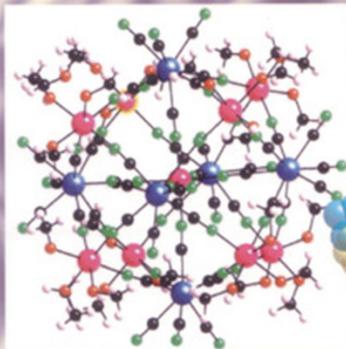
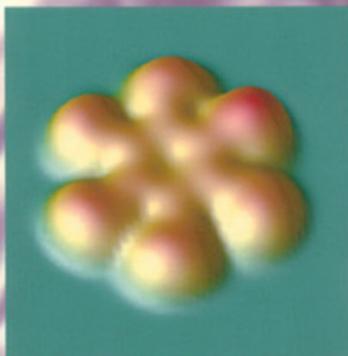


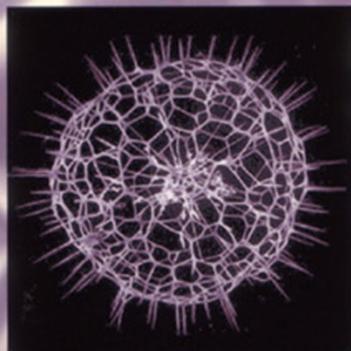
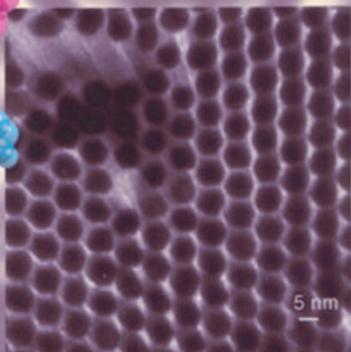
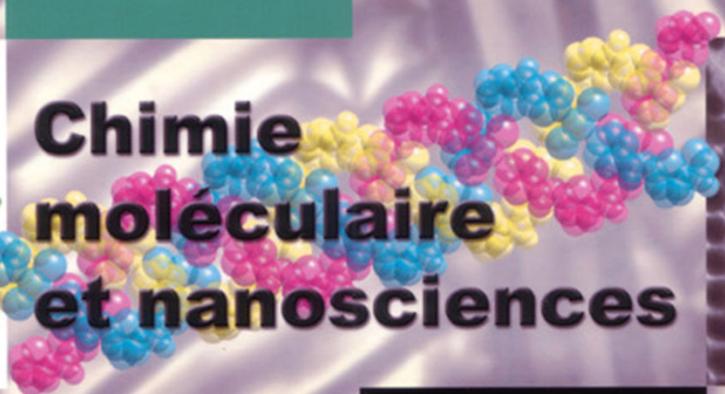
# l'actualité chimique

Mensuel - Octobre-Novembre 2005 - N° 290-291

Yves Chauvin,  
co-lauréat du prix Nobel de chimie 2005



**Chimie  
moléculaire  
et nanosciences**



**Inserm**

Institut national  
de la santé et de la recherche médicale

l'actualité  
chimique

**CNRS** CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**sfc**  
société  
française  
de chimie

Édité par la Société Française de Chimie

#### RÉDACTION

**Rédacteur en chef :** Yann-Antoine Gauduel

**Rédactrice en chef adjointe :**

Séverine Bléneau-Serdel

**Secrétaire de rédaction :** Roselyne Messal

**Webmestre :** Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

#### Comité des rubriques :

Recherche et développement : Yann-A. Gauduel, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation, TP : Nicolas Cheymol, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Informations générales : Séverine Bléneau-Serdel, Activités de la SFC et Manifestations : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

#### Comité scientifique et de lecture :

P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Méjean, N. Moreau, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, P. Rigny, F. Secherresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

#### Journaliste scientifique en formation :

Émérance Marcoux

**Partenariat :** CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

*L'Actualité Chimique* bénéficie du soutien du Ministère de la Culture et de la Communication (Délégation générale à la langue française et aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, base de données PASCAL

#### ÉDITION

Société Française de Chimie  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61  
Courriel : [redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)  
<http://www.lactualitechimique.org>

**Directeur de la publication :** Armand Lattes,

président de la Société Française de Chimie

**Imprimerie :** SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

**Maquette articles :** e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

**Maquette hors articles :** Mag Design

<http://www.magdesign.info>

ISSN 0151 9093

#### PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00  
[edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr), <http://www.edif.fr>  
Index des annonceurs : p. 1

© SFC 2005 - Tous droits réservés

Dépôt légal : octobre-novembre 2005

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

#### TARIFS 2005 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

**Particuliers :** France 90 € - Étranger 95 €

**Institutions :** France 190 € - Étranger 200 €

**Lycées :** France 110 € - Étranger 130 €

**Membres de la SFC (hors membres associés) :**

abonnement inclus dans la cotisation

**Abonnement :** SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

[adhesion@sfc.fr](mailto:adhesion@sfc.fr)

Prix de vente au numéro : 30 € (port inclus)

## Éditorial

4

La chimie française honorée par un prix Nobel, par **Y.-A. Gauduel**

4

## Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005

6

Le prix Nobel de chimie 2005 est attribué à Yves Chauvin (France), Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock (États-Unis), par **J.-M. Basset**

6

En l'honneur d'Yves Chauvin, par **G. Pignault**

7

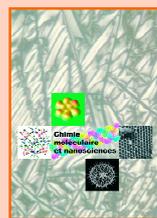
## A propos de

10

Diabète : le rôle du méthylglyoxal mis à jour.

Rencontre avec Pierre Potier, par **E. Marcoux**

10



## Numéro thématique

14-118

### Chimie moléculaire et nanosciences

voir sommaire détaillé page 3

## A propos de

120

La dimension européenne. Interview du professeur Gatteschi, coordinateur du réseau d'excellence européen « Magmanet ».

120

## Livres et médias

122

## En direct de l'UIC

130

## Manifestations

131

### Calendrier

131

## Hommage

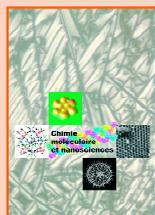
132

André Rassat, un chimiste curieux, par **A.-M. Giroud, P. Rey et M. Verdaguer**

132

### Index des annonceurs

|                      |              |                                    |               |
|----------------------|--------------|------------------------------------|---------------|
| Agilent              | p. 5         | Institut de recherche Pierre Fabre | p. 117        |
| Bayer Cropscience    | p. 13        | Laboratoires Pierre Fabre          | p. 43         |
| Bruker               | p. 97        | Lancaster Synthesis                | p. 2          |
| Diffusion aromatique | p. 29        | La Recherche                       | p. 119        |
| EDIF                 | p. 58        | Maison de la chimie                | III° de couv. |
| Gлиндemann           | p. 32        | TCI                                | p. 81         |
| INIST                | IV° de couv. | UdPPC                              | p. 129        |



Numéro thématique

14-118

## Chimie moléculaire et nanosciences

## Avant-propos

14

Nanomatériaux et organisation fonctionnelle de la matière, par **R. Corriu** et **M. Verdaguer**

## Glossaire

15

## Introduction

17

Chimie moléculaire et nanosciences, par **R. Corriu** 17Nanosciences et chimie inorganique moléculaire dans l'enseignement supérieur. L'exemple de l'université Pierre et Marie Curie, par **E. Marcoux** 30

## Création d'objets

33

Chimie organométallique et nanoparticules, par **B. Chaudret** 33(Nano)magnétisme moléculaire, par **M. Verdaguer**, **A. Bleuzen**, **R. Lescouëzec**, **V. Marvaud** et **C. Train** 44Les molécules-machines, par **C. Joachim** et **J.-P. Launay** 53

## Création d'objets supramoléculaires

59

Tectonique moléculaire : des simples tectons aux réseaux moléculaires complexes, par **M.W. Hosseini** 59

## Vers les matériaux et applications

72

Vers une nanochimie douce et biomimétique, par **J. Livage** et **C. Sanchez** 72Nanoparticules pour l'optique : synthèse, fonctionnalisation et matériaux, par **J.-P. Boilot**, **T. Gacoïn**, **K. Lahlil**, **V. Buissette**, **D. Giaume** et **M. Matheron** 77Photonique et biophotonique moléculaires : une dualité féconde au carrefour des nano- et des biotechnologies, par **J. Zyss** 82Matériaux fonctionnels pour la catalyse asymétrique, la désulfuration du gazole et la séparation d'ions, par **S. Pellet-Rostaing**, **A. Favre-Réguillon** et **M. Lemaire** 98De la molécule au procédé. Apports des matériaux hybrides organiques-inorganiques en chimie séparative, par **S. Brandès**, **F. Denat**, **M. Meyer** et **R. Guillard** 108

## Conclusion

118

Aller plus loin..., par **R. Corriu** et **M. Verdaguer** 118

**Couverture** : *Chimie moléculaire et nanosciences*. Le fond du montage a été réalisé à partir de l'image de « l'organisation micrométrique d'un nanomatériau hybride structuré contenant des unités tétrathiafulvalène » (collaboration UMR 5637 Montpellier – UMR 6510 Rennes). Les autres illustrations sont issues des articles de ce numéro ou fournies par les auteurs.



Yann-Antoine Gauduel  
Rédacteur en chef

## La chimie française honorée par un prix Nobel

Un honneur au retentissement mondial ! La situation n'est pas si fréquente ; elle peut être qualifiée d'exceptionnelle. Même si Yves Chauvin et le mot métathèse n'étaient pas connus dans la plupart des chaumières jusqu'au 5 octobre 2005, la reconnaissance de l'homme et de son œuvre en a réjoui plus d'un. A l'annonce du choix par le Comité suédois, le colauréat partageant le prix Nobel avec deux autres éminents scientifiques américains, les initiés de la chimie ont pu ressentir un de ces petits frissons propres aux émotions fortes... avant de partager un réel bonheur. A travers l'honneur porté à Yves Chauvin, c'est l'excellence de la chimie française qui est reconnue. Mais pas seulement. Dans un même élan, institutions, organismes de recherche et d'enseignement, sociétés savantes dont la Société Française de Chimie, acteurs du monde de l'entreprise, décideurs, tous, à leur niveau, ont considéré que la place de la France dans le monde était valorisée par le parcours de ce directeur de recherche à l'IFP puis émérité au CNRS. Un homme modeste et chaleureux, animé par un esprit scientifique curieux et rigoureux dans ses raisonnements, un chimiste ayant toujours eu le souci d'établir des ponts solides entre une recherche de grande qualité et des débouchés industriels essentiels pour le développement de notre société.

A ce concert d'éloges de toute une nation autour du nouveau Nobel, je souhaiterais y associer celui des membres de la Conférence de rédaction de *L'Actualité Chimique* et de tous ses lecteurs. Ceux-ci peuvent toujours relire ou redécouvrir un article rédigé par Didier Astruc, paru dans le numéro 273 de mars 2004 et intitulé « *La métathèse : de Chauvin à la chimie verte* ». Pour une revue scientifique qui a l'ambition de devenir un journal de référence, il est intéressant de souligner combien cette contribution était prémonitoire tant elle mettait d'emblée en perspective les apports respectifs d'Yves Chauvin, de Richard R. Schrock et de Robert H. Grubbs, lauréats du prix Nobel 2005. Les premières phrases couchées dans l'éditorial de ce même numéro, « *Publier à tout prix ?* », gardent tout leur sens, mais avec encore plus de relief. A cet égard, Yves Chauvin a fait magistralement preuve de discernement pendant toute sa carrière. Combien de scientifiques remarqueront et souligneront que ce grand Monsieur a publié l'essentiel de ses travaux sur les oléfines, ceux qui lui valent la reconnaissance suprême... en français, dans des journaux dont l'« impact factor » ne flirte pas avec les 30 ou plus ?

Quelle leçon ! Puisse-t-elle être écoutée, retenue et bien assimilée par tous ceux qui considèrent, à tort ou à raison, qu'en dehors des publications anglo-saxonnes, point de salut pour la divulgation des grandes découvertes et leur reconnaissance tant espérée. Ce ne sont pas les journaux qui décrètent, *in fine*, de l'excellence des recherches. Félicitations Monsieur Chauvin et bravo à tous ceux qui vous ont encouragé lors de vos études à l'ESCIL (CPE Lyon) et vous ont accompagné à l'IFP. Mais je laisserai l'un de vos fils spirituels, Jean-Marie Basset, mettre en perspective votre carrière et votre apport scientifique, vous un grand de la chimie organique et de la catalyse homogène en particulier.

A événement exceptionnel, situation exceptionnelle. C'est la raison pour laquelle Michel Verdaguer et Robert Corriu ne m'en voudront pas d'avoir quelque peu raccourci le propos initialement prévu pour ce numéro thématique « Chimie moléculaire et nanosciences ». Leur travail de coordonnateurs a été considérable ; ils l'ont animé et finalisé de manière exemplaire. Le résultat est là. A la hauteur des attentes de la rédaction et d'un lectorat attentif aux grandes évolutions de notre monde. A la manière de Gulliver, les auteurs vont nous faire voyager dans de nouveaux espaces, le nanomonde, pour lesquels les facteurs d'échelle sont exaltants et intrigants. Dans ce monde où la taille du fullerène est au ballon de football ce que le ballon rond est à celle de la Terre, la chimie moléculaire tient toute sa place et les nanosciences bouleversent notre manière d'appréhender le futur. Concevoir de nouveaux matériaux pour que les propriétés d'usage relèvent directement de la manière dont la matière est organisée à l'ordre local, tel est bien l'un des objectifs ambitieux des spécialistes de la chimie moléculaire et supramoléculaire. Pour éviter l'écueil de la dispersion, tant le sujet est vaste, les coordonnateurs ont fait preuve de sagesse en se focalisant plus spécialement sur des domaines relevant des matériaux inertes. A la lecture des différentes contributions, on comprendra que les bâtisseurs de nanoparticules et molécules-machines n'ont pas fini d'imaginer et d'innover car les retombées attendues sont nombreuses pour tous les secteurs d'activité. Les nanosciences représentent un autre bel exemple de liens forts entre l'excellence des recherches et la richesse des débouchés industriels.

## Le prix Nobel de chimie 2005 est attribué à Yves Chauvin (France), Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock (États-Unis)

La nouvelle tombe sur les téléspectateurs mercredi 5 octobre à 11 h 55. C'est une formidable explosion de joie dans la communauté des chimistes français qui s'exprime en faveur d'un homme d'une exceptionnelle modestie associée à une extrême valeur scientifique, et dont le nom était déjà intimement associé non seulement au mécanisme d'une réaction catalytique fascinante, celui de la métathèse des oléfines, mais à toute une discipline : la catalyse homogène.



Mais qui est Yves Chauvin ? Yves Chauvin est ingénieur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont il sort diplômé en 1954. A sa sortie de l'école, il rejoint le groupe Progil (Rhône-Poulenc) à Lyon pendant deux ans avant d'entrer à l'Institut Français du Pétrole (Rueil-Malmaison) en tant que spécialiste de catalyse homogène, domaine qu'il ne quittera pas durant ses quarante années passées dans cette institution remarquable, dédiée à la fois à la recherche et à la technologie dans le domaine de l'énergie, du transport et de l'environnement, et l'un des leaders mondiaux en terme de licences de procédés. Il y est nommé très rapidement « directeur du Laboratoire de catalyse homogène », responsabilité qu'il assumera jusqu'à son départ à la retraite.

Yves Chauvin est l'auteur de 55 publications et de 117 brevets, signe de cette ambivalence de ses centres d'intérêt entre recherche fondamentale et recherche appliquée. Ses travaux fondamentaux l'ont conduit à découvrir le mécanisme de la réaction de métathèse. Il est le père de deux procédés industriels majeurs de l'industrie pétrolière faisant appel à la catalyse homogène (fait extrêmement rare pour être souligné ici) : le procédé Dimersol et le procédé Alphabutol (au total, plus de quatre millions de tonnes/an de capacité mondiale, rivalisant avec le procédé Oxo au rhodium, procédé de catalyse homogène le plus répandu au monde). La reconnaissance internationale d'Yves Chauvin était déjà bien établie dans les milieux spécialisés avant qu'il n'obtienne le prix Nobel, mais sa modestie exceptionnelle lui faisait refuser toute forme d'honneur.

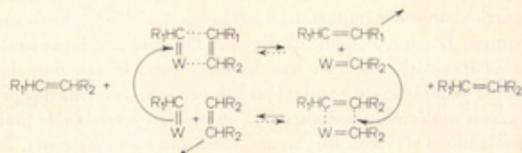
Il entre à l'Académie des sciences en 1996 et reçoit plusieurs prix internationaux, dont la Médaille Karl Engler qui lui a été décernée en 1975 par la DGMK (Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle eV : Société allemande

J.-L. HÉRISSEON et Y. CHAUVIN

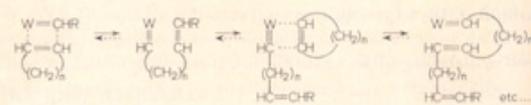
- existence d'un centre de « croissance » stable, rendant compte de la formation réversible de polymères de hautes masses moléculaires<sup>13</sup>;
- redistribution statistique des groupements alcoylidènes;
- répartition statistique d'origine cinétique des produits de bas poids moléculaires issus de la réaction croisée;
- conservation de fragments hydrocarbonés insaturés sur le centre catalytique (justifiant la formation des produits en réaction croisée par des réactions non consécutives).

L'hypothèse du schéma réactionnel de l'intermédiaire « quasi-cyclobutane » ne satisfait pas à l'ensemble de ces exigences; nous avons retenu la représentation formelle suivante, en accord avec un mécanisme de type « insertion »:

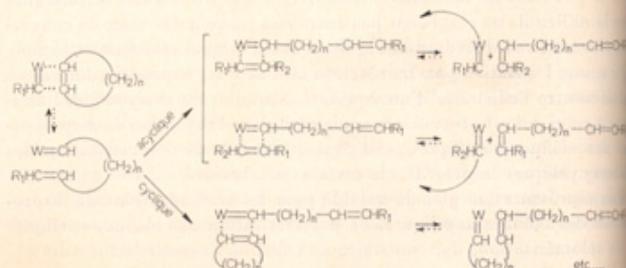
#### Réaction de disproportion



#### Réaction de polymérisation



#### Réaction de télomérisation



172

pour la Science et la Technologie pour les Pétroles et les Charbons).

Ses travaux se situent dans le domaine de la catalyse homogène et plus particulièrement de la catalyse par les métaux de transition appliquée à la chimie des hydrocarbures. Le nombre impressionnant de brevets qu'il prend tout au long de sa carrière traduit une activité débordante, une curiosité extrêmement large et une ouverture d'esprit qui le mettent à la pointe de la recherche chaque fois que des aspects nouveaux voient le jour. Ou plus précisément, c'est lui qui initie des domaines nouveaux de par sa sagacité à relier les disciplines et les connaissances à la pointe des disciplines de la chimie : catalyses homogène et hétérogène, chimies moléculaire et macromoléculaire, milieux ioniques non aqueux (pour batteries) et catalyse, etc.

Mais c'est avant tout un homme d'une rigueur expérimentale et théorique exceptionnelle, et je pense que c'est cette rigueur associée à une connaissance extrêmement large, une curiosité associée à une avidité d'apprendre et une intuition remarquable qui lui ont fait découvrir le mécanisme de la métathèse des oléfines bien avant que d'autres redécou-

vrent le même mécanisme beaucoup plus tard. Il est, me semble-t-il, relativement aisé de résumer en quelques phrases le contenu de cette découverte majeure d'Yves Chauvin, et je le fais d'autant plus volontiers que sa publication et celles qui ont suivi sont d'une actualité extrême, et j'aimerais que la reproduction de ce mécanisme figure telle quelle dans les livres d'enseignement universitaire (voir figure).

La métathèse des oléfines est une réaction catalytique qui, comme chacun sait, consiste à redistribuer en présence d'un métal de transition, les deux fragments « alkylidènes » situés de part et d'autre d'une double liaison carbone-carbone d'une oléfine. Ce réarrangement paraissait dans les années 1970, à première vue, très symétrique, et d'ailleurs le Comité Nobel lui-même n'a pas volontairement dévoilé toute la subtilité du « mécanisme de Chauvin » en représentant médiatiquement la métathèse comme une danse à quatre partenaires qui s'échangent symétriquement dans un ballet ma fois fort harmonieux. Tout le mérite d'Yves Chauvin a été d'associer les travaux de Giulio Natta (prix Nobel 1963) qui observait en catalyse homogène avec le tungstène la polymérisation du cyclopentène (une oléfine cyclique), ceux de Banks et Bailey en catalyse hétérogène qui découvrent une réaction nouvelle dite de « disproportionation » des oléfines en oléfines supérieures et inférieures, et ceci en utilisant le même métal, le tungstène. Il eut alors l'intuition, contre l'avis général de l'époque, que ces deux réactions, l'une utilisant une oléfine cyclique et l'autre une oléfine acyclique, l'une en catalyse homogène et l'autre en catalyse hétérogène, l'une en chimie moléculaire et l'autre en chimie macromoléculaire, obéissaient au même mécanisme d'activation de la double liaison, alors que les mondes de la catalyse homogène et hétérogène et ceux de la chimie moléculaire et macromoléculaire s'ignoraient : il jette des passerelles d'une créativité inouïe.

Viennent alors des études *a priori* fort simples, mais encore fallait-il les concevoir et les réaliser avec son élève Jean-Louis Hérisson de façon très rigoureuse, de métathèse croisée entre une oléfine cyclique (le cyclopentène) et une oléfine acyclique (le pentène-2), et observer que les produits obtenus dans des conditions cinétiques ne peuvent pas s'expliquer par un échange symétrique de quatre partenaires autour du métal (la fameuse théorie de Mango), mais qu'il fallait au contraire un échange dissymétrique de partenaires avec création d'une double liaison initiale entre le métal et l'un des deux fragments oléfiniques. D'une simplicité remarquable, ce mécanisme reposait sur des complexes métallocarbéniques, dianioniques, que Richard Schrock isolera plus tard, utilisera en métathèse en développant une chimie remarquable, ce qui lui vaut de partager le prix Nobel avec Yves Chauvin (on peut mentionner ici que certes les travaux de Ernst Otto Fisher, prix Nobel en 1973, qui avait découvert un nouveau type de doubles liaisons métal-carbone stabilisé par des hétéro-atomes, avaient influencé Yves Chauvin, mais on était loin des carbènes sans hétéroatomes qui sont les vrais intermédiaires de la métathèse).

A cette époque, Yves Chauvin prend plusieurs brevets utilisant les métallocarbènes du tungstène, mais ses brevets ne seront pas cités. La publication d'Yves Chauvin dans *Makromolekulare Chemie* (Jean-Louis Hérisson et Yves Chauvin, *Di Makromolekulare Chemie*, 1970, 141, p. 161-176)

fait apparaître la démonstration rigoureuse à partir de données cinétiques de : (i) métathèses formelles, (ii) métathèse croisée entre une oléfine cyclique et une oléfine acyclique, (iii) polymérisation par ouverture de cycle. Si l'on regarde de près les étapes représentées, on y retrouve absolument tous les ingrédients des « text books » qui font l'actualité : ouverture de cycle, fermeture de cycle, métathèse croisée, etc.

Toutes les applications actuelles de la métathèse sont contenues dans ce mécanisme d'une simplicité remarquable et dont les applications qui étaient cantonnées initialement à l'équilibrage des coupes pétrolières se sont élargies progressivement vers les polymères, la chimie fine et le médicament, et l'agrochimie pour l'énergie et le développement durable. C'est d'ailleurs la formidable explosion de travaux issus de la mise au point de catalyseurs au ruthénium stables à l'air et tolérant toutes sortes de fonctions utilisables par nos organiciens qui a donné cet essor récent qu'a connu la métathèse et qui a valu à Bob Grubbs de partager le prix Nobel avec Yves Chauvin et Dick Schrock.

Mais limiter le mérite d'Yves Chauvin à la découverte du mécanisme de la métathèse serait commettre une erreur grave. Au cours des 40 ans passés à l'IFP, il a touché à de nombreux aspects de la chimie du nickel et des métaux du groupe 8 et du groupe 4, notamment l'oligomérisation des oléfines et des dioléfines. Dans ce registre, il avance très vite sur la dimérisation du propylène en essence et lance le procédé Dimersol. Dans le même ordre d'idées, mais cette fois-ci avec le titane, il aborde la dimérisation du butène-1, un comonomère du polyéthylène ; le procédé est commercialisé sous le nom d'Alphabetol.

Il est parmi les premiers, si ce n'est le premier au monde, à lancer le concept des catalyses biphasiques en milieux ioniques non aqueux, et cette idée originale conduit au développement d'un procédé similaire à celui du procédé Dimer-sol, appelé procédé Difasol de dimérisation des oléfines.

Il aborde tous les aspects de la catalyse homogène depuis l'oligomérisation des oléfines et des dioléfines, la

polymérisation stéréospécifique des oléfines et des dioléfines, les réactions de carbonylation, la synthèse d'alpha-aminoacides naturels et non naturels, la catalyse asymétrique, la synthèse organométallique, la catalyse biphasique.

**Mais aujourd'hui, en 2005**, Yves Chauvin n'est pas ce « vieux monsieur » à la retraite, comme il a essayé de nous le faire croire à la télévision ! Derrière ses cheveux blancs se cache un regard rieur perçant, sans compromis, plein d'humour, parfois de regrets, mais toujours plein de passion pour la recherche et le rôle de la science, mais aussi rempli de la sagesse humaine pour résoudre les problèmes de l'humanité.

J'espère qu'il ne m'en voudra pas de dévoiler les secrets de sa jeunesse physique et mentale : 15 km à la marche (ou à la course) tous les dimanches, le reste à la bibliothèque pour s'instruire (il est peut-être le seul Français à lire toutes les semaines les *Chemical Abstracts*...). Une fois par semaine, il se lève à 5 h du matin pour rejoindre par le TGV venant de Tours, le laboratoire à Villeurbanne pour superviser thèses et PHD, et ceci depuis dix ans. Le lendemain de son prix Nobel, il était au labo pour discuter recherche, et les journalistes attendaient à la porte pendant quatre heures !!

Yves Chauvin est directeur émérite dans un laboratoire CNRS-CPE, le Laboratoire de chimie organométallique de surface<sup>(1)</sup>, qui est fier d'héberger un grand Monsieur !

Je conclurai en apportant au nom de tous les chimistes français nos vives félicitations à Yves Chauvin dont la modestie ne peut qu'ébranler tout interlocuteur qui sait apprécier son savoir, sa sagesse et sa vision philosophique du monde qui l'entoure.

**Jean-Marie Basset**  
Membre de l'Institut

(1) <http://www.cpe.fr/lcoms>

## En l'honneur d'Yves Chauvin

**A** l'occasion des 3<sup>es</sup> Rencontres parlementaires sur la chimie qui se sont déroulées le 6 octobre dernier, un hommage unanime et appuyé a été rendu à Yves Chauvin, co-lauréat du prix Nobel de chimie 2005, devant un parterre d'élus, de scientifiques, de membres de l'Union des Industries Chimiques, de représentants d'organisations non gouvernementales et syndicales.

Nous reproduisons ci-après le texte lu par Gérard Pignault, au nom de CPE Lyon, de l'IFP et du CNRS.

Mesdames et Messieurs,

Jacqueline Lecourtier, directrice scientifique de l'Institut Français du Pétrole, Marc Ledoux, directeur de la Chimie au CNRS, et moi-même, Gérard Pignault, directeur de CPE Lyon, formons un trio ému pour vous faire part de l'obtention du prix Nobel de Chimie 2005 par Yves Chauvin, scientifique français, conjointement avec les américains Robert Grubbs de Caltech et Richard Schrock du MIT.

Cette distinction est une grande fierté pour les scientifiques français, et en particulier les chimistes. C'est d'abord toute cette communauté que nous voulons célébrer et qui se sent honorée.

*« Yves Chauvin, ancien directeur de recherche de l'Institut Français du Pétrole, dans lequel il a passé 40 ans, et où il a effectué les recherches qui sont actuellement honorées, est actuellement directeur de recherche émérite au Laboratoire de chimie organométallique de surface du CNRS/CPE Lyon. Il est ancien élève de CPE Lyon (École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon - Promotion ESCIL 54). Il a fait preuve tout au long de sa carrière d'une créativité scientifique remarquable dans le domaine de la catalyse homogène. Celle-ci s'est concrétisée par un nombre considérable de brevets, de publications et de prix scientifiques nationaux et internationaux. Il est le concepteur et le réalisateur de*

plusieurs grands procédés industriels de la pétrochimie. Parmi ceux-ci, on peut mentionner :

– **le Dimersol**, qui est un procédé de dimérisation du propylène en essence, avec plus de trente unités en fonctionnement dans le monde. Ce procédé a constitué un progrès décisif dans le domaine de la catalyse homogène des années 70.

– **l'Alphabutol**, qui consiste à transformer l'éthylène en butène-1, avec plus de vingt unités, soit en fonctionnement, soit en construction dans le monde.

Outre ses réalisations industrielles extrêmement fructueuses, Yves Chauvin a toujours eu une activité de recherche académique très large, extrêmement originale, toujours en avance sur son temps. Il découvre le mécanisme de métathèse des oléfines, **le mécanisme de Chauvin**, mécanisme qui sera redécouvert cinq ans plus tard par des chercheurs américains. Il propose, dans les années 70, des intermédiaires métallocarbéniques avant même que ces métallocarbènes ne soient isolés dix ans plus tard. Son spectre d'activité, très large, couvre de très nombreux aspects de la catalyse homogène et de polymérisation : oligomérisation des oléfines et des dioléfines, carbonylation, synthèse d'alpha-aminoacides naturels et non naturels par catalyse asymétrique, chimie des terres rares. Très récemment, il développe un domaine extrêmement prometteur de la catalyse homogène en milieu sel fondu particulièrement original puisqu'il permet de réaliser des réactions très sélectives de la catalyse homogène, tout en permettant de séparer le métal de transition du milieu réactionnel. Personne avant lui n'avait imaginé que la catalyse homogène puisse être réalisée dans un tel milieu. Là encore, il réalise une première. En résumé, Yves Chauvin est le père spirituel de la catalyse homogène mondiale, et son apport conceptuel dans la découverte du mécanisme de la métathèse des oléfines a été une innovation particulièrement remarquable » (J.-M. Basset, directeur du LCOMS LIMR CNRS/CPE 9988).

Au-delà de ces éléments scientifiques, cet événement nous inspire trois réflexions :

- Si Yves Chauvin avait été américain, on aurait célébré la capacité des États-Unis à abriter, dans des instituts de haut niveau. Mais voilà, Yves Chauvin a travaillé dans un institut français, l'IFP ; il a été formé dans une école française, CPE Lyon, qui s'appelait l'ESCIL à l'époque, et il exerce aujourd'hui dans un laboratoire CNRS/CPE à Lyon. Il y a aussi des réussites françaises.
- On dit parfois que l'on empêche les chercheurs de travailler à partir d'un certain âge ; mais voilà, après une carrière prolifique à l'IFP, le CNRS a eu l'intelligence de lui proposer de poursuivre dans un de ses laboratoires associé à une école.
- On aime bien opposer en France recherche fondamentale et recherche appliquée : mais qu'a fait Yves Chauvin ? C'est fondamental, car couronné par le prix Nobel ; c'est appliqué, nombre de procédés utilisés dans des usines fonctionnent actuellement. Le principal critère de jugement d'une recherche, c'est sa qualité. Un travail de qualité trouve toujours son utilité.

Voilà, nous voulons surtout célébrer la joie d'un homme qui vient d'être reconnu par ses pairs, et qui l'a mérité car il a obtenu tout cela par son travail.

Mesdames et Messieurs, applaudissons Yves Chauvin.

**Gérard Pignault**  
Directeur CPE Lyon

Ndlr : Yves Chauvin a publié deux articles dans *L'Actualité Chimique* en décembre 1996 : « La catalyse en milieu biphasique : utilisation des milieux ioniques non aqueux », avec Jacques C. Védrine, p. 44, et « Table ronde. Catalyses hétérogène et homogène : les enjeux industriels », p. 58.

*Vous avez un article traitant d'un thème émergent  
ou ayant des applications innovantes ?*

*N'hésitez pas à contacter la rédaction.*

**Courriel : [redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org). Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.**  
Recommandations aux auteurs disponibles en format pdf sur le site [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

# Diabète : le rôle du méthylglyoxal mis à jour

## Rencontre avec Pierre Potier

Émérence Marcoux

Le diabète touche plus de 170 millions de personnes à travers le monde. Le 6 février 2005 au Collège de France, puis le 21 avril 2005 à l'Académie nationale de pharmacie, Pierre Potier et son équipe de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN/CNRS, Gif-sur-Yvette) ont présenté pour la première fois les résultats de leurs recherches sur le diabète de type 2. Ces découvertes concernent les causes de la maladie, son traitement, mais aussi son évaluation en terme de santé publique. Médaille d'or du CNRS, ancien directeur de l'ICSN et actuel président de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, le professeur Potier – déjà à l'origine de deux médicaments majeurs dans le traitement du cancer : la Navelbine®, développée par les Laboratoires Pierre Fabre, et le Taxotère®, médicament phare développé par Sanofi-Aventis – répond aux questions d'Émérence Marcoux.



Depuis 15 ans, Pierre Potier étudie les mécanismes du diabète de type 2.

« Quand on est diabétique, c'est un cercle vicieux. On fabrique du méthylglyoxal en excédent, et celui-ci neutralise l'insuline. Moins on traite la maladie, plus on est malade. »

### **Pourquoi avoir entamé des recherches sur le diabète ?**

Parce que je me suis découvert diabétique il y a 15 ans ! Je me suis retrouvé à l'hôpital. J'ai alors profité de l'occasion pour constituer un excellent « rat d'expérience » ; un rat qui pense et qui parle. Ce n'était pas une première pour moi. J'ai découvert les deux antitumoraux mondialement utilisés [NDLR : voir ci-dessus] à la suite de la perte d'un de mes proches en 1968, et je n'ai pas trop mal réussi de ce côté-là. Quand je me suis retrouvé affublé d'un diabète, j'ai décidé d'essayer de découvrir moi-même ce qu'il se passait.

### **Quand avez-vous constitué votre équipe et pourquoi ? Quand vos recherches ont-elles débuté ?**

Mon équipe s'est constituée petit à petit, mais assez rapidement. C'est ma « légion étrangère » ! Issue des quatre coins du globe, elle est d'une efficacité extraordinaire et a réalisé tout le travail. Sa diversité est l'une de ses originalités.

### **Vous avez confirmé et renforcé le rôle important du méthylglyoxal<sup>(1)</sup> dans le diabète de type 2. Avant toute chose, qu'est-ce que c'est ?**

Partons du début. L'univers entier consomme du glucose. Ce carburant universel nous vient de la photosynthèse (organismes autotrophes) et nous est transmis par l'alimentation (organismes hétérotrophes). On le transforme en un certain nombre de produits de dégradation, dont des dérivés  $\alpha$ -dicarbonylés, des  $\alpha$ -oxo-aldéhydes (figure 1). Le méthylglyoxal (comme le glyoxal<sup>(2)</sup>, sa molécule-sœur) en fait partie. Derrière cette substance se cache un poison redoutable, probablement le toxique le plus violent du monde vivant. Il réagit avec tout : les groupes aminés, les protéines, et peut-être même d'autres cibles. Quand l'organisme tourne à plein rendement, le glucose est utilisé pour fabriquer de l'ATP – on en crée tous les jours l'équivalent de son poids – et un système de glyoxalases détruit le peu de méthylglyoxal synthétisé. Mais dans certaines circonstances (âge, mode de vie, façon de se nourrir...), on fabrique davantage de méthylglyoxal qu'en temps normal. Il est d'ailleurs possible qu'il provienne de la voie métabolique des micro-organismes anaérobies qui peuplent notre organisme, notamment les intestins. Dans tous les cas, il faut bien garder à l'esprit que ce n'est pas le glucose qui est toxique, mais certains de ses produits de dégradation.

### **« Pour traiter le diabète, il faut non seulement mesurer la glycémie, mais aussi doser les glyoxalases et le glutathion. »**

### **Quel est le lien entre le méthylglyoxal et le diabète ?**

Comme cette molécule réagit sur tout, je me suis demandé pendant mon séjour à l'hôpital quelle pouvait être son action sur l'insuline. Les expériences se sont déroulées à l'ICSN. Mon équipe était toute joyeuse quand elle m'a apporté les résultats : non seulement le méthylglyoxal réagit avec l'insuline, mais le produit de transformation perd 60 % de l'activité hypoglycémiant. Cela permettrait d'expliquer ce que les diabétologues appellent « la résistance à l'insuline ». Le malade ne « résiste » pas à l'insuline, mais celle-ci est partiellement

désactivée. Et comme elle ne peut pas transformer le glucose restant, on fabrique encore plus de méthylglyoxal.

### Comment agissent les glyoxalases I et II sur le méthylglyoxal ?

S'il n'existait que les processus de fabrication du méthylglyoxal, ce serait une catastrophe, il n'y aurait plus d'êtres vivants ! Mais heureusement, ce système enzymatique détoxifie le méthylglyoxal (figure 2). Un troisième élément entre ici en jeu : le glutathion. Ce tripeptide soufré (une cystéine) intervient dans le système des glyoxalases. Le soufre de ce co-facteur s'additionne sur l'un des deux carbonyles du méthylglyoxal pour former un composé d'addition qui est ensuite dégradé par la glyoxalase II en acide D-lactique<sup>(3)</sup>. Chez les personnes en bonne santé, le glutathion stabilise le méthylglyoxal et le livre en pâture à la glyoxalase I puis II. Le diabète de type 2 peut, lui, provenir d'un défaut de glutathion. Dans ce cas, le méthylglyoxal attaque les glyoxalases et les inactive comme tout autre peptide. Pour traiter l'ensemble de la maladie diabétique, il faut donc non seulement mesurer la glycémie, mais aussi doser les glyoxalases, ce que quasiment personne ne fait, et en tout cas pas en routine.

### « Le méthylglyoxal joue un rôle primordial dans les maladies neurodégénératives. »

#### Des applications vont-elles découler de vos recherches ?

Nous avons mis au point un « kit » de dosage des glyoxalases, actuellement développé par bioMérieux. D'autre part, d'autres applications sont en cours avec les laboratoires Servier, et pas uniquement pour le diabète.

#### Pour quelles autres maladies ?

Le rôle du méthylglyoxal se révèle prépondérant dans les causes du déclenchement de maladies neurodégénératives comme les maladies d'Alzheimer, de Parkinson ou l'autisme. Le rapport ? Il est simple : 3 % des maladies d'Alzheimer sont d'origine génétique ; les 97 % restants proviennent de maladies dues au vieillissement. Dans ce cas, on retrouve le méthylglyoxal réticulant la structure des protéines. La maladie commence là et progresse ensuite. Il faut donc essayer de trouver un traitement préventif.

#### Où en est votre équipe aujourd'hui ?

De nouveaux produits sont à l'heure actuelle en cours d'évaluation pharmacologique. A l'issue de celle-ci, nous saurons si nous avons découvert la panacée. D'autres recherches sont encore à mener : déterminer le rôle de la flore intestinale et des bactéries qu'elle contient dans la production du méthylglyoxal et des glyoxalases. Il sera sûrement primordial. Encore plus loin, ces mécanismes pourraient intervenir dans la survenue de cancers. Un jeune étudiant australien a découvert une bactérie dans la paroi du pylore<sup>(4)</sup>. Le traitement par antibiotiques des infections à *Helicobacter pylori*<sup>(5)</sup> a entraîné la disparition d'ulcères à

l'estomac et même de cancers. Je fais actuellement vérifier la fabrication de méthylglyoxal par cette bactérie. Cela signifierait que des bactéries fabriquent le dérivé dicarbonylé dans le restant du tractus gastro-intestinal, et même buccal. Et si celui-ci n'est pas désactivé, c'est la porte ouverte à toutes les maladies, y compris le cancer.

### Une pommade de metformine favorisant la cicatrisation, applicable à tous et bon marché

#### La metformine<sup>(6)</sup> est une substance bien connue dans le traitement oral du diabète. Comment avez-vous eu l'idée de l'appliquer localement sur des plaies ?

La metformine est le premier médicament antidiabétique oral utilisé dans le monde. Des pharmacologues russes l'ont découvert par hasard et ont utilisé un composé voisin comme médicament pour le cœur. Ils se sont aperçus de son action hypoglycémiant. Le principe a alors été repris en France pour un traitement contre le diabète et a donné naissance au Glucophage® il y a une quarantaine d'années. A l'époque de mes découvertes, j'ai moi-même développé des lésions du pied diabétique<sup>(7)</sup>. Malgré le passage en revue de tous les dermatologues de Paris, elles ne se soignaient pas.

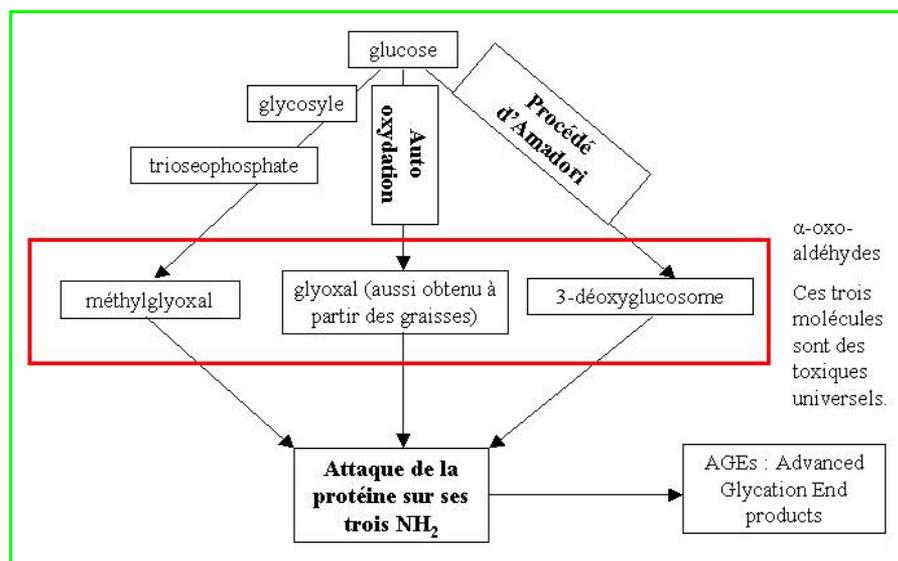


Figure 1 - Produits de dégradation du glucose.

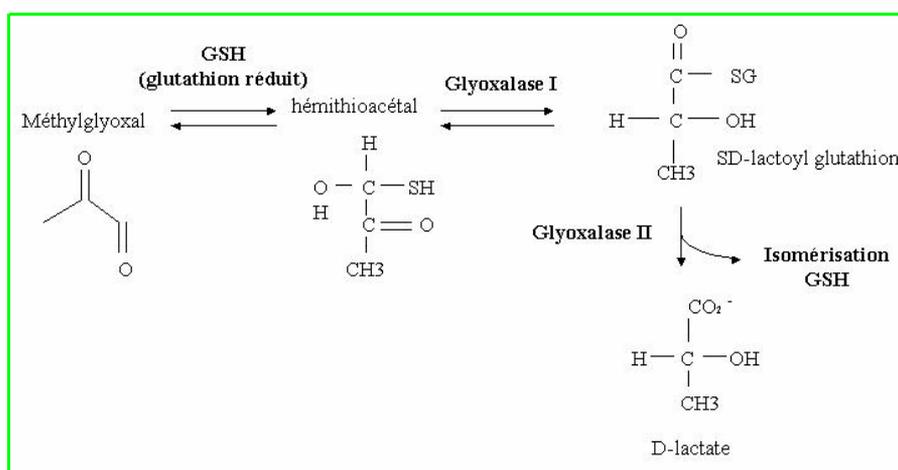


Figure 2 - Système des glyoxalases.

### Le diabète, c'est quoi ?

Il existe deux sortes de diabètes : le diabète immunodépendant, dit de type 1, et le diabète non immunodépendant, dit de type 2. Le diabète de type 2 (ou type II), non insulinodépendant (DNID) est aussi décrit sous le nom de diabète « gras » ou diabète de la maturité. Il survient classiquement chez l'adulte de plus de 40 ans présentant dans la majorité des cas une obésité ou un excès pondéral. On le traite au départ par des régimes amaigrissants. L'étape suivante, si nécessaire, est un traitement avec des antidiabétiques oraux : les sulfonylurées, la metformine, ou (si ceux-ci s'avèrent insuffisants) des thiazolidinediones. Si tout ceci échoue, une insulinothérapie peut s'avérer nécessaire pour maintenir une glycémie normale.

Le diabète de type 1 est quant à lui une maladie auto-immune aboutissant à une destruction totale des cellules bêta des îlots de Langerhans. Ces cellules sont sensibles au taux de glucose dans le sang et produisent plus ou moins d'insuline en fonction de la glycémie. Ainsi, en cas d'hyperglycémie, l'insuline est produite en plus forte quantité. Situées dans le pancréas, leur destruction entraîne une absence d'insuline dans le sang. Les diabétiques de type 1 doivent donc s'injecter de l'insuline plusieurs fois par jour tout au long de leur vie et manger de manière équilibrée. Un dosage de la glycémie à jeun supérieur ou égale à 1,26 g/L (mesurée à deux reprises) signe l'existence d'un diabète. Une glycémie réalisée à un moment quelconque de la journée supérieure à 2 g/L permet aussi de porter ce diagnostic.

A l'hôpital, j'ai émis l'hypothèse suivante : si le méthylglyoxal est présent dans le sang, il l'est tout autant dans les plaies et réagit avec les facteurs de cicatrisation pour empêcher celle-ci. J'ai donc décidé d'utiliser de la metformine, car celle-ci réagit avec le poison pour créer un composé d'addition éliminable. Elle joue en quelque sorte le même rôle que les glyoxalases I et II. Le problème de ce traitement vient de sa biodisponibilité : la metformine ne passe quasiment pas dans le plasma sanguin ; elle reste à 60 % dans les globules rouges. Mais « si tu ne viens pas à Largardère, Lagardère viendra à toi » ! En bon pharmacien, j'ai décidé d'appliquer sur ces plaies une pommade de metformine à 1 %. A la première application, j'ai obtenu une cicatrisation en quatre jours. Cette action remarquable est contrecarrée par la présence d'une infection, qu'il faut donc traiter !

### La commercialisation pourrait commencer dans trois ans

#### Pourquoi ?

Parce que c'est le tonneau des Danaïdes ! Les bactéries présentes dans la plaie sécrètent continuellement du méthylglyoxal, metformine ou pas. Celui-ci réagit sans cesse avec les facteurs de cicatrisation malgré la peau sans cesse régénérée. Un cycle sans fin.

#### Vous allez développer un médicament à partir de ces découvertes ?

Le développement et la commercialisation de ce traitement sont en cours de discussion. Il est d'autant plus intéressant que sa production est peu chère, et donc utilisable dans les pays les plus pauvres. Cela va sans doute marcher au Brésil. J'ai lancé le processus en Chine et ce sera peut-être bientôt le cas en Inde. Ensuite, nous verrons en France, en Europe et sur les marchés pharmaceutiques classiques. Selon moi, la commercialisation de cette pommade devrait débiter dans deux ou trois ans.

