemples les plus illustratifs et d'une grande portée concerne la séparation sélective des uranides lors du traitement des effluents des centrales nucléaires. Dans un proche avenir, un nouveau procédé permettra de simplifier le processus de décontamination des effluents du nucléaire [45]. Grâce à une chélation sélective des uranides, les teneurs des rejets seront dans la limite de détection (3 Bq/M³). Les perspectives dans ce domaine sont d'un grand intérêt puisqu'il est permis de penser que des nanomatériaux comportant des chélatants adaptés seront susceptibles d'ouvrir une solution au problème posé par le traitement des déchets nucléaires. Parmi les autres applications importantes, il faut considérer les problèmes de traitement des eaux et de purification des gaz [45], ainsi que les méthodes chimiques de séparation isotopique [46] qui sont aussi efficaces, mais nettement moins lourdes que les méthodes actuellement utilisées.

La **synthèse chimique par voie hétérogène** correspond à un nouveau domaine de recherche susceptible d'apporter de profondes modifications dans les procédés chimiques. Ce domaine a déjà connu un certain succès, mais les progrès récents obtenus avec des hybrides organique-inorganique ouvrent de grandes perspectives.

Certains chimistes ont réussi à effectuer des cascades de réactions « one pot » en utilisant un milieu réactionnel hétérogène comportant des grains de silice greffés par des fonctions choisies pour activer ou catalyser des réactions chimiques différentes [47]. Pour ce faire, ils ont préparé des particules de SiO₂ sur lesquelles ils ont greffé les différentes entités catalytiques nécessaires aux réactions. Le point crucial est le fait que la phase solide permet l'absence totale de réaction chimique entre les différents grains. Le matériau hybride est en effet synthétisé de manière à ce que la fonctionnalisation chimique s'effectue essentiellement à l'intérieur d'un matériau possédant une porosité interne élevée.

Dans ces conditions, les produits chimiques à transformer restent en solution. Ils circulent d'un grain à l'autre, subissant la cascade de réactions prévues. Il est évident que les cascades doivent être soigneusement étudiées pour optimiser l'efficacité du procédé et éviter des réactions non souhaitées. Il est important de souligner que ce type de méthode est particulièrement prometteur car il permet d'éviter la séparation des produits formés au cours d'étapes intermédiaires. Son avenir potentiel au plan industriel est très important à cause du coût élevé des séparations et du fait des perspectives d'automatisation que cette méthodologie autorise.

Ces quelques exemples sont destinés à illustrer l'étendue des possibilités et la variété des domaines qui s'ouvrent aux chimistes.

Cette liste est très loin d'être exhaustive et beaucoup de lecteurs penseront à d'autres possibilités (stockage de l'énergie, piles à combustible, ordinateurs basés sur des langages complexes...). Cette revue donne cependant une idée de l'étendue possible du champ des applications. Elle vise à montrer combien l'organisation de la matière en termes de propriétés constitue un enjeu majeur pour les chimistes.

Par ailleurs, il apparaît clairement que les retombées des nanosciences dans le domaine **biologique et médical** seront d'une importance majeure. La miniaturisation des capteurs et leur spécificité vont permettre un développement extraordinaire des techniques de santé ainsi qu'une exploration et un traitement *in situ* parfaitement ciblés.

Il est clair que l'ensemble de ces objectifs ne pourra être atteint sans une collaboration interdisciplinaire étroite. Les physiciens sont les partenaires naturels et indispensables pour aborder cette aventure commune au cours des différentes étapes (conception, optimisation, mise en œuvre) allant du nano-objet au nanomatériau. Le domaine des nanosciences ne pourra se développer, au plan fondamental et dans les applications, qu'en concertation étroite entre physiciens et chimistes, abordant ensemble les mêmes problèmes, chacun à sa manière si différente mais tellement complémentaire.

Terminons en soulignant que dans cette coopération, l'apport essentiel de la chimie sera lié à son pouvoir créateur de nouvelles formes de la matière et sera donc directement issu des avancées remarquables obtenues dans les méthodologies de synthèse.

Références

- [1] Hagenmuller P., *Non stoichiometric compounds: Tungsten and Vanadium bronzes and related compounds*, H. Bevan (ed), Pergamon Press, **1973**, p. 450-600.
- [2] a) Kishi *et al.*, *J. of Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 7525; b) Kishi *et al.*, *J. of Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 11205; c) N'Gyen Trong Anh, *Introduction à la chimie moléculaire*, Ellipses, Paris, **1994**, p. 393.
- [3] Eaton P.E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, p. 1421.
- [4] Richter F., Vahrenkamp H., *Angew. Chem.*, **1980**, *19*, p. 65.
- [5] Matsumoto H., IXth International symposium on organosilicon chemistry, **1990**, *121*, p. 35.
- [6] Siebert W., a) *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, p. 924; b) *Pure and Appl. Chem.*, **1988**, *60*, p. 1345.
- [7] a) Soulantica K., Maisonnat A., Chaudret B., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Lecante P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 448; b) Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Fromen M.-C., Casanove M.-J., Renaud P., Zurcher P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 4286.
- [8] a) Férey G., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3084; b) Férey G., *C.R. Acad. Sci.*, **1998**, *1*, p. 1; c) Mellot-Draznieks C.F., Newsam J.M., Gorman A.M., Freeman C.M., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, p. 2270.
- [9] Lucas J., a) *L'Act. Chim.*, **1990**, *1*, p. 14; b) *World Scientific*, **2000**, p. 691; c) *Materials Today*, **2000**, *3*, p. 3.
- [10] Raveau B. *et col.*, a) *Europhysics Letters*, **1987**, *3(12)*, p. 1301; b) *J. Physique*, **1987**, *48*, p. 1619.
- [11] a) Jérôme D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K., *C.R. Acad. Sc. Paris*, 14 janvier **1980**, t. 290, Série B, 27; b) Jérôme D., Mazaud A., Ribault M., *J. Physique, Lettres* **41**, **1980**, L-95.
- [12] *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, H.S. Nalwa (ed), John Wiley and Sons Ltd., **1997**.
- [13] West R., *Polysilanes, The chemistry of organic silicon compounds*, S. Patai, Z. Rappoport (eds), John Wiley and Sons Ltd., **1989**, *19*, p. 1207-1240.
- [14] a) *Pour la Science*, déc. **2001**, *290*, n° spécial; b) Gimzewski J.F., Joachim C., *Science*, **1999**, *283* p. 1683; c) *Nanocomposants et nanomachines*, Arago 26, OFTA, Tech et Doc, **2001**.
- [15] Meyer M., Dahaoui-Gindrey V., Lecomte C., Guillard R., *Coord. Chem. Reviews*, **1998**, *178-180*, p. 1313.
- [16] a) Gourdon A., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, p. 2797; b) Langlais V., Schittler R.R., Tang H., Gourdon A., Joachim C., Gimzewski J.K., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, p. 2809.
- [17] Sauvage J.-P., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, p. 477.
- [18] a) Lehn J.-M., *La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives*, de Boeck Université, **1997**; b) *Supramolecular chemistry*, Lehn J.-M. (1st ed), VCH Weinheim, **1995**; c) *Macrocyclic chemistry: aspects of organic and inorganic supramolecular chemistry*, B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn (eds), VCH Weinheim, **1993**; d) Philip D., Stoddart J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, p. 1154; e) Hosseini M.W., de Cian A., *J. C. S. Chem. Comm.*, **1998**, p. 727; f) Hosseini M.W., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, p. 157.
- [19] Boilot J.-P., Chaput F., Gacoin T., Malier L., Canva M., Brun A., Levy Y., Galaup J.-P., *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 322, Série IIb, **1996**, p. 27.
- [20] Boussard-Pledel C., Fonteneau G., Lucas J., *J. of non-crystalline solids*, **1995**, *188(1,2)*, p. 190.
- [21] Le Floch M., Boussard-Pledel C., Fonteneau G., Lucas J., Emery J., Buzaret J.-Y., *J. of Physics: Condensed matter*, **1998**, *10(24)*, p. 5475.
- [22] a) Barrette F., Rascalou F., Chollet H., Babouhot J.-L., Denat F., Guillard R., *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *502*, p. 179; b) Guillard R., Chollet H., Guiberteau P., Guerin M., brevet PCT WO 96 11478, **1996**.
- [23] a) Cuenot F., Meyer M., Bucaille A., Guillard R., *J. Mol. Liq.*, **2005**; b) Guillard R., Roux-Fouillet B., Lagrange G., Meyer M., Bucaille A.T., brevet PCT WO 01 46202, **2001**.
- [24] a) Chitry F., Pellet-Rostaing S., Vigneau O., Lemaire M., *Chem. Lett.*, **2001**, p. 770; b) Lemaire M., Foss J., Guy A., Chitry F., Pellet-Rostaing S., Vigneau O., brevet FR N° 0005303, 26 avril **2000**.