#### On peut l'appliquer à des personnes non diabétiques ?

Nous sommes tous diabétiques ! Avec 0,90 g de sucre dans le sang, on n'est pas considéré comme tel, mais on peut très bien sortir de chez son médecin et faire un infarctus conséquence de la maladie ! Même si le taux de glucose est correct, celui des glyoxalases ne l'est peut-être pas. Ce traitement est applicable à toutes les plaies.

#### Vos recherches portent aussi sur les piègeurs d' $\alpha$ -oxoaldéhydes, appelés CX. Qu'en est-il ?

Ils piègent le méthylglyoxal. On utilise des analogues des piègeurs naturels connus comme l'aminoguanidine, la cystéine, la lysine, la metformine, la carnosine, la pénicillamine ou l'arginine. Soit ils posent des problèmes de toxicité, soit ils présentent un pouvoir limité. Nous nous sommes donc tournés vers des molécules proches, avec le même genre d'activité. Je n'ai pas encore déterminé la plus efficace. Le traitement sera préventif et nous vérifions son action contre le cancer.

#### Comment avez-vous hiérarchisé les différents CX entre eux ?

On prend les meilleurs, tout simplement. Ce qui m'intéresse, ce n'est pas l'activité, puisque je la connais, mais de savoir s'ils pénètrent comme il faut. C'est le rôle de la galénique.

#### Selon vous, à quelle fréquence devrait être appliquée cette méthode pour obtenir des résultats significatifs en terme de santé publique ?

Le dosage des glyoxalases deviendra à mon avis un examen systématique de biologie. La mise en place de cette stratégie thérapeutique est en cours.

#### Comment voyez-vous l'avenir à la lumière de ces découvertes ?

Si jamais ça marche, les retombées en terme de santé publique devraient être énormes. Ça pourrait faire plus de bruit que la découverte des antibiotiques !

### Notes

- (1) Le méthylglyoxal :  $\text{CH}_3\text{-CO-CHO}$ .
- (2) Le glyoxal :  $\text{OHC-CHO}$ .
- (3) On connaît mieux son énantiomère, l'acide L-lactique, métabolisé dans le corps et issu du catabolisme anaérobie du glucose présent dans les tissus glucoconsommateurs. En clair, il est produit par les muscles lors de la consommation du glucose.
- (4) Le pylore : orifice inférieur de l'estomac en forme d'entonnoir, par lequel celui-ci s'ouvre dans le duodénum.
- (5) *Helicobacter pylori* : bactérie infectant la paroi stomacale humaine. De nombreux ulcères sont causés par cette infection, même si la majorité des personnes infectées n'en développent pas. De forme hélicoïdale, elle se visse littéralement dans la paroi de l'estomac pour mieux le coloniser. Sa découverte en 1982 par les australiens Marshall et Warren a été récompensée par le prix Nobel de médecine 2005.
- (6) La metformine : médicament de la classe des biguanides utilisé dans le traitement oral du diabète de type 2. La metformine ne stimule pas la libération d'insuline, mais augmente l'utilisation du glucose périphérique, diminue la libération du glucose par le foie et, bien sûr, neutralise les glyoxals.
- (7) Lésion du pied diabétique : troubles de la sensibilité des pieds chez le diabétique conduisant à une mauvaise nutrition des tissus et à des ulcérations plantaires.



#### Émérance Marcoux

est journaliste scientifique à *L'Actualité Chimique*\*.

\* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.  
Courriel : marcoux@sfc.fr

# Nanomatériaux et organisation fonctionnelle de la matière

Les nanosciences représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Derrière le raccourci « nanoscience », sans véritable signification, se trouve cerné un champ défini par la taille des objets étudiés : la science ou les sciences du domaine nanométrique. Pour la première fois, une science n'est plus définie par rapport aux objectifs d'une discipline (les lois de la matière pour la physique, celles de transformation de la matière pour la chimie ou celles de la vie pour la biologie), mais par une taille. Le domaine peut donc être approché sous différents angles et devenir un lieu privilégié de recherche pluridisciplinaire, chacun apportant son éclairage et son expérience dans l'étude et la définition de champs communs.

La chimie, et notamment la chimie moléculaire dont les objets sont de taille (sub)nanométrique, gouvernés par la mécanique quantique, est particulièrement bien armée pour concevoir, réaliser, assembler les nano-objets utiles dans ce domaine et les étudier avec les physiciens et/ou les biologistes.

Sans doute le phénomène « nanosciences » est apparu historiquement dans le prolongement des problèmes posés par la miniaturisation de l'électronique et la nécessité d'aller dans ce cadre vers la taille ultime, la molécule unique ou le dispositif à une particule (loi de Moore ou pas). Mais le mouvement dépasse largement ce cadre pour déboucher sur des problèmes de société (économie de matière et d'énergie, écologie industrielle, environnement, etc.).

L'approche du domaine nanométrique s'est faite naturellement dans le processus de miniaturisation, du haut vers le bas, « top-down », du macroscopique vers le micro- et le nanoscopique. Les chimistes moléculaires se reconnaissent plus volontiers dans l'approche inverse, « bottom-up », allant du bas (atomique, subnanométrique) vers le haut (nanométrique et mésoscopique) qui leur est plus familière.

Jusqu'ici les chimistes étaient dans la situation de M. Jourdain, ils faisaient des nanosciences sans l'avoir formulé. C'est ainsi que les fibres céramiques SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [1] sont en fait les ancêtres des nanomatériaux : le Docteur Veerbeek et le Professeur Yajima ont synthétisé des fibres de céramique d'une tenue mécanique excellente à basse et haute température (1 500 °C), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Veerbeek) et SiC (Yajima). De telles fibres ne peuvent être obtenues par la voie classique du traitement de poudres. Pour réussir cette gageure, les deux chercheurs ont tous deux imaginé, indépendamment, le même processus qui, partant de l'échelon moléculaire, permet d'obtenir une phase visqueuse permettant l'étirement de la fibre de céramique.

Molécule → polymère linéaire → réticulat visqueux permettant l'étirage de la fibre → céramique

Les possibilités ouvertes par la chimie moléculaire dans le domaine des nanosciences se situent à plusieurs niveaux :  
- (i) la flexibilité de la chimie moléculaire permet de créer, à l'aide de liaisons fortes, des édifices robustes et complexes

dotés de propriétés contrôlables. Familier du groupement fonctionnel, le chimiste peut contrôler la propriété physique et la fonction correspondante, utile dans un dispositif, tout comme la coïncidence et l'interaction à l'échelle nanométrique de plusieurs propriétés (matériaux interactifs) ;  
- (ii) la maîtrise des interactions faibles entre molécules, à l'aide de « contacts » prévus dès la synthèse de la molécule, « programme » l'auto-organisation d'ensembles de molécules permettant de passer du nano au macro, en franchissant une autre étape dans la complexité ;  
- (iii) les matériaux moléculaires sont souvent solubles, ductiles, faciles à mettre en forme, biocompatibles, recyclables... ;  
- (iv) ils peuvent être adaptatifs et interactifs – i.e. aptes à se modifier sous l'influence d'agents extérieurs ou capables de répondre à une contrainte –, ce qui est déjà très utilisé dans l'électronique traditionnelle ;  
- (v) des traitements variés (thermiques, photochimiques...) peuvent améliorer sensiblement leurs propriétés physiques et particulièrement leur propriétés mécaniques.

Ceci permet de mieux situer la place de la chimie moléculaire dans le mouvement prometteur des nanosciences. Elle autorise le développement de nanomatériaux grâce à sa capacité de créer de nouvelles formes de la matière. Le point fort des chimistes est le contrôle et l'organisation de la matière en termes de propriétés (chimiques, physiques, mécaniques...). A plus long terme, l'ambition sera de contrôler la morphologie. Les relations étroites que nouent chimistes et physiciens débouchent sur la découverte de nouvelles propriétés, comme dans le cas des matériaux interactifs, solides doués de plusieurs propriétés à l'échelle nanométrique, précisément localisés et susceptibles d'interactivité. L'autre apport des chimistes est la découverte de méthodes de synthèse permettant d'organiser les propriétés les unes par rapport aux autres et de réussir leur couplage interactivement contrôlé. Il s'agit à la fois d'un travail en cours et d'un objectif à long terme, mais non d'une utopie. Nos connaissances actuelles mènent à de premiers succès même si une grande partie de la chimie permettant de préparer ces matériaux reste encore à découvrir et si de nombreuses nouvelles méthodologies sont à mettre au point.

Le but de ce numéro est de donner un éclairage sur l'état de la recherche en chimie moléculaire en France dans le domaine des nanosciences. Les articles proposés abordent la plupart des questions importantes évoquées plus haut et y apportent des débuts de réponse : nano-objets fonctionnels et multifonctionnels, nouvelles méthodes d'assemblage, élargissement du champ des nanosciences à la catalyse et à la séparation sélective.

Nous nous sommes limités à l'aspect moléculaire de la chimie – en écartant à regret chimie du solide, matière molle, systèmes biologiques, où des avancées importantes ont lieu – pour plusieurs raisons. Faute de place d'abord : d'autres numéros spéciaux auraient leur place (cristaux liquides,

nanotubes, encapsulation, avec d'autres beaux exemples d'applications...) et viendront sans doute. La deuxième raison est que nous souhaitons illustrer par divers exemples la mutation qui, intégrant les acquis de la chimie des polymères, s'est produite – et se poursuit – en chimie organique, organométallique et de coordination, vers les matériaux et vers la chimie supramoléculaire. C'est particulièrement le cas de la chimie de polymérisation minérale, plus connue sous le vocable de procédé sol-gel. Cette ouverture a précédé de peu l'avènement des nanosciences.

Nous souhaitons que le lecteur puisse découvrir à travers quelques exemples comment la chimie moléculaire – dont

les modes de pensée et d'action permettent de raisonner et de bâtir à partir de l'échelle élémentaire, atome ou molécule – apporte dans le domaine des nanosciences des réponses spécifiques et inédites à des questions qui n'ont pas su trouver de réponse par ailleurs.



Robert Corriu et Michel Verdaguer,  
coordinateurs du numéro



[1] Birot M., Pillot J.-P., Dunogues J., *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, p. 1443.

## Glossaire

**Auto-assemblage** : agrégation spontanée de molécules ou d'autres particules en systèmes plus complexes et plus ordonnés. Exp. : monocouches auto-assemblées (« self-assembled monolayers », SAM).

**Auto-organisation** : terme général pour des systèmes en interaction faible où l'ordre augmente spontanément. Le terme auto-assemblage est souvent utilisé dans le cas de formation de liaisons covalentes tandis qu'auto-organisation correspond à des interactions faibles.

**Bio** : préfixe, du grec *bios*, la vie : relatif à la biologie.

**Bottom-up** : expression anglaise signifiant « du bas vers le haut », utilisée pour qualifier la démarche qui synthétise des objets nanométriques à partir de leurs constituants élémentaires subnanométriques ; diamétralement opposée à la démarche « top-down » qui fragmente le solide macroscopique pour parvenir à des objets de tailles micro- et nanométrique.

**Chimie moléculaire** : chimie de la molécule et des espèces moléculaires. Elle regroupe chimie organique, chimie organométallique, chimie de coordination et chimie des polymères qui sont des « chimies douces » où les réactions interviennent à température et à pression modérées, le plus souvent en solution.

**Chimie du solide** : chimie des matériaux solides cristallins ou vitreux.

**Cluster** : molécule composée de plusieurs atomes d'un métal ou d'un ensemble de métaux liés par des agents pontants.

**Cœur-coquille** (système) : système constitué d'une nanoparticule cœur enrobée de quelques couches d'un composé de même nature ou non, cristallin ou non (coquille). Le rôle de la coquille est en général d'améliorer les propriétés physiques du cœur, de le protéger de la dégradation, ou encore de permettre une solubilisation dans un solvant particulier.

**Colloïde** : substance constituée de particules en suspension dans une autre substance homogène : le solvant. La stabilité de la suspension est assurée par des répulsions électrostatiques ou stériques.

**Confinement quantique** : transition progressive observée pour un solide semi-conducteur d'un état massif, avec une structure de bande classique, vers un état moléculaire avec des transitions d'énergie discrètes. Cette transition est à l'origine de l'augmentation du gap électronique pour les objets nanométriques.

**Contrôle cinétique** : une entité est sous contrôle cinétique quand ses caractéristiques finales dépendent des paramè-

tres intervenant dans la cinétique de la réaction (température, concentration, solvant, catalyseur, etc.).

**Dispersion en taille** (état de) : état définissant la distribution en taille d'objets nanométriques en suspension dans une solution. La dissociation des phénomènes de germination et croissance durant la formation des nanoparticules ainsi qu'une stabilisation de surface efficace permettent l'obtention d'objets homogènes en taille (monodisperses).

**Électronique moléculaire** (EM) : discipline scientifique qui étudie les propriétés électroniques et les fonctions des molécules en vue de leur utilisation dans des dispositifs de nano-électronique (transmission, amplification, modulation, stockage, lecture de signaux). Elle considère des ensembles macroscopiques de molécules ou la molécule unique.

**Encapsulation** : du latin *capsula*, petite boîte : procédé qui consiste à enfermer un composant dans une capsule de petite taille (micro, nano...).

**Espaceur** : groupement organique qui relie deux types de fonctions, en général une fonction de greffage sur un solide et une fonction avec la propriété dont on souhaite doter le matériau.

**Extraction solide/liquide** : opération de séparation d'un mélange de solides par un liquide-solvant.

**Fonctionnalisation de nanoparticules** : réaction permettant d'accrocher des entités moléculaires portant une fonction chimique ou biologique spécifique à la surface de nanoparticules.

**Liquides ioniques** : liquides constitués d'ions organiques et joignant la polarité à la lipophilie. Leur utilisation a été étudiée par Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005.

**Lithographie (photo-)** : technique utilisée pour la fabrication de composants et de circuits intégrés qui permet de graver une structure sur des résines à l'aide d'un faisceau de photons ou d'électrons à travers un masque. Le développement permet d'éliminer la partie de la résine qui n'a pas été impressionnée. La **nanolithographie** utilise des photons de longueur d'onde très courte (UV, rayons X) et atteint des structures de quelques dizaines de nanomètres.

**Luminescence** : émission de lumière par un système excité (fluorescence : désexcitation rapide sans changement d'état de spin ; phosphorescence : désexcitation lente avec changement d'état de spin).

**Macromolécule** : molécule (ou polymère) formée par polymérisation d'un grand nombre de molécules monomères.

**Matériau** : solide de composition chimique définie, susceptible de présenter une ou plusieurs propriétés

(physique, mécanique, chimique...) et d'assurer une fonction dans un dispositif.

**Matériau adaptatif** : matériau capable d'interagir avec le milieu et d'y adapter sa structure et ses propriétés, par exemple en répondant à une contrainte, en se modifiant, en s'adaptant.

**Matériau interactif** : matériau présentant plusieurs propriétés physiques et pouvant coupler plusieurs fonctions de manière interactivement contrôlée. Parfois appelé matériau intelligent (« smart material »).

**Méso** : préfixe, du grec *mesos* : au milieu, médian.

**Mésopore** : pore dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm.

**Métaux lourds** : métaux du bas de la classification périodique.

**Micelle** : agrégat de molécules faiblement liées, en suspension dans un solvant, permettant de minimiser les interactions défavorables de la molécule avec le solvant. Les molécules s'assemblent différemment en fonction de leur concentration et des forces de répulsion vis-à-vis du solvant. En milieu polaire, les parties hydrophobes sont tournées vers l'intérieur de la micelle et les extrémités hydrophiles interagissent avec le solvant. Dans un solvant apolaire, l'arrangement est inversé.

**Micro** : préfixe, du grec *micros* : petit ; correspond au sous-multiple  $10^{-6}$ . Symbole IUPAC :  $\mu$ .

**Microscopie** : technique qui permet de voir des objets invisibles à l'œil nu (microscope, du grec *micro* et *scopein* : examiner).

**Microscopie à effet tunnel** : microscopie fondée sur le passage d'un courant par effet tunnel entre une sonde métallique et une surface conductrice. Il en existe de différentes natures.

**MicroSQUID** : ensemble de jonctions Josephson (SQUID) de très petite taille permettant de mesurer des aimantations très faibles ( $10^2$ - $10^3$  magnéttons de Bohr).

**Molécule-aimant** (« single molecule magnet », SMM) : molécule magnétique dont l'état fondamental possède un spin élevé et une grande barrière d'anisotropie.

**Multifonctionnel** (système, matériau) : système, matériau, possédant plusieurs propriétés physiques – chacune donnant lieu à une fonction particulière – qui coexistent ou interagissent entre elles.

**Nano** : préfixe, du latin *nanus* : nain ; correspond au sous-multiple  $10^{-9}$ . Symbole IUPAC : n.

**Nanolithographie** : l'art et la science de graver, écrire, imprimer à l'échelle nanométrique.

**Nanomètre (nm)** :  $10^{-9}$  mètre. Unité de longueur qui définit la taille.

**Nanomonde** : ensemble des entités de taille nanométrique susceptibles de présenter des propriétés.

**Nanoparticule (luminescente)** : objet (inorganique) de taille nanométrique (présentant des propriétés d'émission de lumière, sous excitation optique ou électrique, dans les domaines visible ou infrarouge). La luminescence des nanoparticules varie avec leur taille.

**Nanoscience** : science des objets de taille nanométrique. « *Science qui traite des nano-objets individualisés : mesurer, comprendre, modifier sélectivement les propriétés, manipuler, positionner, et usiner de tels objets : développer de nouveaux concepts pour traiter ces nano-objets et tout spécialement une grande collection d'entre eux* » (Heinrich Rohrer, Prix Nobel de physique 1986, The nanoworld : chances and challenges, Proc. Int. Conf. Nanophase Chemistry, Houston, 23-24 oct. 1995). Les nanosciences ont une vocation de recherche fondamentale : étudier, comprendre, créer de nouveaux objets et de nouveaux concepts.

**Nanotechnologie** : domaine de la technologie où les dimensions et les tolérances, de l'ordre de 0,1 à 100 nm, jouent un rôle critique. « *Recherche et développement technologique à une échelle comprise approximativement entre 1 et 100 nanomètres, pour, d'une part, constituer un corpus de connaissances des phénomènes et matériaux à cette échelle, et, d'autre part, créer et utiliser des structures, composants et systèmes qui, du fait de leur petite taille, présentent des propriétés et fonctionnalités nouvelles* » (Encyclopædia Universalis). Les nanotechnologies sont tournées vers la mise en œuvre et les applications, y compris la fabrication de masse pour le marché.

**Passivation** (de nanoparticules) : traitement de surface des nanoparticules qui permet d'améliorer la stabilité chimique et/ou leurs propriétés physiques.

**Photo** : préfixe, du grec *photôs* : lumière.

**Photomagnétisme** : phénomène de transformation des propriétés magnétiques par la lumière.

**Photonique** : relatif au photon. Par extension, discipline scientifique et activités qui utilisent le photon comme agent entre composants (comme l'électronique utilise l'électron).

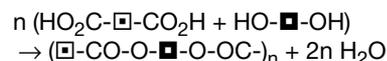
**Quantique** : qui est quantifié, qui ne peut prendre que certaines valeurs discrètes.

**Quantique (calcul)** (« quantum computation ») : calcul exploitant les lois de la mécanique quantique. Un ordinateur quantique est fondé sur l'extension du système binaire (0 et 1) au principe de superposition. Il doit permettre un mode parallèle de traitement des données, plus rapide.

**Quantique (puit)** (« quantum well ») : concept théorique qui décrit la distribution d'énergie quantique de nanosystèmes (niveaux d'énergie, effet tunnel).

**Qubit** (« quantum bit ») : la plus petite quantité d'information en calcul quantique. Dérivé du mot anglais « bit ».

**Polycondensation** : réaction chimique qui s'effectue par condensation de deux fonctions avec l'élimination d'une molécule et qui conduit à un polycondensat. Citons pas exemple l'estérification :



**Polymérisation** : réaction où des molécules (monomères) s'assemblent et forment un polymère.

**Polymérisation minérale** : polymérisation mettant en jeu des espèces minérales.

**Sonde biologique** : molécule ou nanoparticule fonctionnalisée susceptible d'interagir spécifiquement avec un système biologique et de permettre grâce à ses propriétés physiques intrinsèques (magnétiques, électriques ou optiques) la détection et l'étude dynamique d'entités biologiques.

**Supramoléculaire** : littéralement, au-dessus de la molécule. Chimie supramoléculaire : chimie des édifices supramoléculaires qui met en jeu des interactions intermoléculaires faibles.

**Tensioactif** (ou agent de surface) : composé qui abaisse la tension superficielle entre deux surfaces. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui présentent deux parties de polarité différente : l'une hydrophobe (apolaire), l'autre hydrophile (polaire).

**Top-down** : expression anglaise signifiant du haut vers le bas (voir « bottom-up »).

**Unités ou groupements chélatants** : systèmes organiques fonctionnels portant des groupements ayant une affinité pour les métaux, qui permettent la complexation sélective d'ions métalliques.

# 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<sup>e</sup> 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).

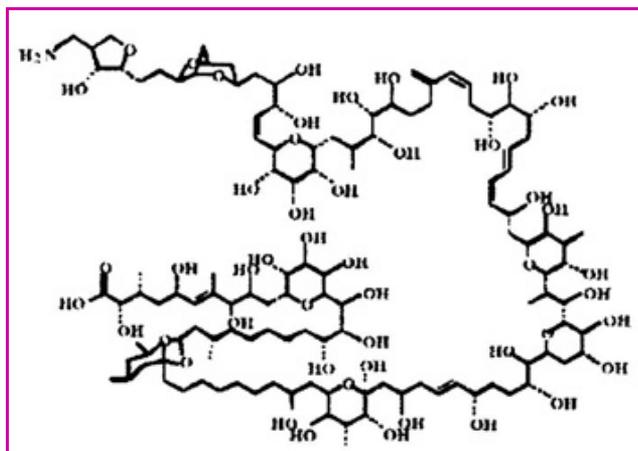


Figure 1 - Formule spatiale de la palitoxine,  $46.10^{17}$  stéréoisomères (Kishi et col.).

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  $90^\circ$  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

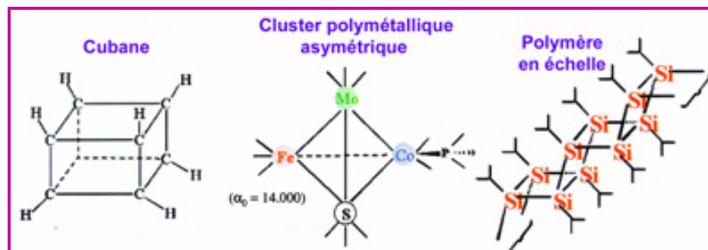


Figure 2 - Exemples d'objets chimiques inhabituels obtenus par synthèse.

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  $\pi$  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  $\sigma$  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.

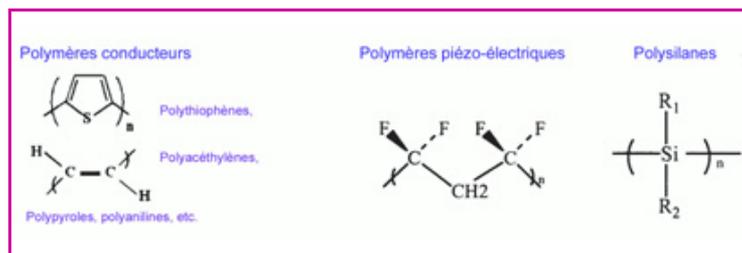


Figure 3 - Exemples de polymères doués de propriétés physiques.

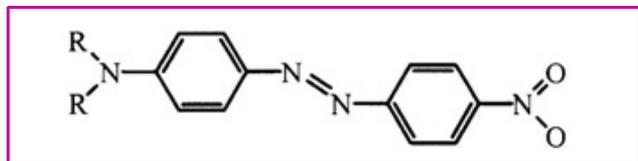


Figure 4 - Molécule présentant des propriétés d'optique non linéaire permettant le dédoublement de fréquence.  
Exemples d'ions photoluminescents :  $Ti^{+3}$  vert,  $Eu^{+3}$  rouge,  $Er^{+3}$  infrarouge.

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.

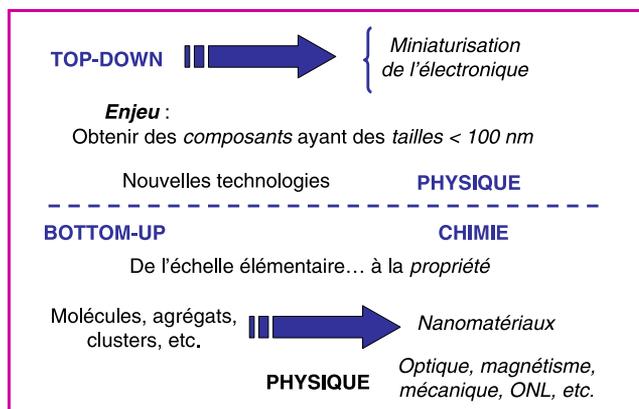


Figure 5 - Illustration des approches « top-down » et « bottom-up ».

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.

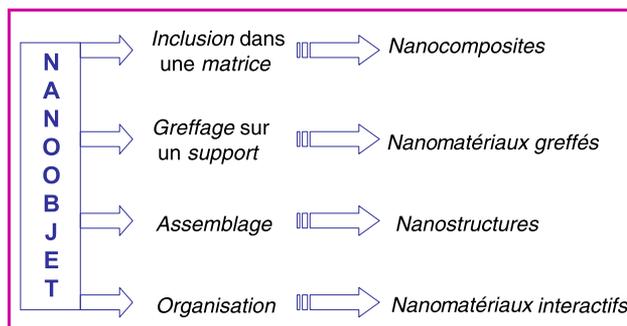


Figure 6 - Schématisation des différents types de nanomatériaux.

## 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  $\text{Eu}^{+3}$ ), ou celui de la complexation sélective de métaux lourds, de lanthanides et d'actinides obtenus avec un tétrazamacrocyle (cyclame) convenablement substitué (figure 7) [15].

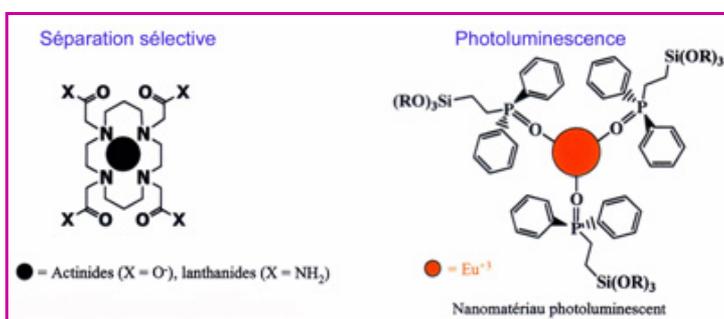


Figure 7 - Chélation sélective des actinides (séparation sélective : R. Guillard et col., LIMSAG, Dijon ; photoluminescence : R. Corriu, C. Réyé et col., LCMOS, Montpellier).

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

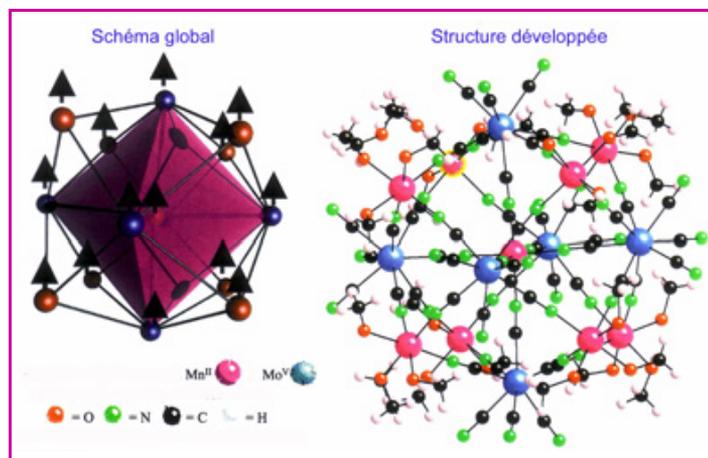


Figure 8 - Complexe mixte du  $\text{Mn}^{\text{II}}$  et  $\text{Mo}^{\text{V}}$  à propriétés magnétiques élevées  $S = 51/2$  (J. Lariouva, S. Decurtins, Université de Bern).

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 ( $-1 e^-$ ) ou la réduction ( $+1 e^-$ ) de complexes de coordination. A 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.

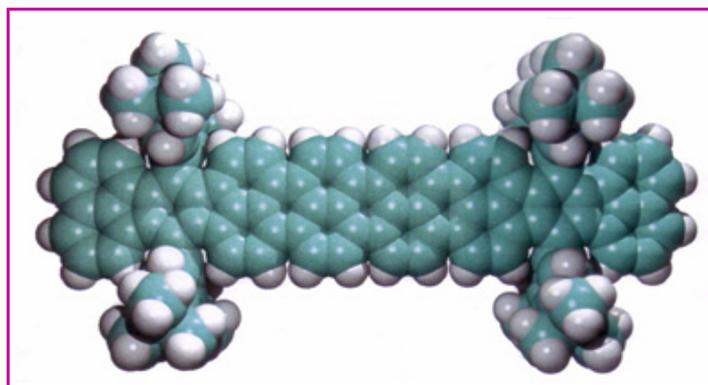


Figure 9 - Molécule ayant servi à la détection d'un transfert mono-électronique (A. Gourdon, J.-P. Launay et col., Toulouse).

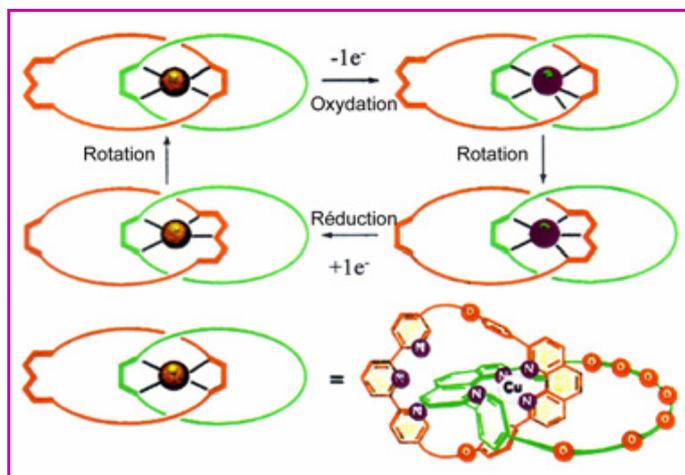


Figure 10 - Exemple de moteur moléculaire « rotor-stator » (J.-P. Sauvage et col., Strasbourg).

## 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  $\text{SiO}_2$ .

## 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 ( $\text{SiO}_2$ ) obtenue par hydrolyse de précurseurs moléculaires  $\text{SiX}_4$  ( $X = \text{OR}, \text{Cl} \dots$ ). La figure 11 représente le détail des différentes étapes conduisant du précurseur  $\text{Si}(\text{OR})_4$  au matériau  $\text{SiO}_2$  dans le cas de la silice.

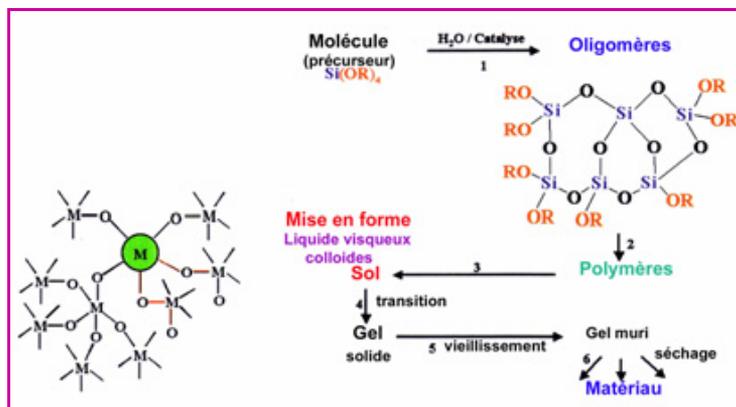


Figure 11 - Polymérisation minérale.

**A** : polycondensation hydrolytique d'un pentaalcoxyde métallique. **B** : différentes étapes de la formation de  $\text{SiO}_2$  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).

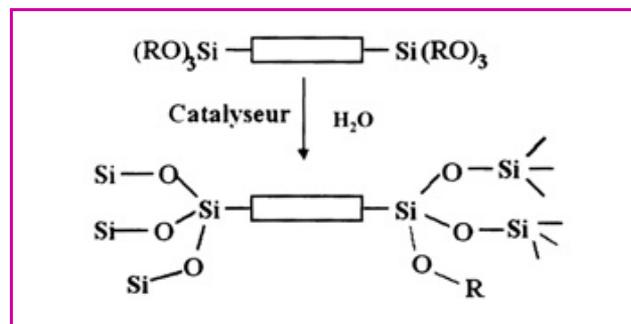


Figure 12 - Représentation schématique de la préparation d'un hybride organique-inorganique nanostructuré correspondant à une phase unique.

Les unités organiques ( $\square$ ) 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.

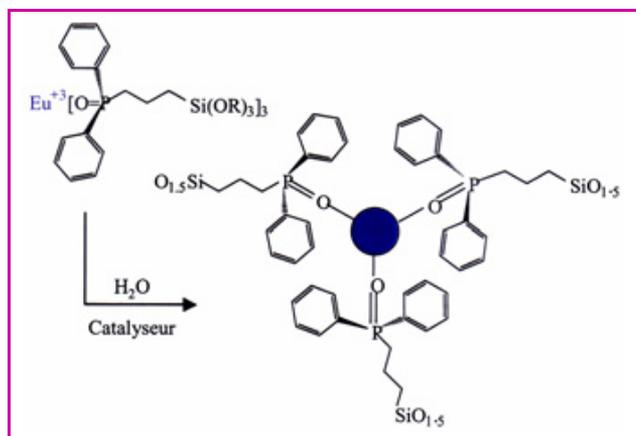


Figure 13 - Synthèse d'un nanomatériau doué de propriétés de photoluminescence par polycondensation hydrolytique d'un nano-objet (R. Corriu, C. Réyé et col., LCMOS, Montpellier).

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 :  $\text{SiO}_2$  est très largement utilisé ;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont fait l'objet d'études sérieuses ;  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{SnO}_2$  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,  $\text{SnO}_2$  est un semi-conducteur ayant un gap inférieur à celui du silicium,  $\text{TiO}_2$  possède des propriétés de photo-oxydation et ouvre la voie aux propriétés photovoltaïques, alors que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$  présentent des propriétés magnétiques... Le couplage de ces propriétés

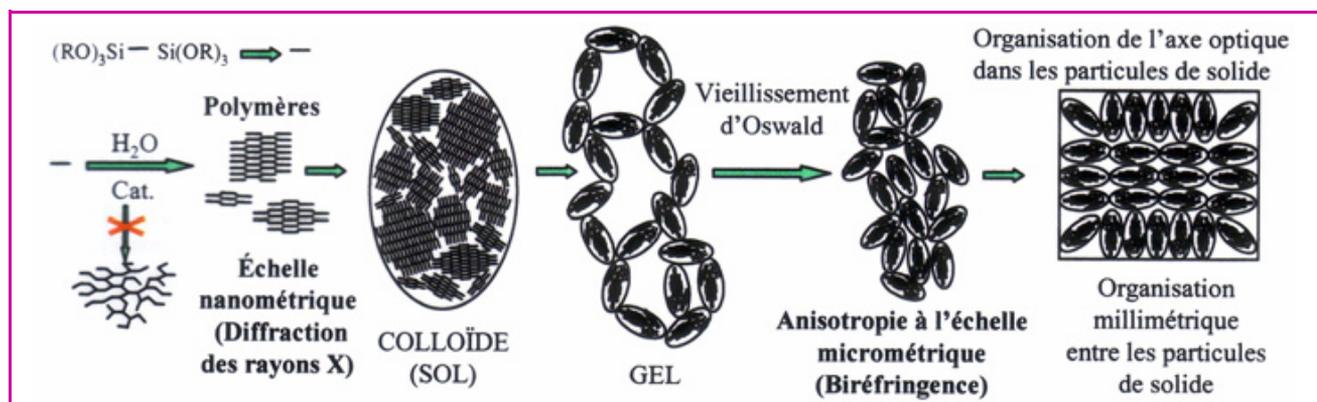


Figure 14 - Représentation schématique du processus d'organisation des entités organiques au cours de la formation des matériaux hybrides nanostructurés : de l'échelle nanométrique à l'échelle millimétrique.

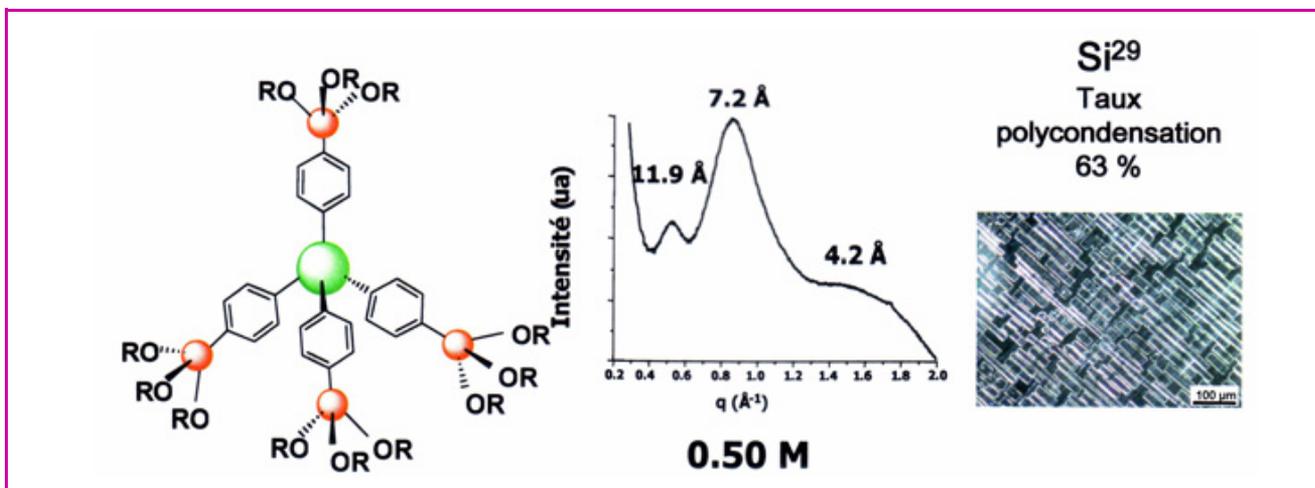


Figure 15 - Formule spatiale du précurseur à structure rigide présentant 12 directions de polycondensation. Spectre de diffraction des RX et photo de biréfringence (R. Corriu, G. Cerveau, F. Lerouge, LCMOS, Montpellier).

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  $\text{m}^2/\text{g}$ ). 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

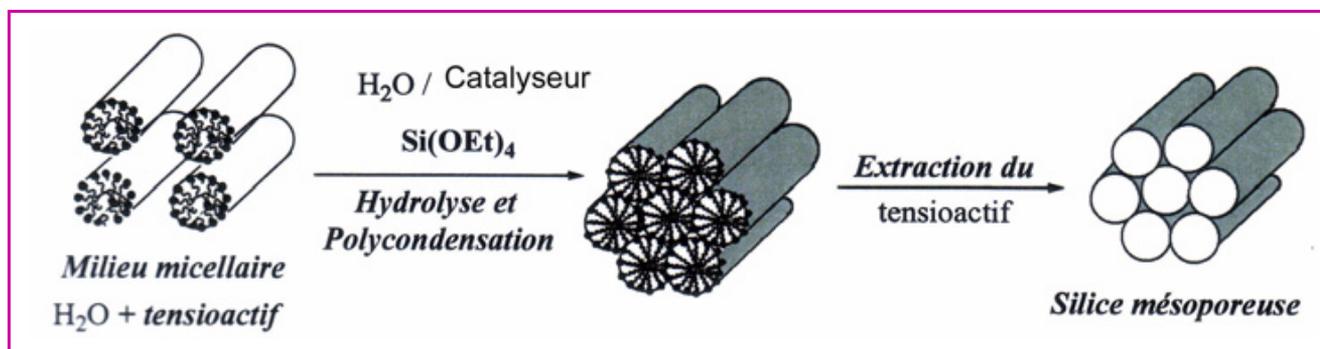


Figure 16 - Schéma de polycondensation hydrolytique donnant naissance à une silice à organisation hexagonale obtenue après élimination du tensioactif par lavage.

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 SiO<sub>2</sub>) 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)<sub>3</sub> 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 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-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<sup>+1</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Ni<sup>+2</sup>...) [31] ou de lanthanides (Eu<sup>+3</sup>, Gd<sup>+3</sup>, Er<sup>+3</sup>, Tb<sup>+3</sup>...) [34]. Il en va de même de nanoparticules d'oxyde (F<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [35], Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [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.

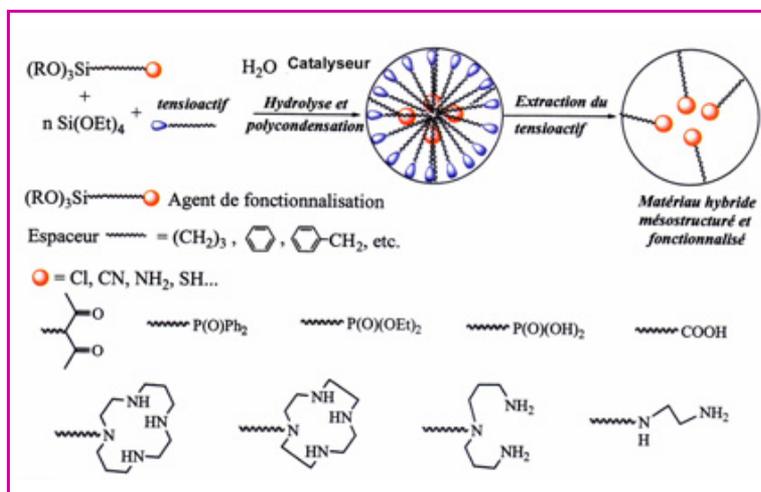


Figure 17 - Possibilités ouvertes pour la fonctionnalisation des pores de matériaux mésoporeux par synthèse directe.

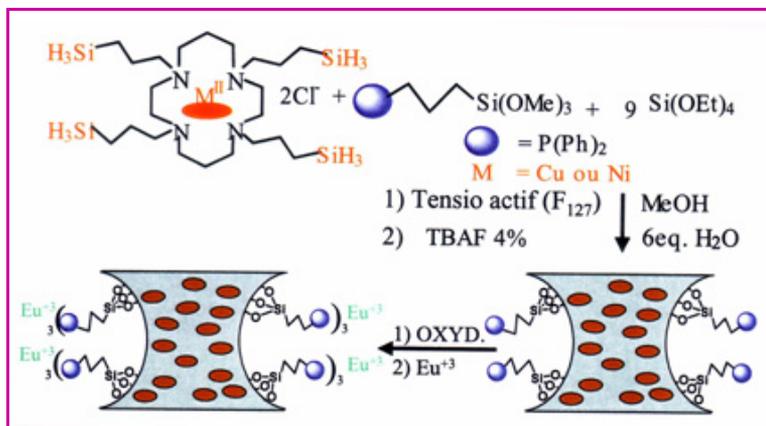


Figure 18 - Synthèse directe de matériaux bifonctionnels.

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 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ...) 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.

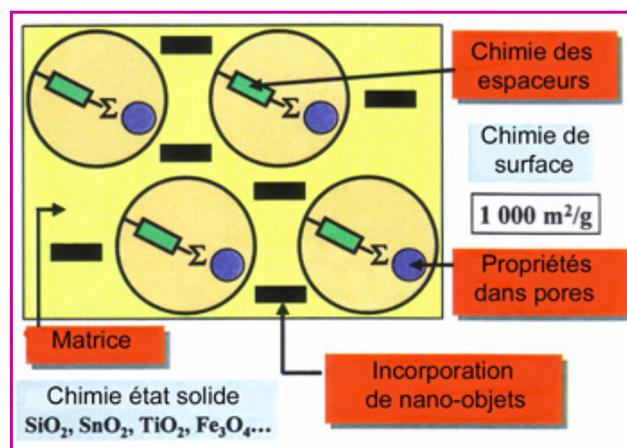


Figure 19 - Représentation schématique de la diversité des possibilités ouvertes par les matériaux mésoporeux.

Les relations entre physique et chimie, qui étaient très étroites au début du XIX<sup>e</sup> 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/M<sup>3</sup>). 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 SiO<sub>2</sub> 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., IX<sup>th</sup> 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. (1<sup>st</sup> 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

# Nanosciences et chimie inorganique moléculaire dans l'enseignement supérieur

## L'exemple de l'université Pierre et Marie Curie

Émérence Marcoux

A l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris 6), une trentaine d'étudiants ont suivi en 2005 des unités d'enseignement traitant de chimie inorganique moléculaire et de nanosciences. Quelle place ces enseignements y occupent-ils et quel avenir pour ces étudiants ? Anna Proust et Jean-Pierre Jolivet, enseignants-chercheurs, répondent aux questions d'Émérence Marcoux.

### **Pouvez-vous me présenter la spécialité Molécules et matériaux inorganiques dont vous vous occupez ?**

**AP :** Elle intervient lors de la 2<sup>e</sup> année du Master de Sciences et Technologies, mention chimie de Paris 6, regroupant environ 250 étudiants l'année passée (pour l'ensemble des spécialités). C'est en quelque sorte l'adaptation du DEA de Chimie inorganique, mais les programmes ont tout de même évolué avec la mise en place du LMD. Nous y avons notamment intégré un enseignement de catalyse. Nous désirons donner à nos étudiants une idée de la nature de la chimie inorganique, de la molécule aux propriétés de volume. Nous traitons des nanomatériaux à travers les unités d'enseignement (UE) *Matériaux moléculaires et Nanomatériaux et matériaux hybrides*. Nous avons prévu un certain nombre de parcours à l'interface des autres spécialités où l'UE *Nanomatériaux et matériaux hybrides* constitue une interface, en particulier avec la mention physique.

### **Les UE dont vous parlez étaient-elles déjà présentes dans le DEA de Chimie inorganique ?**



**Jean-Pierre Jolivet**, professeur à l'UPMC, est responsable de l'unité d'enseignement *Nanomatériaux et matériaux hybrides* et dirige l'École doctorale Physique et chimie des matériaux. **Anna Proust**, elle aussi professeur à l'UPMC, est responsable de la spécialité *Molécules et matériaux inorganiques* en 2<sup>e</sup> année de Master de chimie à Paris 6 (<http://www.master.chimie.upmc.fr>).

**JPJ :** Elles y étaient dans leur totalité. Nous les avons aménagées dans le contexte du LMD.

### **Pourquoi avez-vous choisi de les y intégrer ?**

**JPJ :** Parce qu'il s'agit d'une question incontournable. A l'heure actuelle, on parle beaucoup de nanosciences, de nanomatériaux. Mais ce n'est pas une création récente ! Pour ma part, ce que je fais a toujours tourné autour des nanoparticules. On les utilise d'ailleurs depuis les temps les plus anciens. Les Égyptiens fabriquaient déjà leur encre en travaillant avec des particules de carbone de taille nanométrique, le noir de fumée mélangé avec de la gomme arabique, pour stabiliser les suspensions dans l'eau. Par ailleurs, la chimie colloïdale est apparue depuis longtemps et elle s'intéressait déjà à des objets de taille nanométrique. L'effet de mode entourant le monde du nano fait qu'aujourd'hui, on peut voir exprimée en nanomètres la taille de particules microniques pour laisser entendre qu'il s'agit de nanomatériaux, alors que celles-ci peuvent atteindre quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. A ce stade, cela n'a vraiment plus rien à voir avec le domaine nanométrique car toutes les caractéristiques sont déjà celles du matériau massif ! La vraie nouveauté, ce sont en fait les propriétés spécifiques mises en évidence et les applications dans divers domaines, en électronique et en optique par exemple, bref, dans les domaines où la diminution de la taille des objets apporte effectivement un comportement particulier. Dans le cas des matériaux magnétiques, on recherche des densités de stockage de plus en plus importantes, mais on ne peut pas descendre en dessous d'une certaine taille de par, justement, l'existence d'effets liés aux propriétés nanométriques. Les phénomènes de relaxation de l'aimantation peuvent conduire à la perte de l'information. Ces propriétés peuvent donc dans certains cas nous avantager, et dans d'autres nous pénaliser.

### **Une formation initiale primant dans la sélection des étudiants**

### **Ce sont donc ces nouveautés qui ont provoqué l'engouement autour des nanosciences ?**

**JPJ :** Oui. L'industrialisation et son aspect emblématique ont joué aussi leurs rôles. Par exemple, les nanotubes de

carbone : ils ont fait beaucoup de bruit lors de leur arrivée dans le monde scientifique, puis ont été connus du grand public par les médias. Ce n'est donc pas la découverte, mais l'exploitation des nanosciences qui est nouvelle.

**AP :** Cela vient aussi du fait que les techniques de caractérisation ont évolué, et notamment les microscopies. On s'intéresse de plus en plus à l'adressage ou à l'utilisation d'une molécule unique. Plutôt que d'observer les propriétés macroscopiques, on va étudier les propriétés d'une molécule que l'on pourra manipuler ou utiliser pour le stockage de l'information.

**JPJ :** D'où leur importance ! C'est l'évolution des techniques qui a permis de reconnaître des objets de cette dimension, avec en particulier la microscopie à champ proche, à force atomique (AFM), à effet tunnel...

#### **A quel type d'étudiants cette spécialité s'adresse-t-elle ?**

**AP :** Des étudiants y postulent après une 1<sup>ère</sup> année de Master de chimie, de Paris et d'ailleurs. En DEA, la démarche de l'étudiant s'effectuait en fin de maîtrise ; avec le LMD, elle s'effectue en 1<sup>ère</sup> année de Master avec un choix d'UE déterminantes pour la 2<sup>e</sup> année.

**JPJ :** Les étudiants qui s'inscrivent dans un Master Recherche ont en tête l'idée de préparer une thèse et d'entrer ensuite dans un organisme public ou dans une entreprise privée.

#### **Sur quels critères les choisissez-vous ?**

**AP :** Leur adéquation avec la formation proposée, et bien évidemment sur un certain nombre de prérequis en chimie inorganique leur permettant de suivre les enseignements. La formation initiale est donc importante. Sans parler de résultat scolaire, ce sont les choix antérieurs de l'étudiant qui priment.

#### **Un véritable travail de symbiose entre le chimiste et le physicien**

#### **Pour quelles raisons les étudiants décident-ils de s'orienter vers les nanosciences et la chimie inorganique moléculaire ?**

**AP :** Notre spécialité n'est pas une formation en chimie inorganique moléculaire et nanosciences, mais traite des matériaux inorganiques dans leur ensemble, des aspects moléculaires aux aspects de propriétés de volume, en passant par l'échelle intermédiaire, celle des nanomètres.

**JPJ :** Parce que c'est un domaine actuellement médiatisé et porteur dans lequel la chimie joue un rôle clé. Un enseignement basé uniquement sur les nanosciences relèverait davantage de la physique. Il en existe d'ailleurs un de ce type dans la spécialité de Master Physique *Science des matériaux et nano-objets* à l'UPMC.

#### **Et vous êtes en interaction avec eux ?**

**JPJ :** Effectivement. Ces deux spécialités de master forment des étudiants qui entrent dans la même école doctorale (Physique et chimie des matériaux, dirigée par Jean-Pierre Jolivet, ndlr). Dans le secteur de la recherche que les étudiants abordent durant leur doctorat, il existe de nombreuses et fructueuses collaborations avec des physiciens, en particulier ceux appartenant aux deux Instituts nouvellement créés à l'UPMC : l'Institut des Nanosciences de Paris<sup>1</sup> (INSP) et l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC).

#### **Quelques exemples d'autres formations abordant les nanosciences et la chimie inorganique moléculaire**

- Certificat d'université *Introduction aux nanotechnologies, élaboration de nano-objets*  
Université Joseph Fournier, Grenoble<sup>2</sup>  
[http://www.ujf-grenoble.fr/PHY/DOCT/cours\\_ed/CUnano.html](http://www.ujf-grenoble.fr/PHY/DOCT/cours_ed/CUnano.html)
- Master professionnel Sciences de la matière *Molécules, Matériaux, Surfaces (MMS), spécialité Surfaces, couches minces et nanomatériaux (SCMN)*  
Universités de Paris 7 et d'Évry, UFR de Chimie  
<http://www.sigu7.jussieu.fr/formation/Specialite.php?NS=669>
- Master recherche Chimie inorganique *Des nanosystèmes à la biologie*  
Faculté de sciences d'Orsay, cohabilitations : ENS Cachan, INSTN  
<http://www.u-psud.fr/Orsay/Formations.nsf/Entite/M2RChimieInorgaNanosystBio>
- Master recherche Chimie, *spécialité Chimie moléculaire et supramoléculaire*  
Université Louis Pasteur de Strasbourg  
[http://www-ulp.u-strasbg.fr/article.php/0/13/1-080-311-331/faculte-de-chimie#i\\_154318632\\_130](http://www-ulp.u-strasbg.fr/article.php/0/13/1-080-311-331/faculte-de-chimie#i_154318632_130)
- Master *Chimie et physico-chimie des matériaux* (UMII, ENSCM)  
École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier  
[http://www.enscm.fr/masters\\_recherche.htm#master3\\*](http://www.enscm.fr/masters_recherche.htm#master3*)
- Master recherche Sciences et Technologies *mention Chimie spécialités Chimie moléculaire*  
École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes  
<http://www.gaylussac.net/francais/fiches/ENSCR.htm>

#### **Avez-vous des étudiants de votre spécialité effectuant leur stage de Master à l'INSP ?**

**JPJ :** Ce n'est pas le cas, mais c'est tout à fait envisageable. A l'inverse, une étudiante de physique est venue faire un stage dans mon laboratoire cette année pour se familiariser avec les techniques d'élaboration de nanoparticules d'oxydes métalliques.

**AP :** Tout dépend des propositions de sujets de stages.

#### **Des étudiants au profil recherche, et des postes ouverts pour eux tant dans l'industrie que le public**

#### **Quel est l'avenir professionnel de ces étudiants ?**

**AP :** Ils ont un profil recherche et à côté des carrières académiques, les carrières de l'industrie leur sont ouvertes, comme des postes d'ingénieur R & D.

**JPJ :** Les thésards issus de notre laboratoire sont actuellement en poste aussi bien dans l'industrie que dans le secteur public (recherche et enseignement). Il faut préciser que le diplôme d'ingénieur de ces étudiants est très apprécié et ouvre des portes un peu plus grandes dans le secteur industriel.

#### **Comment voyez-vous leur arrivée sur le marché de l'emploi ?**

**JPJ :** Je suis à peu près convaincu que dans la spécialité qui nous intéresse, les matériaux, le problème de l'emploi ne se pose pas trop. Nous arrivons à placer convenablement nos docteurs car c'est vraisemblablement une des spécialités en sciences dures où les offres d'emploi sont les plus importantes.

#### **Un Master professionnel va-t-il voir le jour ?**

**AP :** Nous y avons songé. Deux interfaces sont envisageables : l'une avec les matériaux massifs concernant leurs propriétés physiques, et l'autre vers les matériaux

utilisés en catalyse pour leurs propriétés chimiques, vers la réactivité. Le Master professionnel pourrait se rapprocher de cette dernière, avec un enseignement tournant davantage autour de l'UE *Interface et catalyse*. Nous ne prévoyons pas sa mise en place pour la rentrée 2006.

**Parle-t-on de nanosciences et de chimie inorganique moléculaire dans les écoles d'ingénieurs ?**

**JPJ** : Dans toutes les formations au goût du jour, c'est incontournable, à des degrés et des aspects divers.

**« Il faudrait former des étudiants avec les deux facettes, physique et chimie. »**

**Quand on s'approche de l'échelle nano, la frontière avec la physique s'amenuise. Qu'en pensez-vous ?**

**AP** : Le problème le plus important, ce sont les nanosystèmes. Les chimistes les créent, mais ce sont les physiciens qui les étudient la plupart du temps. Nous devons donc travailler ensemble. Comme nous vous l'avons dit, nous accueillons des étudiants aux parcours partagés en physique. Des étudiants chimistes n'ont pas rejoint des UE de physique car, bien qu'il y ait eu des tentatives, ceux ayant fait l'expérience n'avaient pas acquis les bases nécessaires

pour suivre ce type d'enseignement. Nous avons donc deux soucis : la formation initiale et une séparation rapide entre la physique et la chimie.

**JPJ** : Il faudrait former des étudiants avec les deux facettes, physique et chimie. Ce n'est pas encore le cas, mais le Master est de toute façon susceptible d'évoluer. Selon moi, on ne peut pas continuer à former des gens avec une formation unique, monocolor, au moins dans le domaine des matériaux.

<sup>1</sup> En Ile-de-France, une action fédérative sur les nanosciences se met en place, autour des centres de compétences de la région (CNanoldF). On y retrouve cinq axes thématiques : trois de physique, un de biophysique et le dernier de chimie.

<sup>2</sup> Grenoble est le plus grand pôle de recherche sur les nanosciences en France avec l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG).



**Émérance Marcoux**

est journaliste scientifique à *L'Actualité Chimique*\*

\* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.  
Courriel : marcoux@sfc.fr

**La verrerie hermétiquement étanche sans graisse et ultra propre**  
**Bagues d'étanchéité PTFE Glindemann®** 

Informations techniques : [www.glindemann.net](http://www.glindemann.net), Echantillons libres : [dglinde@aol.com](mailto:dglinde@aol.com).

Une alternative économique et étonnamment efficace aux manchons et bouchons en PTFE pour joints coniques en verre. Les fuites sont extraordinairement faibles : Taux de fuite d'air <math>10^{-8}</math>...<math>10^{-6}</math> mBar \* Litre / sec. Taux de fuite de solvant <math>0.1</math>...<math>0.03</math> mg/jour. Température -200...+300 °C. Utiles pour le stockage hermétique de produits chimiques et d'échantillons dans des pots en verre ou bien des appareils. S'adaptent aux pinces en plastique pour joints. La verrerie chimique pharmaceutique et organo-métallique et l'échantillonnage de chimie environnementale sont quelques-unes des nombreuses applications.



50 bagues en PTFE sur un tube pour un joint de 29 mm.  
L'anneau ne se déforme pas et est réutilisable.  
Prix : environ 25 Euros par paquet de 50 bagues PTFE.

Distributeurs et numéros de catalogue : (Aldrich, Carl Roth (Roth-Sochiel), Fisher Scientific, Quadrolab (Sodipro), VWR)  
[www.glindemann.net](http://www.glindemann.net)  
GLINDEMANN cherche un distributeur français en France.



# 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<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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 :  $Au_{55}Cl_6(PPh_3)_{12}$  [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-Ru<sub>3</sub> 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).

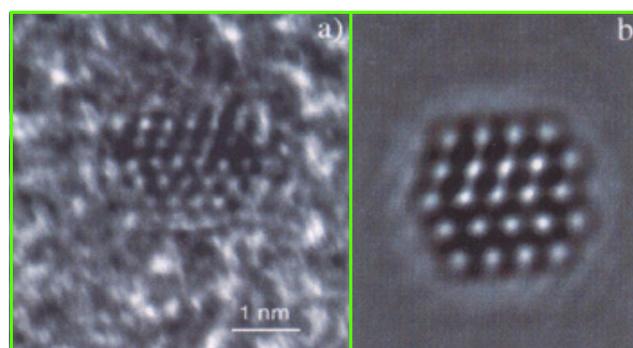


Figure 1 - (a) Image de microscopie à haute résolution de nanoparticules de PtRu<sub>3</sub> ; (b) simulation de l'image.

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  $\mu_B$ ), 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  $\mu_B$  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  $\pi$ -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  $\sigma$ -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.  $\text{PPh}_3$ , 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.

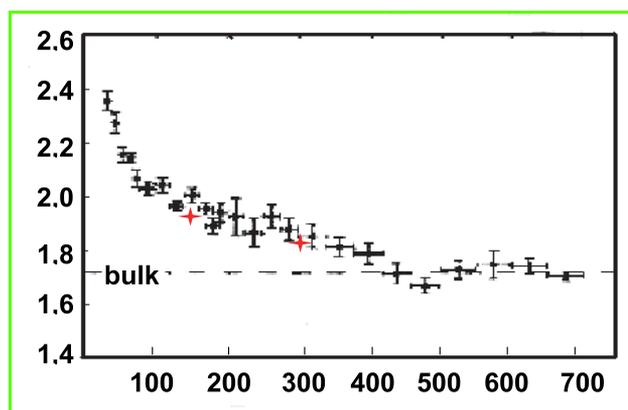


Figure 2 - Mesures d'aimantation en fonction de la taille d'agrégats de cobalt en phase gazeuse.  
Flèches : mesures d'aimantation de nanoparticules d'environ 150 et 300 atomes de cobalt préparés par voie organométallique.

### 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  $^{13}\text{C}$  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.

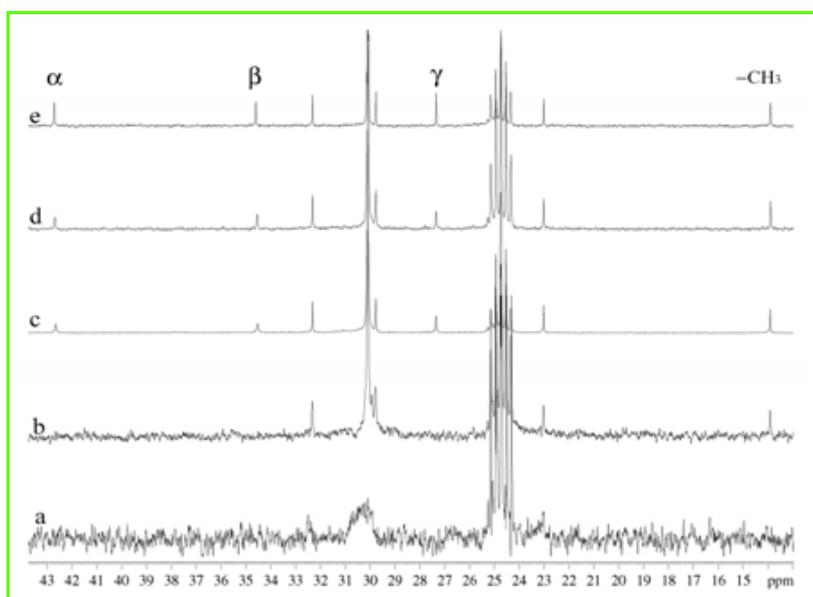


Figure 3 - Spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  ( $d^8$ -THF, 101 MHz) de colloïdes de ruthénium stabilisés par HDA ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ ).

(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  $\text{H}_2$ ), 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,  $\text{H}_2\text{O}$ ) conduit à la libération de  $\text{H}_2$  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  $\text{D}_2$  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  $\text{D}_2$  dans une solution de ces particules ou la mise sous atmosphère de  $\text{D}_2$  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  $\text{D}_2$

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  $\text{D}_2$  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.

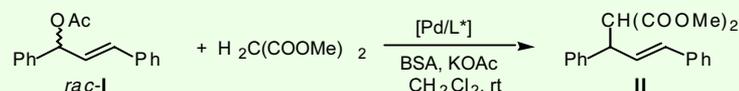
### Ligands directeurs

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).

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



| entrée | catalyseur | I/Pd/L <sup>a</sup> | temps (h) | conv. (%) <sup>b</sup> | ee II (%) <sup>c</sup> | ee I (%) <sup>c</sup> |
|--------|------------|---------------------|-----------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| 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 [Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en présence de HDA conduit à de gros cristaux (100 nm) cubiques et polydisperses

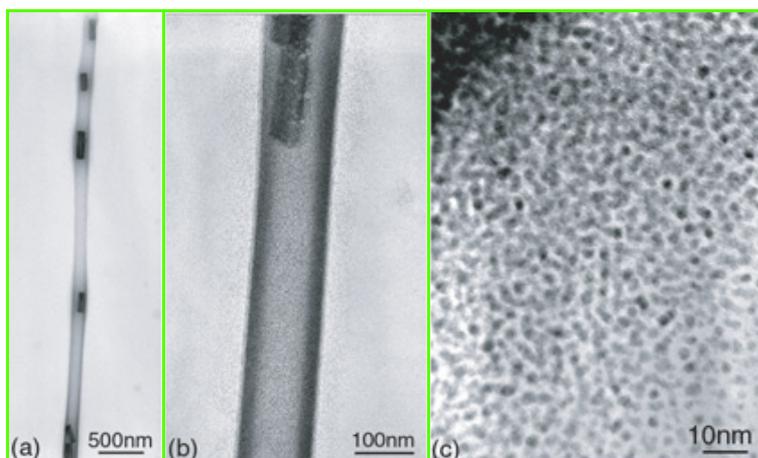


Figure 4 - Images de microscopie à transmission à différents grossissements de superstructures résultant de l'auto-organisation de nanoparticules stabilisées pour moitié par 4-HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SH. (a) x 15 000, (b) x 100 000 et (c) x 600 000.

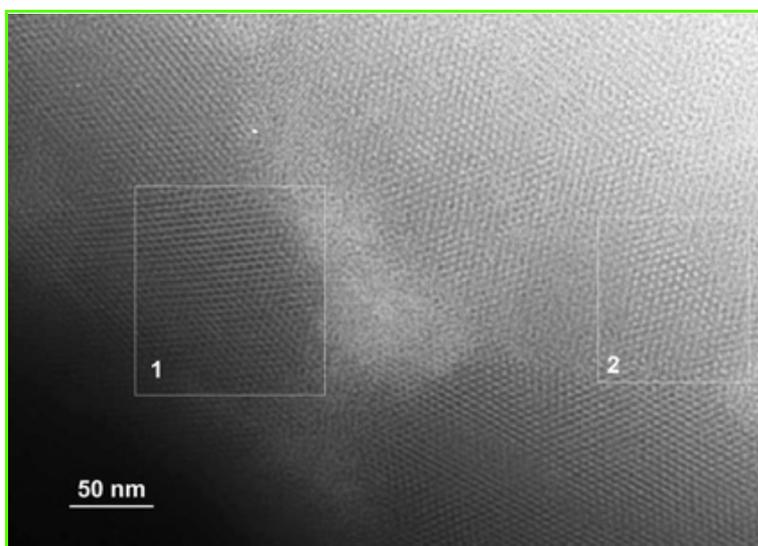


Figure 5 - Auto-organisation sur substrat de carbone de particules de Ni-Fe. (1) multicouches, (2) monocouches.

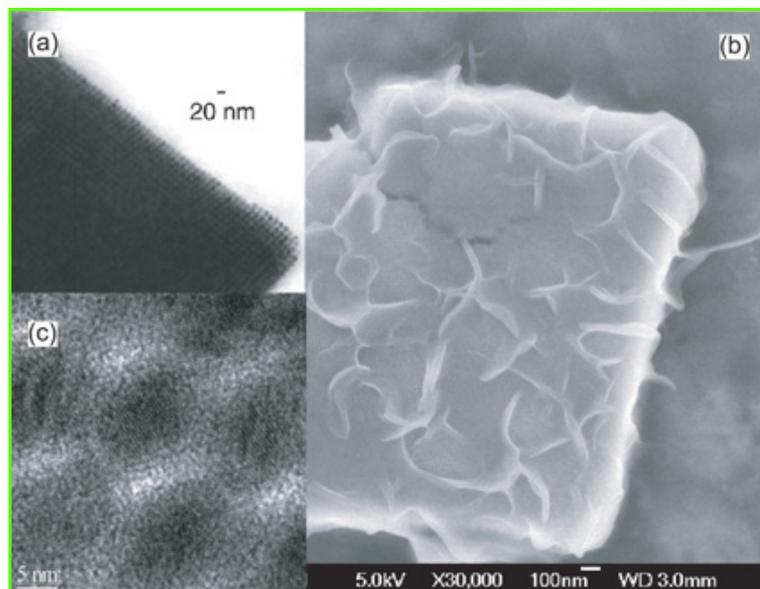


Figure 6 - Crystallisation de nanoparticules d'étain au sein de super-réseaux. (a) super-cristal facetté vu en TEM ; (b) image par microscopie à balayage montrant des particules incluses dans un super-cristal et la gangue organique ; (c) image à haute résolution montrant l'alignement des plans atomiques 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)<sub>2</sub> 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

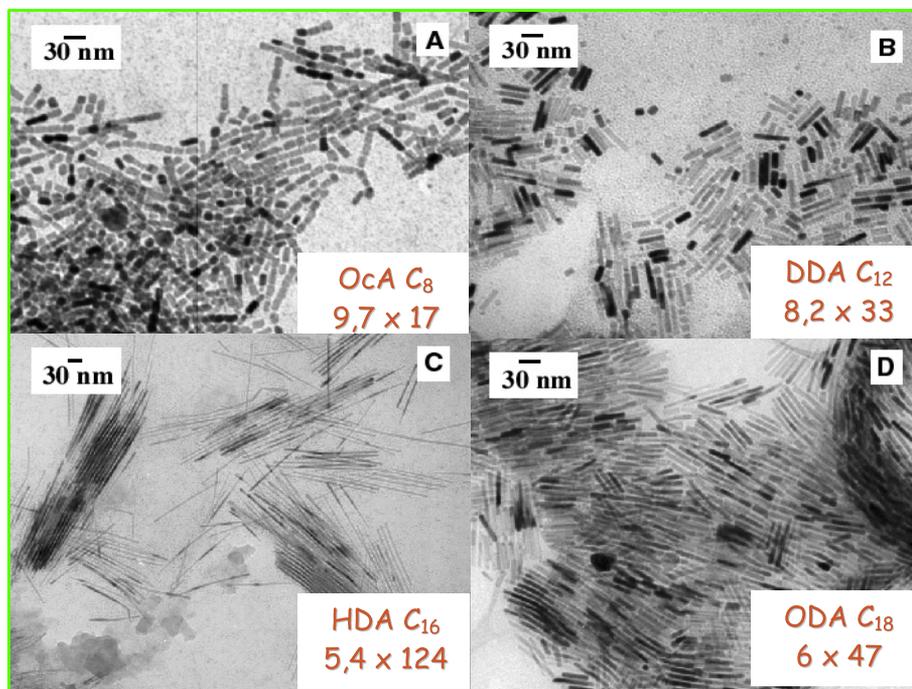


Figure 7 - Nanobâtonnets de cobalt préparés en utilisant un mélange d'acide oléique et d'amine. A) octylamine ; B) dodécylamine ; C) hexadécylamine ; D) octadécylamine. En bas à droite de chaque image : taille moyenne des bâtonnets.

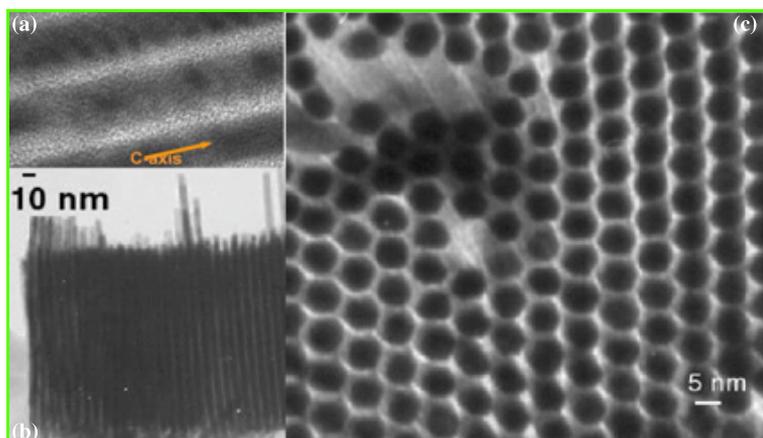


Figure 8 - Super-réseau de nanobâtonnets de cobalt. (a) vue de dessus montrant l'empilement hexagonal ; (b) vue de côté ; (c) image à haute résolution.

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 hydrures 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

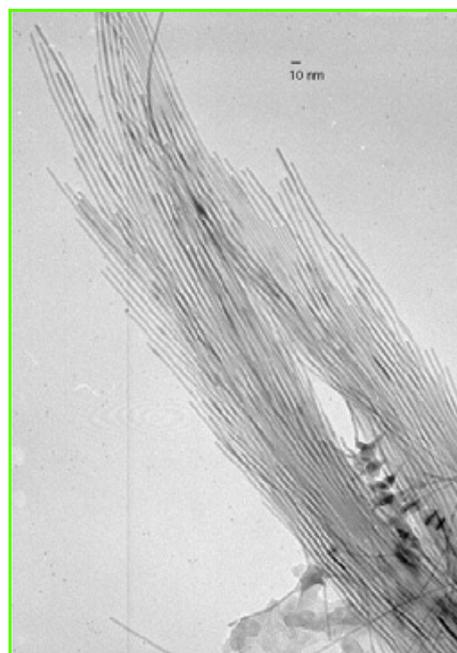


Figure 9 - Nanofils de cobalt.

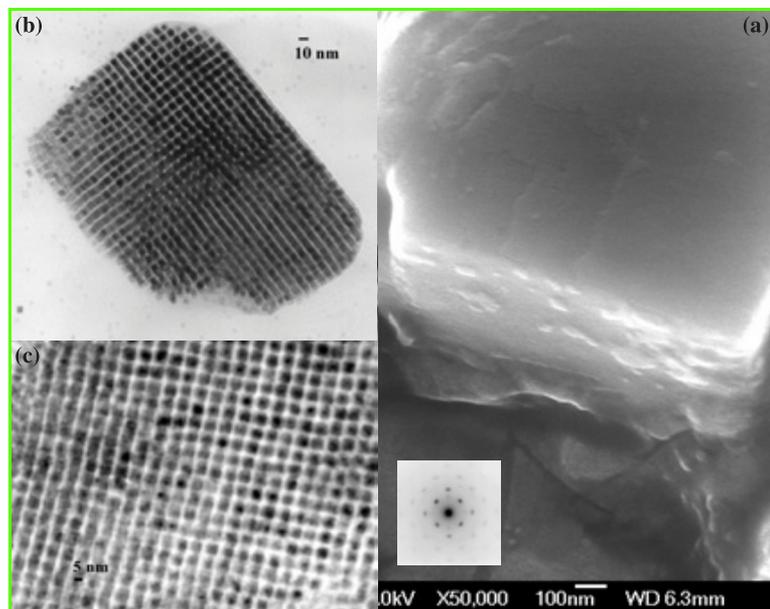


Figure 10 - Super-réseaux de nanocubes de fer. Vue d'un « super-cube » par (a) microscopie à balayage, (b) microscopie à transmission, (c) ultramicrotomie.

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  $\text{SnO}_2$  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  $\text{InCp}$ . 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  $\text{ZnC}_y$  ( $\text{C}_y = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) 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

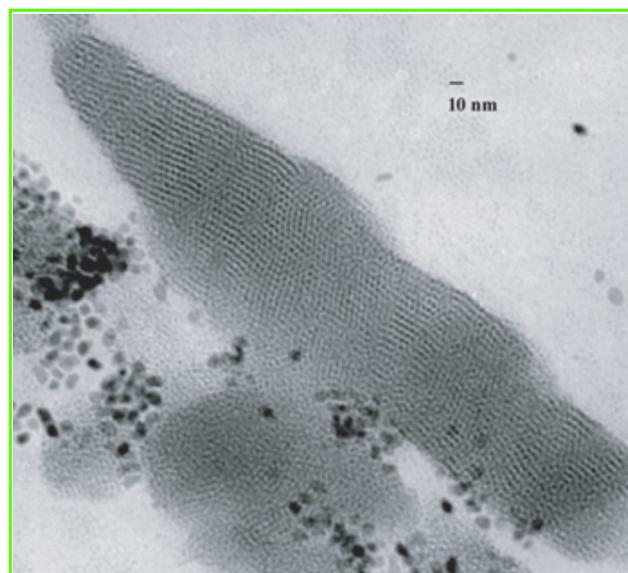


Figure 11 - Image de microscopie électronique à transmission après coupe par ultramicrotomie d'une poudre de nanoparticules de cobalt obtenues après chauffage 3 h à 150 °C. On observe la présence de super-cristaux et la coalescence de nanoparticules à l'intérieur du réseau.

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  $\text{SnO}_2$ . 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  $\text{Sn/SnO}_x$ , 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  $\text{NO}_2$ . Ils sont sélectifs et selon les dopages et modes opératoires des capteurs, on peut par exemple discriminer CO,  $\text{H}_2$  et  $\text{NO}_2$  [38].

La recherche dans ce domaine continue avec l'utilisation de nouveaux matériaux sélectifs ( $\text{In}_2\text{O}_3$  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.

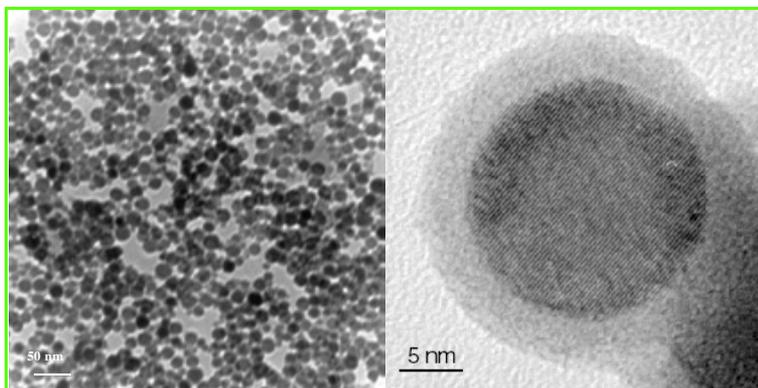


Figure 12 - Nanoparticules d'étain stabilisées par une couche d'oxyde d'étain. A) vue d'ensemble par microscopie à transmission ; B) image à haute résolution.

### 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,

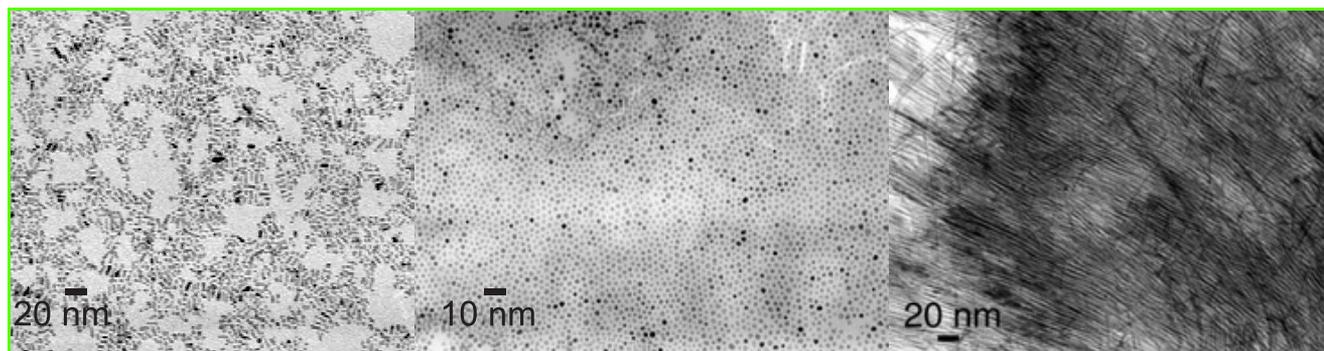


Figure 13 - Différentes nanoparticules de ZnO obtenues selon les conditions réactionnelles. Respectivement de haut en bas : nanobâtonnets, particules sphériques et nanofils.

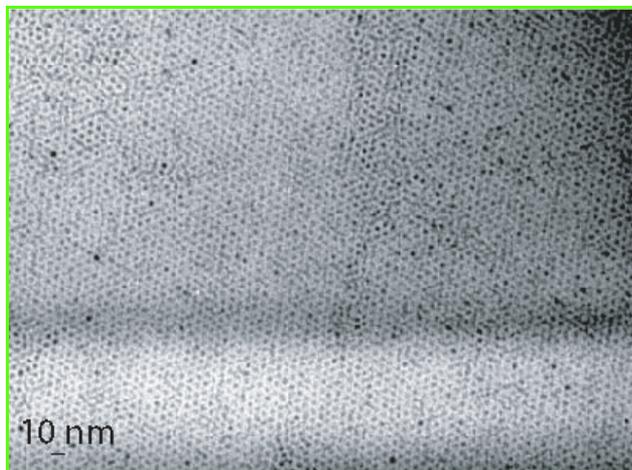


Figure 14 - Auto-organisation de nanoparticules de ZnO en deux dimensions.

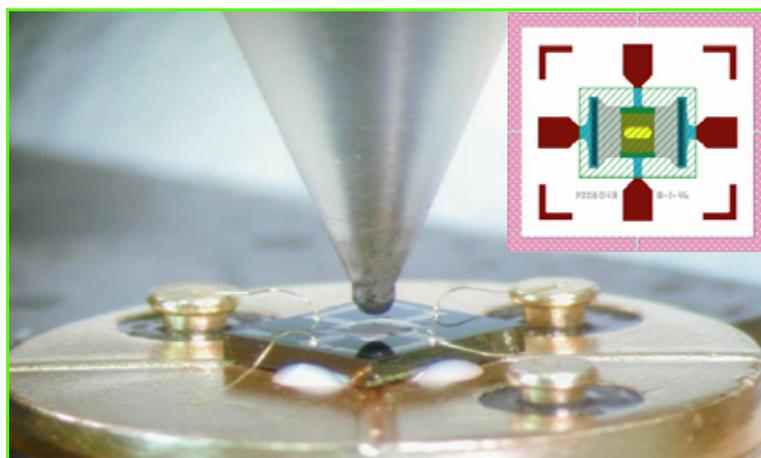


Figure 15 - Dépôt d'une goutte de colloïde sur un capteur schématisé en haut et à droite de l'image (image MiCS).

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<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub> (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<sub>x</sub>Rh<sub>1-x</sub> and Co<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub> 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-C<sub>16</sub> 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 In<sub>3</sub>Sn 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(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, *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 SnO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub> 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/SbF<sub>5</sub>)

For more information, visit our web site: [www.plantes-industrie.com](http://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](mailto:fabrice.leborgne@pierre-fabre.com)



Plantes & Industrie



Pierre Fabre  
Médicament

# (Nano)magnétisme moléculaire

Michel Verdaguer, Anne Bleuzen, Rodrigue Lescouëzec, Valérie Marvaud et Cyrille Train

**Résumé** Le magnétisme moléculaire est une discipline récente qui conçoit, réalise, étudie de nouveaux objets moléculaires magnétiques à propriétés prévisibles et veille à leurs applications. L'article est un survol des efforts de recherche dans le domaine du nanomagnétisme moléculaire. Les molécules-aimants ou les chaînes-aimants, découvertes récemment, présentent à la fois des propriétés d'aimants durs classiques et l'effet tunnel quantique magnétique. Cet effet a été caractérisé expérimentalement pour la première fois sur ces molécules-aimants. Ces systèmes ouvrent une voie vers le stockage d'une information magnétique sur **une** molécule et vers le calcul quantique électronique. Les matériaux magnétiques moléculaires multifonctionnels sont une ouverture à la fois vers le plus petit et vers le plus complexe. L'intérêt et les limites de l'approche moléculaire « bottom-up » vers le nanométrique sont brièvement discutés.

**Mots-clés** **Anisotropie magnétique, effet tunnel quantique magnétique, interaction d'échange, matériaux magnétiques multifonctionnels, molécule-aimants, nanomagnétisme, photomagnétisme.**

**Abstract** **Molecular (nano)magnetism**  
Molecular magnetism is a recent discipline which designs, synthesizes, studies and uses new molecular magnetic objects with predictable properties. The paper is an overview of some research endeavours in the field of molecular nanomagnetism. The recently appeared single molecule magnets and single chain magnets present both properties of classical hard magnets and the magnetic quantum tunneling effect. The last effect was experimentally discovered on those single molecule magnets. Multifunctional magnetic molecular materials open a perspective not only towards the smallest but towards the more complex. Interest and limitations of the « bottom-up » molecular approach towards nanodimensions are briefly discussed.

**Keywords** **Exchange interaction, magnetic anisotropy, magnetic quantum tunneling effect, multifunctional magnetic materials, single molecule magnets, nanomagnetism, photomagnetism.**

## Maîtriser le spin

Dans le domaine du magnétisme, parallèlement à l'essor du travail sur les nanoparticules magnétiques constituées d'oxydes ou de métaux tridimensionnels (voir l'article de B. Chaudret), le magnétisme moléculaire est un domaine en plein développement [1-4].

On peut définir le magnétisme moléculaire comme la discipline scientifique qui conçoit, réalise, étudie et exploite des systèmes magnétiques moléculaires possédant des propriétés nouvelles mais prévisibles. De manière plus générale, il s'agit de la chimie, de la physique et (en partie) de la biologie des systèmes moléculaires à couches ouvertes, possédant des électrons « célibataires ». Le magnétisme moléculaire associe étroitement, de manière pluridisciplinaire, chimistes moléculaires, physiciens du magnétisme, spectroscopistes, physiciens et chimistes quantiques, ingénieurs. Les lecteurs de *L'Actualité Chimique* ont pu se familiariser avec ce domaine grâce au numéro spécial en hommage à Olivier Kahn [5].

*La spécificité des systèmes magnétiques moléculaires est la présence, sur la molécule, d'électrons célibataires, dotés d'un spin, d'un moment magnétique qui est indissolublement source et sonde des propriétés (figure 1).*

Tous les ingrédients nécessaires à d'importantes applications dans le domaine nanométrique sont déjà réunis dans

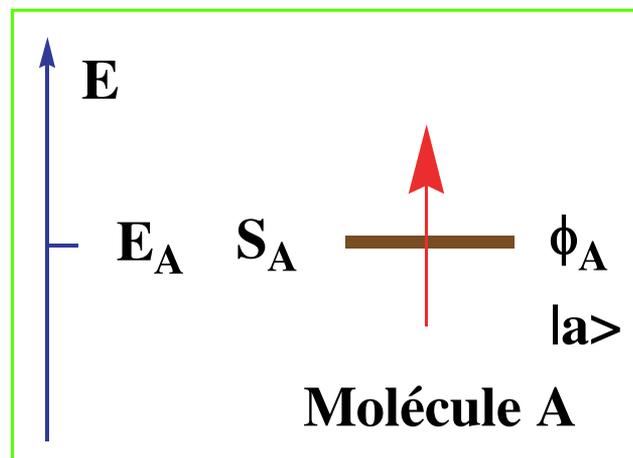


Figure 1 - L'électron célibataire (doté d'une charge électrique, d'un moment magnétique élémentaire, d'un spin  $S$ ) est décrit dans une molécule  $A$  par une fonction d'onde  $\phi_A$  ou  $|a\rangle$ . Il est à la fois la source des propriétés magnétiques et la sonde qui permet de les étudier...

cette situation d'un spin porté par une molécule dont la taille peut varier entre un et plusieurs centaines de nanomètres : un spin élémentaire est capable de prendre deux orientations sous l'influence du champ magnétique. Le phénomène peut être modulé par des stimuli extérieurs : température, lumière, pression en vue du stockage et de la transmission de l'information, calcul, affichage et commutation, etc.

Le travail du chimiste dans ce domaine est de concevoir et de synthétiser des molécules dont l'état fondamental possède un spin de valeur élevée, de coupler les spins entre eux, d'associer cette propriété magnétique à d'autres propriétés en fonction des applications recherchées (couleur, solubilité, anisotropie...). Cette démarche est illustrée par le schéma de la figure 2. Le nanomagnétisme peut être approché de deux manières : par le haut (« top-down ») ou par le bas (« bottom-up »). La démarche « top-down » est souvent celle des

physiciens, des métallurgistes, des chimistes du solide, qui partent du solide tridimensionnel macroscopique et en réduisent la taille vers le micrométrique, puis le nanométrique. La démarche du chimiste moléculaire est, à l'opposé, la démarche « bottom-up » qui va du domaine subnanométrique au nanométrique. Comme toujours, les choses sont plus complexes : le développement de techniques d'élaboration de couches minces mono- ou oligoatomiques qu'utilisent les physiciens pour créer – sous vide – des objets magnétiques nanostructurés originaux peut être considéré comme relevant de l'approche « bottom-up », tandis que les techniques de contrôle de la croissance de particules de solides tridimensionnels (nanoparticules métalliques ou d'oxydes) sont une variante de l'approche « top-down ». Il est significatif que l'élaboration de ces nouveaux objets contribue à gommer la traditionnelle distinction entre le chimiste « qui crée son propre objet » et le physicien qui l'étudie. Le physicien transforme lui aussi la matière et le chimiste ne se prive pas de l'étudier !

L'élaboration de nano-objets magnétiques moléculaires par l'approche « bottom-up » utilise les méthodes traditionnelles de la chimie moléculaire, le plus souvent en solvant, notamment aqueux, dans des conditions douces de température et de pression, normales ou supercritiques. Les composés obtenus sont dotés de propriétés qui les distinguent nettement de leurs homologues métalliques ou oxydes : faible densité, transparence, solubilité facilitant la mise en forme, extrême diversité liée à des structures d'une infinie variété, fréquente biocompatibilité et capacité de recyclage. Certaines de ces qualités peuvent devenir des inconvénients (faible densité en élément magnétique, solubilité...) qui s'ajoutent à la fragilité, à l'évolution dans le temps (vieillesse) et souvent à la faiblesse des propriétés mécaniques des composés moléculaires. Cela suppose de devoir savoir maîtriser les liaisons fortes, qui assurent la stabilité des molécules, et les interactions relativement faibles entre molécules, qui assurent la stabilité des solides moléculaires.

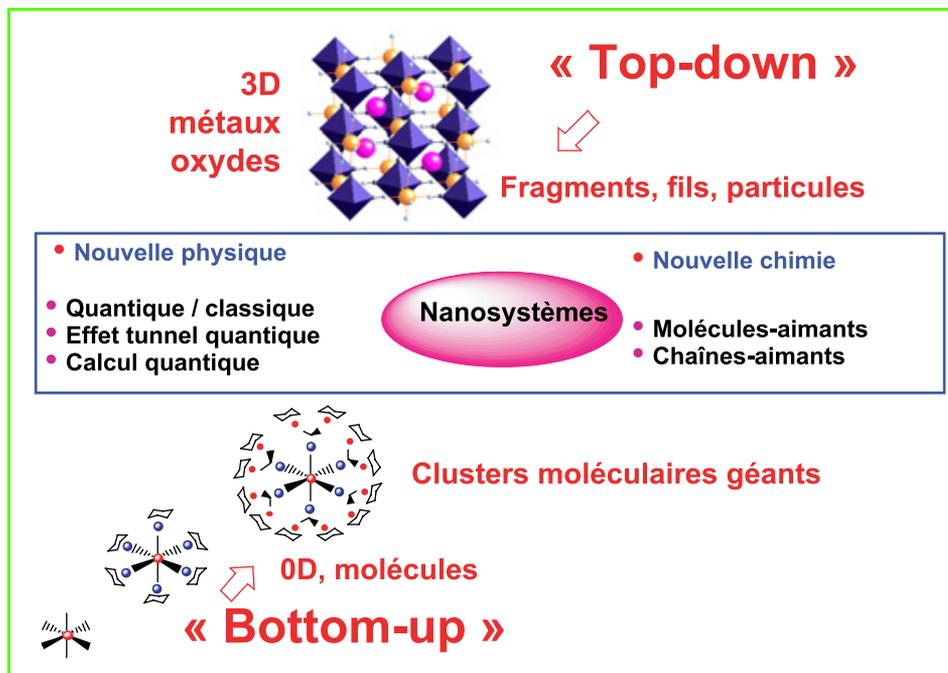


Figure 2 - Les approches « top-down » et « bottom-up » du nanomonde.

Le nanomagnétisme moléculaire part du bas, en contrôlant l'assemblage des éléments magnétiques, du subnanométrique au nanométrique, et au-delà grâce aux interactions entre les porteurs de spins géants. Dans le domaine nanométrique, naissent une nouvelle chimie, entre molécule et solide, et une nouvelle physique, entre quantique et classique.

La spécificité du magnétisme moléculaire est de devoir/ savoir contrôler les interactions le plus souvent très faibles, dites *interactions d'échange*, entre les électrons célibataires (non appariés) qui sont inférieures ou du même ordre de grandeur que les plus faibles des interactions intermoléculaires :  $1-1\ 000\ \text{cm}^{-1} \approx 12 \cdot 10^{-3} - 1,2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , comme nous le verrons plus loin. Ces électrons non appariés n'interviennent pas ou peu dans la liaison chimique : ce sont des électrons essentiellement non liants ou antiliants. L'interaction d'échange est une interaction à courte distance, qui permet de prévoir *a priori* les propriétés magnétiques du composé à partir de l'environnement immédiat du porteur de spin. Elle est souvent plus importante que les interactions magnétiques dipolaires qui s'exercent à longue distance, à travers l'espace. Elle est par exemple à l'origine du ferromagnétisme des métaux de transition comme le fer, le cobalt et le nickel à l'état massif.

Ainsi, la synthèse de matériaux magnétiques moléculaires, nanométriques ou non, utilise le vaste arsenal des méthodes de la chimie moléculaire, organique et inorganique, construisant d'abord la molécule de manière solide, puis l'organisant à l'échelle supramoléculaire grâce à des interactions plus subtiles. Son originalité vient du contrôle des interactions entre électrons célibataires et donc du choix des composants du système, des précurseurs, des ponts entre composants magnétiques, pour construire les édifices de structure et de propriétés magnétiques requises. Pour l'élaboration de nano-objets magnétiques, dans l'approche « bottom-up », le nanomagnétisme moléculaire fait croître ses objets à partir d'éléments de taille subnanométrique (ions de transition et petites molécules) dans des ensembles moléculaires ou supramoléculaires de plus en plus volumineux et complexes, porteurs de moments magnétiques de plus en plus importants. L'anisotropie du système moléculaire (qui privilégie une direction ou un plan, tant sur le plan structural que magnétique) est un autre paramètre à contrôler avec soin.

Le spin moléculaire, quelle que soit sa taille, dote le système d'une propriété et d'une fonction magnétiques. Parallèlement, on peut moduler structure et structure électronique moléculaires pour élaborer des systèmes multifonctionnels associant à la fonction magnétique d'autres fonctions utiles : électriques, optiques, thermiques, mécaniques...