- [25] a) Livage J., *Chemica Scripta*, **1988**, *28*, p. 9; b) Sanchez C., Livage J., *New. J. Chem.*, **1990**, *14*, p. 6 et 513; c) Livage J., *Materials Science Forum*, **1994**, p. 152 (Soft chemistry routes to new materials) p. 43; d) Livage J., *Bulletin of Materials Science*, **1999**, *22(3)*, p. 201; e) Vioux A., *Chem. Mater.*, **1997**, p. 2292.
- [26] Cerveau G., Corriu R., Framery E., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3373.
- [27] Corriu R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1376.
- [28] a) Embert F., Mehdi A., Réyé C., Corriu R., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 4542; b) Corriu R.J.P., Embert F., Guari Y., Mehdi A., Réyé C., *Chem. Comm.*, **2001**, p. 1116; c) Corriu R.J.P., Embert F., Guari Y., Réyé C., Guillard R., *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8(24)*, p. 5732.
- [29] a) Boury B., Corriu R., *Chem. Comm.*, **2002**, *34*, p. 795; b) Boury B., Corriu R., *The Chem. Record.*, **2003**, *3*, p. 120; c) Boury B., Corriu R., Le Strat V., Delord P., Nobili M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38(21)*, p. 3172.
- [30] a) Corriu R., Cerveau G., Lerouge F., *résultats non publiés*; b) Lerouge F., Doctorat Montpellier, déc. **2003**.
- [31] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 10834.
- [32] a) Ying J.Y., Mehnert C.P., Wong, M.S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 56; b) Stein A., Melde B.J., Schroden R.C., *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, p. 1403; c) Sayari A., Hamoudi S., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3151.
- [33] Corriu R.J.P., Mehdi A., Réyé C., Thieuleux C., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 159.
- [34] Corriu R.J.P., Embert F., Guari Y., Mehdi A., Réyé C., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 1116.
- [35] Matsura V., Guari Y., Larionova J., Guérin C., Caneschi A., Sangregorio C., Lancelle-Beltran E., Mehdi A., Corriu R.J.P., *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, p. 3026.
- [36] Folch B., Larionova J., Guari Y., Guérin C., Mehdi A., Réyé C., *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, p. 2703.
- [37] a) Guari Y., Thieuleux C., Mehdi A., Réyé C., Corriu R.J.P., Gomez-Gallardo S., Phillipot K., Chaudret B., Dutartre R., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 1374; b) Guari Y., Thieuleux C., Mehdi A., Réyé C., Chaudret B., Corriu R.J.P., Gomez-Gallardo S., Phillipot K., Chaudret B., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 2017.
- [38] Guari Y., Soulantica K., Phillipot K., Thieuleux C., Mehdi A., Réyé C., Corriu R., *New J. Chem.*, **2003**, *7*, p. 1029.
- [39] Corriu R.J.P., Mehdi A., Réyé C., Thieuleux C., *New J. Chem.*, **2003**, *27*, p. 905.
- [40] a) Corriu R.J.P., Mehdi A., Réyé C., *J. of Organometallic Chem.*, **2004**, *689*, p. 4437; b) Mehdi A., Corriu R.J.P., Réyé C., *J. Mater. Chem.* (sous presse); c) Mehdi A., Dourdain S., Bardeau J.-F., Corriu R.J.P., Réyé C., Gibaud A., *Nanosciences and nanotechnology* (sous presse).
- [41] Zyss J., Ledoux I., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **2002**, tome 3, n° 4.
- [42] Kawata S., Sun H.B., Tanaka T., Takada K., *Nature*, **2001**, *412*, p. 697.
- [43] Coperet C., Basset J.-M. *et col.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 156.
- [44] Corriu R.J.P., Hoareau C., Mehdi A., Réyé C., *Chem. Commun.*, **2000**, *1*, p. 71.
- [45] a) Chollet H., Babouhot J.-L., Guillard R., *Chocs*, **2001**, *25*, p. 19; b) Guillard R. *et col.*, brevets WO 96 11056, **1996**, WO 96 11478, **1996**, WO 99 37399, **1999**, WO 01 15806, **2000**, WO 03 029228, **2002**.
- [46] Lemaire M. *et col.*, *Chem. Lett.*, **2001**, p. 770; brevets fr. n° 005303, n° PCT 010037.
- [47] a) Gelman F., Blum J., Avnir D., *New Journ. of Chemistry*, **2003**, *27(2)*, p. 205; b) Gelman F., Blum J., Avnir D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40(19)*, p. 3647.



Robert Corriu

est professeur émérite de l'Université Montpellier 2* et membre de l'Académie des sciences.

* Laboratoire CMOS, UMR 5637, Case courrier 007, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 04 67 14 38 01. Fax : 04 67 14 38 52.
Courriel : corriu@univ-montp2.fr



Diffusions
Aromatiques

matières premières aromatiques

Route de Grasse 558,
ZA de la festre Sud
06530 Saint Cézaire
sur Siagne

Tél : + 33 (0)4 93 60 82 82 - Fax : + 33 (0)4 93 60 82 79

@ : contact@diffusions-aromatiques.fr - Web : www.diffusions-aromatiques.fr