Nous n'envisageons ci-après que quelques applications liées à la solution de problèmes sociaux contemporains : environnement, santé, stockage de l'information, calcul quantique. Nous utilisons, sans les développer, les avancées fondamentales de la connaissance qui ont résulté ou résulteront de l'apparition de nouveaux systèmes magnétiques moléculaires. A elles seules, ces recherches fondamentales justifieraient le développement de cette recherche pluridisciplinaire : bistabilité et commutation, systèmes anisotropes à haut spin associés à l'effet tunnel quantique magnétique et au calcul quantique par spin électronique, dynamique de spins des systèmes de basse dimension (transition de spin Peierls, gap de Haldane...) [6], exploration du domaine mésoscopique entre systèmes classiques et quantiques, notamment pour tous les régimes de renversement de l'aimantation..., mise en évidence de nouveaux effets physiques en synergie dans les matériaux multifonctionnels (photomagnétisme, effet dichroïque magnétochiral...).

## Quelques orientations riches d'applications

### Systèmes à transition de spin et bistabilité

Le contrôle du champ électrostatique autour d'un ion de transition dans un complexe mononucléaire grâce à l'environnement des molécules appelées ligands (champ des ligands), permet de fixer les propriétés magnétiques du complexe : un champ fort lève fortement la dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d, conduit à l'appariement des électrons dans les orbitales les plus basses en énergie (et donc à un spin minimum ou bas spin). Avec un

champ des ligands faible, l'éclatement en énergie des orbitales est moindre, ce qui conduit à la distribution des électrons sur un maximum d'orbitales (et à un spin maximum ou haut spin) (figure 3A-C).

La connaissance des propriétés des éléments de transition permet de choisir les configurations électroniques qui présentent ce phénomène, et la connaissance des molécules permet de créer une situation originale intermédiaire où le complexe moléculaire peut basculer aisément d'une situation à une autre sous l'effet de faibles contraintes extérieures, comme des variations de température ou de pression ou l'irradiation par de la lumière. Il s'agit du phénomène de « transition de spin » [1, 7]. Le passage haut spin/bas spin s'accompagne de changements structuraux, électroniques et optiques importants : le complexe change par exemple de couleur. Les interactions intermoléculaires avec les complexes voisins introduisent un phénomène collectif nouveau et conduisent dans certains cas à une hystérésis du phénomène [la transition dans le sens haut spin → bas spin n'intervient pas pour la même valeur de la contrainte extérieure (température, pression) que la transition dans le sens inverse bas spin → haut spin]. On est ainsi conduit à un domaine de bistabilité où le même système moléculaire existe dans deux états différents dans les mêmes conditions extérieures (même température, même pression...) : le système possède une « mémoire » de son histoire (thermique, pression...) (figure 3D). On peut alors envisager de stocker une information, d'utiliser le phénomène dans un dispositif d'affichage, etc. (figure 3E-F). Des ensembles nanométriques dispersés dans des milieux hétérogènes (biologiques le cas échéant) peuvent par exemple servir de nanocapteurs de température...

### Maîtrise de l'interaction d'échange entre centres magnétiques voisins - Complexes à spin élevé, du quantique au classique

L'une des forces du magnétisme moléculaire repose sur la compréhension du mécanisme d'interaction entre les élec-

trons, qui donne naissance aux propriétés magnétiques : tandis que l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck permet de décrire l'interaction isotrope entre deux spins  $S_a$  et  $S_b$  sous la forme d'un produit scalaire ( $H = -J S_a S_b$ ), les principes fondateurs de la mécanique quantique (Hund, Pauli) permettent de prévoir quand les moments magnétiques de deux électrons localisés dans une molécule seront antiparallèles ( $\uparrow\downarrow$ ) et donneront un état fondamental diamagnétique, ou seront parallèles ( $\uparrow\uparrow$ ) et donneront naissance à un état fondamental triplet. On peut plus généralement prévoir la nature de l'interaction entre deux centres paramagnétiques voisins, grâce à des modèles orbitales et à de simples considérations de symétrie : les moments magnétiques de deux spins voisins sont parallèles (interaction ferromagnétique) quand les orbitales sont orthogonales (cas du dioxygène), et sont antiparallèles (interaction antiferromagnétique) quand les orbitales se recouvrent, ce qui est le cas du dihydrogène... La constante d'interaction

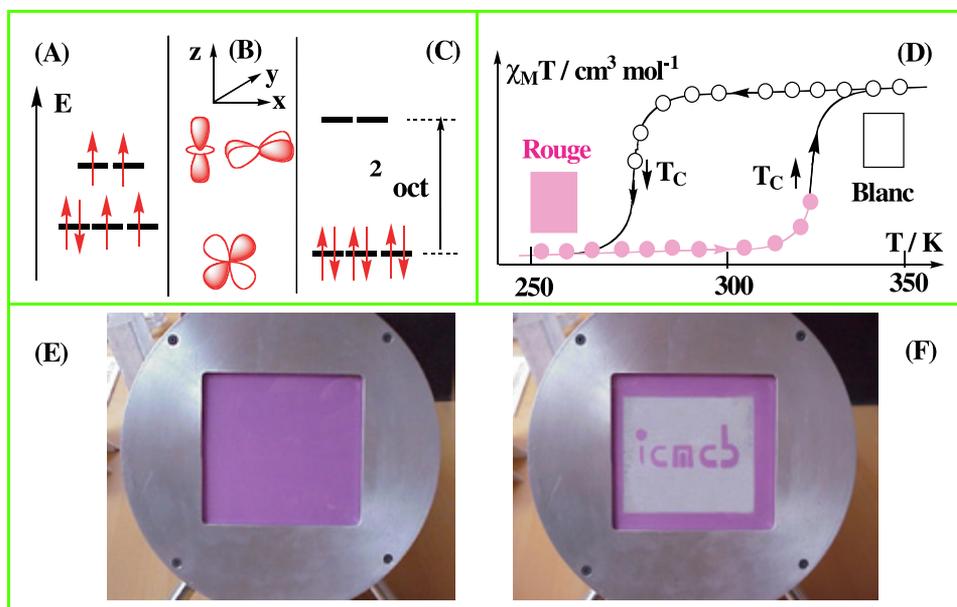


Figure 3 - La chimie moléculaire permet de varier le champ des ligands autour d'un ion de transition, de contrôler le passage haut spin (A)/bas spin (C), source de bistabilité (D). Un tel complexe à transition de spin inséré dans un dispositif électronique conventionnel (éléments chauffants et réfrigérants correctement adressés) devient un afficheur (J.-F. Letard, ICMC Bordeaux).

(ou de couplage)  $J$  entre les spins  $S_a$  et  $S_b$  est positive si le couplage est ferromagnétique, négative s'il est antiferromagnétique (figure 4). Quand les nombres d'électrons célibataires sur les deux centres – et leurs spins – sont différents et que les spins sont antiparallèles ( $\uparrow\downarrow$ ), le magnétisme résultant est non nul. C'est la version moléculaire du ferrimagnétisme, mis en évidence par L. Néel. Le recouvrement étant la chose du monde la plus répandue et la mieux partagée, le ferrimagnétisme est une approche singulièrement efficace qui fait naître le magnétisme d'une interaction antiferromagnétique ! [1, 5a, 6, 8].

Le contrôle de l'interaction entre voisins magnétiques dans des édifices possédant plusieurs porteurs de spins (éléments de transition ou radicaux organiques) permet d'obtenir des complexes moléculaires dont l'état de spin de l'état fondamental est supérieur au spin le plus élevé existant « naturellement » dans la classification périodique des éléments,  $S = 7/2$  pour l'ion gadolinium(III). Il existe désormais des molécules dont les spins vont de manière contrôlée d'un spin  $S = 0$  à un spin  $S = 51/2$ , avec des valeurs qui peuvent être entières ou demi-entières. Paul Rey et son équipe ont par exemple obtenu un spin  $S = 7$  en combinant trois types de porteurs de spins, ions fer(III) et nickel(II), ligands nitroxydes, tous couplés de manière ferromagnétique [9]. Il n'y a pas de limitation *a priori* de la valeur du spin, si ce n'est la chimie des édifices correspondants. Il est ainsi possible d'explorer de manière systématique le domaine qui va du spin quantique ( $1/2$ ) au spin classique ( $\infty$ ). Le nanomagnétisme moléculaire trouve là un terrain de prédilection (figure 5).

### Un domaine naissant : chimie et physique des molécules-aimants [11]

Cette maîtrise des interactions a ouvert la voie à un tout nouveau domaine où le magnétisme moléculaire peut apporter une pierre significative à l'édifice des nanosciences : celui des « molécules-aimants », domaine qui se développe rapidement. Le phénomène a été mis en évidence il y a quelques années [5b, 11]. Il se présente lorsque des molécules identiques portent chacune un spin élevé et possèdent de plus une forte anisotropie uniaxiale (placé dans un champ magnétique extérieur, le moment magnétique des molécules s'oriente plus facilement dans l'une des directions de l'espace, celle d'aimantation « facile », figure 6A). Refroidi en présence d'un champ magnétique, puis placé en champ nul, le système moléculaire garde une aimantation rémanente (moments magnétiques parallèles à la direction du champ) et montre une vitesse de relaxation de l'aimantation extrêmement lente, due à une barrière d'anisotropie proportionnelle au carré du spin (figure 6B), avant d'atteindre l'état où les orientations des spins se distribuent à nouveau dans toutes les directions de l'espace ! La constante de proportionnalité est la constante d'anisotropie  $D$  (ou de dégénérescence en champ nul). Elle peut être calculée à partir des constantes d'anisotropie des constituants magnétiques de la molécule et son existence anticipée grâce à la symétrie moléculaire (anisotropie structurale).

Cela signifie que, sans interaction entre les molécules, une telle assemblée de molécules possède un ordre magnétique à longue distance et des propriétés d'aimant et d'aimant dur, comme l'indique la figure 7B avec l'exemple du com-

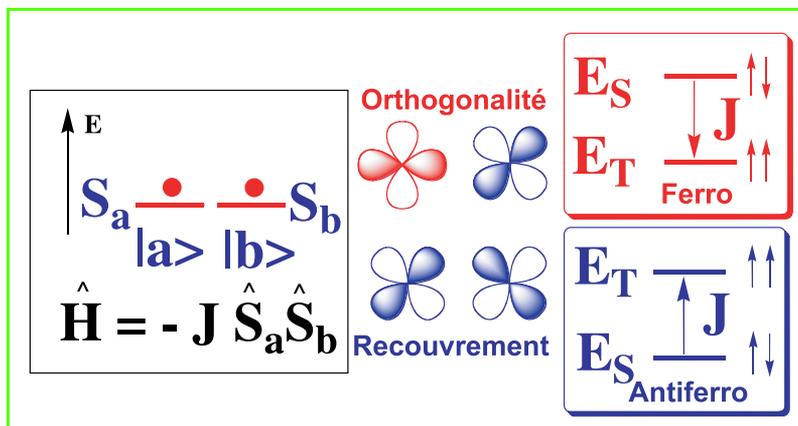


Figure 4 - Il est possible de contrôler la nature de l'interaction  $J$  entre deux spins voisins  $S_a$  et  $S_b$  grâce à la symétrie et au recouvrement des orbitales  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  des électrons non appariés. L'interaction d'échange est d'essence orbitale.

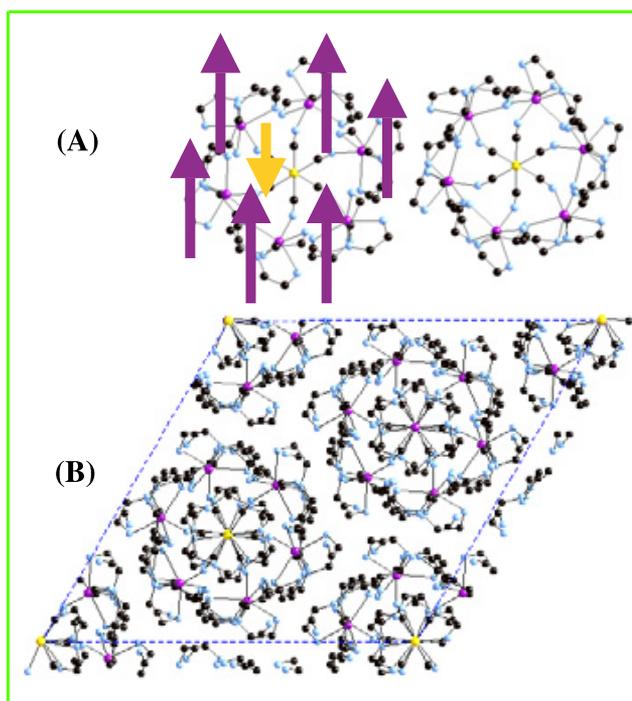


Figure 5 - (A) des molécules dotées de spin élevé ( $S = 27/2$ ) sont obtenues grâce à l'interaction antiferromagnétique entre les six ions manganèse(II) périphériques ( $S = 5/2$ , flèches violettes) et l'ion chrome(III) central ( $S = 3/2$ , flèche jaune); (B) les ligands périphériques et les contre-ions (non représentés) qui assurent la neutralité électrique isolent les molécules les unes des autres. Les molécules s'organisent dans le cristal à distance nanométrique (d'après V. Marvaud [4b, 10]).

plexe « Mn12 » [un cœur d'ions manganèse(III) et (IV) isolés de l'extérieur par des ions acétate]. C'est un effet macroscopique, observé sur une assemblée de molécules avec une barrière d'environ 70 Kelvins. Cette barrière est d'origine moléculaire. Cela signifie que le jour où seront disponibles, grâce aux efforts conjugués des physiciens et des ingénieurs, des têtes d'écriture et de lecture magnétiques suffisamment sensibles et localisées, il peut devenir possible de stocker une information magnétique sur une molécule, à condition que celle-ci soit suffisamment anisotrope et que son spin soit suffisamment élevé. Il est même possible de quantifier le « suffisamment » : une barrière d'anisotropie robuste à la

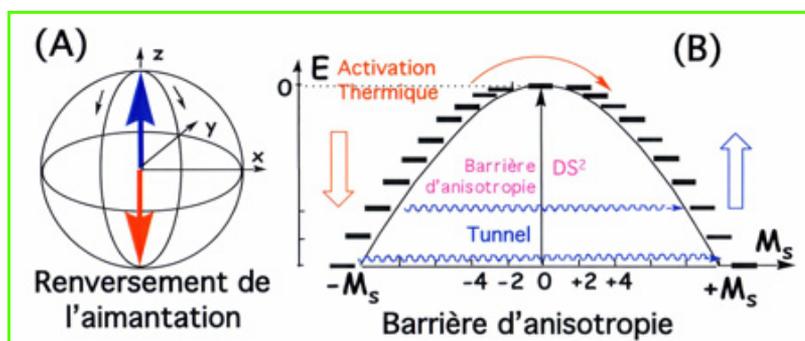


Figure 6 - Un ensemble de molécules à spin élevé anisotrope (A) peut se comporter comme un « aimant » sans interaction entre les molécules grâce à la barrière d'anisotropie  $DS^2$  existant dans l'état fondamental (B) entre la position spin down (à gauche,  $M_S = -S$ ) et la position spin up (à droite,  $M_S = +S$ )...

On peut « renverser le spin » de deux manières : triviale (par activation thermique, en passant par les intermédiaires de  $M_S = \pm S$  à 0) ou plus subtile, par effet tunnel (flèches ondulées bleues). Une grande barrière permet le stockage de l'information. Le contrôle de l'effet tunnel ouvrirait la voie à l'utilisation de ces systèmes pour le calcul électronique quantique.

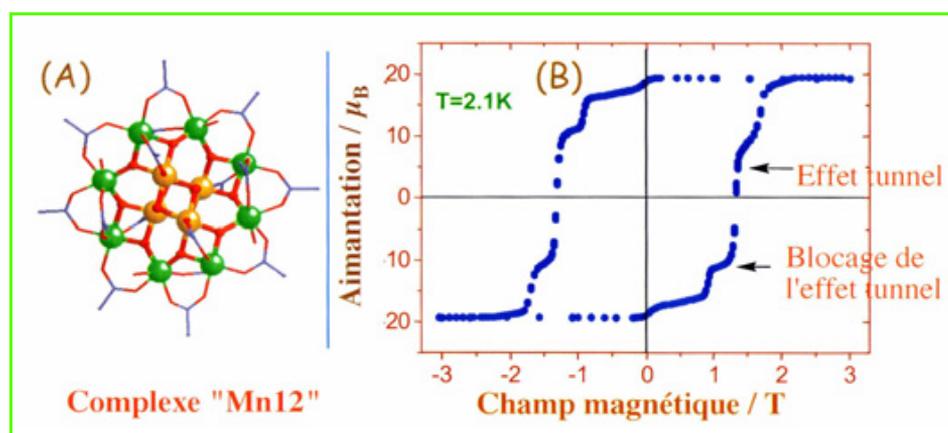


Figure 7 - (A) Le complexe « Mn12 » et (B) son cycle d'hystérésis à basse température.

Le système se comporte à la fois comme un aimant dur classique et met en évidence, pour la première fois, l'existence d'un effet tunnel quantique magnétique (d'après D. Gatteschi, [5b, 11]).

température ambiante (*i.e.*  $\Delta E = 400 \text{ K} = DS^2$ ) peut être construite à partir d'un spin  $S = 20$  et d'une anisotropie  $|D| = 1 \text{ K}$  ( $D < 0$ ), ce qui n'est pas hors de portée. Le plus difficile sans doute est d'obtenir un état fondamental de spin élevé peuplé à la température ambiante, ce qui nécessite des constantes d'interaction très fortes entre composants magnétiques de la molécule (*i.e.*  $J \approx 400 \text{ K}$ ). Des espèces à pont oxyde entre les ions métalliques, comme les polyoxométallates [12], sont de nature à relever ce nouveau défi. Il restera alors à fixer et à organiser ces molécules-aimants sur une surface, suffisamment éloignées les unes des autres (pour éviter les inévitables interactions magnétiques dipolaires à travers l'espace), mais pas trop (pour ne pas perdre en densité de stockage), pour obtenir des éléments de mémoire à l'échelle moléculaire, ayant potentiellement une forte densité de stockage. L'étape de fixation de molécules sur une surface a été réalisée avec des molécules « ordinaires » et ne présente donc pas de difficultés conceptuelles ou matérielles : des « pieds » pour permettre la fixation moléculaire, des chaînes latérales, non magnétiques et d'encombrement adapté, peuvent répondre à cette partie du cahier des charges, d'organisation ou d'auto-organisation supramoléculaire de molécules sur une surface.

L'application possible de systèmes moléculaires pour le stockage massif de l'information magnétique nécessite évidemment la levée d'autres verrous technologiques relatifs notamment à la précision et à la vitesse d'écriture et de lecture... et donc un travail pluridisciplinaire passionnant entre chimistes, physiciens et technologues (figure 8).

Cette application (lointaine) des molécules-aimants en matière de stockage de l'information, pour spectaculaire qu'elle soit, ne doit pas masquer d'autres applications possibles. Par exemple, ces nano-aimants, fixés sur des membranes perméables, peuvent intervenir en chimie analytique et de l'environnement dans la séparation d'espèces magnétiques et non magnétiques en solution : les ions paramagnétiques seraient d'abord retenus en présence d'un champ magnétique et séparés du flux des espèces diamagnétiques, avant d'être libérés en l'absence de champ. Associé à des processus électrolytiques permettant de faire varier degré d'oxydation, structure électronique et donc magnétisme, le procédé peut être d'application extrêmement générale. Ces mêmes molécules-aimants, aisées à fonctionnaliser, peuvent servir de nanovecteurs de médicaments vers des cibles atteintes par guidage magnétique...

### Le calcul quantique à l'aide de spins électroniques : un domaine futuriste ?

Une autre perspective, complètement différente, celle du calcul électronique quantique, est attachée à ces systèmes moléculaires anisotropes à spin élevé, grâce à l'utilisation de la dégénérescence des niveaux d'énergie dans l'état fondamental de spin. Elle est née de la mise en évidence expérimentale sur ces objets d'un effet prédit

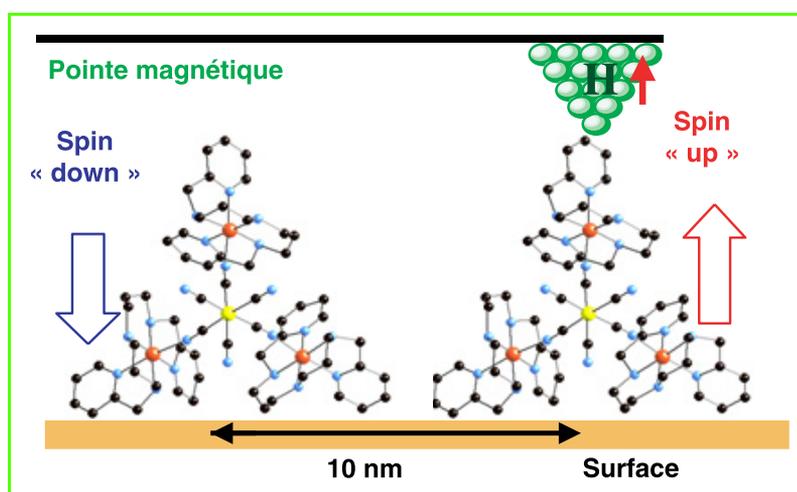


Figure 8 - Représentation schématique, futuriste et naïve... de l'adressage d'une molécule unique par une pointe magnétique « nanoscopique » ultrasensible. Sur un ensemble de molécules refroidies sous champ (spin « down ») s'applique un champ magnétique local  $H$  qui renverse le moment magnétique d'une molécule. La molécule représentée (« CrNi3 ») a été synthétisée au laboratoire CIM2 [4b, 10].

théoriquement depuis longtemps mais jamais clairement observé : l'effet tunnel quantique magnétique macroscopique, illustré pour la molécule Mn12 en *figure 7B*. Une explication très simplifiée est la suivante (voir aussi [5b et 11]) : en champ magnétique appliqué nul, dans l'état fondamental de spin  $S$ , l'anisotropie  $D$  ( $< 0$ ) lève la dégénérescence des différents niveaux d'énergie  $M_S$  ( $-S \leq M_S \leq +S$ ) (*figure 6B*). Chaque paire de niveaux  $\pm M_S$  reste dégénérée ; pour renverser l'aimantation, au lieu de vaincre la barrière d'anisotropie par activation thermique, on peut passer d'un état  $+M_S$  à un état  $-M_S$  par effet tunnel. Celui-ci nécessite la combinaison des niveaux d'énergie  $\pm M_S$  donc leur exacte coïncidence en énergie. Les niveaux d'énergie  $\pm M_S$  ont une certaine largeur, modulée par le champ magnétique dipolaire des autres molécules, le couplage hyperfin entre spins électroniques et spins nucléaires et d'autres paramètres physiques encore à élucider [11]. L'application d'un champ magnétique extérieur, par effet Zeeman, élève l'un des niveaux et abaisse l'autre ; il supprime donc l'effet tunnel. Cela conduit aux spectaculaires courbes d'hystérésis en marches d'escalier de la *figure 7B* : les marches correspondent au renversement rapide de l'aimantation par effet tunnel pour certaines valeurs du champ magnétique, régulièrement espacées, tandis que les paliers correspondent à la suppression de l'effet tunnel. Pour le calcul « quantique », certains théoriciens comme D. Loss à Bâle, postulent que le renversement de l'aimantation dans un niveau  $M_S$  convenablement excité et peuplé par une onde électromagnétique (dans le domaine de l'infrarouge lointain) de  $+M_S$  (mémoire à l'état 0) à  $-M_S$  (mémoire à l'état 1) peut être extrêmement rapide (de la picoseconde à la femtoseconde) quand les niveaux  $\pm M_S$  coïncident en énergie. Le renversement devient bloqué quand on impose aux deux niveaux des énergies différentes, permettant ainsi soit le passage extrêmement rapide d'une « mémoire » d'un état 0 à un état 1, soit son blocage. De telles expériences d'excitation par infrarouge se poursuivent avec succès au laboratoire Louis Néel à Grenoble sur la molécule-aimant « Fe8 » (W. Wernsdorfer, B. Barbara, communication personnelle). L'existence de divers niveaux  $M_S$  et des excitations sélectives vers ces niveaux peuvent permettre de rêver à la réalisation de plusieurs processus parallèles ! Ici encore, les verrous technologiques pour la mise en œuvre pratique sont nombreux et extrêmement difficiles à surmonter. Mais il est significatif que la seule existence de ces nouveaux objets magnétiques moléculaires ouvre de telles perspectives, d'ores et déjà explorées.

### Nanobâtonnets magnétiques

On a cru quelque temps que ces propriétés de relaxation lente de l'aimantation seraient limitées à des espèces de dimension zéro (complexes polynucléaires anisotropes à haut spin). Très récemment, sont apparues en Italie (Sessoli), au Japon (Miyasaka), en France (Clerac, Lescouezec) et en Espagne (Julve, Lloret), de nouvelles espèces dans le zoo infini des

espèces magnétiques moléculaires : ce sont des chaînes contenant souvent des ions cobalt(II), d'anisotropie uniaxiale (dite aussi de type Ising) qui se comportent comme des nanobâtonnets magnétiques présentant des phénomènes analogues à celles des molécules-aimants précédentes, mais à spin beaucoup plus élevé. Ces nouveaux objets anisotropes accroissent encore les chances d'applications possibles dans les domaines précédemment cités. La *figure 9* illustre la structure et les propriétés magnétiques de l'un de ces systèmes, réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle franco-espagnole et d'une collaboration européenne [13].

### Entre molécule et solide : chaînes, plans, fractales...

Entre molécules-aimants et aimants à précurseurs moléculaires se situe un ensemble considérable de systèmes de dimensions intermédiaires (1D, 2D) ou fractales. Nous ne citerons que deux exemples de cette chimie en plein développement : la synthèse de systèmes moléculaires nanostructurés, carrés, cages, étoiles... Dans le cas des dendrimères, ils peuvent être conçus comme des porteurs de spins ou comme des squelettes-éponges capables de complexer un nombre bien déterminé d'ions magnétiques, différent à chaque génération : le spin total, les propriétés d'anisotropie et l'aimantation changent de manière contrôlée à chaque génération de dendrimères. De la même manière, et avec un œil sur les propriétés magnétiques des espèces biologiques (ferritine, etc.), se développe la synthèse d'entités ambivalentes à cœur oxyde, proche des oxydes traditionnels et à périphérie moléculaire, où des ligands moléculaires bloquent le développement tridimensionnel de l'oxyde, ajustent la charge globale et assurent des propriétés inédites de solubilité pour la mise en forme de ces nanoxydes moléculaires.

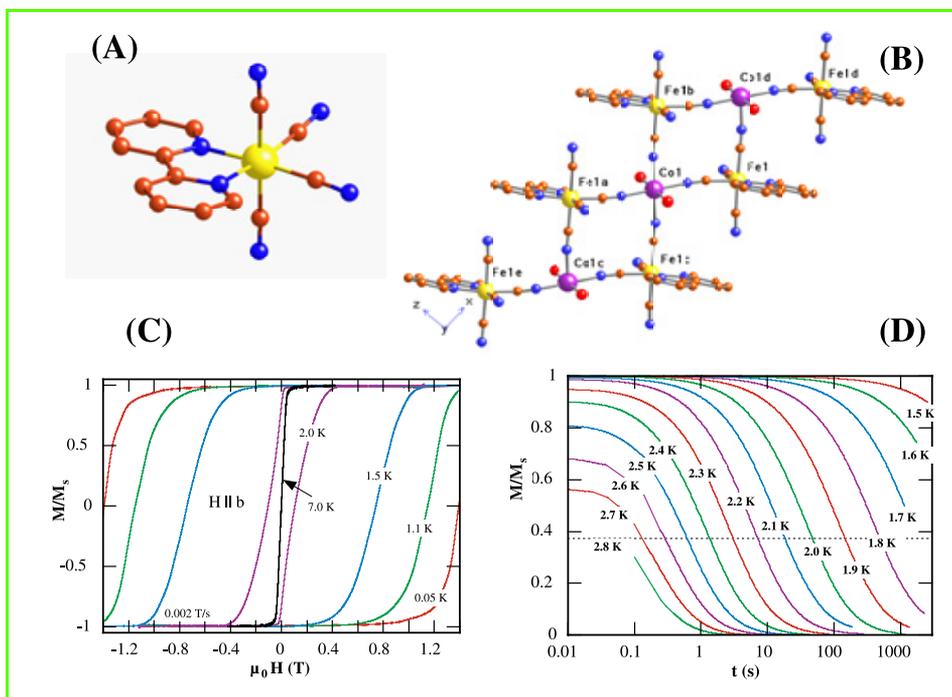


Figure 9 - Nanofils magnétiques ou chaînes-aimants.

(A) : précurseur moléculaire anisotrope  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_4(\text{bipyridine})]^-$  ; (B) : structure d'une chaîne bimétallique  $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}$  à ponts cyanure. Mesures d'aimantations relatives à l'aide d'un microSQUID ; (C) : on observe une forte rémanence et une forte coercivité à très basse température, analogues à celles d'un aimant dur ; (D) : le système est porté à saturation de l'aimantation et replacé rapidement en champ nul. On mesure alors l'aimantation rémanente en fonction du temps : la relaxation est de plus en plus lente quand la température diminue ([13], M. Julve et W. Wernsdorfer, communications personnelles).

### Des aimants à partir de molécules [14-18]

Un autre domaine d'application possible des matériaux magnétiques moléculaires est celui des aimants tridimensionnels à précurseurs moléculaires. Ils sont obtenus dans des conditions douces de température et de pression, souvent en phase aqueuse, grâce (i) au choix raisonné de la structure géométrique de la molécule initiale et de ses composants, ions métalliques et ligands ; (ii) à un contrôle attentif de la structure résultante du solide ; (iii) à la maîtrise de la nature et de l'intensité de l'interaction entre les ions paramagnétiques ou des radicaux organiques : dans les aimants purement organiques, où les électrons célibataires sont uniquement portés par des orbitales s ou p, les interactions et les températures d'ordre magnétiques sont faibles ( $T_C = 1,48$  K pour un adamantane-dinitroxyde, synthétisé par le groupe de A. Rassat). Les interactions et les températures d'ordre sont beaucoup plus élevées pour des systèmes bimétalliques très symétriques du type bleu de Prusse où une synthèse rationnelle permet d'atteindre puis de dépasser la température ambiante avec des températures de Curie supérieures à la température d'ébullition de l'eau ( $T_C = 376$  K) [6, 8,14-15]. Ces systèmes ne concurrenceront pas les aimants permanents classiques oxydes, métaux ou alliages qui sont d'une grande utilité quotidienne, mais leur faible densité, leur transparence, leur couleur variable, l'électrochromisme de certains d'entre eux, leur température de Curie variable, proche de la température ambiante ou supérieure, sont autant d'atouts qui peuvent donner lieu à des applications spécifiques : dispositifs d'affichage, sondes thermiques, interrupteurs magnétiques, machines thermodynamiques de transformation d'énergie solaire en énergie mécanique, etc. C'est le seul cas où l'obtention de particules nanométriques nécessitera l'approche « top-down ». Une revue récente, dédiée aux découvreurs du bleu de Prusse pour le tricentenaire de la découverte [16] fait le point sur les méthodes de synthèse utilisées par divers groupes de recherche (Bleuzen, Catala, Choudury, Chow, Dujardin, Gacoin, Mallah, Mann, Mingo-taud, Vaucher, Zhou) pour parvenir à des matériaux de taille nanométrique (jusqu'à 5 nm) et pour contrôler leur organisation à diverses échelles par interaction contrôlée entre particules : précipitation contrôlée, synthèse en micelles inverses, couches de Langmuir Blodgett, utilisation de divers « moules » où les nanoparticules croissent dans les espaces laissés vacants, cristaux de silice colloïdale, etc. La *figure 10* montre des cristaux cubiques de taille submicrométrique d'un

analogue photomagnétique fer-cobalt du bleu de Prusse (voir ci-après), obtenus par contrôle de la vitesse de précipitation.

### Vers des matériaux magnétiques multifonctionnels [17-20]

L'intervention des matériaux magnétiques moléculaires dans le domaine des nanosciences se manifeste aussi avec les potentialités de matériaux magnétiques moléculaires multifonctionnels dont l'apparition est permise par la flexibilité de la chimie moléculaire.

Dans un certain nombre de systèmes, les chimistes ont obtenu la coexistence des propriétés magnétiques et de propriétés de (supra)conduction ou optiques. La flexibilité de la construction des matériaux moléculaires permet en effet d'envisager des édifices comportant deux types de sous-réseaux : l'un support des propriétés magnétiques, l'autre vecteur des propriétés électriques ou optiques. L'archétype de ces systèmes bifonctionnels est un système d'anneaux hexagonaux plans de taille nanométrique, anioniques, bimétalliques, para-, ferro- ou ferri-magnétiques à ponts oxalate, qui permet l'intercalation d'empilements cationiques (supra)conducteurs de molécules organiques de type TTF et BEDT-TT, ou encore de molécules actives en optique non linéaire. Les plans ont un espacement variable, également à distance nanométrique. L'un des enjeux est de créer des interactions significatives entre les deux sous-réseaux moléculaires, de contrôler l'une des propriétés (conduction) par l'autre (magnétisme) ou de les faire agir en synergie. Une double nanostructuration est envisageable, dans les plans et perpendiculaire aux plans.

Dans d'autres systèmes, les chimistes exploitent la photosensibilité des matériaux afin d'ajuster leurs propriétés magnétiques. Le principe est simple : pour les systèmes à transition de spin par exemple, un photon permet d'exciter à basse température un complexe bas spin en un complexe haut spin métastable (effet LIESST, pour « light induced excited spin state trapping ») ; de même, l'excitation d'un ligand photosensible (quelle que soit la température) peut modifier le champ des ligands autour de l'ion métallique et provoquer la transition de spin (effet LD-LISC, pour « ligand driven light induced spin cross-over »). Dans des systèmes bimétalliques couplés, où les ions métalliques sont pontés par un ligand, le photon peut exciter une paire d'ions de transition, initialement diamagnétique, et créer à basse température une paire paramagnétique métastable (qui revient à l'état fondamental à

plus haute température -  $T \geq 120$  K) : une paire Co(III)-Fe(II) diamagnétique peut devenir une paire Co(II)-Fe(III) ferrimagnétique. Dans un solide analogue du bleu de Prusse, ces excitations moléculaires provoquent l'apparition de ferrimagnétisme ou de ferromagnétisme photo-induit. En d'autres termes, ils permettent une écriture magnétique à l'aide de photons [18]. La lecture magnéto-optique est possible sur ces échantillons transparents. Le caractère spectaculaire provient de ce qu'une excitation localisée entraîne un changement macroscopique (transition dia-ferrimagnétique...). Les nanocristaux aujourd'hui disponibles atteignent de 5 à 200 nm (*figure 10*). Un exemple plus récent porte sur un système où ce sont des molécules qui présentent cet effet

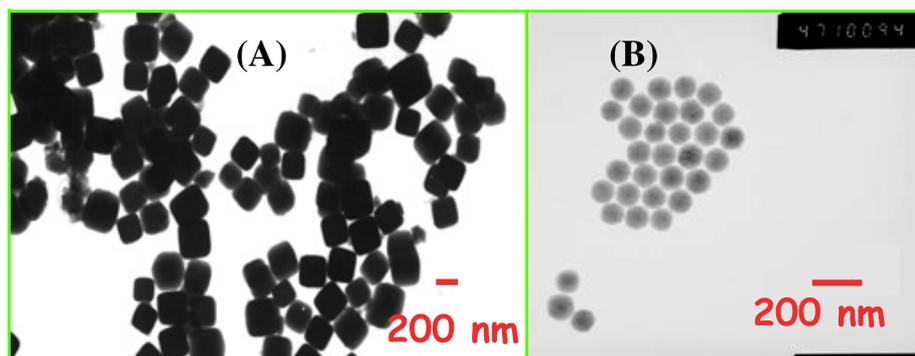


Figure 10 - (A) : cristaux cubiques de taille submicrométrique d'un analogue fer-cobalt de bleu de Prusse. L'insertion contrôlée d'ions alcalins dans le réseau cubique permet de créer et d'ajuster les propriétés photomagnétiques ; (B) : il est également possible de contrôler l'organisation des nanoparticules entre elles (ici en arrangement compact).

A. Bleuzen, S. Bidault, A. Bachschmidt, résultats non publiés. Clichés : P. Beaunier, service de microscopie électronique, UPMC.

photomagnétique. Dans un complexe octacyanomolybdate(IV),  $\text{MoCu}_6$ , un transfert d'électron photo-induit à basse température dans une paire  $\text{Mo(IV)-Cu(II)}$  qui devient  $\text{Mo(V)-Cu(I)}$  crée un complexe de spin 3 qui perdure jusqu'à des températures très élevées  $T \approx 250 \text{ K}$  [19]. Il devient donc possible de changer de manière durable, par des photons, l'état magnétique d'une molécule dans un solide tridimensionnel, où la capacité de stockage d'information est évidemment plus importante que sur une surface. Si le problème à résoudre est toujours l'adressage (pour écrire et lire l'information sur *une* molécule), il est significatif que la chimie soit désormais capable de créer de tels objets (figure 11).

Notre dernier exemple de développement possible de nanosystèmes magnétiques multifonctionnels fait intervenir magnétisme et activité optique (chiralité) : un complexe métallique comme l'ion trisoxalatochromate(III) est paramagnétique et de symétrie  $D_{3d}$ , il est chiral. Énantiomériquement pur, il présente une activité optique (effet Cotton). Associé à des ions paramagnétiques comme le nickel(II) ou le manganèse(II), il donne les structures hexagonales planes anioniques déjà citées qui se révèlent des aimants ferromagnétiques. En présence de précurseurs énantiomériquement purs de taille et de charge bien choisies (par exemple l'ion  $[\text{Ru(II)(bipyridine)}_2(\text{phenylpyridine})]^+$ ), il conduit à des édifices tridimensionnels où l'ensemble des centres métalliques, enroulés autour du précurseur chiral ( $\Delta$  ou  $\Lambda$ ), présentent la même chiralité ( $\Delta$  ou  $\Lambda$ ) donnant lieu à une activité optique [20]. L'interaction des ions paramagnétiques à travers le pont oxalate, bien comprise, conduit à des aimants ferromagnétiques tridimensionnels (figure 12).

En dessous de la température de Curie, le plan d'une lumière polarisée linéairement va donc pouvoir tourner soit par rupture de la symétrie dans l'espace (effet Cotton), soit par rupture de la symétrie dans le temps (effet Faraday). Il est prévu théoriquement (D. Barron, Glasgow) que ces aimants optiquement actifs puissent présenter un effet croisé, proportionnel à la fois à la chiralité et à l'aimantation. Cet effet magnéto-chiral doit donc être bien plus important pour un aimant que pour un complexe paramagnétique. C'est ce que nous avons observé avec M. Gruselle, G. Wang et G. Rikken (résultats non publiés). Au-delà des applications possibles des propriétés magnéto-optiques de tels systèmes, l'existence de l'effet magnéto-chiral inverse permet de prévoir et de démontrer [21] l'apparition d'un excès énantiomère dans un système magnétique racémique sous l'action d'un champ magnétique appliqué ! Et peut relancer l'hypothèse qui attribue la

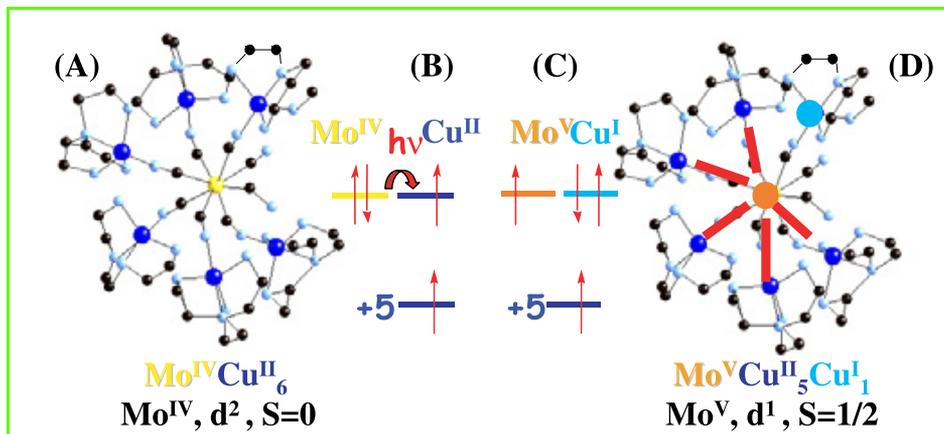


Figure 11 - (A) et (B) : molécule  $\text{MoCu}_6$  avant excitation. L'ion  $\text{Mo(IV)}$  central, de configuration électronique  $d^2$  (en jaune) est diamagnétique. Les six ions  $\text{Cu(II)}$  périphériques de configuration électronique  $d^9$ , ( $S = 1/2$ ) (en bleu) sont isolés magnétiquement ; (C) : le transfert d'électron photo-induit conduit à un ion  $\text{Cu(I)}$   $d^{10}$ ,  $S = 0$  (bleu clair) et à un ion  $\text{Mo(V)}$  central,  $d^1$ ,  $S = 1/2$  (orange) en interaction ferromagnétique forte avec les cinq ions cuivre(II) restants ; (D) : molécule  $\text{MoCu}_1\text{Cu}^{\text{II}}_5\text{Cu}^{\text{I}}_1$ . Les interactions d'échange « s'allument » entre  $\text{Mo(V)}$  et  $\text{Cu(II)}$  (schématisées par les traits rouges). Le spin moléculaire est  $S = 3$  [19]. (Adapté de J.M. Herrera et V. Marvaud).

chiralité du monde vivant à une possible intervention d'un champ magnétique intense...

## En guise de conclusion

Nous souhaitons avoir montré à l'aide de quelques exemples, inévitablement limités et réducteurs, que l'extrapolation de résultats récents et l'ouverture de nouveaux domaines de recherche peuvent permettre à la chimie maîtrisée des espèces magnétiques moléculaires, au magnétisme moléculaire et à la chimie moléculaire de jouer un rôle significatif au sein des nanosciences, de la manipulation d'une molécule-aimant sur une surface à l'utilisation d'aimants nanométriques à précurseurs moléculaires, légers et transparents, ou encore en contribuant à l'apparition de

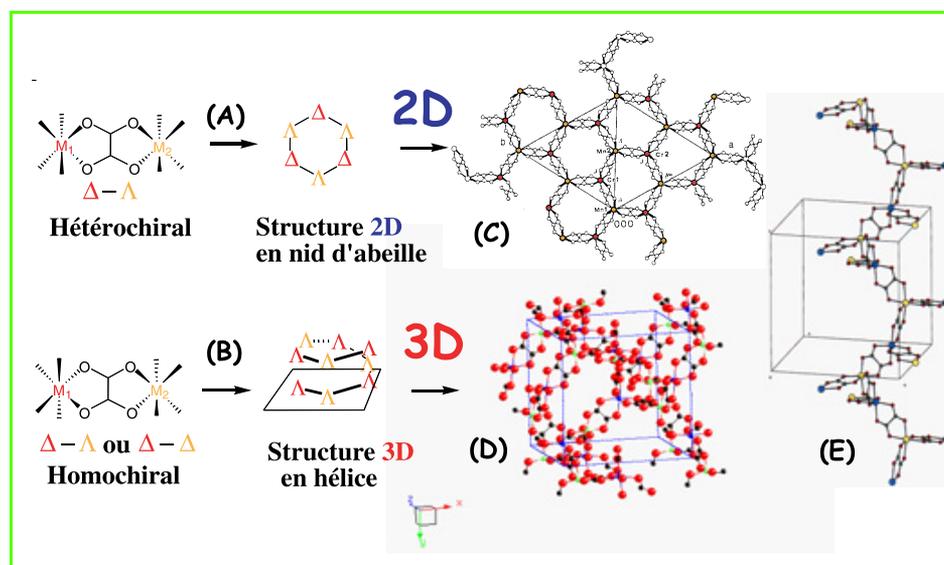


Figure 12 - (A) : des paires hétérochirales  $\Delta-\Lambda$  ou  $\Lambda-\Delta$  conduisent à un réseau en nid d'abeille (B), bidimensionnel plan (C) ; (D) : des paires homochirales  $\Delta-\Delta$  ou  $\Lambda-\Lambda$  conduisent à un réseau tridimensionnel constitué d'hélices (D), interconnectées (E) (adapté de R. Clément, M. Gruselle, C. Train et S. Decurtins [4a, 20]).

matériaux magnétiques multifonctionnels inédits. Il ne s'agit pas seulement d'aller vers le plus petit. *Il s'agit également de maîtriser le complexe.* L'imagination du chimiste, sa capacité à répondre de manière originale aux besoins scientifiques ou sociaux, exprimés dans un processus de collaboration avec physiciens, biologistes, ingénieurs et théoriciens, apparaissent comme les seules limites et peuvent donc faire naître légitimement quelques espoirs.

### Remerciements

Michel Verdaguer est reconnaissant aux pouvoirs publics, français (Ministère de l'Éducation nationale, CNRS, UPMC), catalans (ICREA, Université de Barcelone), allemands (DFG) et européens (réseaux TMR du 5<sup>e</sup> Plan, Programme « Molecular Magnets » de l'ESF, réseau d'excellence « Magmanet » du 6<sup>e</sup> Plan) de lui avoir donné les moyens de mener à bien ce travail avec les cosignataires, leurs étudiants et les collaborations citées.

### Références

- [1] a) Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993 ; b) *Structure and Bonding*, 1987, 68, p. 89 ; c) *Accounts of Chemical Research*, 2000, 33, p. 647 ; d) Magnétisme moléculaire, *La Recherche*, 1994, 25, p. 163.
- [2] *Molecular Magnetism, New Magnetic Materials*, K. Itoh, M. Kinoshita (eds), Kodansha, Gordon and Breach, Tokyo, 2000.
- [3] *Magnetoscience: molecules to materials*, vol. 1-5, J.S. Miller, M. Drillon (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2001-2004.
- [4] *Molecular Magnets, recent highlights*, W. Linert, M. Verdaguer (eds), Springer, Berlin, 2003 : a) Clément R., Decurtins S., Gruselle M., Train C., Polyfunctional two- (2D) and three- (3D) dimensional oxalate bridged bimetallic magnets, p. 20 ; b) Marvaud V., Herrera J.M. *et al.*, High spin and anisotropic molecules based on polycyanometalate chemistry, p. 149.
- [5] D. Olivier, J.J. Girerd, M. Verdaguer (eds), *L'Act. Chim.*, juin 2001, Hommage à Olivier Kahn : a) Verdaguer M., Magnétisme moléculaire, un hommage à Olivier Kahn, p. 9 ; b) Gatteschi D., From molecular magnets to magnetic molecules, p. 21.
- [6] Gadet V., Regnault L.P., Renard J.-P., Verdaguer M., Du gap de Haldane aux aimants moléculaires, *L'Act. Chim.*, 2005, 284, p. 10.
- [7] a) Gülich P., Hauser A., Spiering H., Thermal and optical switching of iron(II) complexes, *Angew. Chem.*, 1994, 33, p. 2024 ; b) *Spin cross over in transition metal compounds*, vol. I-III, P. Gülich, H.A. Goodwin (eds), Springer, Berlin, 2004.
- [8] Verdaguer M., Rational design of molecular magnetic materials, a tribute to Olivier Kahn, *Polyhedron*, 2001, 20, p. 1115.
- [9] Vostrikova K.E., Luneau D., Wernsdorfer W., Rey P. *et al.*, A S = 7 ground spin-state cluster built from three shells of different spin carriers, ferromagnetically coupled, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, p. 718.
- [10] a) Marvaud M., Scullier A., Verdaguer M., Cyanide compounds. Two polynuclear nickel(II)-hexacyanochromium(III) complexes, *Inorganic Syntheses*, 2004, 34, p. 147 ; b) Marvaud V., Decroix C., Scullier A. *et al.*, Hexacyanometalate molecular chemistry, part 1 and 2, *Chemistry, A European Journal*, 2003, 9, p. 1677 et 1692.
- [11] a) Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M., Magnetic bistability of a metal-ion cluster, *Nature*, 1993, 365, p. 141 ; b) Gatteschi D., Sessoli R., Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials, *Angew. Chem.*, 2003, 42, p. 268.
- [12] Godin B., Gouzerh P. *et al.*, Coordination chemistry of the hexavacant tungstophosphate [H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>48</sub>]<sup>12-</sup> with Fe(III) ions, *Angew. Chem.*, 2005, 44, sous presse.
- [13] Lescouëzec R., Vaissermann J., Ruiz-Pérez C., Julve M., Gatteschi D., Wernsdorfer W. *et al.*, Cyanide-bridged iron(III)-cobalt(II) double zigzag ferromagnetic chains: Two new molecular magnetic nanowires, *Angew. Chem.*, 2003, 42, p. 1483.
- [14] Ferlay S. *et al.*, A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue, *Nature*, 1995, 378, p. 701.
- [15] Verdaguer M., Girolami G., Magnetic Prussian blue analogues, in ref. [3], vol. V, p. 283.
- [16] Dujardin E., Mann S., Morphosynthesis of molecular magnetic materials, *Adv. Mater.*, 2004, 16, p. 1125.

- [17] a) Sato O., Hashimoto K. *et al.*, Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide, *Science*, 1996, 272, p. 704 ; b) Verdaguer M., Molecular electronics emerges in molecular magnetism, *Science*, 1996, 272, p. 698.
- [18] a) Bleuzen A., Cartier dit Moulin C. *et al.*, Photo-induced ferrimagnetic systems in Prussian blue analogues C<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>y</sub> (C<sup>+</sup> = alkali cation), *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, p. 6648 et 6653 ; b) *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, p. 12536 et 12544 ; c) Bleuzen A., Escax V. *et al.*, Thermally induced electron transfer in a CsCoFe Prussian blue derivative: the specific role of the alkali metal ion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, p. 3728 et 2005, 44, p. 2.
- [19] Herrera J.M., Marvaud V., Verdaguer M., Mathonière C. *et al.*, Reversible photoinduced magnetic properties in the heptanuclear complex [Mo(IV)(CN)<sub>2</sub>(CN-Cu-L)<sub>6</sub>]<sup>8+</sup>: a photomagnetic high-spin molecule, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, p. 4633.
- [20] Andrés R., Brissard M., Gruselle M., Train C. *et al.*, Rational design of three dimensional (3D) optically active molecule-based magnets, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, p. 4633.
- [21] Raupach E., Rikken G.L.J.A., Train C., Malézieux B., Modeling of magneto-chiral enantioselective photochemistry, *Chem. Phys.*, 2000, 261(3), p. 373.



**Michel Verdaguer.** Spécialiste de magnétisme moléculaire, il est professeur émérite à l'université Pierre et Marie Curie (UPMC)\*, chercheur invité ICREA à l'université de Barcelone et membre de la Conférence de rédaction de *L'Actualité Chimique*.

M. Verdaguer

**Anne Bleuzen** développe la chimie des matériaux photomagnétiques. Elle a obtenu sa thèse et a été maître de conférences à l'UPMC. Elle vient d'être nommée professeur à l'université Paris-Sud (Laboratoire de chimie inorganique).



A. Bleuzen



**Rodrigue Lescouëzec** vient d'être nommé maître de conférences à l'UPMC, après une thèse en cotutelle à l'université de Valence (Espagne) et à l'UPMC. Il travaille dans le domaine de la RMN paramagnétique et synthétise des chaînes aimants.

R. Lescouëzec

**Valérie Marvaud** est chargée de recherches au CNRS. Après une thèse à Toulouse, elle a été nommée au CNRS à Bordeaux puis à Paris. Au laboratoire CIM2, elle développe la chimie des molécules à haut spin (notamment photomagnétiques) et des dendrimères magnétiques.



V. Marvaud



**Cyrille Train** est maître de conférences à l'UPMC. Il a obtenu sa thèse en magnéto-optique de couches minces magnétiques à l'université Paris-Sud. Il développe la chimie et les études physiques d'aimants optiquement actifs.

C. Train

\* Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, Unité CNRS 7071, Case 42, bât. F74, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01 44 27 30 59. Fax : 01 44 27 38 41. Courriel : miv@ccr.jussieu.fr <http://www.ccr.jussieu.fr/cim2/activites/m3.html>

# Les molécules-machines

Christian Joachim et Jean-Pierre Launay

|                  |   |
|------------------|---|
| <b>Résumé</b>    | L'article décrit un certain nombre de réalisations et d'expériences basées sur la « molécule unique ». La synthèse chimique fournit des molécules d'une grande complexité pour lesquelles on peut étudier, après dépôt sur une surface appropriée, des phénomènes fondamentaux : transport d'électrons, commutation, amplification, actions mécaniques. Une grande importance est attachée au contrôle précis de la connexion molécule/métal. L'outil d'étude essentiel est ici le microscope à effet tunnel, qui permet dans un premier temps l'identification et l'observation précise de la molécule (y compris sa conformation), et dans un second temps, l'accès aux propriétés de l'objet unique. |
| <b>Mots-clés</b> | <b>Commutateur moléculaire, amplificateur moléculaire, rotor moléculaire, machine moléculaire, microscope à effet tunnel, nanojonction, marche atomique.</b>  |
| <b>Abstract</b>  | <b>The molecular machines</b><br>The paper describes several realizations and experiments based on a « single molecule ». Chemical synthesis yields highly elaborated molecules which can be deposited on a suitable surface, so that basic processes can be studied: electron transport, switching, amplification, mechanical actions. The precise control of the molecule/metal connection is of utmost importance. The main tool is here the scanning tunnelling microscope, allowing in a first step the identification and observation of the molecule (including its conformation), and in a second step, the study of the properties of this single object.                                      |
| <b>Keywords</b>  | <b>Molecular switch, molecular amplifier, molecular rotor, molecular machine, scanning tunnelling microscope, nanojunction, atomic step.</b>  |

Il est des dispositifs expérimentaux comme des machines qu'aucun principe de la physique ou loi de la chimie n'impose d'avoir une taille macroscopique. Certes, un cristal de silicium, superbement transformé en sa surface par les technologies de la micro-électronique, réalise des prouesses en calcul, en mémorisation ou en mécanique. Mais pour rendre de la matière non vivante utile à la fabrication d'un calculateur, d'une mémoire ou d'un transducteur, il n'est pas nécessaire qu'elle soit mise sous la forme d'un matériau massif, ou même d'une monocouche moléculaire. La matière vivante réalise également des prouesses fonctionnelles avec ses moteurs protéiques [1] ou ses neurones, mais ce sont des ensembles composés d'un nombre gigantesque d'atomes. Il est alors permis de s'interroger sur la plus petite taille que pourrait présenter un moteur, un calculateur ou un instrument de mesure. Cette question de machine rejoint alors les préoccupations des chimistes de synthèse, sans passer par la science des matériaux.

Depuis la découverte en 1989 que la microscopie à effet tunnel permet de manipuler la matière atome par atome [2], une nouvelle branche des sciences et techniques se développe qui pose comme principe de « rester en bas », c'est-à-dire de réaliser des dispositifs expérimentaux et des machines fonctionnelles avec le moins d'atomes possibles [3]. L'application de ce principe rencontre au moins deux problèmes :

l'intégration de toute une machine dans une molécule nécessite des moyens technologiques puissants afin de pouvoir échanger des ordres, des données, fournir de l'énergie ou des signaux de synchronisation avec cette molécule ;

il faut que la molécule ait suffisamment de ressources pour se prêter à cette fonctionnalisation [4].

La molécule doit donc s'agrandir pour accueillir la fonction et devient une molécule-monument. On peut parler alors de *monumentalisation* pour atteindre une fonction complexe, par opposition à la *miniaturisation* qui concerne maintenant les moyens de communication à mettre en œuvre pour atteindre cette molécule. Nous verrons même dans la suite qu'il n'est pas absolument nécessaire d'assurer les interfaces homme/molécule. Certaines machines moléculaires pourraient devenir autonomes, au grand bénéfice de notre santé et de notre environnement [5].

## Les « technologies » fondamentales

Quand le chimiste ou le physicien parle d'une molécule, il parle en général d'une classe d'équivalence de cette molécule, c'est-à-dire d'un *ensemble* de molécules. Ici au contraire, une molécule est une molécule *unique*, dont l'image peut être obtenue par exemple avec un microscope à effet tunnel. Comme cette molécule a été déposée sur une surface, elle a une conformation souvent différente de sa voisine de surface, qu'elle soit adsorbée auprès d'une marche monoatomique, sur un défaut ou tout simplement de par la proximité avec sa voisine.

Mais avant d'en arriver à cette étape d'imagerie, il nous faut d'abord concevoir la molécule en correspondance avec le dispositif ou la fonction à réaliser. Cette conception peut être tout à fait anthropomorphique, comme avec l'exemple de la charrette à bras moléculaire [6] ou des propositions de transistor unimoléculaire basées uniquement sur la forme de triode de la molécule [7] (*figure 1*). Mais il n'est pas nécessaire pour une molécule d'avoir des roues pour se déplacer sur une surface, et il n'est pas nécessaire à une

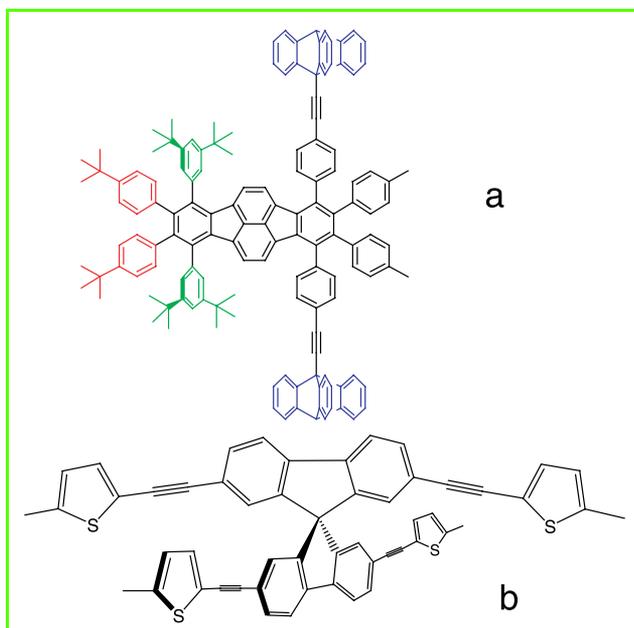


Figure 1 - a) La charrette à bras moléculaire [6]. En bleu : roues ; en vert : pieds ; en rouge : poignées. b) La triode moléculaire, réalisée à partir d'une « croix » (partie centrale uniquement) [7].

molécule de ressembler à un circuit électronique pour calculer [8].

Cette phase de conception nécessite un travail conjoint du chimiste théoricien et du chimiste de synthèse. Curieusement, au cours de ces années, nous avons noté que la fonction propre embarquée dans la molécule avait tendance à occuper de moins en moins de place par rapport aux groupements nécessaires à l'adaptation de cette molécule à son futur environnement – une surface – et aux interconnexions qui seront nécessaires pour réaliser l'interface homme/molécule.

Stratégiquement, deux voies s'ouvrent aux chimistes de synthèse : soit obtenir un grand nombre de ces molécules après des synthèses multi-étapes (10 à 20 étapes, qqs % de rendement final), soit assembler la molécule directement sur la surface afin d'éviter cette chute de rendement par étape. Actuellement, seule la synthèse « extrinsèque » est pratiquée (figure 2). Mais les premières expériences de chimie sous pointe (synthèse « *in situ* ») sont suffisamment prometteuses pour que certains groupes explorent déjà cette voie.

Une fois la synthèse réalisée et les différentes étapes de purification et de caractérisation spectroscopique passées, vient la phase de lancement/dépôt. Il s'agit d'amener un grand nombre de molécules intactes sur la surface afin de passer aux phases d'imagerie, de manipulation, puis d'expériences. Les techniques de dépôt dont nous disposons (en général la sublimation) ont la mauvaise habitude de casser nos molécules pendant le lancement (il existe bien sûr des techniques plus douces utilisant des gaz porteurs ou des solvants : MALDI, electrospray). En outre, l'atterrissage est problématique car la surface d'accueil de ces molécules – véritable table d'expérience – doit être d'une propreté extrême à l'échelle atomique, ce qui la rend extrêmement réactive et favorise nombre de fragmentations.

Après la synthèse et le dépôt, vient l'imagerie et la détermination de la conformation qu'adopte la molécule sur une surface donnée. Ici, les progrès ont été considérables, aussi bien dans la qualité des images STM (et bientôt AFM) obtenues que dans les techniques de calculs permettant de reconnaître une molécule et d'extraire ses conformations. Une molécule comme le « lander » (voir après) a été imagée sur au moins cinq STM-UHV différents en Europe et donne la même image dans les mêmes conditions.

D'une manière générale, les molécules sont des objets souples, dont la forme dépend de l'environnement local. La détermination de la conformation exacte de la molécule adsorbée s'obtient en comparant, ligne de balayage par ligne de balayage, l'image expérimentale et l'image calculée dans

les mêmes conditions de tension et de courant. On procède alors à un affinement de la conformation de la molécule (et du site d'absorption) à l'aide de programmes de mécanique moléculaire tenant compte de l'interaction de la molécule avec la surface et de la présence de la pointe, jusqu'à ce que les images théorique et expérimentale convergent (figure 3).

Une fois cette identification réalisée, les expériences peuvent commencer. Il en existe actuellement de trois types : des expériences de mécanique, de spectroscopie ou d'électronique (le magnétisme et l'optique sont encore peu développés sur une seule et même molécule). Pour les expériences de mécanique et de spectroscopie, nous en sommes encore à une interface à

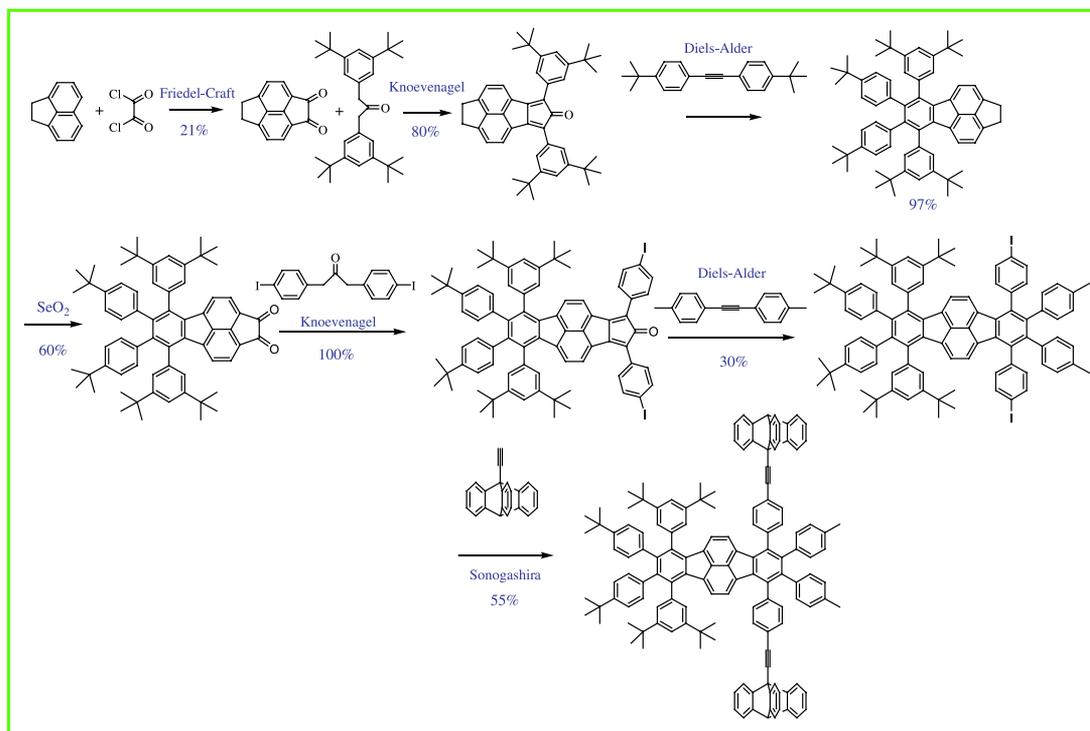
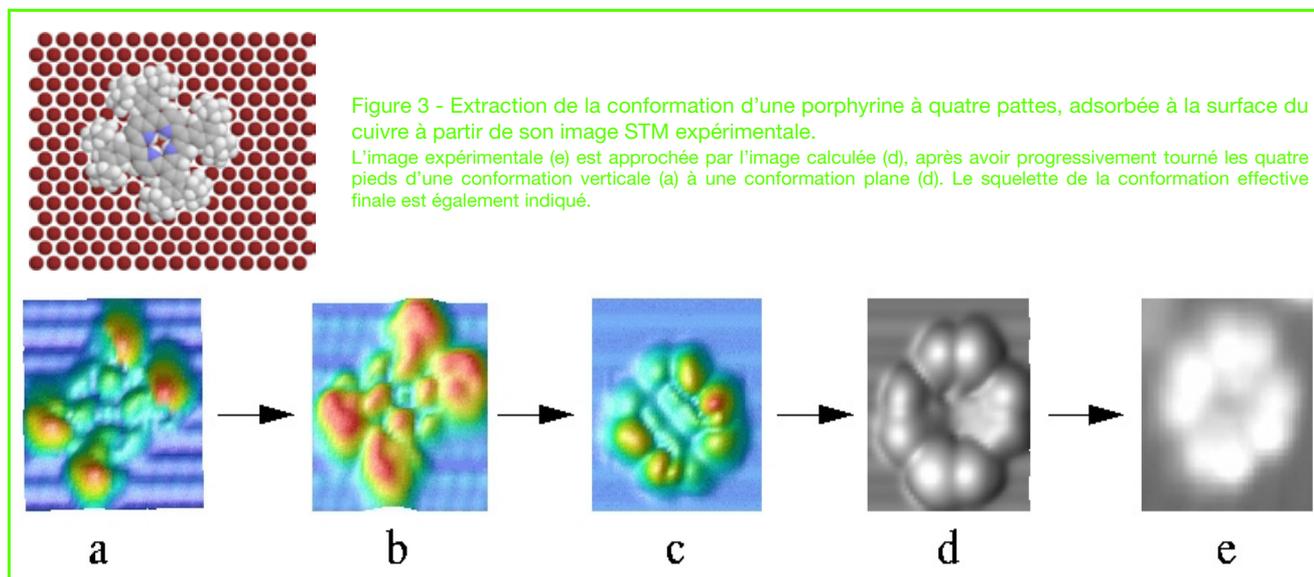


Figure 2 - Schéma de synthèse de la charrette [6].



deux réservoirs, la pointe et la surface. Pour l'électronique, la demande est maintenant de réaliser des expériences planaires, la pointe du STM n'étant plus utilisée que comme moyen d'imagerie. Née au début des années 2000, cette nouvelle tendance exige la réalisation de fils d'interconnexions précis à l'échelle atomique, où chaque atome des interconnexions doit être exactement positionné. Or, que ce soit pour des nanocommunications optique ou électronique, les techniques de nanolithographie modernes que l'on rencontre dans les salles blanches ne permettent pas d'atteindre une telle précision.

Ainsi, pour réaliser ces fils métalliques, on cherche actuellement à utiliser des masques solides amenés au plus proche de la surface sans la polluer, ou même à utiliser des molécules pour tisser ces fils [9] (figure 4). Cette nouvelle technologie, d'échelle atomique, est en cours d'exploration

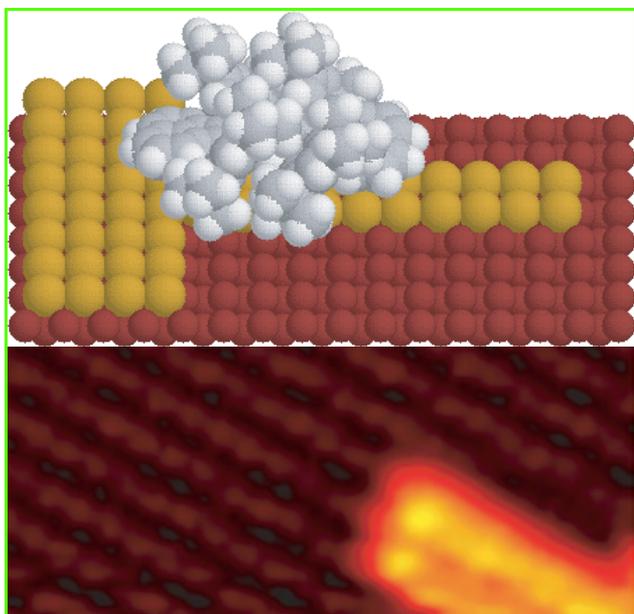


Figure 4 - Molécule-araignée [9].

En haut : modèle moléculaire de la conformation d'un « lander » à quatre pieds après adsorption sur la surface de cuivre Cu(110) et assemblage du petit fil de cuivre de deux atomes de large en bord de marche. En bas : image STM expérimentale du bout du petit fil de cuivre. En fond, on reconnaît également les rangées atomiques de la surface du cuivre.

dans un petit nombre de laboratoires académiques et industriels en Europe, aux États-Unis et au Japon.

### Phénomènes élémentaires avec et dans une seule molécule

Un des premiers phénomènes que l'on puisse étudier dans une molécule unique est l'échange d'électrons guidé par un fil moléculaire. Il s'agit d'un phénomène quantique bien connu, illustré pour la première fois par W. Heisenberg en 1927, dans le cas apparenté de l'échange d'énergie. Distinguons à ce sujet deux variantes. D'abord, le *transfert* intramoléculaire d'électrons, lorsque la molécule est isolée de tout réservoir d'électrons. Dans ce cas, un seul électron est échangé à la fois au travers du fil moléculaire entre deux groupements chimiques, un donneur et un accepteur d'électrons (figure 5). Il y a ensuite le *transport*, lorsque la molécule est connectée à des plots métalliques. Là, un grand nombre d'électrons, fournis par ces réservoirs, sont échangés chaque seconde au travers de la jonction métal/molécule/métal ainsi formée. Un courant tunnel prend alors naissance dans les électrodes. Le cas du transfert a été étudié en solution ou dans des expériences en jet moléculaire. Au sens strict, on ne travaille pas alors avec une seule molécule, mais avec un ensemble de molécules sans interaction. En effet, il faut bien assurer la mesure du phénomène d'échange en accumulant un grand nombre d'événements quantiques.

Dans le cas de la solution, on trouve dans la molécule deux sites redox permettant la localisation d'un électron excédentaire et une structure conjuguée relativement rigide assurant le couplage électronique entre les deux extrémités (figure 5a). L'étude du transfert est alors possible par spectroscopie visible-proche IR (transition intervalence).

Pour le transport, la source d'électrons n'est plus un seul atome ou un seul groupement chimique, mais un réservoir, qui peut être la surface d'un métal, une pointe très effilée ou l'extrémité d'un nanofil métallique. Il existe actuellement différentes techniques pour fabriquer une nanojonction métal/molécule/métal, comme la nanolithographie électronique ou la technique des jonctions brisées. De tels dispositifs ont permis la fixation d'une molécule unique, attachée par des fonctions thiols présentes aux extrémités (figure 5b). Cependant, la maîtrise de l'interaction électronique métal/molécule dans ces jonctions demande une précision meilleure que

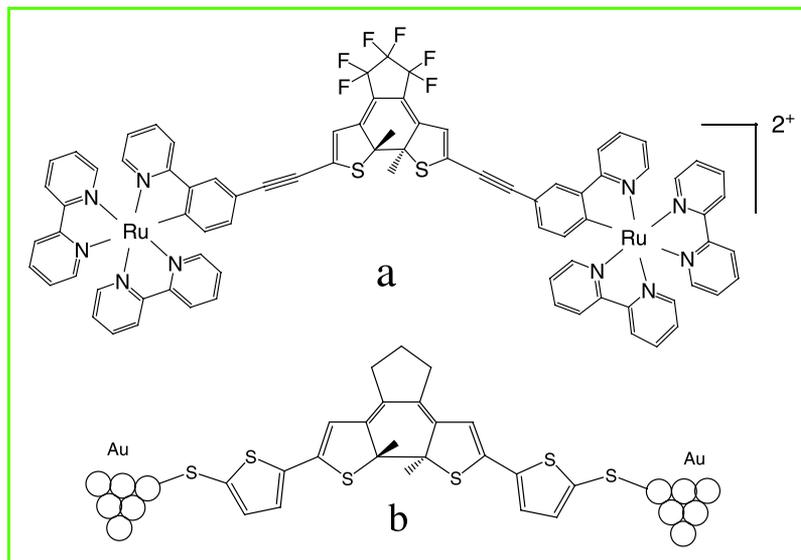


Figure 5 - Transfert et transport, illustrés sur le cas de molécules de type « commutateur moléculaire ».

a) molécule à deux sites redox étudiée en solution [10a]; b) molécule connectée à deux plots d'or [10b].

0,05 nm. Or, cette précision n'est pas atteinte par les techniques de nanolithographie, comme indiqué précédemment. Les études les plus fines dans ce domaine ont commencé dès l'invention du microscope à effet tunnel. Elles sont réalisées avec des molécules déposées sur une surface ultra propre en ambiance ultravide, et adressées par la pointe d'un microscope à effet tunnel jouant le rôle de deuxième électrode. Pour que la géométrie du système métal/molécule/métal soit bien définie et invariante dans le temps, la meilleure solution est de bloquer sur une marche atomique une molécule spécialement conçue à cet effet, comme dans l'exemple des « landers » [11] (figure 6).

Les lois régissant l'échange d'électrons au travers d'une molécule sont des lois de la physique quantique. De ce fait,

les lois relatives aux conducteurs ou semi-conducteurs moléculaires de dimensions macroscopiques ou mésoscopiques ne s'appliquent pas. Par exemple, on ne peut pas parler de la *conductivité* d'un fil moléculaire, mais de la *conductance* de la jonction métal/molécule/métal. Ainsi, même si l'on peut discerner des ressemblances structurales avec les motifs chimiques de certains polymères conducteurs, ce type d'étude nécessite le développement d'une chimie spécifique, sous-tendue par un important effort de conception, de modélisation et de synthèse (cf. figures 1-7). Parmi les défis à relever, on peut citer : (i) l'obtention du transfert (donc du transport) sur les plus grandes distances possibles (plusieurs nm), avec un taux d'atténuation minimal de l'effet tunnel, (ii) la réalisation de molécules rigides, de géométrie bien définie (il faut en particulier éviter l'aléa dû à des conformations variées) et (iii) l'incorporation de groupements protecteurs afin de protéger le fil moléculaire de toute interaction perturbatrice avec sa surface d'accueil. La condition (i) est indispensable pour dégager assez de place dans la molécule afin d'y introduire des fonctions plus complexes, telles que la commutation, l'un des effets majeurs recherchés en électronique moléculaire (cf. figure 5).

Il existe maintenant quelques exemples de molécules siège d'un phénomène de commutation (passage d'un état passant-ON à un état non passant-OFF), valide à l'échelle moléculaire. Ainsi, dans le cas des molécules étudiées en solution, il a été possible d'intercaler une unité photochrome entre les deux sites redox et de démontrer le passage d'un état OFF à un état ON par une photo-isomérisation qui modifie le caractère conjugué de la molécule [10] (figure 5a).

Dans le cas d'un dispositif surface-molécule-pointe de STM, on peut par exemple jouer sur la conformation métastable d'un groupement d'une molécule. Influencé à la fois par la structure chimique de la molécule et par son interaction avec la surface, ce groupement peut basculer vers la surface ou retrouver sa conformation initiale sous l'effet de la pointe

du STM. Un effet d'interrupteur à bascule est alors obtenu (figure 7). Le chimiste peut ici contribuer à explorer les limites de la thermodynamique à petite échelle, en synthétisant des interrupteurs moléculaires dont l'énergie de commutation soit la plus petite possible, l'objectif étant d'atteindre la limite fondamentale  $kT \log 2$  [12].

Bien entendu, les exemples cités plus haut sont des démonstrateurs de laboratoire. Mais avec une molécule aussi simple que  $C_{60}$ , coincée entre une surface et la pointe d'un STM, il est déjà possible de mettre en évidence un effet d'amplification. En effet, la structure électronique est telle qu'une légère compression de la molécule (obtenue en modifiant la tension aux bornes du piézoélectrique de commande) entraîne une augmentation considérable de la conductance de la jonction. Un montage électronique adéquat permet ainsi de réaliser un amplificateur dont la partie active est constituée d'une seule molécule de  $C_{60}$  [13].

Passons maintenant aux molécules analogues à des dispositifs mécaniques. Le but est ici de reproduire à l'échelle nanométrique des mouvements habituels, tels

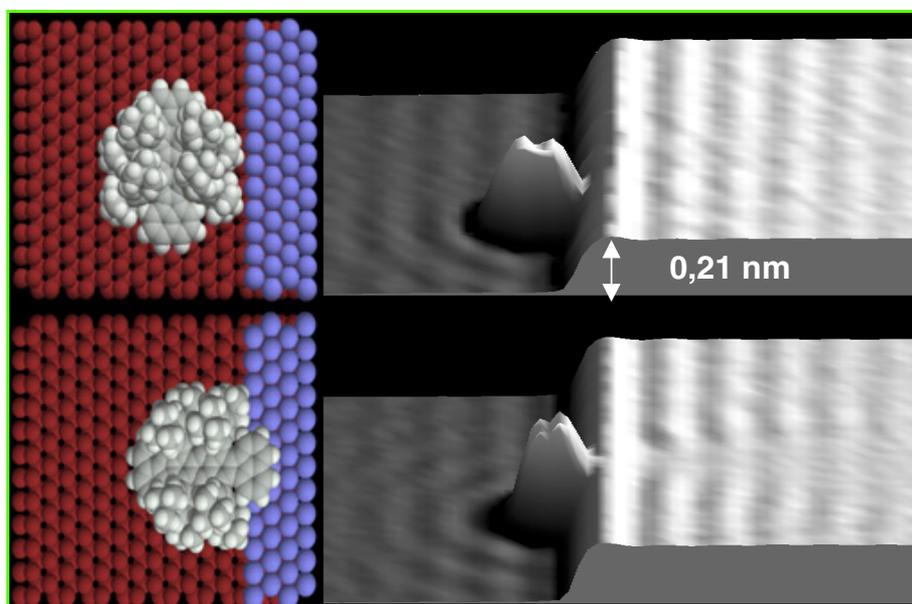


Figure 6 - Structure à l'échelle atomique de la jonction surface/lander [11].

L'extrémité du « lander » est amenée au contact électronique avec la terrasse supérieure de la marche monoatomique (atomes bleus). Le régime des ondes électroniques de surface en est alors modifié, par rapport à la position du « lander » indiquée sur l'image du haut avec les pieds parallèles à la marche. La molécule est manipulée par la pointe du STM, pour passer de la conformation du haut à la conformation du bas.

que la translation, la reptation, le pivotement, la rotation... On peut ainsi citer le rotor moléculaire [14] (figure 8), la charrette à bras moléculaire (figure 1) et les « landers » (figure 6).

Une difficulté est la flexibilité structurale de la plupart de ces molécules. Ainsi, une molécule très élaborée de type « lander » peut se déformer considérablement une fois adsorbée. Elle épouse la forme du bord d'une marche atomique, une aptitude qui rappelle les « montres molles » de Salvador Dali !

Détecter le mouvement des pièces mobiles de ces véritables molécules-machines reste très difficile, car les techniques de type STM n'ont pas encore une résolution temporelle suffisante. Tout au plus, dans le cas du rotor, on peut faire la distinction entre « rotor immobile » (le détail de sa structure interne étant visible) et « rotor en rotation » (il apparaît alors comme une image floue, moyennée par le mouvement). Un aboutissement important serait la réalisation d'un moteur moléculaire rotatif, tournant en continu dans un sens déterminé, et dont les dimensions hors tout seraient de l'ordre du nanomètre. L'effort de synthèse sera certainement important. Le véritable défi est par ailleurs l'alimentation en énergie, et surtout la détection d'un tel mouvement.

Il existe enfin un problème fondamental : le mouvement doit-il être traité comme celui d'un objet classique ou d'un objet quantique ? Lorsque la molécule est **très** grosse (cas de l'ATP synthase), le mouvement est celui d'un objet classique avec une direction d'ensemble, perturbée cependant par le mouvement brownien. Mais avec les molécules beaucoup plus petites considérées ici, les phénomènes quantiques déterminant la structure chimique de la molécule et l'interaction molécule/surface s'invitent dans la définition du mouvement. Heureusement, adsorbée sur une surface, une molécule devient un objet semi-classique dans ses comportements mécaniques.

### Conclusion : molécules-machines complexes et machines autonomes

Au fur et à mesure que la complexité des molécules-machines augmentera, il deviendra de moins en moins nécessaire et possible de remonter au macroscopique pour suivre chaque étape de leur fonctionnement. Problème technologique redoutable, il faudra cependant maîtriser l'interface homme/molécule, au moins pour suivre le résultat final. Cette étape ne pourra être franchie qu'avec le développement d'une technologie à l'échelle atomique ouvrant la voie à un échange d'information multicanal avec la molécule-machine, avec une précision meilleure que 0,05 nm, tout en préservant pour

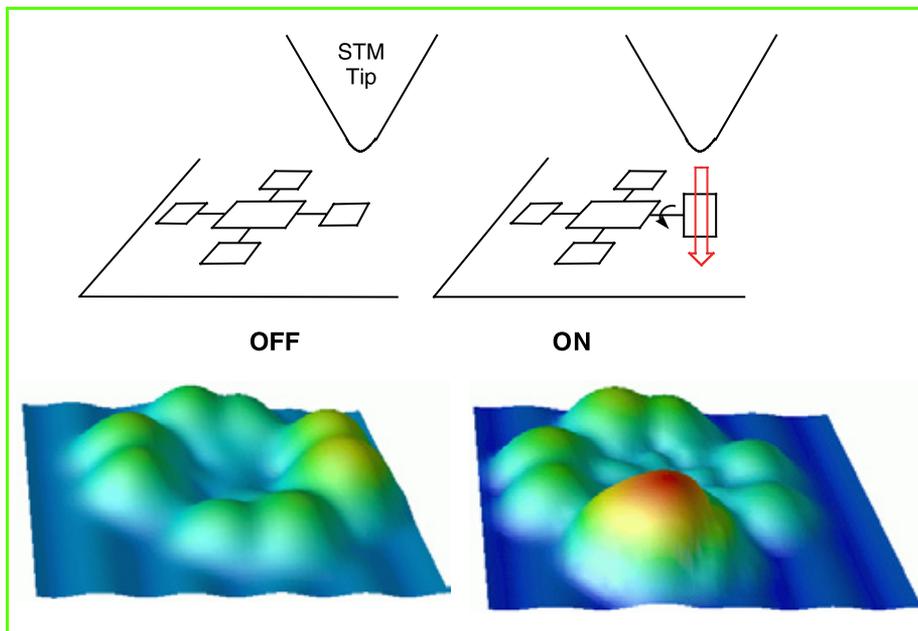


Figure 7 - Porphyrine à pieds et commutation moléculaire.

En haut : schéma montrant les deux positions possibles de l'un des « pieds » correspondant à un état OFF (non passant) et à un état ON (passant). En bas : images STM calculées correspondant à cet effet de commutation [12].

certaines machines la richesse des comportements quantiques intramoléculaires.

Cette exploration a déjà commencé pour les machines à calculer. Actuellement, on cherche par exemple la meilleure architecture possible pour intégrer une unité de calcul à l'intérieur d'une seule molécule. Diverses solutions sont à l'étude. Il s'agit par exemple de faire ressembler la molécule à un circuit électronique, ou de jouer sur les interférences quantiques intramoléculaires apparaissant lors du processus de transfert d'électrons, pour obtenir une fonction logique binaire.

Il est même des molécules-machines qui n'ont pas besoin d'être en relation permanente avec un utilisateur macroscopique. Un premier exemple a récemment été obtenu par la synthèse d'un automate en charge de la médication moléculaire : il peut détecter la présence de plusieurs types de molécules-marqueurs, effectuer le diagnostic et enfin délivrer le médicament approprié [5]. En un mot, il remplace ainsi le médecin, le laboratoire d'analyse médicale, le pharmacien et l'infirmière !

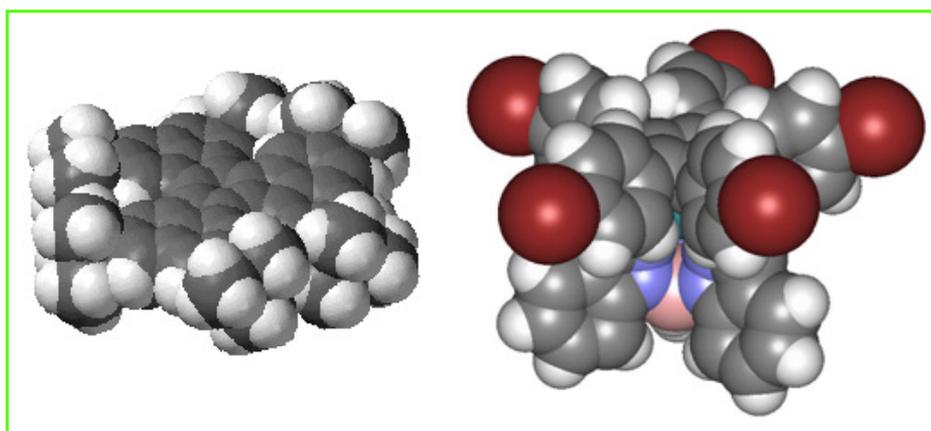


Figure 8 - Rotors moléculaires.

A gauche : basé sur un décacyclène substitué, le rotor est emboîté avec ses voisins sur une surface [14a]. A droite : basé sur un complexe en « tabouret de piano », le rotor est lié de façon covalente au trépied (stator) [14b].

## Références

- Voir la série des rapports « Arago » de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), 1 rue Descartes, 75005 Paris (<http://perso.wanadoo.fr/ofta>) : *Électronique moléculaire*, **1988** ; *Nanotechnologies et micromachines*, **1992**, *Nanocomposants et nanomachines*, **2001**.
- Sites web : <http://www.cemes.fr>, rubrique « enseignants », <http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/docs/plaq.nanomonde.pdf>
- [1] Voir par exemple <http://www.baclesse.fr/cours/fondamentale/4-division-cellulaire/divis-2.htm>
- [2] Eigler D., Schweizer E.K., *Nature*, **1990**, *344*, p. 524.
- [3] Gimzewski J.K., Joachim C., *Science*, **1999**, *283*, p. 1683.
- [4] Voir le débat entre R. Smalley et E. Drexler dans *Chem. Eng. News*, **2003**, *81*, p. 37.
- [5] Benenson Y., Gil B., Ben-Dor U., Adar R., Shapiro E., *Nature*, **2004**, *429*, p. 423.
- [6] Jimenez-Bueno G., Rapenne G., *Tetrahedron Letters*, **2003**, *44*, p. 6261.
- [7] a) Aviram A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 5687 ; b) Wu R., Schumm J.S., Pearson D.L., Tour J.M., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, p. 6906.
- [8] Joachim C., Gimzewski J.K., Aviram A., *Nature*, **2000**, *408*, p. 541.
- [9] Rosei F., Schunack M., Jiang P., Gourdon A., Laegsgaard E., Stensgaard I., Joachim C., Besenbacher F., *Science*, **2002**, *296*, p. 328.
- [10] a) Frayssé S., Coudret C., Launay J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 1581 ; b) Dulic D., Van der Molen S.J., Kudernac T., Jonkman H.T., De Jong J.D., Bowden T.N., Van Esch J., Feringa B.L., Van Wees B.J., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, Art. 207402.
- [11] Moresco F., Gross L., Alemani M., Rieder K.H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, Art. 36601.
- [12] a) Moresco F., Meyer G., Rieder K.H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, p. 672 ; b) Loppacher C., Guggisberg M., Pfeiffer O., Meyer E., Bammerlin M., Luthi R., Schlittler R., Gimzewski J.K., Tang H., Joachim C., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *90*, Art. 66107.
- [13] Joachim C., Gimzewski J.K., *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *265*, p. 353.
- [14] a) Gimzewski J.K., Joachim C., Schlittler R.R., Langlais V., Tang H., Johannsen I., *Science*, **1998**, *281*, p. 531 ; b) Carella A., Jaud J., Rapenne G., Launay J.-P., *Chem. Comm.*, **2003**, p. 2434.



**Christian Joachim**  
est directeur de recherche\* et anime le Groupe Nanosciences (GNS)



**Jean-Pierre Launay**  
est professeur à l'université Paul Sabatier et à l'Institut Universitaire de France\*.

\* CEMES, CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4.  
Tél. : 05 62 25 78 35/32. Fax : 05 62 25 79 99.  
Courriels : [joachim@cemes.fr](mailto:joachim@cemes.fr), [launay@cemes.fr](mailto:launay@cemes.fr)  
<http://www.cemes.fr/GNS>



PUBLICATION  
RÉGIE PUBLICITAIRE  
EDITION  
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

# Expérience, la différence

[www.edif.fr](http://www.edif.fr)

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

**Editions D'Ile de France**

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00

e-mail : [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr)

Régisseur exclusif  
de la Revue l'ACTUALITE CHIMIQUE

# Tectonique moléculaire

## Des simples tectons aux réseaux moléculaires complexes

Mir Wais Hosseini

- Résumé** La tectonique moléculaire, basée sur la notion de reconnaissance moléculaire entre tectons ou de briques de construction actives et les processus d'itération de ces phénomènes spécifiques d'association, traite de la conception et de la formation de réseaux moléculaires à l'état cristallin. Les réseaux moléculaires sont des architectures périodiques infinies, générées par auto-assemblage de tectons. Ces structures millimétriques peuvent être décrites en tant qu'hypermolécules formées par la synthèse supramoléculaire utilisant des interactions non covalentes et réversibles. Dans cette brève contribution, un grand nombre de stratégies et d'exemples de réseaux moléculaires sont présentés et discutés en termes de connectivité, géométrie et topologie.
- Mots-clés** Réseau, tecton, tectonique, cristal, matériaux, supramoléculaire, auto-assemblage, synthèse.
- Abstract** **Molecular tectonics: from simple tectons to complex molecular networks**  
Molecular tectonics is a strategy dealing with the design and synthesis of molecular tectons or active building blocks and their interconnection into molecular networks in the solid state. This approach is based on molecular recognition processes leading to recognition patterns and their translation in space affording periodic molecular architectures. Molecular networks are large-size periodic systems generated through self-assembly processes engaging molecular tectons. These millimetric structures may be described as hypermolecules formed by supramolecular synthesis based on reversible non-covalent interactions. In this short and non-exhaustive overview, examples of strategies and networks are presented and discussed in terms of connectivity, geometry and topology.
- Keywords** Network, tecton, tectonics, materials, crystal, supramolecular, self-assembly, synthesis.

### Des molécules aux matériaux

La recherche de nouveaux matériaux est un souci constant pour l'Homme. Aujourd'hui, le besoin de miniaturisation atteint l'échelle moléculaire. Pour atteindre cet objectif, il est indispensable de maîtriser les méthodes d'organisation moléculaire permettant de contrôler les positions relatives des molécules et des atomes à l'échelle moléculaire, *i.e.* à l'échelle nanométrique. Cette maîtrise doit permettre de concevoir et de confectionner des systèmes moléculaires fonctionnels, composés d'entités moléculaires dotées de fonctions particulières et organisés de façon précise dans une architecture spécifique. Cette approche est précisément celle des chimistes. On peut, sans prendre trop de risques, affirmer que dans les années à venir (5-20 ans), des systèmes moléculaires nanométriques opérationnels seront disponibles grâce au développement d'une chimie ciblée maîtrisant les phénomènes de reconnaissance et d'auto-assemblage moléculaire. Ce développement prévisible sera le fruit de l'imagination sans limites des chimistes qui sont non seulement aptes à concevoir ce type de systèmes, mais également capables de les matérialiser à travers la synthèse chimique. En effet, la chimie est capable, grâce à sa grande connaissance des interactions inter-atomiques (méthodologie synthétique) de synthétiser des molécules d'une extrême sophistication et, grâce à sa grande maîtrise des interactions

intermoléculaires, de confectionner des architectures supramoléculaires d'une très grande complexité.

### Ingénierie moléculaire et nanosciences

Pour atteindre l'échelle « nano », deux approches fort différentes sont employées actuellement : d'une part celle des physiciens (approche « top-down », basée sur des procédés physiques (nanolithographie ou nanomanipulation etc.), et d'autre part, celle des chimistes molécularistes (approche « bottom-up ») dont le savoir-faire se situe précisément à l'échelle moléculaire. Dans ce contexte, la diversité des objets moléculaires et des stratégies d'assemblage de ces objets en architectures supramoléculaires sont des atouts majeurs de la chimie. Cette diversité d'architectures permet l'exploitation d'un grand nombre de propriétés physiques (optiques, magnétiques, électroniques, mécaniques etc.) à la fois au niveau des composantes et au niveau des systèmes moléculaires.

### De l'assemblée d'atomes à l'assemblée de molécules

La chimie supramoléculaire traite des interactions intermoléculaires. L'essor extraordinaire qu'a connu cette branche de la chimie permet aujourd'hui d'étendre les concepts de reconnaissance moléculaire à la conception et

à la confection d'architectures supramoléculaires engageant un nombre de plus en plus grand de composants moléculaires. La chimie supramoléculaire est fondée sur une dualité entre la solidité et la faiblesse d'interactions. La robustesse des interactions inter-atomiques conduit, par un processus irréversible ou quasi irréversible, à la formation de molécules qui, en principe, ne subissent pas de transformation au cours de processus de reconnaissance moléculaire ultérieurs. Cette invariance permet de conserver au niveau de cette entité moléculaire le codage d'information régissant les phénomènes d'association intermoléculaire. Quant à la reconnaissance, elle résulte d'interactions réversibles de plus faibles énergies et conduit à une situation d'équilibre.

Dans cette courte présentation, nous discuterons quelques exemples de stratégies de conception d'architectures moléculaires de type réseau à l'état cristallin.

### La tectonique moléculaire ou comment enchaîner les tectons en réseaux

Un cristal moléculaire est par définition un système périodique et compact composé de molécules en contacts étroits. A cause de la périodicité, un cristal est par essence un réseau tridimensionnel (3D). Cependant, on peut considérer un cristal comme une architecture supramoléculaire [1-2]. Cette approche permet de concevoir des interactions spécifiques entre les entités composant le cristal [3]. Ces interactions, en partie présentes en solution, apparaissent au cours du processus de cristallisation et sont à l'origine de la formation du cristal. Ainsi, en considérant ces interactions conduisant à des motifs de reconnaissance comme des nœuds de structure, on peut décrire les cristaux moléculaires en termes de réseaux moléculaires. La dimensionnalité de ces réseaux dépend du nombre de translations de ces nœuds de structure dans une (1D), deux (2D) ou trois directions (3D) de l'espace (figure 1).

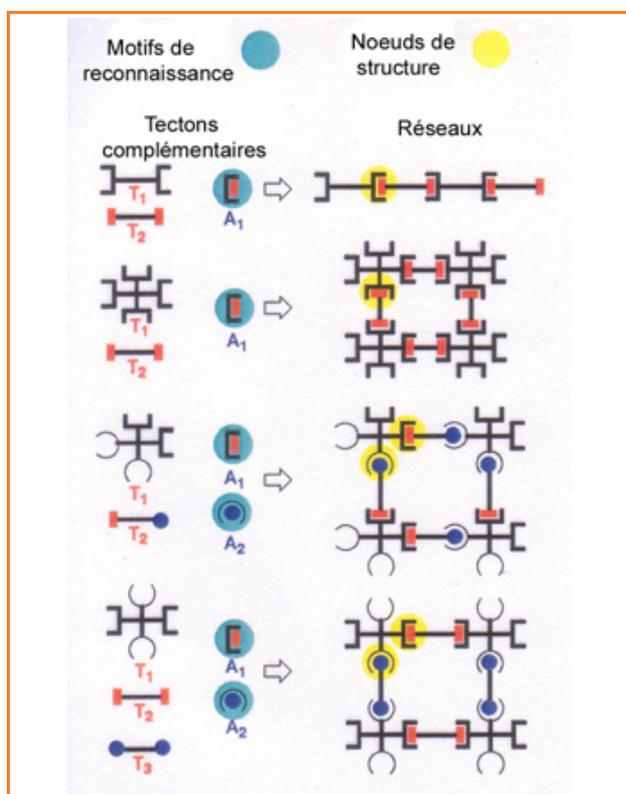


Figure 1.

La tectonique moléculaire [4-5] traite de la conception et de la formation de réseaux moléculaires. Cette stratégie est fondée sur l'utilisation de tectons [6] qui sont des éléments de construction actifs portant dans leur structure des informations de reconnaissance (sites d'interaction) et des caractéristiques géométriques permettant l'itération des processus de reconnaissance. Les réseaux moléculaires à l'état cristallin sont des architectures infinies en principe, dont la taille est de l'ordre du millimètre. Ceci correspond à environ  $10^6$  fois la dimension nanométrique des tectons. Par conséquent, la seule stratégie viable pour générer des réseaux moléculaires de cette taille à partir d'unités moléculaires est l'auto-assemblage moléculaire. Cette stratégie, extraordinairement puissante pour générer des architectures complexes à partir d'unités qui peuvent être simples, impose quelques limitations quant au choix du type d'interaction. En particulier, si l'on souhaite que l'architecture finale soit unique et de préférence celle préprogrammée, il faut qu'au niveau de l'auto-assemblage puissent se mettre en place des processus d'autoréparation permettant au système composé de tectons de trouver un minimum thermodynamique dans des conditions données (température, concentration, pression, nature du solvant etc.). Cette exigence limite le type d'interactions aux processus réversibles. Cependant, on dispose d'une grande variété de processus réversibles, comme par exemple les interactions de van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène et certains types de liaisons de coordination, etc. (figure 2).

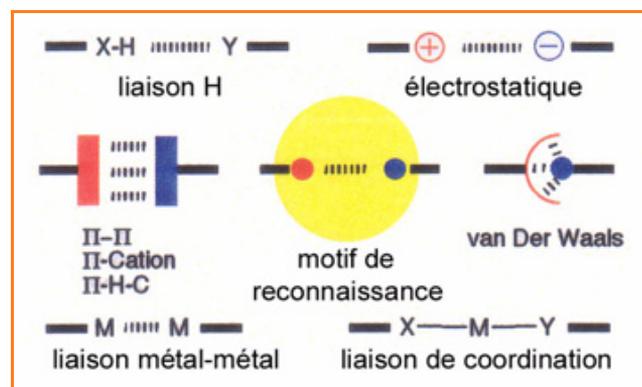


Figure 2.

Les quelques exemples de stratégies de conception et de formation de réseaux moléculaires présentés ci-après suivent un ordre croissant d'énergie d'interaction.

### Réseaux par inclusion : mariage entre unités concaves et convexes

L'inclusion d'unités convexes (pleines = substrat) dans la (les) cavité(s) d'unités concaves (creuses = récepteurs) conduit à la formation de complexes d'inclusion. Ce phénomène est bien documenté en solution et à l'état solide. Un autre processus, qui n'a lieu qu'à l'état solide est la formation de clathrates. Il s'agit dans ce cas d'arrangements particuliers d'unités moléculaires conduisant à des cavités exomoléculaires. Ces cavités sont alors occupées par d'autres molécules complémentaires (forme, taille et charge). Nous avons étendu les concepts de formation de complexes d'inclusion et de clathrates à la formation de réseaux moléculaires par inclusion que nous avons baptisés koilates

(du grec « koilos », creux) [7-8]. La conception des koilates est fondée sur l'utilisation de tectons creux (koilands) [8] qui sont des récepteurs moléculaires possédant au moins deux cavités disposées de façon divergente et des connecteurs, molécules pleines, capables d'être incluses dans les cavités des koilands. Cette double inclusion conduit à l'interconnexion des koilands consécutifs et ainsi à des réseaux moléculaires. La force motrice conduisant à ce type d'architectures est d'une part la mise en place d'interactions de van der Waals, *i.e.* des contacts de surface entre l'enveloppe des connecteurs et les parois des cavités des koilands, et d'autre part, la meilleure occupation de l'espace (« compactage »). Il est pertinent de remarquer que la description d'un cristal moléculaire en termes de réseaux est basée sur la (les) translation(s) d'un ou des motifs de reconnaissance. En ce qui concerne les réseaux par inclusion essentiellement basés sur des interactions de van der Waals, la description en termes de réseaux n'est pas triviale car, en effet, la cohésion du cristal résulte précisément de ce type d'interactions. Cependant, en considérant l'inclusion du connecteur dans les cavités des koilands comme un motif de reconnaissance, une description en termes de réseaux peut être donnée. En ce qui concerne la conception des koilates, nous avons exploré un grand nombre de possibilités à la fois en termes de géométrie et de dimensionnalité [9]. Ici, nous nous limitons à quelques cas de réseaux monodimensionnels résultant de combinaisons de koilands linéaires possédant deux cavités et de connecteurs également linéaires. Formellement, on peut concevoir deux types de réseaux 1D : l'un non directionnel (réseau centrosymétrique) et l'autre directionnel (réseau non centrosymétrique). Ces deux possibilités sont présentées de façon schématisée dans la *figure 3*. Une combinaison de koiland et de connecteur centrosymétriques conduit à la formation d'un réseau par inclusion non directionnelle résultant de la translation du centre de symétrie (*figure 3a*). Si l'on souhaite imposer une directionnalité, on doit combiner un koiland et/ou un connecteur non centrosymétrique (*figure 3b-f*). La combinaison d'un koiland centrosymétrique et d'un connecteur non centrosymétrique peut conduire soit à un réseau directionnel (*figure 3b*), soit à un réseau non directionnel (*figure 3c*). De façon analogue, la combinaison d'un koiland non centrosymétrique et d'un connecteur centrosymétrique peut générer soit un koilate

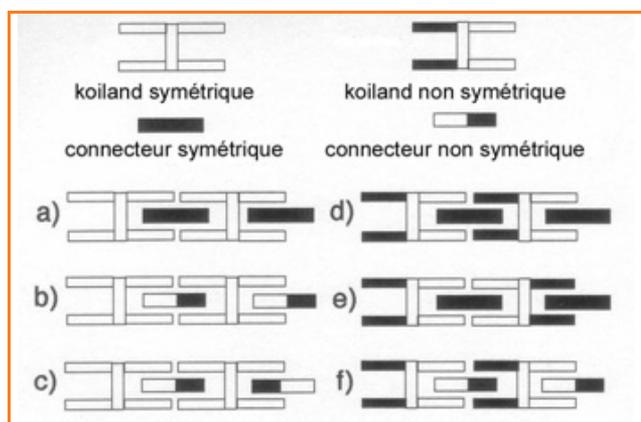


Figure 3 - Représentation schématisée de réseaux monodimensionnels basés sur l'interconnexion de koilands et de connecteurs par des processus d'inclusion.

directionnel (*figure 3d*), soit non directionnel (*figure 3e*). Enfin, la stratégie la plus dirigée consiste à combiner un koiland et un connecteur tous deux non centrés (*figure 3f*).

### Conception des koilands

Les dérivés du calix[4]arène [10] sont des entités intéressantes pour la conception des koilands. En effet, ces dérivés en conformation cône possèdent une cavité préorganisée capable de former des complexes d'inclusion avec une grande variété de substrats (*figure 4*). D'autre part, par un choix adéquat des groupes R situés en para des centres OH, il est possible de contrôler de façon précise à la fois la profondeur et le diamètre d'entrée de la cavité. Enfin, l'autre avantage offert par ce type de composés est la possibilité d'utiliser les quatre groupes OH comme points

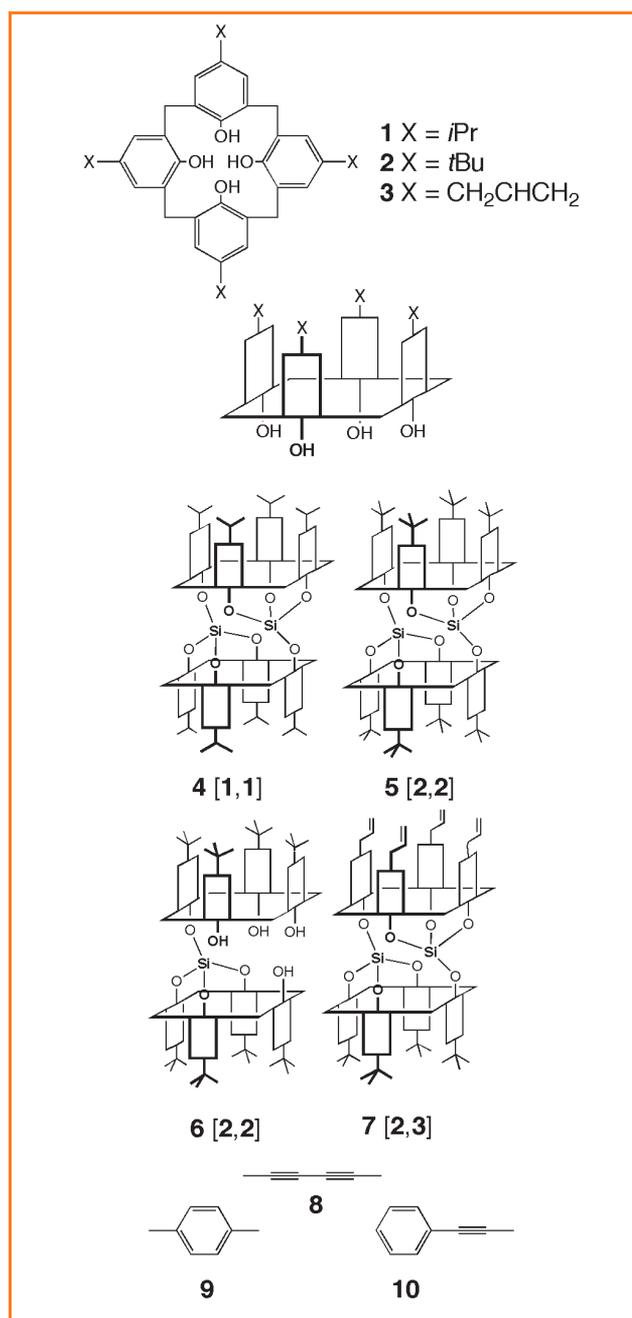


Figure 4.

d'ancrage pour les interconnecter. Nous avons utilisé un grand nombre de dérivés de ce type. Ici, nous ne présentons à titre d'exemples que les dérivés **1-3**. En considérant le fait que chaque unité de type calixarène possède quatre fonctions OH, on peut envisager la fusion de deux unités de ce type en conformation cône par des atomes adoptant une géométrie de coordination tétraédrique. De plus, si les atomes considérés sont au degré d'oxydation IV, le koiland formé par la fusion de deux calixarènes sera neutre. Comme élément de fusion, nous avons, entre autres, utilisé le silicium [8]. Quatre exemples de koilands ainsi obtenus sont donnés *figure 4*.

### Centrosymétrie et non-centrosymétrie

Les koilands centrosymétriques peuvent être obtenus par double fusion de deux calix[4]arènes identiques par un même élément, comme par exemple le silicium (*figure 5a*).

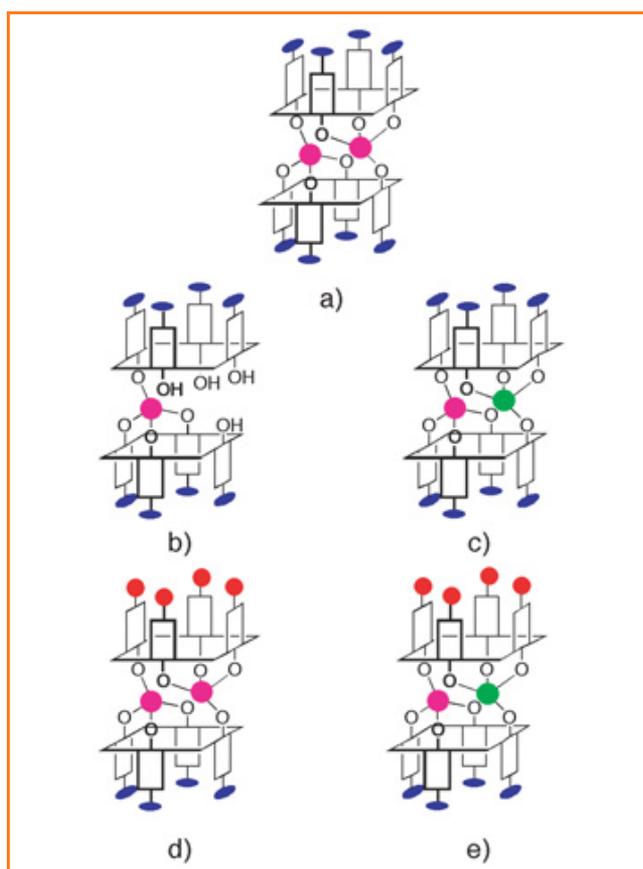


Figure 5 - Représentation schématique de koilands centrosymétriques et non centrosymétriques.

Deux exemples (koilands **4** et **5**) sont donnés *figure 4*. La conception de koilands non centrosymétriques peut être basée sur une différenciation des deux cavités par des effets électroniques, géométriques ou une combinaison des deux (*figure 5b-e*). La différenciation électronique peut être obtenue par la monofusion de deux calix[4]arènes par un seul élément, comme par exemple le silicium (*figure 5b*). Dans ce cas en effet, l'un des calixarènes est triplement lié à l'atome de silicium et l'autre n'est coordonné à l'atome de silicium que par une seule liaison. Une autre possibilité de différenciation électronique peut être basée sur l'utilisation

d'un couple formé par deux atomes différents possédant le même degré d'oxydation (IV), comme par exemple (Si, Ti), (Si, Ge) ou (Ti, Ge) (*figure 5c*). A titre d'exemple, nous nous limiterons au dérivé **6** (*figure 4*) [11]. La différenciation géométrique peut être réalisée par une double fusion de deux calixarènes différents par le même élément comme par exemple le silicium. Encore une fois à titre d'exemple, nous nous limiterons au composé **7** [12]. La troisième possibilité, fondée sur une différenciation à la fois électronique et géométrique, n'a pas été exploitée à ce jour.

### Réseaux non directionnels et directionnels

Quelques exemples pertinents de koilates formés par la combinaison des koilands **4-7** et des connecteurs **8-10** sont donnés dans la *figure 6*. L'obtention de koilates non directionnels a été montrée en combinant les koilands centrosymétriques **4** (*figure 6a*) [13] ou **5** (*figure 6b*) [14] avec le connecteur **8** possédant une géométrie linéaire, une forme

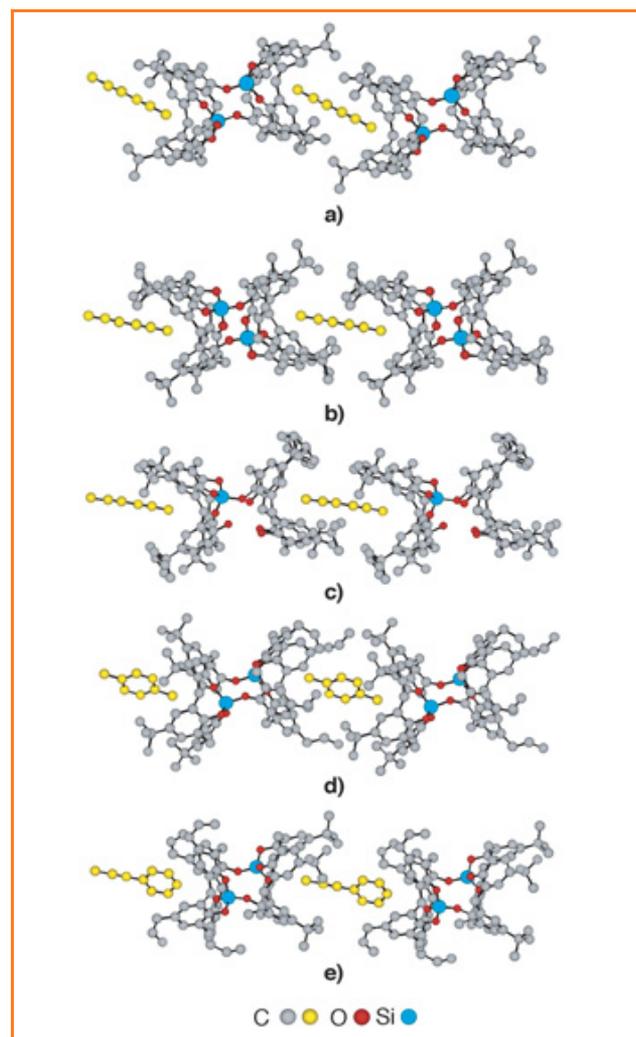


Figure 6 - Une partie des structures (obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal) des koilates formés entre les koilands **4** (a), **5** (b) et **6** (c) et le connecteur **8**, le koiland **7** et les connecteurs **9** (d) et **10** (e).

Les réseaux 1D sont formés par une seule translation du motif de reconnaissance (inclusion des extrémités du connecteur dans les cavités des koilands consécutifs). Pour rendre la lecture plus aisée, les atomes de carbone des connecteurs sont colorés en jaune, les atomes d'hydrogène et les solvants ne sont pas représentés.

cylindrique et une longueur adéquate. Comme prédit, un koilate linéaire est formé par interconnexion de koilands consécutifs par le connecteur. Le pontage des koilands consécutifs est réalisé par l'inclusion des extrémités CH<sub>3</sub> du connecteur dans les cavités des koilands, donnant lieu à plusieurs contacts de van der Waals. Une combinaison du même connecteur centrosymétrique **8** avec le koiland non centrosymétrique **6** conduit à la formation d'un koilate directionnel (figure 6c) [15]. La connectivité est ici du même type que dans le cas précédent. Les koilates linéaires sont disposés de façon parallèle. Malheureusement, l'arrangement des koilates linéaires et directionnels se fait de façon antiparallèle, conduisant ainsi à un ensemble non directionnel. En ce qui concerne la différenciation géométrique, une combinaison du koiland non centrosymétrique **7** avec les connecteurs **9** (centrosymétrique) et **10** (non centrosymétrique) conduit en effet à des koilates directionnels [16]. Pour le couple (**7,9**) (figure 6d), la directionnalité du réseau provient de la nature non centrosymétrique du koiland **7** et de sa disposition non centrée. Encore une fois, les réseaux monodimensionnels sont arrangés de façon antiparallèle. Le dernier exemple présenté ici concerne la combinaison du koiland **7** et du connecteur **10** (figure 6e). Comme dans les cas précédents, un koilate directionnel est obtenu. Les koilates sont à nouveau disposés de façon antiparallèle (orientation opposée des koilates consécutifs), conduisant ainsi à un arrangement centrosymétrique.

### Réseaux par liaisons hydrogène : combinaison d'interactions directionnelles et non directionnelles

La liaison hydrogène est certainement l'interaction la plus utilisée pour concevoir des réseaux moléculaires [17-18]. La liaison H classique (DH...A) s'établit entre deux atomes électronégatifs (D donneur et A accepteur), sa force étant liée à la nature des atomes D et A, la distance entre eux et l'angle (DHA). On peut concevoir des réseaux moléculaires basés sur l'établissement de liaison H selon différents modes. Le mode monohapto (une seule liaison) est certainement le plus économe sur le plan synthétique. Cependant, à cause d'une distribution angulaire assez vaste [19], ce mode n'est pas très viable car il n'autorise pas un contrôle fin de la géométrie au niveau du motif de reconnaissance, et par conséquent en termes de prédiction, il ne permet pas une grande précision quant à la connectivité et la topologie du réseau. Par contre, en opérant une restriction de l'espace des possibilités par l'utilisation de mode dihapto et/ou trihapto, on peut raisonnablement contrôler les facteurs géométriques et ainsi, jusqu'à un certain niveau, prédire la connectivité entre les tectons complémentaires (donneur et accepteur de liaisons H).

#### Réseaux monodimensionnels neutres

En ce qui concerne les réseaux 1D, on peut différencier trois types de géométrie : linéaire, en escalier et hélicoïdal. La conception de réseaux à géométrie hélicoïdale suscite beaucoup d'intérêts depuis quelques années. La majorité des cas publiés concerne l'obtention de racémates (présence simultanée d'hélices gauches et droites) qui résulte de l'utilisation de tectons achiraux ou d'un mélange racémique de tectons chiraux. Cependant, quelques rares exemples de réseaux hélicoïdaux énantiomériquement purs ont

également été rapportés [20]. De façon générale, un réseau moléculaire peut être formé soit par un tecton auto-complémentaire (système monocomposant), soit par une combinaison de tectons complémentaires (système à plusieurs composants). A titre d'exemples, considérons les deux tectons auto-complémentaires neutres **11** et **12** (figure 7) préparés à partir d'isomannide sous sa forme optiquement pure. Ces tectons portent à la fois un site donneur (OH) et un site accepteur (l'azote de la pyridine) de liaison H. A cause de la stéréochimie de l'isomannide, la pyridine et le groupe OH sont orientés de façon divergente dans les deux cas, mais cependant vers la face concave du squelette bicyclique. La différence entre les deux tectons **11** et **12** réside dans l'orientation de l'atome d'azote qui résulte du point d'ancrage de la pyridine (positions 3 et 4 respectivement) [21].

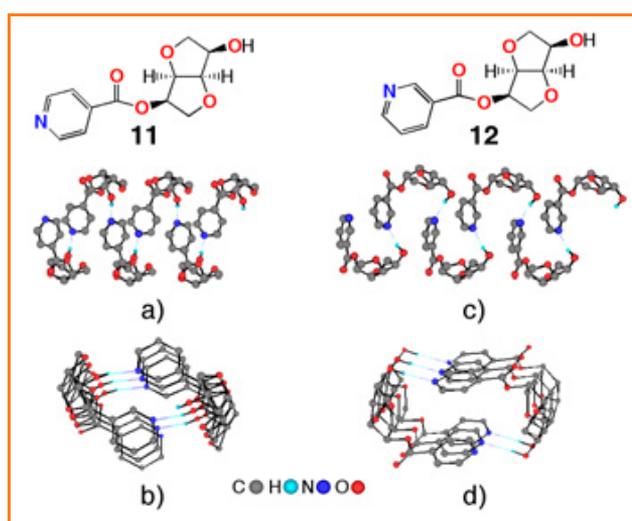


Figure 7 - Une partie des structures des réseaux hélicoïdaux énantiomériquement purs formés par les tectons chiraux auto-complémentaires **11** (a,b) or **12** (c,d). Seuls les atomes d'hydrogène impliqués dans la formation de liaisons H sont représentés.

A cause de la nature optiquement pure et auto-complémentaire des tectons **11** (figure 7a-b) et **12** (figure 7c-d), nous observons, comme prédit, la formation de réseaux hélicoïdaux monobrins dans les deux cas. L'interconnexion entre les tectons auto-complémentaires se fait par établissement de liaisons H entre les sites donneurs (OH) et accepteurs (pyridine). Dans les deux cas, l'hélicité de type P est imposée par la stéréochimie de l'isomannide et les réseaux hélicoïdaux sont arrangés de façon parallèle. La différence entre les deux structures (pas de l'hélice) résulte de la position de l'atome d'azote au niveau du cycle pyridinique.

La deuxième possibilité explorée est fondée sur l'utilisation d'un système à deux composants (deux tectons complémentaires). Pour ce faire, le tecton **13**, possédant quatre sites accepteurs de liaison H de type pyridine occupant les sommets d'un pseudo tétraèdre (axe S<sub>4</sub> de roto-inversion), a été combiné avec le tecton linéaire **14** possédant deux sites donneurs de liaison H de type phénol (figure 8) [22].

Les tectons accepteurs **13** et donneurs **14** de liaisons H forment un réseau hélicoïdal simple brin par pontage mutuel

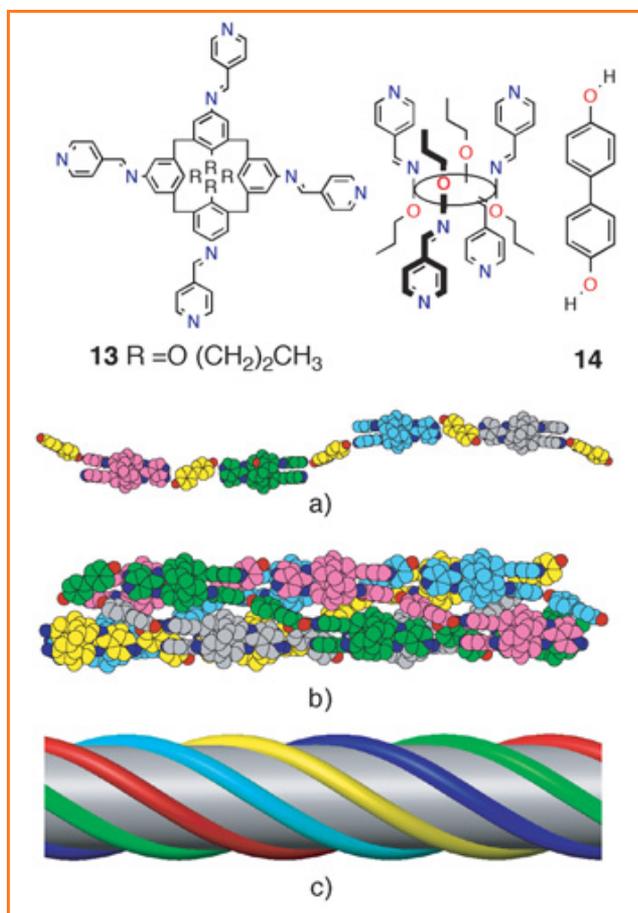


Figure 8 - Une partie de la structure en hélice simple brin formée entre les tectons **13** et **14** (a), la formation de la tresse à cinq brins (b) et sa représentation schématique (c). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour des raisons de simplification.

(figure 8a). De façon fort intéressante mais non prédite, on constate que cinq brins hélicoïdaux de même hélicité forment une torsade moléculaire à cinq brins (figure 8b-c). Enfin, les quintuples hélices sont arrangées de façon parallèle. On peut décrire cette structure relativement complexe par trois niveaux d'organisation moléculaire : la formation d'une hélice simple brin, la formation d'une tresse à cinq brins, et enfin l'arrangement des tresses de façon parallèle conduisant ainsi à la formation du cristal.

### Liaison H combinée aux interactions électrostatiques

La majorité des cas de réseaux moléculaires formés par établissement de liaisons H publiés à ce jour est basée sur la formation de liaison H non ionique [17]. Afin d'augmenter la stabilité du motif de reconnaissance entre les sites donneurs et accepteurs de liaisons H, on peut y adjoindre une composante électrostatique. Il s'agit en effet de combiner la liaison H qui est relativement directionnelle à des interactions électrostatiques charge/charge qui sont moins directionnelles mais plus robustes (figure 9) [18, 23].

Les dications bis-amidinium, comme par exemple les tectons **15-18** (figure 10) sont des unités de construction intéressantes pour la conception de réseaux moléculaires basés sur l'utilisation de liaisons H. En effet, à cause de la

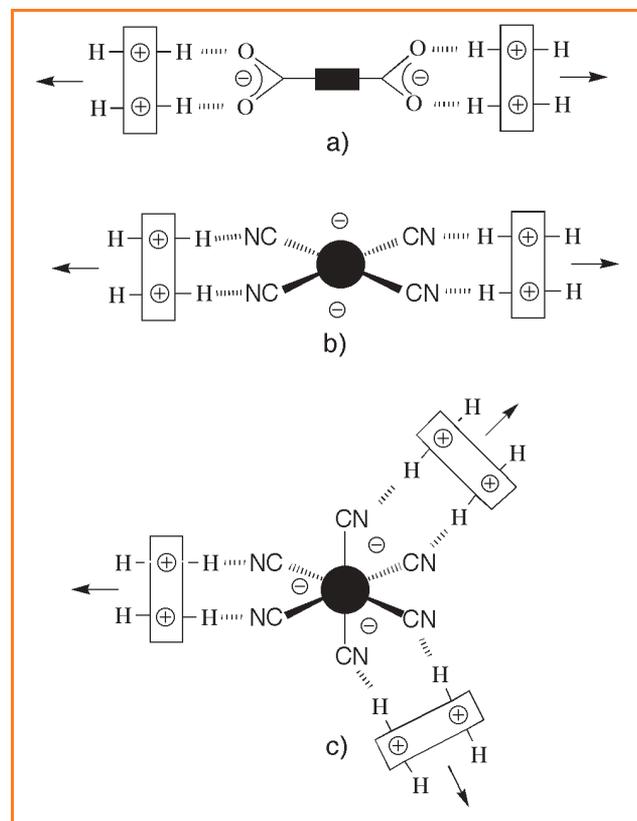


Figure 9.

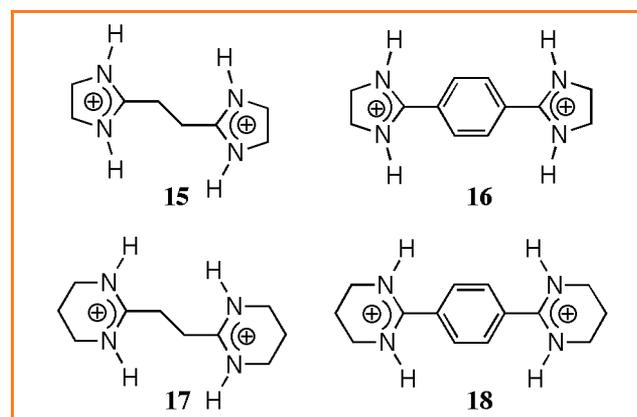


Figure 10.

présence de quatre H acides de type N-H orientés de façon divergente, ces dications peuvent jouer le rôle de donneur de liaisons H et par ce biais, conduire à la reconnaissance d'anions de type carboxylates, tétracyanométallates et hexacyanométallates. Cette reconnaissance, basée sur un mode dihapto de liaison H, peut être mise en place en contrôlant de façon adéquate la distance entre les deux cycles amidinium (figure 9).

### Formation de réseaux basée sur la reconnaissance de carboxylates

La formation de réseaux 1D engageant des dicarboxylates comme tectons accepteurs de liaison H a été démontrée

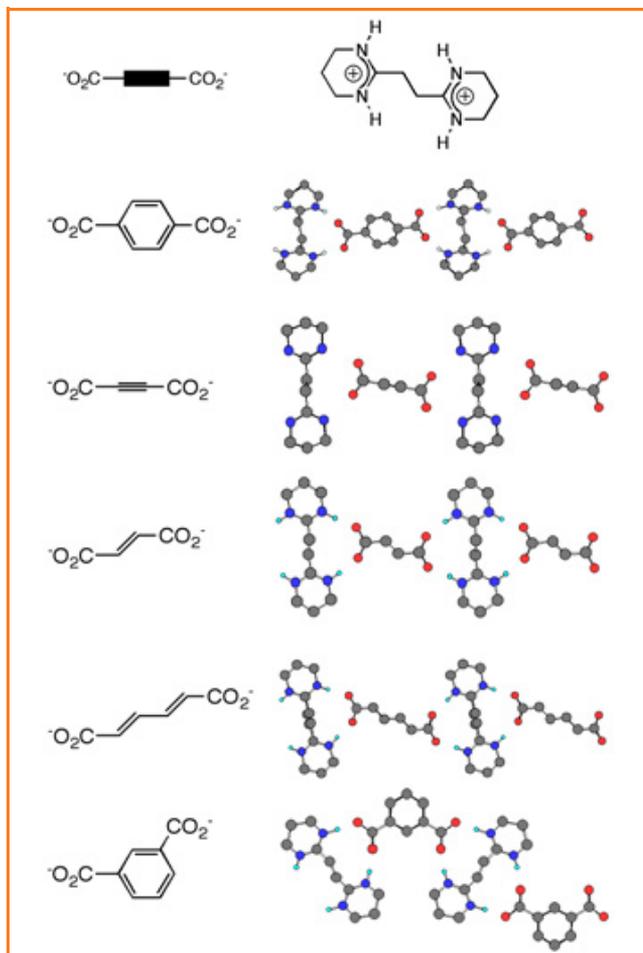


Figure 11 - Une partie des structures des réseaux par liaisons H obtenus en combinant le tecton **17** et les dicarboxylates **19-23**. L'interconnexion entre les unités dicationiques et dianioniques se fait par un mode dihapto de liaison H. Seuls les atomes d'hydrogène impliqués dans la formation de liaisons H sont représentés.

en utilisant par exemple le tecton dicationique **17** (figure 11) [18, 24-25]. A cause de l'espacement adéquat ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) des deux cycles amidinium, le tecton **17** reconnaît l'anion carboxylate par un mode dihapto de liaison H (figure 9).

Comme attendu, la formation d'un grand nombre de réseaux 1D entre le dication **17** et différents dicarboxylates (comme par exemple les composés **19-23**) a été démontrée par des études radiocristallographiques (figure 11). Dans tous les cas, l'aspect commun est la formation de réseaux 1D neutres par interconnexion mutuelle des dicationiques et dianions par un mode dihapto de liaisons H. Le dication **17** adopte une conformation centrosymétrique. Tous les quatre H acides sont localisés sur les atomes d'azote du tecton **17**. La reconnaissance du groupe carboxylate a lieu sur chaque face du tecton, permettant ainsi l'itération du processus de reconnaissance et la génération du réseau.

Nous avons également démontré la formation de réseaux 2D et 3D en utilisant d'autres combinaisons de tectons cationiques et anioniques [25].

### Formation de réseaux basée sur la reconnaissance de tétracyanométallates

Le tecton **18** a été conçu pour former des réseaux 1D en présence d'anions de type [M(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> [26]. En effet, la

distance entre les deux atomes d'azote situés sur la même face du tecton **18** est parfaitement bien adaptée pour reconnaître les anions complexes carrés de type [M(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> par un mode dihapto de liaison H. Il est également intéressant de constater que ce mode de reconnaissance peut être regardé comme une organisation moléculaire au niveau de la deuxième sphère de coordination du métal de transition (figure 9) [27-28]. La combinaison du tecton **18** avec les anions M(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> (M = Pd, Pt, Ni) conduit en effet, comme prédit, à la formation de réseaux 1D résultant de l'interconnexion mutuelle des entités cationiques et anioniques par des liaisons H. Les réseaux formés sont pratiquement identiques (réseaux isostructuraux), tant du point de vue géométrique que métrique (figure 12) [27-28]. Les réseaux 1D ainsi formés sont compactés de façon parallèle.

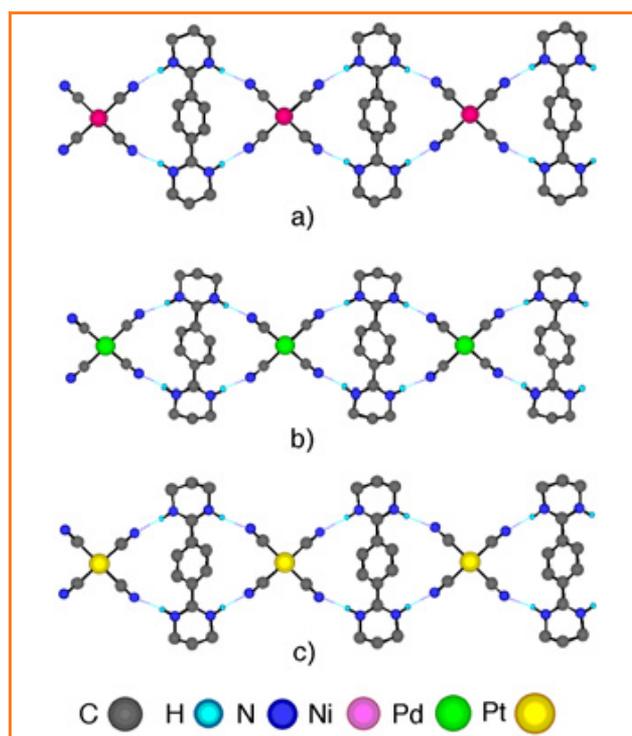


Figure 12 - Une partie des structures des réseaux par liaisons H obtenus en combinant le tecton **18** et les anions complexes M(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

L'interconnexion entre les unités dicationiques et dianioniques se fait par un mode dihapto de liaison H. Seuls les atomes d'hydrogène impliqués dans les liaisons H sont représentés.

Le même type d'approches a également été publié en combinant des anions de type [MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> et des dérivés protonés de pyridine [29].

### Formation de réseaux basée sur la reconnaissance d'hexacyanométallates

Étant donné que la distance entre les groupes CN en configuration *syn* dans des complexes de type M(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> est analogue à celle dans les anions de type [M(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, on s'attend à un mode de reconnaissance identique de ces anions par le tecton **18** (figure 9). Cependant, pour des raisons de neutralité de charge, un rapport **18**/[M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> de 3/2 est attendu. D'autre part, à cause de la géométrie octaédrique des anions complexes [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> complexes, la

combinaison de ce dernier avec le tecton **18** conduit à la formation de réseaux 2D.

La combinaison de **18** avec  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (figure 13a) ou  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  (figure 13b) conduit en effet à des réseaux neutres [27]. Ces réseaux sont formés par l'interconnexion des entités cationiques et anioniques par l'établissement de liaisons H en mode dihapto. Les caractéristiques géométriques des tectons **18** et des anions complexes  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  sont pratiquement identiques. Dans les deux cas, le compactage des réseaux 2D conduit à la formation de canaux. Ces derniers sont occupés par des molécules d'eau qui forment à leur tour un réseau (succession d'hexagones et tétragones) par liaisons H. Il est pertinent de noter que l'établissement en mode dihapto (chélate) de liaison H entre le tecton **18** et les anions  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  conduit à une nouvelle forme de chiralité que nous avons qualifiée de supramoléculaire. Cette chiralité, résultant d'interactions non covalentes et réversibles au niveau de la deuxième sphère de coordination autour du métal de transition, est de type  $\Delta'$  et  $\Lambda'$ . Étant donné que **18** est achiral, le réseau 2D est formé des deux énantiomères  $\Delta'$  et  $\Lambda'$  conduisant ainsi à un cristal achiral. Comme dans le cas des anions complexes  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ , les deux réseaux sont isostructuraux.

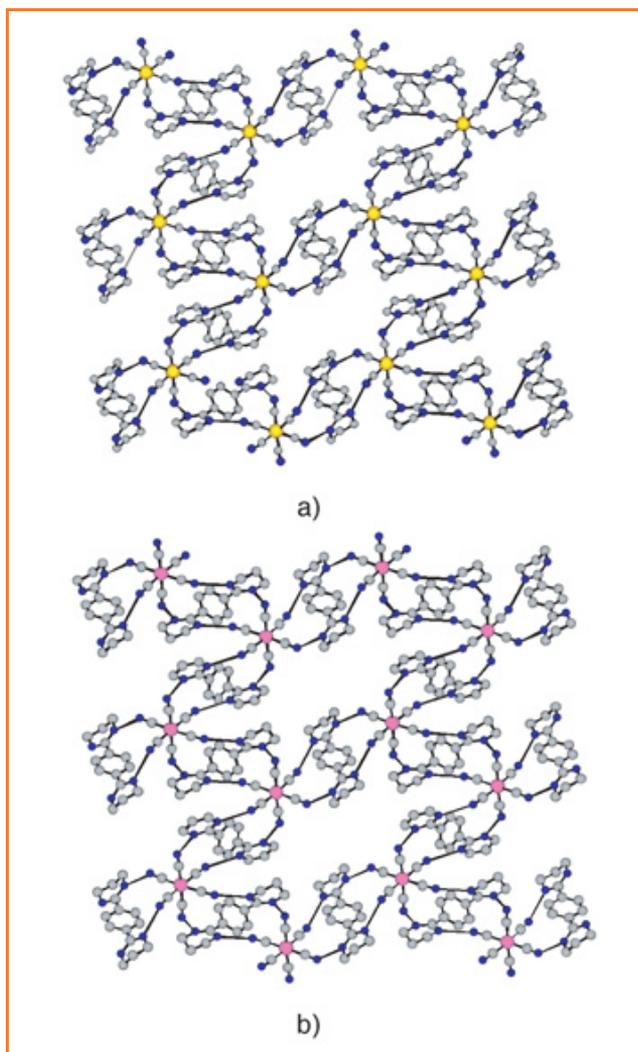


Figure 13 - Une partie des structures des réseaux par liaisons H obtenus en combinant le tecton **18** et les anions complexes  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (a) et  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  (b). Les atomes de carbone, sauf ceux impliqués dans des liaisons H, et les molécules solvants ne sont pas représentés.

### Des réseaux moléculaires aux cristaux de cristaux

Comme les cristaux obtenus en combinant le tecton **18** avec  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (cristal **A** jaune) et  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  (cristal **B** incolore) sont isostructuraux, nous avons démontré la possibilité de générer des cristaux composites par croissance épitaxiale en trois dimensions en utilisant ces deux combinaisons [30]. Basé sur la différence de couleur entre les deux systèmes cristallins **A** et **B**, le processus de croissance d'un cristal sur l'autre a été démontré en observant le changement de couleur à l'interface entre les deux cristaux (figure 14). En utilisant le cristal **A** comme point de départ, la croissance de **B** sur **A** conduit à un cristal composite (**A-B**) dont la surface est incolore. Par contre, en faisant croître le système cristallin **A** sur le cristal **B**, on obtient un cristal composite (**B-A**) dont la surface est jaune.

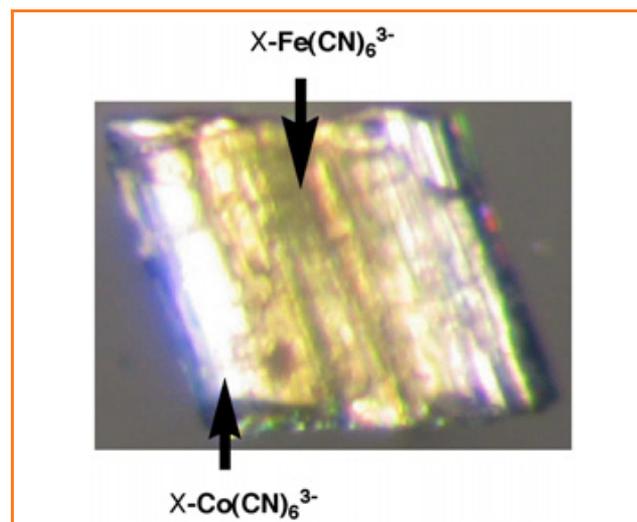


Figure 14 - Photo montrant la croissance épitaxiale conduisant à l'obtention du cristal composite (**A-B**) (voir texte pour la définition de **A** et **B**, ainsi que pour la stratégie employée).

La diffraction des rayons X sur le cristal composite (**A-B**) montre que les deux systèmes cristallins sont orientés de la même façon dans l'espace et par conséquent, il s'agit en effet d'une croissance épitaxiale en trois dimensions. Les cristaux composites ainsi formés présentent les caractéristiques suivantes : i) les composants de (**A-B**) et de (**B-A**) sont des molécules ; ii) le matériau moléculaire formé par croissance épitaxiale en 3D est cristallin et possède par conséquent une périodicité ainsi qu'un ordre à courte et à longue distance ; iii) (**A-B**) ou (**B-A**) possèdent le tecton **18** comme unité commune et les deux systèmes ne diffèrent que par la nature de M (Fe pour **A**, Co pour **B**). Une approche analogue basée sur d'autres complexes a également été publiée récemment [31].

### Réseaux de coordination : jeu entre tectons organiques et métalliques

Les réseaux de coordination (ou polymères de coordination) sont des architectures infinies de type métal-organique résultant de pontage mutuel de tectons organiques et métalliques. La conception de ce type de réseaux avec une dimensionnalité prédéfinie (1D, 2D ou 3D)

est guidée par les caractéristiques électroniques et géométriques des tectons organiques et métalliques. Comme la combinaison de tectons organiques et métalliques offre de très vastes possibilités structurales et que les métaux présentent des propriétés physiques très variées (électroniques, redox, magnétiques, optiques), la formation de réseaux de coordination est devenue un sujet très actuel et fortement étudié par un grand nombre de laboratoires [32]. Nous avons publié un grand nombre de réseaux de coordination de dimensionnalité diverses (1D, 2D [33] et 3D [34]), mais dans ce bref exposé, nous allons nous focaliser uniquement sur des réseaux 1D présentant des particularités.

### Réseaux de coordination tubulaires

Les architectures tubulaires sont des réseaux 1D. Ce type d'assemblées moléculaires peut être obtenu par auto-assemblage utilisant la formation de liaisons de coordination réversibles (figure 15) [35].

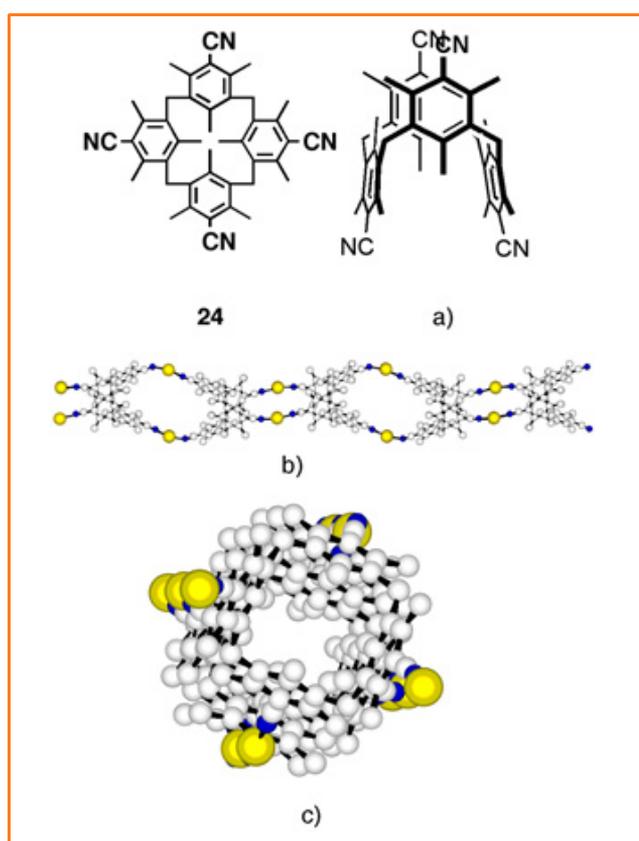


Figure 15 - Le tecton **24** adoptant une conformation alternée (a) conduit en présence de cation argent à la formation d'un réseau de coordination tubulaire (b, c).

Le tecton **24** a été conçu car il adopte une conformation 1,3-alternée et de ce fait offre quatre sites de coordination de type nitrile situés de part et d'autre de son squelette macrocyclique (figure 15a). La combinaison du tecton **24** et du cation  $\text{Ag}^+$  conduit, comme prévu, à la formation d'un réseau tubulaire par interconnexion des unités **24** par les atomes d'argent adoptant une géométrie de coordination linéaire (figure 15b-c). Les réseaux 1D cationiques sont arrangés de façon parallèle, probablement à cause

d'interactions entre les cycles aromatiques appartenant aux réseaux successifs. Les réseaux tubulaires ne sont pas vides mais occupés par des molécules de solvants.

### Réseaux de coordination hélicoïdaux

La formation de polymères de coordination hélicoïdaux est un sujet fortement exploré actuellement [36]. Les tectons **25-27** sont des ligands bis-monodentates obtenus par la fonctionnalisation à leur extrémité d'unités oligoéthylèneglycoles par deux pyridines (figure 16). La combinaison des tectons **25-27** avec le cation  $\text{Ag}^+$  conduit à la formation de doubles hélices infinies (figure 17) [37-38]. Le pontage des tectons organiques par les atomes d'argent donne naissance à une simple hélice polycationique. De façon intéressante, mais encore une fois non prédite, on observe la formation de doubles hélices par complexation des cations  $\text{Ag}^+$  appartenant à un brin par les unités oligoéthylèneglycoles adoptant une conformation de type pseudo éther couronne appartenant à l'autre brin. Basés sur les différences de longueur et de positionnement des atomes d'azote sur les cycles pyridiniques, nous avons montré qu'il était possible de moduler le pas des hélices formées.

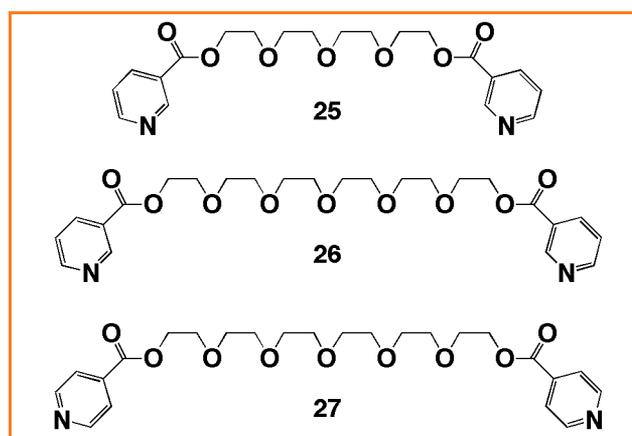


Figure 16.

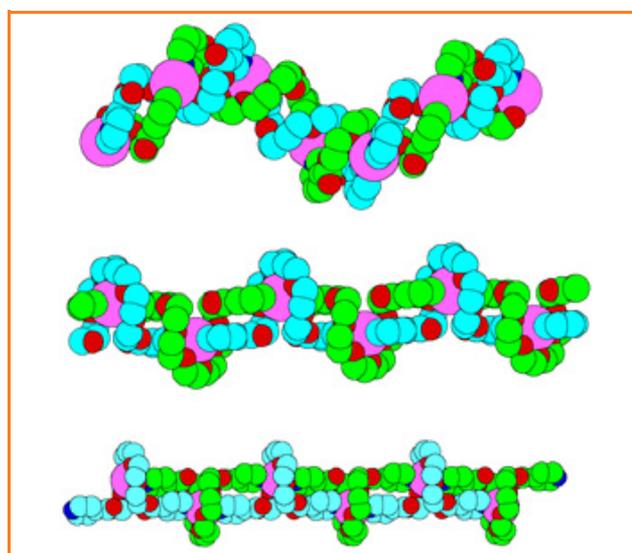


Figure 17 - Une partie des structures des réseaux de coordination hélicoïdaux à doubles brins formés entre les tectons **25** (a), **26** (b) et **27** (c) et le cation argent. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

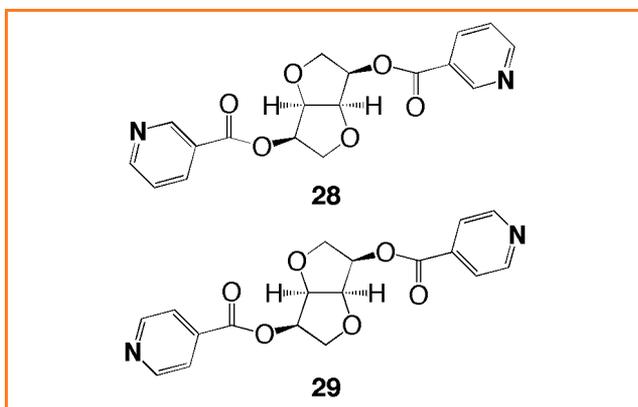


Figure 18.

Les trois exemples de polymères hélicoïdaux que nous venons de mentionner sont basés sur des tectons achiraux. De ce fait, nous observons la formation de racémates dans les trois cas. Ceci est vrai pour la majorité des exemples publiés. Afin de générer des arrangements hélicoïdaux optiquement purs, nous avons utilisé les tectons **28** et **29** (figure 18) énantiomériquement purs [39]. Ces deux tectons sont basés sur l'utilisation d'isomannide comme squelette optiquement pur. Les sites de coordination sont encore une fois deux unités pyridines. La différence entre les deux tectons réside dans l'orientation des cycles pyridines qui résulte de leurs positions d'accrochement. Une combinaison de **28** avec  $\text{HgCl}_2$  comme métallatecton neutre conduit en effet à la formation d'une hélice simple énantiomériquement pure (hélicité P imposée par l'isomannide) [40]. Le réseau hélicoïdal infini est obtenu par le pontage des unités **28** par les atomes de mercure (figure 19a). Il est intéressant de noter que les hélices sont compactées de façon *syn*parallèle, conduisant ainsi à un cristal polaire (figure 19b).

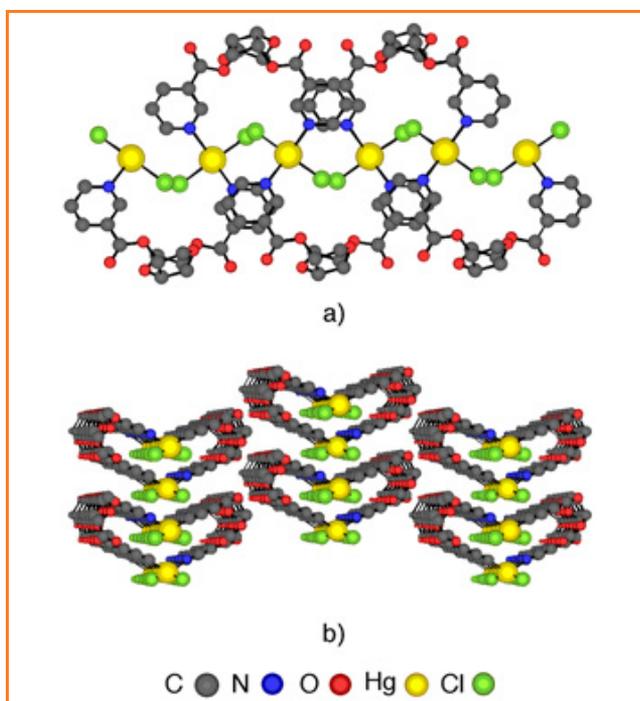


Figure 19 - Une partie de la structure de l'hélice simple brin formée entre  $\text{HgCl}_2$  et le tecton **28** (a) et l'arrangement *syn*parallèle des réseaux 1D conduisant à un solide polaire. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

La combinaison du tecton **29** avec encore une fois le complexe neutre  $\text{HgCl}_2$  conduit également à la formation d'un réseau hélicoïdal monobrin et énantiomériquement pur. Comme dans le cas précédent, le réseau est obtenu par pontage des tectons consécutifs **29** par les complexes  $\text{HgCl}_2$  (figure 20). Cependant, pour des raisons d'orientation des deux atomes d'azote, nous observons dans ce cas la formation d'une triple hélice résultant d'interaction latérale entre les trois brins. La triple hélice n'est pas cylindrique mais aplatie. La compaction des hélices conduisant à la formation du cristal est à nouveau parallèle [39].

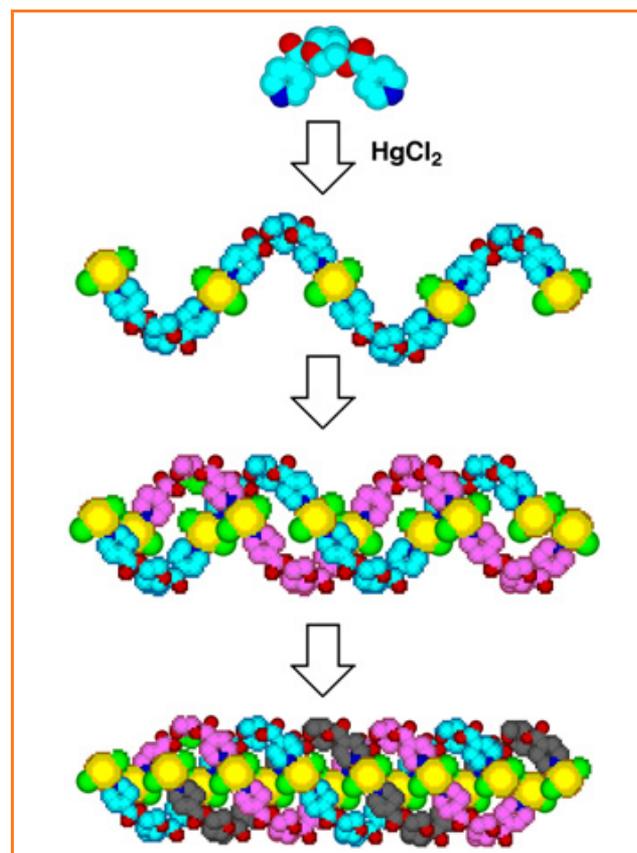


Figure 20 - Formation d'une triple hélice entre  $\text{HgCl}_2$  et le tecton **29**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Une autre façon de générer un réseau de coordination hélicoïdal peut être basée sur l'utilisation de tectons de type *exo*-bischélates, comme par exemple les composés **30-33** (figure 21) [41]. Ces macrocycles, à cause du connecteur  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  reliant les deux unités 2,2'-bipyridine en positions 4 et 4', adoptent une conformation en forme de toit. Pour cette raison, la combinaison du tecton **31** avec l'atome d'argent adoptant une géométrie de coordination tétraédrique conduit à la formation d'un réseau hélicoïdal. L'interconnexion entre les tectons organiques se fait dans ce cas par l'intermédiaire des atomes d'argent selon un mode bis-chélate (figure 22). Comme dans les cas décrits précédemment, à cause de la nature non chirale du tecton **31**, le cristal est un racémate composé à la fois d'hélices P et M.

### Réseaux de coordination directionnels

La conception de réseaux directionnels est certainement très importante si l'on souhaite exploiter des propriétés

physiques directionnelles. Nous nous limitons ici uniquement aux réseaux monodimensionnels. La stratégie développée est basée sur l'utilisation de tectons dissymétriques,

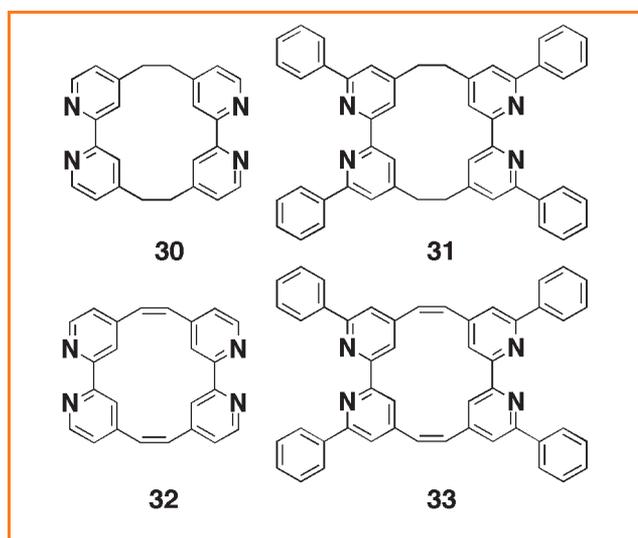


Figure 21.

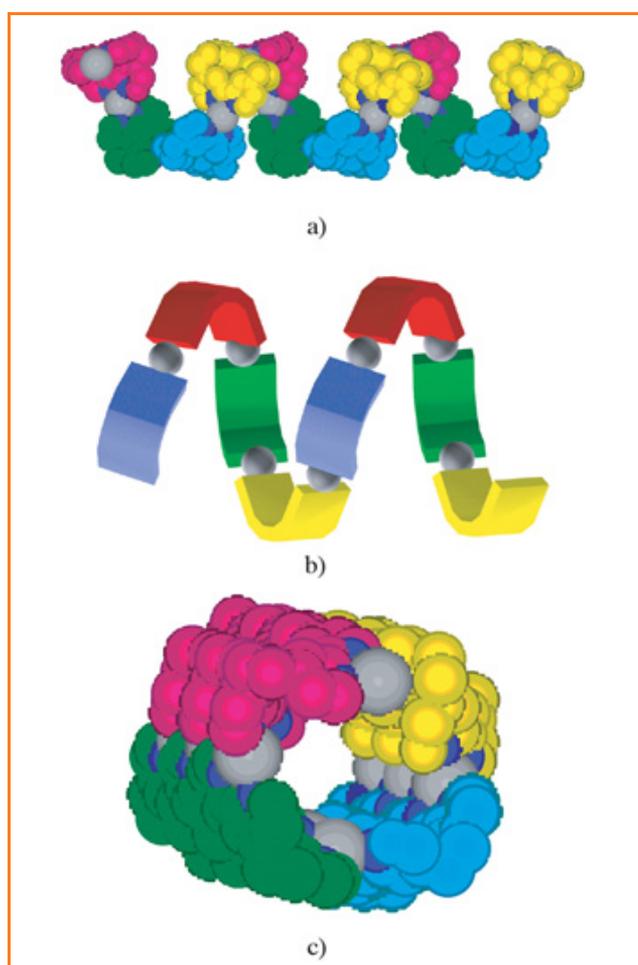


Figure 22 - Une partie de la structure de l'hélice simple brin formée entre le cation argent adoptant une géométrie de coordination tétraédrique et le tecton macrocyclique bis-chélate **31** (a), sa représentation schématique (b) et une vue latérale (c). Les atomes d'hydrogène et les anions ne sont pas représentés.

comme par exemple les composés **34** et **35** possédant un pôle de coordination tridentate et un autre pôle monodentate (figure 23). La combinaison de ce type de tectons avec un complexe neutre de cobalt, adoptant une géométrie de coordination octaédrique et offrant quatre sites de coordination vacants disposés aux sommets d'un carré comme par exemple  $\text{CoCl}_2$ , conduit en effet à des réseaux 1D neutres directionnels (figure 24) [42].

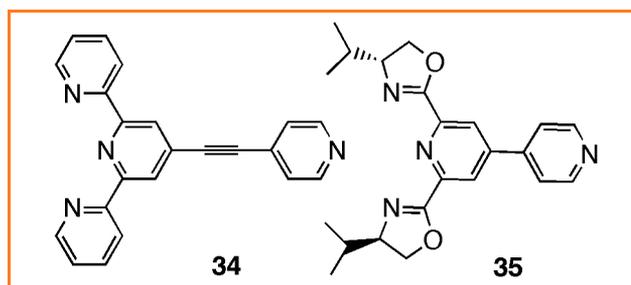


Figure 23.

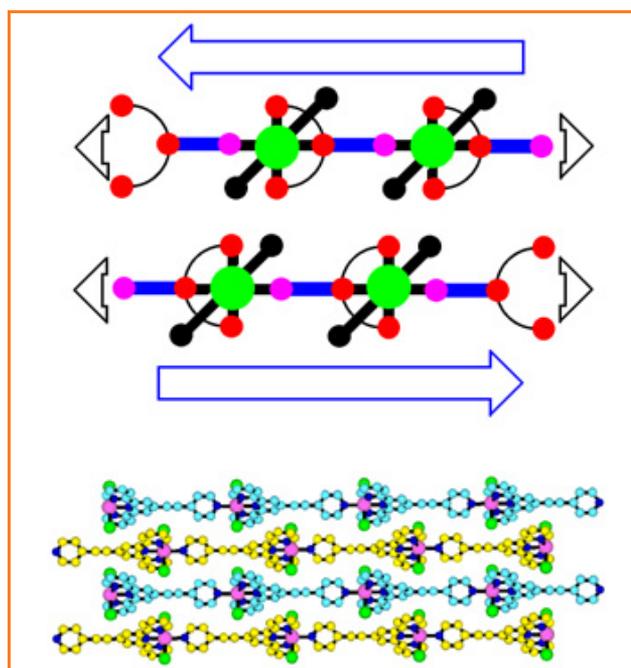


Figure 24 - Représentation schématique de compactage *antiparallèle* de deux réseaux 1D directionnels (haut) et une partie de la structure du réseau neutre formé entre  $\text{CoCl}_2$  et le tecton achiral **34** (bas).

Les atomes de carbone appartenant aux réseaux consécutifs sont colorés différemment et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

En ce qui concerne les réseaux 1D directionnels, deux possibilités de compaction (*synparallèle* et *antiparallèle*) peuvent être envisagées. Dans le cas du tecton achiral **34**, nous observons comme attendu un arrangement centrosymétrique (orientation *antiparallèle* des réseaux) conduisant à la formation d'un cristal apolaire. Afin d'étudier la possibilité d'éviter un arrangement centrosymétrique, l'introduction de la chiralité au niveau du tecton organique est explorée. Pour ce faire, le tecton neutre **35** possédant une chiralité  $c_2$  a été conçu et synthétisé sous sa forme optiquement pure. La

conception de ce tecton possédant un pôle tridentate et un pôle monodentate est fondée sur l'introduction de deux unités oxazolines au niveau du pôle de coordination tridentate [43].

La combinaison du tecton chiral **35** avec, comme dans le cas précédent, le complexe neutre  $\text{CoCl}_2$  conduit à la formation d'un réseau 1D directionnel et chiral. Comme mentionné dans le cas du tecton **34**, la directionnalité du réseau résulte de la nature dissymétrique du tecton **35**. Contrairement au cas précédent qui conduisait à un cristal apolaire, l'utilisation du tecton chiral **35** génère un cristal polaire par un arrangement *syn*parallèle des réseaux 1D directionnels (figure 25).

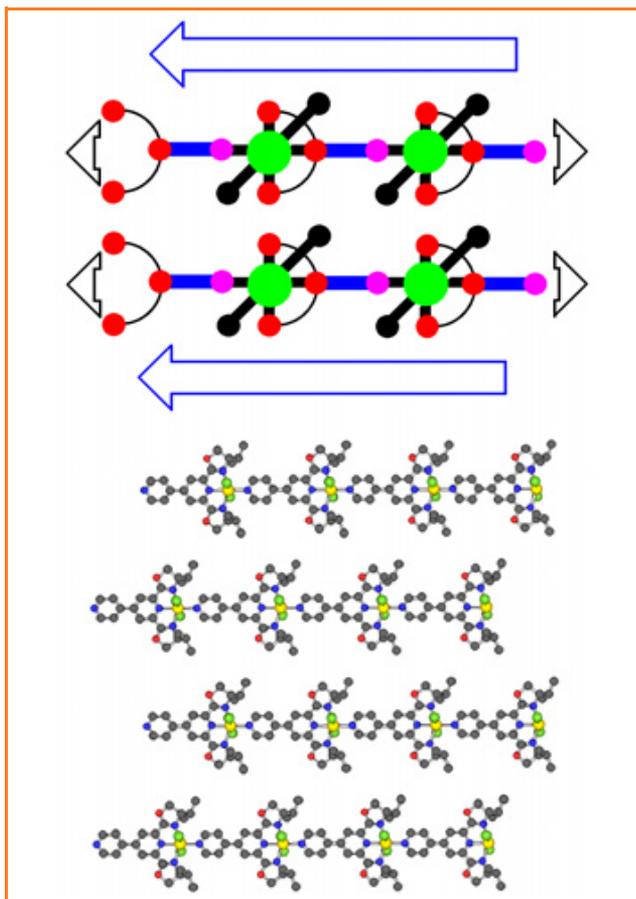


Figure 25 - La représentation schématique de compactage *syn*parallèle de deux réseaux 1D directionnels (haut) et une partie de la structure du réseau neutre formé entre  $\text{CoCl}_2$  et le tecton chiral **35** montrant l'arrangement non centrosymétrique des réseaux 1D (bas).

Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

## Conclusion et perspectives

Dans cette brève contribution, nous avons démontré que la tectonique moléculaire était une approche viable pour la conception et la génération de réseaux moléculaires à l'état cristallin. En effet, en concevant des tectons en tant que briques de construction actives, portant dans leur structure à la fois de l'information de reconnaissance permettant leur association et de l'information de répétition permettant l'itération du processus de reconnaissance, on peut prédire, dans certains cas, la connectivité intertectons et par conséquent, le type de réseaux moléculaires à l'état solide.

La prédiction de l'architecture finale est certainement un point central dans cette approche [3, 44-45]. Elle dépend fortement de la qualité de conception des tectons (nombre de tectons impliqués, type d'énergie d'association, géométrie des sites d'interaction, rigidité du squelette). Malgré les efforts consentis au cours des 15-20 années passées, ce domaine reste encore relativement inexploité et nécessite un travail constant et approfondi pour atteindre la maturité. Un autre aspect qui nous semble pertinent, en développement actuellement, est l'analyse détaillée de ces architectures sur le plan énergétique [46]. Cette analyse permet une description fine des interactions intervenant à la fois dans la génération des réseaux et de leurs arrangements conduisant à la formation des cristaux. En particulier, le passage de réseaux de structures (domaine actuellement fortement étudié) aux réseaux de fonctions reste un défi important. Dans les années à venir, sur la base des connaissances acquises quant aux aspects structuraux de la formation de réseaux moléculaires, des cristaux fonctionnels, exploitant l'ordre à courte et à longue distance ainsi que la notion de mise en réseau conduisant à une disposition précise des tectons dans une topologie donnée avec une connectivité contrôlée, seront conçus, confectionnés et exploités pour leurs applications en magnétisme, optique et électronique.

## Remerciements

Cet article est basé sur des recherches menées depuis une quinzaine d'années par de nombreux collaborateurs et étudiants. Je les remercie pour leur travail et leur contribution. Nous remercions également l'Université Louis Pasteur, l'Institut Universitaire de France, le CNRS et le Ministère de la Recherche pour nous avoir donné les moyens de mener nos recherches.

## Références

- [1] Dunitz J.D., Phase transitions in molecular crystals from a chemical viewpoint, *Pure and Appl. Chem.*, **1991**, *63*, p. 177.
- [2] a) Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) Hosseini M.W., Reflexion on molecular tectonics, *Crys. Eng. Comm.*, **2004**, *6*, p. 318.
- [3] a) Desiraju G.D., *Crystal engineering: The design of organic solids*, Elsevier, New York, **1989**; b) Hosseini M.W., Molecular tectonics: from simple tectons to complex molecular networks, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, p. 313.
- [4] Mann S., Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry, *Nature*, **1993**, *365*, p. 499.
- [5] Brand G., Hosseini M.W., Félix O., Schaeffer P., Ruppert R., Molecular tectonics: self-assembly of charged molecular tectons into one and two dimensional solids, *Magnetism: A Supramolecular Function*, NATO ASI Series, O. Kahn (ed), Serie c, Kluwer, Dordrecht, **1995**, *484*, p. 129.
- [6] Simard M., Su D., Wuest J.D., Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Self-assembly of three dimensional networks with large chambers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 4696.
- [7] Hosseini M.W., De Cian A., Molecular tectonics: an approach to organic networks, *Chem. Comm.*, **1998**, p. 727.
- [8] Delaigue X., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Leize E., Kieffer S., Van Dorsselaer A., Multicavitand I: synthesis and X-ray crystal structure of a fused bis p-tert-butylcalix[4]arene by two silicon atoms, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, p. 3285.
- [9] Martz J., Graf E., Decian A., Hosseini M.W., Molecular tectonics: molecular networks based on inclusion processes, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, G. Desiraju (ed), Wiley, **2003**, p. 177.
- [10] Gutsche C.D., Calixarenes, *Monographs in Supramolecular Chemistry*, J.F. Stoddart (ed), RSC, Londres, **1989**.
- [11] Delaigue X., Hosseini M.W., Leize E., Kieffer S., van Dorsselaer A., Multicavitands II: synthesis of a non centrosymmetric hollow molecular unit (koiland) based on fusion of two p-tert-butylcalix[4]arenes by both silicon and titanium atoms, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, p. 7561.
- [12] Hajek F., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Multicavitands V: synthesis and X-ray analysis of unsymmetrical linear koilands based on the double fusion of two different calix[4]arenes by two silicon atoms, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 4555.

- [13] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics X: design, synthesis and structural analysis of a molecular network based on inclusion processes in the crystalline phase, *J. Mat. Chem.*, **1998**, *8*, p. 2331.
- [14] Hajek F., Graf E., Hosseini M.W., Delaigue X., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics I: the first synthesis and X-ray analysis of a linear coilate obtained by self-assembly of linear coilands and hexadiyne, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 1401.
- [15] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., à paraître.
- [16] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Directional 1-D inclusion networks: self-assembly of unsymmetrical coilands into directional coilates in the crystalline phase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, p. 791.
- [17] a) Etter M.C., Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compound, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, p. 120 ; b) Aakerøy C.B., Seddon K.R., *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, *22*, p. 397 ; c) Subramanian S., Zaworotko M.J., Exploitation of the hydrogen bond: recent developments in the context of crystal engineering, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *137*, p. 357 ; d) Desiraju G.R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 2311 ; e) Lawrence D.S., Jiang T., Levett M., Self-assembling supramolecular complexes, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, p. 2229 ; f) Stoddart J.F., Philip D., Self-assembly in natural and unnatural systems, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 1154 ; g) Fredericks J.R., Hamilton A.D., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, J.E. Davis, D.D. Macnicco, F. Vögtle (eds), vol. 9 (J.-P. Sauvage, M.W. Hosseini (eds)), Elsevier, Oxford, **1996**, p. 565 ; h) Braga D., Grepioni F., Intermolecular interactions in non organic crystal engineering, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 601.
- [18] Hosseini M.W., Molecular tectonics: from molecular recognition of anions to molecular networks, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, p. 157.
- [19] Taylor R., Kennard O., Hydrogen-bond geometry in organic crystals, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, p. 320.
- [20] Saladino R., Hanessian S., Crystal design and function, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, G.R. Desiraju (ed), Wiley, **2003**, *7*, p. 77.
- [21] Grosshans P., Jouaiti A., Bulach V., Planeix J.-M., Hosseini M.W., Nicoud J.-F., Molecular tectonics: design of enantiomerically pure single-stranded helical H-bonded molecular networks, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, *5*, p. 414.
- [22] Jaunky W., Hosseini M.W., Planeix J.-M., De Cian A., Kyritsakas N., Fischer J., Molecular braids: quiptuple helical hydrogen bonded molecular network, *Chem. Comm.*, **1999**, p. 2313.
- [23] Holman K.T., Pivovar A.M., Swift J.A., Ward M.D., Metric engineering of soft molecular host frameworks, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, p. 107.
- [24] a) Hosseini M.W., Ruppert R., Schaeffer P., De Cian A., Kyritsakas N., Fischer J., A molecular approach to the solid state synthesis: prediction and synthesis of self-assembled infinite rods, *Chem. Comm.*, **1994**, p. 2135 ; b) Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics V: molecular recognition in the formation of molecular networks based on hydrogen bonding and electrostatic interactions, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 1933 ; c) Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics IV: molecular networks based on hydrogen bonding and electrostatic interactions, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 1755.
- [25] a) Hosseini M.W., Brand G., Schaeffer P., Ruppert R., De Cian A., Fischer J., A molecular approach to solid Structures II: prediction and Synthesis of sheets through assembly of complementary molecular units, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 1405 ; b) Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics III: the simultaneous use of H-bonding and charge-charge interactions for the self-assembly of fumaric acid and cyclic bisamidinium into one- and two-dimensional molecular networks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, p. 102 ; c) Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Crystal engineering of 2-D hydrogen bonded molecular networks based on the self-assembly of anionic and cationic modules, *Chem. Comm.*, **2000**, p. 281.
- [26] Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., A molecular approach to organic solids: synthesis of phenyl di- and tri-carboxamidines, *New J. Chem.*, **1997**, *21*, p. 285.
- [27] Ferlay S., Félix O., Hosseini M.W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., Second sphere supramolecular chirality: racemic hybrid H-bonded 2-D molecular networks, *Chem. Comm.*, **2002**, p. 702.
- [28] Ferlay S., Bulach V., Félix O., Hosseini M.W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., Molecular tectonics and supramolecular chirality: rational design of hybrid 1-D and 2-D H-bonded molecular networks based on bisamidinium dication and metal cyanide anions, *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, *4*, p. 447.
- [29] Lewis G.R., Orpen A.G., A metal containing synthon for crystal engineering: synthesis of the hydrogen bond ribbon polymer [4,4'-H<sub>2</sub>bipy] [MCl<sub>4</sub>] (M = Pd, Pt), *Chem. Comm.*, **1998**, p. 1873.
- [30] Ferlay S., Hosseini M.W., Crystalline molecular alloys, *Chem. Comm.*, **2004**, p. 787.
- [31] a) MacDonald J.C., Dorrestein P.C., Pilley M.M., Foote J.M.M., Lundburg L., Henning R.W., Schultz A.J., Manson J.L., Design of layered crystalline materials using coordination chemistry and hydrogen bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 11692 ; b) Noveron J.C., Lah M.S., Del Sesto R.E., Arif A.M., Miller J.S., Engineering the structure and magnetic properties of crystalline solids via the metal-directed self-assembly of a versatile molecular building unit, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 6613.
- [32] a) Batten S.R., Robson R., Interpenetrating nets: ordered periodic entanglement, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 1460 ; b) Blake A.J., Champness N.R., Hubberstey P., Li W.S., Withersby M.A., Schröder M., Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, p. 117 ; c) Hosseini M.W., An approach to the crystal engineering of coordination networks, *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, NATO ASI Series, D. Braga, F. Grepioni, G. Orpen (eds), *Serie C*, Kluwer, Dordrecht, Pays-Bas, **1999**, *538*, p. 181 ; d) Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., Modular chemistry: secondary building blocks as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, p. 319 ; e) Moulton B., Zaworotko M.J., From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 1629.
- [33] a) Akdas H., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Harrowfield J.McB., Design, synthesis and structural investigation of a 2-D coordination network based on the self-assembly of the tetracarboxylate derivative of tetrakis[4]arene and silver cation, *Chem. Comm.*, **2000**, p. 2219 ; b) Zimmer B., Bulach V., Hosseini M.W., De Cian A., Kyritsakas N., 1- and 2-D coordination networks based on porphyrin and copper: an example of supramolecular isomerism, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, p. 3079 ; c) Grosshans P., Jouaiti A., Hosseini M.W., Kyritsakas N., Gradual increase in the dimensionality of cobalt and mercury coordination networks based on conformation of tetradentate tectons, *New J. Chemistry*, **2003**, *27*, p. 793.
- [34] a) Klein C., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Design and structural analysis of interpenetrated 3-D coordination networks by self-assembly processes using tetrapyridinocyclophane and silver cations, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 207 ; b) Ferlay S., Koenig S., Hosseini M.W., Pansanel J., De Cian A., Kyritsakas N., Design of 3-D coordination networks: topology and metrics, *Chem. Comm.*, **2002**, p. 218.
- [35] Klein C., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Metallatubulane: synthesis and structural analysis of an infinite tubular coordination network formed by the self-assembly of a tetracyanocyclophane and silver cations, *Chem. Comm.*, **2000**, p. 239.
- [36] Munakata M., Wu L.P., Kuroda-Sowa T., Towards the construction of Functional solid-state supramolecular metal complexes containing cooper(I) and silver(I), *Advanc. Inorg. Chem.*, **1999**, *46*, p. 173.
- [37] Schmalz B., Jouaiti A., Hosseini M.W., De Cian A., Double stranded interwound infinite linear silver coordination network, *Chem. Comm.*, **2001**, p. 1242.
- [38] Jouaiti A., Hosseini M.W., Kyritsakas N., Molecular tectonics: infinite cationic double stranded helical coordination networks, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 473.
- [39] Grosshans P., Jouaiti A., Bulach V., Planeix J.-M., Hosseini M.W., Nicoud J.-F., Molecular tectonics: from enantiomerically pure sugars to enantiomerically pure triple stranded helical coordination network, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 1336.
- [40] Grosshans P., Jouaiti A., Bulach V., Planeix J.-M., Hosseini M.W., Nicoud J.-F., Molecular tectonics: design and structural analysis of enantiomerically pure tectons and helical coordination networks, *C. R. Chimie*, **2004**, *7*, p. 189.
- [41] Kaes C., Hosseini M.W., Rickard C.E.F., Skelton B.W., White A.H., Synthesis and structural analysis of a helical coordination polymer formed by the self-assembly of a 2,2'-bipyridine based exoditopic macrocyclic ligand and silver cations, *Angew. Chem. Int. Natl. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, p. 920.
- [42] Jouaiti A., Hosseini M.W., De Cian A., Design, synthesis and structural investigation of a 1-D directional coordination network based on the self-assembly of an unsymmetrical mono-tridentate ligand and cobalt cation, *Chem. Comm.*, **2000**, p. 1863.
- [43] Jouaiti A., Hosseini M.W., Kyritsakas N., Non-centrosymmetric packing of 1-D coordination networks based on chirality, *Chem. Comm.*, **2002**, p. 1898.
- [44] Gavezotti A., Are crystal structures predictable?, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, p. 309.
- [45] Dunitz J.D., Are crystal structures predictable?, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 545.
- [46] Henry M., Hosseini M.W., Molecular tectonics: geometry and energy based analysis of coordination networks, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, p. 897.



### Mir Wais Hosseini

est professeur à l'Université Louis Pasteur\* et membre senior de l'Institut Universitaire de France (chaire de tectonique moléculaire).

\* Laboratoire de tectonique moléculaire du solide (UMR CNRS 7140), Université Louis Pasteur, Institut Le Bel, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg.  
Tél. : 03 90 24 13 23. Fax : 03 90 24 13 25.  
Courriel : hosseini@chimie.u-strasbg.fr  
[http://www-chimie.u-strasbg.fr/%7Elcco/perso/wais/index\\_fr.html](http://www-chimie.u-strasbg.fr/%7Elcco/perso/wais/index_fr.html)

# Vers une nanochimie douce et biomimétique

Jacques Livage et Clément Sanchez

- Résumé** Le domaine des nanomatériaux connaît actuellement un essor important. L'approche des chimistes, dite « bottom-up », qui consiste à assembler progressivement des entités moléculaires, ouvre des perspectives particulièrement prometteuses. Le développement des méthodes de synthèse par « chimie douce » associées à l'observation de la nature mène à une nouvelle nanochimie qui conduit à des matériaux hybrides organo-minéraux associant la robustesse du monde minéral et la souplesse de la chimie organique.
- Mots-clés** **Nanomatériaux, nanoparticules, chimie douce, hybrides, biominéralisation.**
- Abstract** **Towards a soft and biomimetic nanochemistry**  
Nanomaterials are becoming more and more important. The so-called « bottom-up » approach developed by chemists opens new possibilities. It is based on the controlled assembly of molecular species. The development of soft chemistry syntheses together with bio-inspired processes lead to a new nanochemistry in which hybrid organic-inorganic materials take advantage of the strength of the inorganic world together with the versatility of organic chemistry.
- Keywords** **Nanomaterials, nanoparticles, soft chemistry, hybrids, biomineralisation.**

## État des lieux

Les nanosciences sont sans aucun doute, au même titre que la biologie, l'un des domaines du développement scientifique et technologique les plus prometteurs du XXI<sup>e</sup> siècle. A l'aube du troisième millénaire, l'irruption du monde des nanomatériaux dans les technologies avancées au sens large est déjà très nettement déclarée. Son expansion paraît inéluctable et induit un profond courant de rapprochement sur ce thème entre physiciens et chimistes, tendance qui s'élargit à la biologie.

Nous restreindrons les nanomatériaux à ceux constitués d'entités (molécules, clusters, particules, pores, fils...) dont au moins l'une des dimensions se situe dans un domaine compris entre le nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ceci se traduit par la présence d'agrégats constitués de quelques atomes (voire un atome, une molécule) à un millier selon le système. Parmi les entités de « taille nanométrique » constituant ces matériaux, les plus étudiées sont : les métaux et alliages, les chalcogénures et semi-conducteurs III-V, les oxydes métalliques, les fullerènes, les nanotubes de carbone et les systèmes poreux.

En raison de leur petite taille (effet de confinement) et du rapport surface/volume élevé, les nanomatériaux présentent des propriétés très variées (mécaniques, électroniques, électriques, magnétiques, optiques, chimiques...) qui offrent de nombreuses potentialités d'applications.

La valorisation de tout domaine associé aux nanomatériaux nécessite justement de ne pas dissocier l'approche fondamentale de leurs propriétés physiques exaltantes de celle de leur synthèse, stabilisation ou caractérisation. La relation structure/propriété du solide en vue d'une application particulière est en général connue, et la difficulté principale reste bien souvent l'élaboration du matériau avec des caractéristiques physico-chimiques

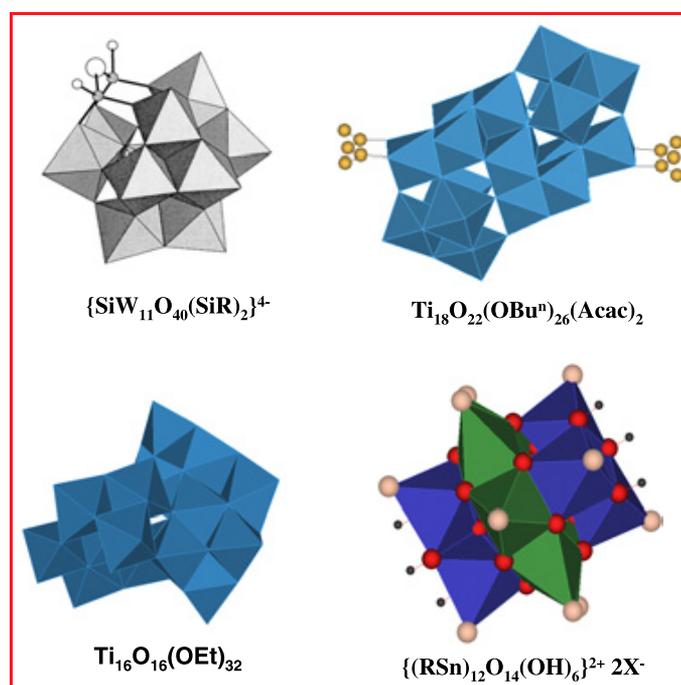


Figure 1 - Clusters moléculaires pouvant servir de briques élémentaires pour la construction de nanomatériaux inorganiques.

parfaitement contrôlées (structure cristalline, homogénéité chimique et granulométrique, taille et morphologie des grains, texture...), afin d'obtenir la propriété performante pour l'application souhaitée. Il arrive même, dans le cas de certains « nanomatériaux » et tout particulièrement des matériaux magnétiques, que la physique soit encore en cours d'étude et que ce soit l'expérimentation qui nécessite

l'élaboration d'objets ayant des caractéristiques physico-chimiques parfaitement définies.

Des voies de synthèse très variées permettent d'élaborer d'innombrables composés et matériaux, tout en contrôlant leur taille et leurs propriétés. Parmi les méthodes physiques, des techniques telles que la MBE (« molecular beam epitaxy »), l'OMVPE (« organometallic vapor phase epitaxy »), la mécanosynthèse, l'hypertrempe de vapeurs métalliques, les procédés lithographiques, l'érosion électrique ou l'ablation laser ont permis d'élaborer de manière reproductible une large variété de nanomatériaux et de nanostructures. Toutefois, la plupart de ces méthodes sont complexes, certaines d'entre elles ne permettant pas toujours un contrôle suffisant des caractéristiques dimensionnelles et structurales des particules. Le traitement du matériau au cours de son élaboration peut entraîner un grossissement du grain, des phénomènes de précipitation, des transformations de phase, voire même son amorphisation. De plus, la plupart de ces méthodes d'élaboration ne peuvent être utilisées qu'à l'échelle du laboratoire car leur coût de mise en œuvre élevé et/ou les contingences techniques associées sont peu compatibles avec une production à l'échelle industrielle.

## Émergences et perspectives

La synthèse de nanoparticules *via* des réactions de « chimie douce », par assemblage contrôlé d'atomes ou de molécules sur un substrat ou dans une solution, est une alternative très polyvalente et moins coûteuse qui permet d'élaborer des nanomatériaux à une plus grande échelle. Ces synthèses sont réalisées dans une gamme de températures où les objets les plus stables ne sont pas systématiquement obtenus. Elles s'effectuent plutôt dans un régime où d'importants effets cinétiques se manifestent à cause de la faible labilité des phases condensées obtenues qui peuvent correspondre à des états métastables d'organisation supérieure. Cette démarche de chimie douce par construction (légochimie) permet d'accéder à des matériaux totalement originaux dont les structures et textures sont déterminées par des minima d'énergie locaux plutôt que globaux [1].

L'assemblage d'atomes métalliques, générés au moyen de réactions de réduction ou de décomposition de précurseurs (sels, organométalliques), permet l'obtention de nanoparticules de métaux et alliages. L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la production de nanomatériaux de type oxydes est la condensation de précurseurs moléculaires (ions métalliques, alcoxydes métalliques...) en solution aqueuse ou organique. Ces techniques sont largement utilisées, principalement en raison de leur commodité de mise en œuvre, mais le contrôle effectif de certains paramètres (taille, morphologie, homogénéité chimique et dimensionnelle, texture...) pose encore de nombreuses difficultés.

Le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules (métaux, chalcogénures, oxydes) formées par condensation en solution fait depuis longtemps l'objet de très nombreux travaux et des techniques variées sont utilisées à cette fin. Les unes consistent à décorréliser les étapes cinétiques de nucléation et de croissance du phénomène de précipitation. Les autres visent à limiter la croissance de l'objet à l'aide de complexants qui jouent le rôle d'inhibiteurs et de stabilisants, le rapport précurseur/

inhibiteur permettant de régler le rapport surface/volume et donc de contrôler la taille des nanoparticules [2].

D'autres méthodes sont fondées sur l'idée de limiter l'espace offert à la croissance des particules. La synthèse est alors le plus souvent conduite en milieu polyphasé : le réacteur peut être constitué par des micelles ou des vésicules formées dans des émulsions, microémulsions ou dans des résines échangeuses d'ions. La synthèse peut aussi être effectuée en milieu homogène mais visqueux (gels, solutions de polymères). La diminution de la vitesse de diffusion des précurseurs limite dans ce cas la taille des objets.

Dans certaines conditions de synthèse, des systèmes inorganiques très divisés peuvent être thermodynamiquement stables. C'est le cas des microémulsions dont la stabilité vis-à-vis de la coalescence est due à l'abaissement de la tension interfaciale eau/huile par adsorption de tensioactifs. Dans le cas de la précipitation d'un oxyde, la variation de composition chimique, ainsi que le développement de la charge de surface des particules, peuvent conduire à un abaissement significatif de la tension interfaciale solide/solution et par conséquent permettre de moduler l'étendue de l'interface par les conditions physico-chimiques du milieu de synthèse. En modifiant les contraintes imposées au système (pH, force ionique), en particulier la charge électrostatique de surface, celui-ci réagit en modifiant l'étendue de l'interface, c'est-à-dire la taille des domaines cristallins et donc des nanoparticules. Ces particules sont stables du point de vue dimensionnel si la surface est électrostatiquement saturée. Cette condition permet de diminuer suffisamment la tension interfaciale pour que la réduction de l'étendue de l'interface par dissolution-cristallisation n'ait pas lieu [3].

La surface des nanoparticules obtenues par des processus de « chimie douce » est différente de celle des nanomatériaux obtenus par voie sèche ou par des méthodes physiques. En solution, l'introduction de ligands minéraux ou organiques, polymères, agents tensioactifs, permet de contrôler la taille et de stabiliser les nano-objets. L'inhibition sélective de la croissance de certaines faces cristallines (l'affinité des molécules pour une face donnée dépend notamment de la nature et de la coordinence du métal, de la charge de surface, de la compétition avec les autres ligands présents, etc.) permet d'induire des anisotropies et de nouvelles textures. Ces principes, souvent utilisés empiriquement, sont encore très mal compris au niveau fondamental et ne sont donc pas du tout rationalisés. Bien que la présence de molécules organiques fonctionnelles puisse aussi entraîner des problèmes de contamination ou de récupération du solide ultra-divisé, leur utilisation astucieuse permet de créer des nanocomposites hybrides organique-inorganique possédant de nouvelles propriétés chimiques et physiques [4-5].

Ces fonctions organiques variées permettent l'assemblage des nano-objets (particules, clusters...) par l'intermédiaire de réactions diverses (couplage, polymérisation, hydrosilylation, etc.) au moyen de sollicitations chimiques, thermiques ou photoniques [6-7].

L'approche qui consiste à construire l'interface *in situ* permet plus de souplesse dans le choix et la définition des interfaces, et donc l'accès à des matériaux multifonctionnels. De plus, selon la nature des fonctions de surface, les dispersions colloïdales peuvent être aqueuses ou organo-dispersibles et préparées pour subir un couplage éventuel.

Il semble intéressant de remarquer que les synthèses de nanomatériaux sous contrainte mécanique (cisaillement,

extrusion réactive) et/ou en flux ouvert, qui sont encore très peu étudiées dans les laboratoires universitaires, devraient également donner naissance à de nouvelles architectures et textures.

## Les chimistes à l'école de la nature

La nature produit des nanomatériaux depuis des millions d'années (les bactéries magnétotactiques, la ferritine, les dents de certains mollusques, etc.) en utilisant des structures hautement sélectives. La construction de structures complexes est promue par des liaisons spécifiques et des conformations topologiques riches et variées. Par exemple, il est bien connu que les processus de reconnaissance en biologie (antigène/anticorps, enzymes, etc.) sont très efficaces et dépendent souvent de structures moléculaires associées à une échelle nanométrique.

La biologie montre un chemin très prometteur pour la conception des nanomatériaux du futur [8]. Les matériaux issus de la nature peuvent servir de modèles pour développer de nouveaux concepts et de nouvelles stratégies dans l'ingénierie des matériaux. Une telle approche « biomimétique » circonscrit un domaine de recherche qui se trouve à la jonction entre les biotechnologies et les matériaux. L'apprentissage du savoir-faire de certains systèmes vivants et de la transcription de leurs règles et modes de construction devrait permettre d'élaborer des matériaux nouveaux ou plus performants que ceux que nous connaissons actuellement. Analyser et comprendre les processus de formation des objets biologiques, savoir contrôler les liens chimiques et physico-chimiques aux interfaces, la forme et le compactage des nanoparticules, figurent parmi des objectifs de recherche importants qui devraient permettre d'améliorer les matériaux (structuraux, fonctionnels...), les procédés et les produits [9].

A nouveau, la « chimie douce » avec ses réactions à température ambiante et en solution, compatibles avec la présence de composantes minérales, organiques ou biologiques, son grand choix de précurseurs (monomères ou

condensés) et de substrats organiques ou biologiques, ses facilités de mise en forme, représente un terrain de prédilection pour développer une approche « biomimétique » des matériaux. Bien que la recherche dans ce domaine soit encore dans sa petite enfance, plusieurs voies de synthèse sont actuellement en cours d'exploration [10] :

- par *transcription*, en utilisant des gabarits (organiques, bio ou inorganiques) moléculaires, supramoléculaires ou macromoléculaires, pré-organisés ou auto-assemblés, afin de servir de moules structurant le matériau ;
- par *assemblage en synergie* : dans ce cas, les précurseurs et les agents texturants (les gabarits) sont co-assemblés *in situ* dans des architectures organisées ;
- par *morpho-synthèse*, en utilisant des transformations chimiques dans des géométries confinées (micro-émulsions, micelles, vésicules...) pour produire des matériaux avec des formes complexes ;
- par *synthèse intégrative*, dans laquelle les méthodes précédentes sont combinées simultanément afin de générer des matériaux possédant des structures hiérarchisées.

D'autre part, la biologie et la biochimie développent actuellement la synthèse d'un très grand nombre de nouveaux polymères originaux à base d'acides nucléiques, d'acides aminés et de sucres. Ces macromolécules qui sont utilisées dans le domaine médical pourraient également servir d'éléments de construction ou de gabarits dans le domaine de l'élaboration des nanomatériaux.

Une meilleure compréhension des mécanismes de formation devrait permettre de concevoir des nanomatériaux originaux, élaborés sur mesure, dans des domaines aussi variés que l'optique linéaire et non linéaire (capteurs, afficheurs, guides, cristaux photoniques, etc.), le magnétisme, l'isolation (isolant, tenue au feu...), la catalyse et la photocatalyse (environnement, énergie...), la séparation (filtres, nanomembranes hybrides ou non), la vectorisation (encapsulation spécifique), la cosmétique, les muscles artificiels ou les batteries.

## Les propriétés originales des systèmes ultra-divisés

Les matériaux ultra-divisés devraient permettre une meilleure accessibilité à cœur, une miniaturisation des systèmes et une haute sensibilité pour une puissance d'adressage minimum (capteurs), une diffusion plus aisée et donc des cinétiques plus rapides. Des temps de réponse plus courts pourraient être ainsi obtenus dans les applications concernant les capteurs, les afficheurs et les muscles artificiels. Dans le cas des batteries, des rendements pratiques plus élevés (actuellement les rendements sont inférieurs à 50 % du rendement théorique) devraient être accessibles.

Une approche chimique permettant la construction d'objets sur mesure devrait permettre de mieux appréhender la relation structure/propriété des nano-solides en vue d'une application donnée. En particulier, dans le domaine de l'électronique (moléculaire et nano), un effort dans la recherche de couples molécule/particule plus adaptés doit être réalisé. Une meilleure optimisation des interfaces devrait permettre d'établir de meilleurs contacts et donc un adressage plus efficace.

Dans le domaine des matériaux, aucune application ne peut être décorrélée des propriétés mécaniques du système. La présence de coupleurs organiques permettra également une modulation des propriétés mécaniques (ductilité,

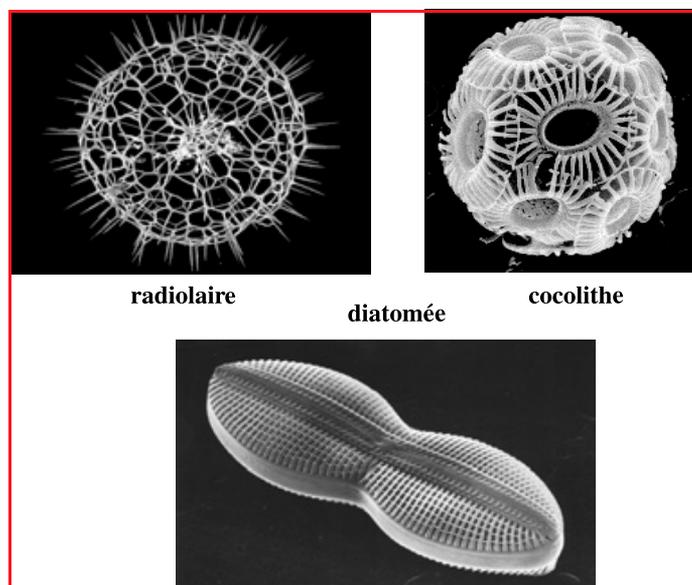


Figure 2 - Les micro-organismes élaborent des architectures complexes dans des conditions beaucoup plus douces que celles que nous utilisons.

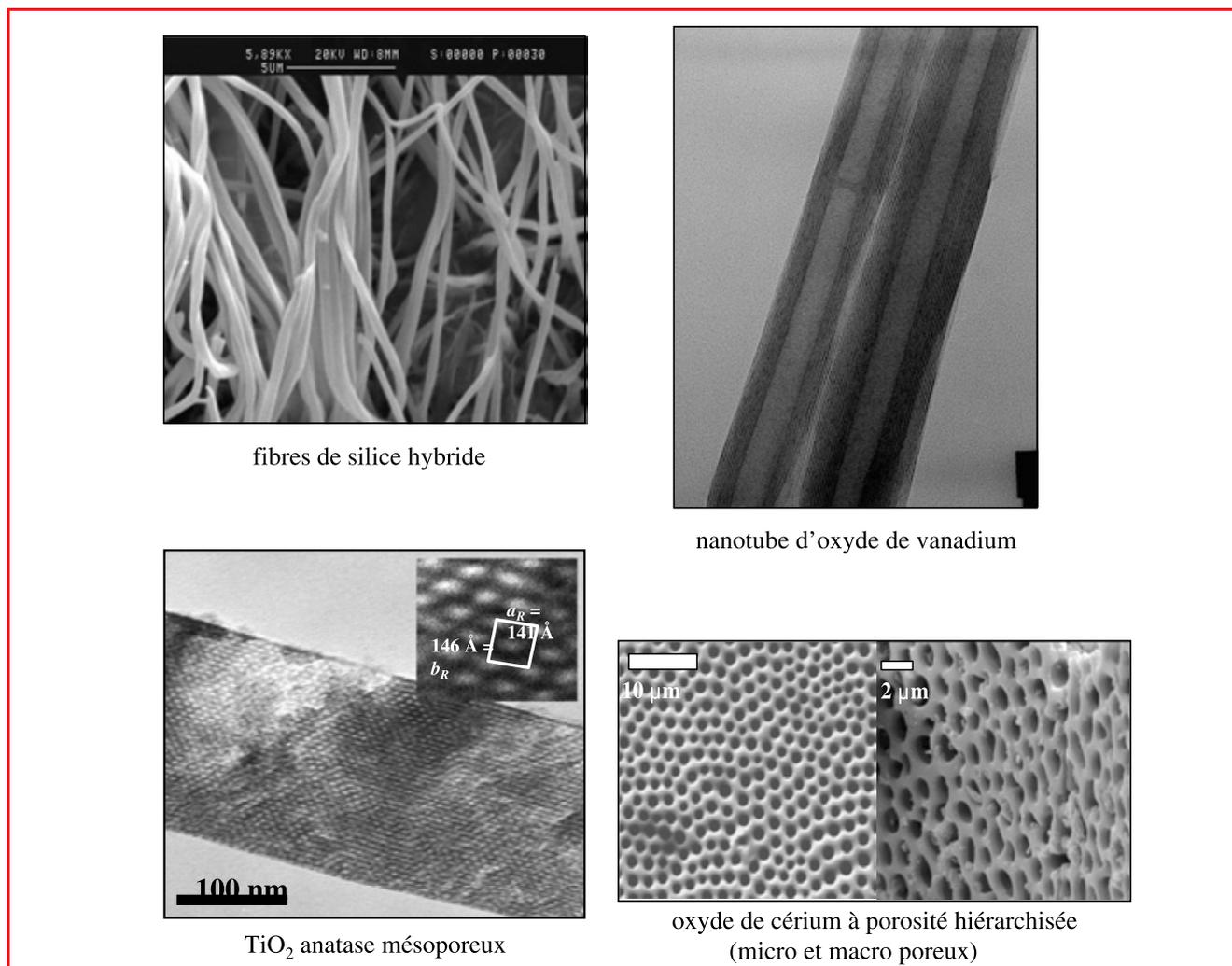


Figure 3 - Matériaux nanostructurés obtenus par polymérisation inorganique.

rigidité, résistance à l'abrasion), tout en donnant accès à d'autres fonctionnalités (hydrophobie par exemple). Un ensemble de nanoparticules fonctionnalisées devrait permettre d'améliorer les propriétés optiques et les performances des écrans, aussi bien du point de vue de la résolution que de celui de la réponse optique, et ceci grâce au greffage de molécules optiquement actives (colorants luminescents, photochromes...).

De nombreuses études concernent les binaires de nanoparticules ou clusters (par exemple, un oxyde monométallique  $\text{MO}_2$ ). En revanche, les systèmes plus complexes (ternaire, quaternaire), pourtant très riches dans le cas des solides massifs, sont moins étudiés à l'échelle nanométrique. Le rôle des défauts (substitution et insertion d'atomes ou de lacunes...), bien que très étudié dans le cas des solides massifs aussi bien par les physiciens que par les chimistes du solide, fait l'objet de très peu de recherches dans le domaine des nanomatériaux.

A ce jour, la frontière entre le comportement chimique (réactivité, stabilité...) et physique des clusters (optique, magnétique...) et des nanoparticules d'oxyde métalliques n'est toujours pas clairement établie. Dans ces systèmes, un certain nombre de questions ne trouvent que des réponses très partielles : y a-t-il une transition brusque des propriétés en fonction de la taille de l'entité ? Dans le cas des oxydes, le rôle des effets de bord et de la non-stœchiométrie sur le

confinement et sur les variations du gap optique est encore mal compris. Il peut y avoir des assemblées de défauts dont le rôle va être encore plus marqué que dans un solide massif puisque dans ce domaine de taille ( $2R < 100 \text{ \AA}$ ), la surface et le cœur communiquent directement. Les modèles simples corrélant le gap optique à la taille de l'objet considèrent que la masse effective des porteurs dans l'oxyde est constante et que la constante diélectrique du nano-oxyde est celle de l'oxyde massif. On peut se demander si ces hypothèses sont toujours réalistes lorsque l'on atteint ces petites tailles pour lesquelles la non-stœchiométrie et les défauts peuvent être prépondérants.

### Des applications variées

Sur le plan industriel et technologique, de nombreux domaines d'applications pourront sans doute tirer bénéfice d'une telle démarche dans laquelle les nanocomposites hybrides offrent de nombreuses perspectives. Parmi celles-ci, citons à titre d'exemples et de manière non exhaustive : - les applications fonctionnelles (capteurs, catalyseurs, modulateurs...) : la fonctionnalisation, par synthèse ou par insertion de micro-organismes (protéines, enzymes, anticorps, bactéries...), des matériaux nano et/ou mésostructurés, devrait permettre d'élaborer des systèmes hautement spécifiques et sensibles afin d'obtenir des catalyseurs ou

capteurs extrêmement efficaces. Il serait par exemple intéressant d'associer les propriétés photocatalytiques de certains oxydes à la spécificité d'antigènes greffés afin d'obtenir des réactions (chimiques et photochimiques) sélectives sur certaines cellules ou tissus ;

- *les applications mécaniques* : il est connu que la très grande quantité de joints de grains dans les systèmes ultra-divisés permet l'élaboration de matériaux nanophasés dont les propriétés mécaniques peuvent être très particulières, c'est le cas des céramiques superplastiques. Dans le futur, d'autres propriétés mécaniques pourraient être développées. Les associations protéine/oxyde pourraient sans doute permettre d'élaborer de nouveaux nanocomposites plus performants et biocompatibles. La conception et la synthèse de nouveaux nanocomposites tridimensionnels (particulièrement performants dans la nature) devraient être possible ;

- *les revêtements de surface* : la modification des propriétés tribologiques, l'exaltation de l'effet hydrophile-hydrophobe (en optimisant la rugosité des surfaces), le contrôle ou pilotage des caractéristiques optiques des surfaces (en s'inspirant d'une certaine manière de ce que l'on trouve chez certains animaux), devraient permettre la synthèse de nouveaux matériaux biocompatibles (sous forme de films protecteurs, de membranes, de capteurs...) qui pourraient être utilisés dans la protection de l'environnement, la cosmétique, etc. ;

- *les nouveaux adhésifs*, s'inspirant des biomatériaux, pourraient être conçus en optimisant les interfaces par amélioration des emboîtements entre nanostructures solides, par augmentation de la qualité de l'interface (en ajustant les liaisons chimiques entre phases différentes et/ou en modifiant les phénomènes de décohésion *via* la synthèse d'interfaces à gradient) ;

- *l'encapsulation et le relargage contrôlés* devraient permettre une meilleure vectorisation de produits pharmaceutiques ou cosmétiques et la conception de nouveaux catalyseurs [11].

Pour conclure, les stratégies offertes par la « nanochimie douce et biomimétique », basées sur un codage de plus en plus précis et intelligent, sont en train de donner naissance à une « chimie vectorielle » assemblant des édifices variés (nanoparticules, clusters, nanocomposites hybrides) dans des architectures de plus en plus complexes [12]. Des structures hiérarchisées se développant sur plusieurs échelles de taille (nano-méso-micro) sont déjà obtenues.

Elles ouvriront sans aucun doute un jour la porte à des matériaux très originaux, autoréparables ou autorépliquables.

## Références

- [1] Corriu R., Leclercq D., Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 1420.
- [2] Jolivet J.-P., *De la solution à l'oxyde*, EDP Sciences-CNRS Éditions, collection Savoirs Actuels, **1994**.
- [3] Ozin G.A., Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, p. 612.
- [4] OFTA, *Matériaux hybrides*, C. Sanchez (ed), Arago 17, **1996**.
- [5] Sanchez C., Ribot F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.*, **1994**, *18*, p. 1007.
- [6] Sanchez C., Soler-Illia A.A., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R., Cabuil V., Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3061.
- [7] Sanchez C., Lebeau B., Design and properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites for photonics, *MRS Bull.*, mai **2001**, p. 377.
- [8] OFTA, *Biomimétisme et matériaux*, C. Sanchez (ed), Arago 25, **2001**.
- [9] Mann S., Burkett S.L., Davis S.A., Fowler C.E., Mendelson N.H., Sims S.D., Walsh D., Whilton N.T., Sol-gel synthesis of organized matter, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, p. 2300.
- [10] Mann S., The chemistry of form, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 392.
- [11] Livage J., Coradin T., Roux C., Encapsulation of biomolecules in silica gels, *J. Phys. Cond. Mater.*, **2001**, *13*, p. R673.
- [12] Sanchez C., Arribart H., Graud-Guille M.M., Biomimeticism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems, *Nature Materials*, **2005**, *4*(4), p. 277.



J. Livage

### Jacques Livage

est membre de l'Académie des sciences, professeur au Collège de France et effectue ses travaux de recherche au Laboratoire de la matière condensée de l'UPMC\*.



C. Sanchez

### Clément Sanchez

est directeur de recherches au CNRS et dirige le Laboratoire de chimie de la matière condensée à l'UPMC\*.

\* Laboratoire de chimie de la matière condensée, tour 54, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Tél. : 01 44 27 33 65/55 34.

Fax : 01 44 27 47 69.

Courriels : livage@ccr.jussieu.fr, clems@ccr.jussieu.fr

Tél. : 01 44 27 55 34. Fax : 01 44 27 47 69.

Site web : <http://www.ccr.jussieu.fr/lcmc>

## Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens. Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4 ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

- Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : [gdc@icrjp.jussieu.fr](mailto:gdc@icrjp.jussieu.fr). [www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm](http://www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm)

# Nanoparticules pour l'optique

## Synthèse, fonctionnalisation et matériaux

Jean-Pierre Boilot, Thierry Gacoin, Khalid Lahlil, Valérie Buissette, Domitille Giaume et Muriel Matheron

- Résumé** La synthèse colloïdale et la fonctionnalisation de nanoparticules luminescentes sont indispensables à la fois pour l'utilisation comme particules individuelles dans des sondes biologiques et pour l'élaboration de matériaux transparents et luminescents pour l'optique intégrée. La synthèse de réseaux organisés de nanoparticules par croissance confinée dans des films mésoporeux pourrait permettre d'exploiter les effets optiques collectifs.
- Mots-clés** **Nanoparticules, colloïdes, luminophores, sol-gel, films de silice mésoporeuse.**
- Abstract** **Nanoparticles for optical applications: synthesis, functionalisation and materials**  
Colloidal synthesis and functionalisation of luminescent nanoparticles are required for both the use of isolated inorganic particles as biological labels and the elaboration of transparent luminescent materials for integrated optics. Synthesis of ordered arrays of particles by confined growth in mesoporous films could lead in future to the exploitation of collective optical effects in nanosystems.
- Keywords** **Nanoparticles, colloids, phosphors, sol-gel, mesoporous silica films.**

Ces dernières années, une partie importante des recherches concernant les nanoparticules minérales a été consacrée à l'interprétation de nouveaux phénomènes physiques : confinement quantique pour les semi-conducteurs II-VI, effet de champ local pour les métaux et superparamagnétisme pour les oxydes magnétiques. L'exploitation de ces propriétés pour des applications originales (films pour l'optique, nouvelles sondes biologiques...) nécessite maintenant de concentrer les efforts sur les aspects chimiques, avec comme principaux axes de recherche :

- La synthèse par voie colloïdale de nouveaux systèmes nanoparticulaires complexes dont la structure est optimisée pour une application particulière. Par exemple, l'utilisation de nanoparticules luminescentes comme alternative aux molécules de colorants pour le marquage de systèmes biologiques.

- La réalisation d'assemblages organisés de nanoparticules pour la mise en évidence et l'exploitation d'effets collectifs. Par exemple, les propriétés optiques des systèmes de nanoparticules métalliques sont dominées par des modes propres d'excitation électromagnétique dits *de plasmon*, correspondant à une oscillation concertée des électrons et du champ électromagnétique (la résonance plasmon est en particulier à l'origine de la couleur des nanoparticules d'argent (jaune) et d'or (rouge) utilisées depuis des siècles pour la coloration d'objets, par exemple de vitraux). Lorsque plusieurs particules sont associées, les modes de plasmons des nanoparticules individuelles se combinent entre eux pour former des modes couplés et modifier les propriétés optiques du système.

- L'élaboration de matériaux transparents à base de nanoparticules, en particulier le dépôt de films sur des grandes surfaces et contenant de fortes concentrations en particules actives, par exemple pour des applications en

optique intégrée (lasers, dispositifs électroluminescents, cellules photovoltaïques).

Concernant le premier point, c'est-à-dire l'optimisation de nanoparticules isolées en vue d'une application, les travaux des équipes de P. Alivisatos (UCB, Berkeley) [1] et S. Nie (Indiana University, Bloomington) [2] sur les nanoparticules luminescentes de semi-conducteurs II-VI ont permis de jeter les bases de techniques physico-chimiques utilisables pour d'autres systèmes. La structure des nano-objets fabriqués se divise en trois parties distinctes. La partie centrale est constituée par le luminophore lui-même, qui va absorber et émettre les photons (la propriété physique est plus généralement modulée par la taille, la forme et la composition chimique). Ce luminophore est entouré par une couche de passivation qui permet d'éviter le transfert de l'excitation vers des centres de recombinaison non radiative situés à l'interface avec le milieu extérieur (les effets de surface sont naturellement exacerbés dans les nanoparticules). Enfin, le greffage de molécules portant des fonctions chimiques spécifiques (carboxylates, amines...) assure la liaison avec les espèces biologiques, avec d'autres particules ou avec une matrice solide.

Cette architecture a été réalisée dans le cas de nanoparticules de CdSe préparées par précipitation de précurseurs organométalliques dans un solvant coordonnant à haut point d'ébullition, l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO. Les nanoparticules ont été passivées par ZnS pour augmenter la luminescence et fonctionnalisées par des groupes organiques pour le marquage de systèmes biologiques [3ab]. L'avantage de ces systèmes tient essentiellement dans la possibilité de varier les longueurs d'onde d'émission avec la taille des particules grâce aux effets de confinement quantique (voir *encadré* et *figure 1*) [3c]. Cependant, le temps de vie court (ns) et la distribution

## Mécanismes de luminescence

Dans le cas de particules de semi-conducteurs dont la taille est progressivement réduite à quelques nanomètres (Q-dots), l'évolution du spectre d'absorption se caractérise par une augmentation du gap et par l'apparition d'un ou de plusieurs pics d'absorption. Il y a une transition progressive des propriétés électroniques depuis un état de semi-conducteur massif avec une structure de bande classique, vers un état moléculaire avec des transitions d'énergie discrètes. Cet effet est visible dès que la taille des particules est inférieure au rayon de Bohr des porteurs. Ces nanoparticules ont été très étudiées pour leurs propriétés de luminescence, puisque les effets de confinement quantique sont tels que la longueur d'onde d'émission varie sur tout le domaine spectral visible en fonction de la taille des particules (voir la *figure 1* pour CdSe). Néanmoins, les nanoparticules brutes présentent en surface de nombreuses voies de désexcitation non radiative, dont la conséquence est de limiter considérablement leur rendement de luminescence qui ne dépasse pas 1 %. L'obtention de bonnes propriétés de luminescence passe par le contrôle des états de surface. De nombreuses études y ont été consacrées, et les meilleurs systèmes réalisés jusqu'à présent sont des hétérostructures cœur-coquille synthétisées par croissance épitaxiale de deux ou trois monocouches d'un semi-conducteur de plus grand gap en surface de la nanoparticule, par exemple CdSe/ZnS. Cette passivation de surface permet le confinement des porteurs à l'intérieur du cristal et limite l'exploration de la surface par leurs fonctions d'onde. En conséquence, le rendement de luminescence augmente fortement et peut atteindre plus de 60 % dans des solvants aprotiques.

Dans le cas des oxydes dopés par des ions lanthanides, le spectre d'émission n'est pas sensible à la taille car les états impliqués sont localisés. La longueur d'onde d'émission dépend essentiellement de la nature des ions lanthanides (*figure 2*). Par exemple, pour le vanadate d'yttrium dopé par des ions europium  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ , des raies fines d'émission correspondant aux transitions 4f-4f de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  sont à l'origine de la luminescence rouge après une excitation UV (*figure 4*). Le mécanisme d'émission peut se décomposer en étapes successives :

- absorption UV intense dans la bande de transfert de charge  $\text{O} (2p) \rightarrow \text{V} (3d)$  des groupements vanadates ;
- migration de l'énergie au sein de la matrice, puis vers les niveaux excités des ions  $\text{Eu}^{3+}$ , par interactions d'échange *via* les oxygènes ;
- désexcitation non radiative des ions  $\text{Eu}^{3+}$  par émission de phonons vers le niveau émetteur  ${}^5\text{D}_0$  ;
- émission de lumière essentiellement par la transition hypersensible  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

Le mécanisme, très performant dans le composé massif où le rendement de luminescence peut atteindre 70 %, est altéré dans les nanoparticules par des effets de surface (voir texte).



Figure 1 - Luminescence de nanoparticules de CdSe entourées d'une coquille de ZnS.

La couleur de la luminescence passe continûment du bleu au rouge lorsque la taille du cœur de CdSe augmente de 1 à 8 nm [3c].

en taille sont à l'origine d'une largeur spectrale importante (quelques dizaines de nanomètres). En outre, l'obtention de tels systèmes fait appel à des techniques complexes à partir de précurseurs toxiques.

## Les nanoparticules luminescentes à base d'oxydes dopés par des ions lanthanides

Les travaux se sont orientés récemment vers la synthèse colloïdale d'autres systèmes luminescents, en particulier des nanoparticules d'oxydes ( $\text{YVO}_4$  et  $\text{LaPO}_4$ ) dopés par différents ions lanthanides luminescents ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ...). Ce choix se justifie par les excellentes propriétés d'émission des matériaux massifs, mais également par la possibilité d'obtenir ces composés sous forme cristalline par des réactions de précipitation en solution. De plus, les mécanismes d'émission, qui impliquent des états excités relativement localisés, devraient être moins sensibles aux pièges de surface que dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

Différentes synthèses colloïdales ont été mises au point, en particulier en utilisant des précurseurs dissous en solution aqueuse [4]. Le principe consiste à précipiter l'oxyde en milieu complexant : ions citrates dans le cas de  $\text{YVO}_4$  [4c] ou ions polyphosphates dans le cas de  $\text{LaPO}_4$  [4d]. L'agent complexant permet à la fois de contrôler la taille des particules et de stabiliser les solutions colloïdales. La détermination des conditions optimales de formation des nanoparticules, notamment en modifiant les rapports molaires des réactifs ainsi que le pH, conduit à la stabilisation de solutions colloïdales transparentes. Les nanoparticules sont donc très bien dispersées, avec une taille d'environ 10 nm, et les concentrations des solutions colloïdales peuvent atteindre plusieurs centaines de grammes par litre. Les nanoparticules peuvent être dopées sur une grande plage de concentration par un grand nombre de terres rares, ce qui conduit à une large variété de solutions fortement luminescentes dans le visible ou l'infrarouge. La *figure 2* montre par exemple des solutions à base de  $\text{LaPO}_4$  émettant les trois couleurs fondamentales : rouge, vert et bleu [4d].

Les effets de taille sur la luminescence ont été étudiés en détail dans le cas du luminophore rouge  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  [5]. Les spectres d'émission des nanoparticules sont globalement



Figure 2 - Colloïdes luminescents de phosphate de lanthane sous irradiation UV.

De gauche à droite :  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce-Tb}$  et  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$  (thèse V. Buissette, Rhodia/École polytechnique).

identiques à ceux des matériaux massifs (voir encadré), avec pour seule différence une largeur des transitions un peu plus importante, signe d'une distribution de champ cristallin associée à des distorsions du réseau. Le rendement quantique de luminescence pour ces nanoparticules (20 %) est comparable à celui des chalcogénures CdSe/ZnS dans l'eau. Cependant, il est nettement plus faible que dans le matériau massif (70 %), pour un taux optimum d'euprium nettement plus élevé (20 % au lieu de 5 %). Le transfert des nanoparticules dans l'eau lourde permet une augmentation substantielle du rendement jusqu'à 40 %, mettant en évidence des pertes importantes dans les nanoparticules par transfert de l'excitation vers les niveaux vibrationnels des liaisons hydroxyles de surface. Par ailleurs, la réalisation d'un système cœur-coquille avec un enrobage passivant de silice se traduit par une diminution de l'optimum de concentration en ions europium (10 %) en accord avec les propriétés du massif. Ceci met en évidence une autre voie de désexcitation non radiative (liée à la présence d'ions  $V^{4+}$  en surface) dans les nanoparticules brutes, qui intervient lors du transfert de l'excitation à travers le sous-réseau des vanadates.

Pour les applications en biologie ou en optique, la fonctionnalisation des nanoparticules est une étape préalable indispensable qui permet de contrôler les interactions entre les particules elles-mêmes ou avec le milieu environnant. Contrairement à la stratégie adoptée le plus souvent pour les nanoparticules des semi-conducteurs II-VI, qui consiste à greffer des molécules organiques complexantes directement sur la surface des nanoparticules, la synthèse en phase aqueuse des colloïdes est compatible avec l'enrobage des nanoparticules par une fine couche de silice fonctionnalisée (figure 3). Ceci présente l'avantage de pouvoir obtenir des taux de recouvrement très importants et de profiter de la richesse de la chimie des alcoxy-silanes. Ce type de fonctionnalisation a permis d'une part d'assurer une fixation sélective de ces nanoparticules sur des canaux sodiques dans des membranes cellulaires, et d'autre part de réaliser des matériaux sol-gel (films minces ou monolithes) transparents et fortement luminescents utilisables en optique (figure 4) [6].

### Assemblages organisés de nanoparticules

Les réseaux organisés de nanoparticules à deux ou trois dimensions suscitent de plus en plus d'engouement de la part des chercheurs, à la fois pour leur intérêt fondamental (étude de la modification des propriétés physiques due à des effets collectifs) et technologique (exploitation de ces

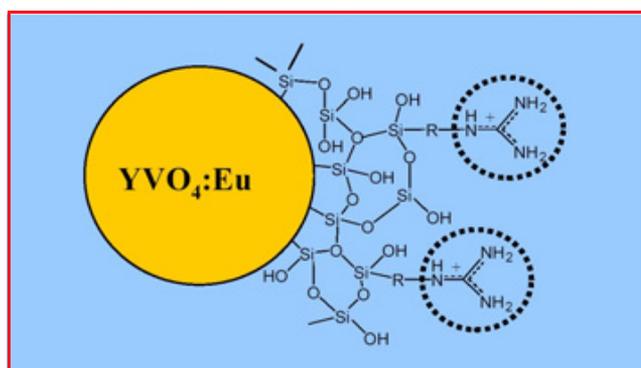


Figure 3 - Représentation schématique de la fonctionnalisation de nanoparticules de vanadate.

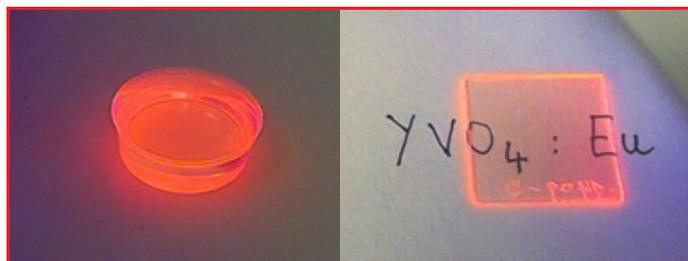


Figure 4 - Monolithes et films minces luminescents sous irradiation UV obtenus par dispersion de nanoparticules de vanadate d'yttrium, dopées par des ions europium, dans une matrice préparée par polymérisation sol-gel d'un trialcoxysilane (thèse A. Huignard, DGA-CNRS/École polytechnique).

variations de propriétés pour créer de nouveaux matériaux) [7-8]. Pour obtenir des effets collectifs qui diffèrent des propriétés de nanoparticules isolées, le paramètre essentiel à contrôler est la distance entre particules. La figure 5 présente ainsi l'évolution de la coloration d'un film à base de nanoparticules d'or en fonction de la distance entre particules [9]. Lorsque cette distance entre particules diminue, une augmentation des propriétés optiques non linéaires a été calculée dans le cas de réseaux organisés de nanoparticules de semi-conducteurs [10], et observée dans le cas de réseaux 2D de nanoparticules d'argent [11]. D'autres effets optiques ou électroniques (en particulier, une conduction par sauts activés d'électrons) dus aux interactions entre particules ont été observés dans des réseaux 2D de nanoparticules d'argent [12-13] et des films de nanoparticules d'or [14].

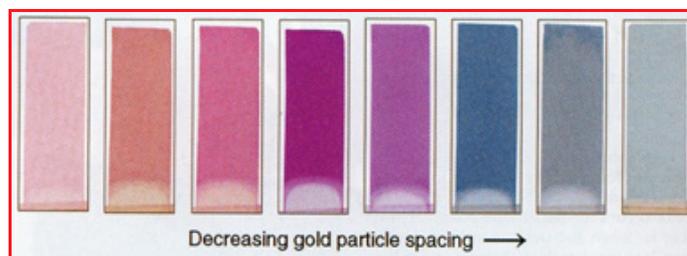


Figure 5 - Couleurs visibles en transmission d'une série de films constitués de nanoparticules d'or avec différentes distances interparticules.

Le diamètre des particules est de 15 nm. Elles sont entourées d'une couronne de silice d'épaisseur variable qui permet de moduler la distance entre particules dans le film. Les épaisseurs des couronnes sont, de gauche à droite : 17,5 nm, 12,5 nm, 4,6 nm, 2,9 nm, 1,5 nm, 1,0 nm, 0,5 nm, 0 nm [9].

Les recherches sur ces nanomatériaux organisés n'en sont pour le moment qu'à leurs débuts, et l'exploitation de leurs propriétés en vue d'applications précises est encore assez lointaine. L'application potentielle la plus prometteuse est vraisemblablement l'élaboration de nouveaux composés miniaturisés pour l'optique et l'optoélectronique [7-8].

Actuellement, l'essentiel des études concerne l'élaboration de matériaux, ce qui nécessite une monodispersité en taille des particules et un excellent contrôle des distances entre particules. Ces matériaux sont souvent obtenus par dépôt d'une solution colloïdale et évaporation du solvant [15-16] ou par déstabilisation contrôlée de cette solution qui provoque une cristallisation des particules [17]. Cependant, l'étendue des domaines ordonnés reste faible et leur tenue mécanique est médiocre.

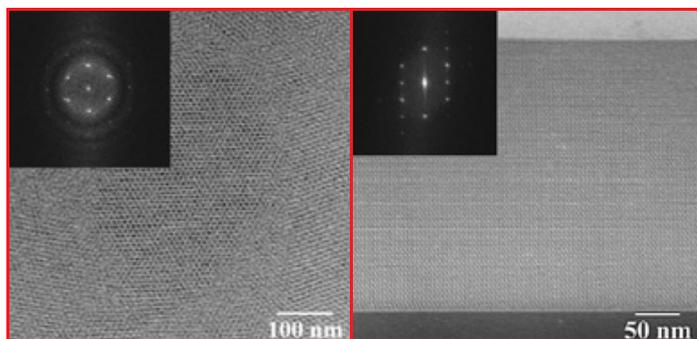


Figure 6 - Vue dans le plan (à gauche) et en section transverse (à droite) d'un film mésoporeux organisé (structure hexagonale 3D) observé au microscope électronique.

En insert sont montrées les transformées de Fourier de ces images. Le film est texturé (axe c perpendiculaire au substrat) et organisé sur toute l'épaisseur (400 nm) (thèse S. Besson, Saint-Gobain/École polytechnique).

Une solution possible pour l'obtention de matériaux nanoparticulaires, organisés à grande échelle et présentant une tenue mécanique acceptable, est la croissance *in situ* de nanoparticules dans des films mésoporeux organisés. Ces matériaux, bien connus sous forme de poudres, sont obtenus par l'association de mésophases lyotropes et d'oxydes sol-gel [18]. Ils présentent, après une étape de calcination des tensioactifs structurants, une porosité très monodisperse (de quelques nanomètres) et arrangée de manière périodique.

Par exemple, en utilisant un agent tensioactif classique, le CTAB (ou bromure de cetyltriméthylammonium), et la polymérisation de la silice à partir du mélange tétraéthylorthosilicate/éthanol/eau, il est possible d'obtenir, par des techniques simples de centrifugation ou trempage, des films mésoporeux texturés et parfaitement organisés sur toute leur épaisseur (400 nm), avec des tailles de pores de 4 nm (figure 6) [19a]. Les couches présentent une structure hexagonale 3D qui n'est pas présente dans le diagramme de phases eau/CTAB. L'obtention de cette structure originale, qui provient initialement de la polymérisation de la silice autour d'un empilement de micelles sphériques, est attribuée aux conditions dynamiques du dépôt des couches (évaporation rapide des solvants) qui mettent en compétition l'organisation micellaire et la gélfication de la silice.

D'autres structures mésoporeuses présentant des tailles, des formes et des organisations de pores différentes, peuvent être obtenues soit en modifiant les paramètres de synthèse (en particulier le rapport CTAB/silice), soit en utilisant d'autres agents structurants ou même d'autres réseaux d'oxydes [19bcd-20]. Par exemple, en utilisant un copolymère tri-blocs de type PEO-PPO-PEO (PEO = poly(oxyde d'éthylène), PPO = poly(oxyde de propylène)), la structure est très bien texturée sur toute l'épaisseur des films avec des tailles de pores de 6 nm. La symétrie orthorhombique à faces centrées dérive d'un arrangement micellaire initial cubique centré après les déformations liées au retrait dans la direction perpendiculaire aux films lors du traitement thermique qui élimine les solvants et agents texturants.

Les films mésoporeux sont de bons candidats pour la croissance ou l'encapsulation de nanoparticules [21-22]. Ils devraient permettre de contrôler la taille et la forme, de moduler la distance interparticules, mais aussi d'optimiser la fraction volumique de nanoparticules, la silice assurant la

tenue mécanique du composite obtenu. Des assemblages périodiques 3D de nanocristaux semi-conducteurs II-VI (CdS, ZnS) ont été ainsi obtenus par croissance *in situ* dans des films mésoporeux présentant des pores organisés quasi-sphériques de 4 et 6 nm [21]. La stratégie développée a consisté à utiliser des cycles imprégnation-précipitation pour favoriser un remplissage homogène des films. Des observations en microscopie électronique à transmission montrent le remplissage important des films par des nanocristaux dont la taille et la distribution périodique sont imposées par la structure mésoporeuse initiale. Un autre intérêt de ces structures mésoporeuses est leur utilisation comme surfaces pré-structurées pour la réalisation d'assemblages organisés 2D de nanocristaux. Cette possibilité a été démontrée dans le cas de particules d'argent déposées par ablation laser [23]. Dans ce cas, la nucléation, la croissance et l'agencement des particules métalliques (réseaux 2D avec différentes symétries) sont contrôlés par la modulation chimique de surface des films mésoporeux. Dans tous les cas, le contrôle de l'arrangement spatial de nanocristaux devrait permettre dans l'avenir d'étudier et surtout d'exploiter les effets électromagnétiques collectifs.

## Références

- [1] Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P., Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, **1998**, *281*, p. 2013.
- [2] Chan W., Nie S., Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotropic detection, *Science*, **1998**, *281*, p. 2016.
- [3] a) Dahan M., Lévi S., Luccardini C., Rostaing P., Riveau B., Triller A., Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking, *Science*, **2003**, *302*, p. 442 ; b) Dubertret B., Skourides P., Norris D.J., Noireaux V., Brivanlou A.H., Libchaber, In virus imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles, *Science*, **2002**, *298*, p. 1759 ; c) Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawendi M.G., (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, p. 9463.
- [4] a) Riwozki K., Haase M., Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 10129 ; b) Huignard A., Gacoin T., Boilot J.-P., Synthesis and luminescent properties of colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu phosphors, *Chem. of Mater.*, **2000**, *12*(4), p. 1090 ; c) Huignard A., Buissette V., Laurent G., Gacoin T., Boilot J.-P., Synthesis and characterization of YVO<sub>4</sub>:Eu colloids, *Chem. of Mater.*, **2002**, *14*, p. 2264 ; d) Buissette V., Moreau M., Gacoin T., Boilot J.-P., Chane Ching J.-Y., LeMercier T., Colloidal synthesis of luminescent rhabdophane LaPO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup>-xH<sub>2</sub>O (Ln=Ce,Tb,Eu; x=0.7) nanocrystals, *Chem. of Mater.*, **2004**, *16*(19), p. 3767.
- [5] Huignard A., Buissette V., Franville A.-C., Gacoin T., Boilot J.-P., Emission processes in YVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, p. 6754.
- [6] Huignard A., Gacoin T., Chaput F., Boilot J.-P., Aschehoug P., Viana B., Synthesis and luminescence properties of colloidal lanthanide doped YVO<sub>4</sub>, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **2001**, *667*, G4.5.1.
- [7] Rao C.N.R., Cheetham A.K., Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 2887.
- [8] Brust M., Kiely C.J., Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2002**, *202*, p. 175.
- [9] Mulvaney P., Not all that's gold does glitter, *MRS Bulletin*, **2001**, *26*(12), p. 1009.
- [10] Takagahara T., Quantum dot lattice and enhanced excitonic optical nonlinearity, *Surf. Sci.*, **1992**, *267*, p. 310.
- [11] Shiang J.J., Heath J.R., Collier C.P., Saykally R.J., Cooperative phenomena in artificial solids made from silver quantum dots: the importance of classical coupling, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 3425.
- [12] Taleb A., Russier V., Courty A., Pileni M.P., Collective optical properties of silver nanoparticles organized in two-dimensional superlattices, *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*(20), p. 13350.
- [13] Beverly K.C., Sampaio J.F., Heath J.R., Effects of size dispersion disorder on the charge transport in self-assembled 2-D Ag nanoparticle arrays, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 2131.
- [14] Brust M., Bethell D., Kiely C.J., Schiffrin D.J., Self-assembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties, *Langmuir*, **1998**, *14*, p. 5425.
- [15] Pileni M.P., Nanocrystal self-assemblies: fabrication and collective properties, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, p. 3358.

- [16] Murray C.B., Sun S.H., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R., Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices, *IBM J. Res. & Dev.*, **2001**, *45*(1), p. 47.
- [17] Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G., Self-organization of CdSe nanocrystallites into 3-dimensional quantum dot superlattices, *Science*, **1995**, *270*, p. 1335.
- [18] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W., Olson K.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenk J.L., A new family of mesoporous-sieves prepared with liquid-crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*(27), p. 10834.
- [19] a) Besson S., Ricolleau C., Gacoin T., Jacquioud C., Boilot J.-P., A new 3D organization of mesopores in oriented CTAB-silica films, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, p. 12095; b) Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, p. 404; c) Highly ordered orthorhombic mesoporous thin films, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, *60*, p. 43; d) Grosso D., Babonneau F., Albouy P.A., Amenitsch H., Balkenende A.R., Brunet-Bruneau A., Rivory J., An in situ study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip coating using time-resolved SAXS and interferometry measurements, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 931.
- [20] Soler-Illia G.J.A.A., Louis A., Sanchez C., Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 750.
- [21] Besson S., Ricolleau C., Gacoin T., Jacquioud C., Boilot J.-P., 3D quantum dot lattice inside mesoporous silica films, *Nano-Letters*, **2002**, *2*(4), p. 409.
- [22] Fan H., Yang K., Boye D.M., Sigmon T., Malloy K.J., Xu H., Lopez G.B., Brinker C.J., Self-assembly of ordered, robust, three dimensional gold nanocrystals/silica arrays, *Science*, **2004**, *304*, p. 567.
- [23] Renard C., Ricolleau C., Fort E., Besson S., Gacoin T., Boilot J.-P., Coupled technique to produce two-dimensional superlattice of nanoparticles, *Appl. Phys. Letters*, **2002**, *80*, p. 300.



J.-P. Boilot



T. Gacoin



K. Lahlil



V. Buissette



D. Giaume



M. Matheron

**Jean-Pierre Boilot** est professeur associé, **Thierry Gacoin** est chargé de recherches au CNRS, **Khalid Lahlil** est ingénieur de recherches au CNRS, **Valérie Buissette**, **Domitille Giaume** et **Muriel Matheron** sont doctorantes à l'École polytechnique, au Laboratoire de physique de la matière condensée\*.

\* Groupe de chimie du solide, Laboratoire de physique de la matière condensée, École polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex.

Tél. : 01 69 33 46 51. Fax : 01 69 33 30 04.

Courriels : jean-pierre.boilot@polytechnique.fr, thierry.gacoin@polytechnique.fr, khalid.lahlil@polytechnique.fr,

valerie.buissette@polytechnique.fr, domitille.giaume@polytechnique.fr, muriel.matheron@polytechnique.fr,

Site web : <http://pmc.polytechnique.fr/>

## 18 000 produits chimiques organiques, 1 seul appel suffit !

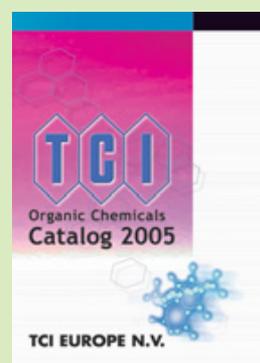
TCI Europe, le centre de distribution à Anvers en Belgique, vous garantit la livraison rapide de tous les produits TCI à travers l'Europe, des laboratoires d'universités jusqu'aux centres de recherches d'entreprises.

Nous vous offrons une vaste gamme de produits de haute qualité, pour toute application et en quantités pratiques.

- Produits chimiques organiques
- Réactifs analytiques
- Produits fonctionnels
- Produits biochimiques
- Matériaux standards ...etc.

TCI a 50 ans d'expérience dans la fabrication de produits chimiques de spécialité.

### TCI 2005 Catalogue en Euros



Gratuit

**Demandez aujourd'hui  
votre exemplaire !**



### TCI EUROPE N.V.

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00

Fax +32 (0)3 735 07 01

sales@tcieurope.be • [www.tcieurope.be](http://www.tcieurope.be)

<Head Office> **TOKYO KASEI KOGYO CO., LTD.**  
[www.tokyokasei.co.jp](http://www.tokyokasei.co.jp)

# Photonique et biophotonique moléculaires

## Une dualité féconde au carrefour des nano- et des biotechnologies

Joseph Zyss

**Résumé** La photonique moléculaire, en association avec la biophotonique, est un domaine en forte émergence relevant d'une approche pluridisciplinaire où les sciences physiques, chimiques et biologiques sont appelées à interagir étroitement. On analysera les fondements d'une véritable filière allant d'enjeux à caractère fondamental dans le domaine des interactions lumière/matière en milieu moléculaire jusqu'à des développements applicatifs « duaux » concernant conjointement les technologies de l'information et les biotechnologies. La nécessité d'une maîtrise de l'échelle nanométrique, tant en amont qu'à l'aval, conditionne l'essor de cette filière dans les domaines conjoints des nanomatériaux, de la nanophotonique et des nanobiotechnologies. Nous proposons dans cet article un essai de vision structurée du domaine, en nous appuyant sur l'identification de cinq grandes lignes de force qui le sous-tendent : l'ingénierie moléculaire, la maturation accélérée de technologies, les avancées d'une instrumentation photonique de pointe, une grande diversité d'effets physiques et l'émergence d'une nouvelle « nanobiophotonique ».

**Mots-clés** **Photonique moléculaire, biophotonique, nanobiotechnologies, technologies de l'information, polymères, ingénierie moléculaire.**

**Abstract** **Molecular photonics: a fruitful complementarity at the crossroad of nano- and biotechnologies** Molecular photonics and biophotonics stand out as emerging fields of research and early developments at the crossroad of physical, chemical and life sciences entailing upstream as well as downstream challenges from fundamental light-matter interactions in (bio)molecular media all the way to a wide range of dual applications jointly spanning strategic areas of information technologies and biotechnologies. In this broad realm, the importance of harnessing the nanoscale, consistently so in nanochemistry, nanophotonics and nanobiotechnology will be emphasized as a powerful and unifying catalyst throughout this emerging track. We propose in this article to develop and illustrate a structured vision of the field of molecular photonics and biophotonics, based on the identification of the following major sustaining thrusts, namely: molecular engineering and organic synthesis, a maturing polymer based technology, advances in photonic instrumentation, the discovery of new physical effects and the emergence of the field of nanobiophotonics.

**Keywords** **Molecular photonics, biophotonics, nanobiotechnologies, information technologies, polymers, molecular engineering.**

### Introduction au champ de la photonique moléculaire

Dans un article éditorial récemment paru en première page d'un quotidien de grande diffusion [1] et signé par un représentant du monde socio-économique a priori peu suspect de partialité à l'égard de telle ou telle option scientifique ou technologique, on pouvait lire : « ... *L'innovation majeure naît souvent de convergences technologiques entre domaines scientifiques et technologiques jusque là disjoints (sciences du vivant et sciences de l'information par exemple)...* ». Cet énoncé et plus précisément la notion de convergence, présentée au détour d'une parenthèse comme une quasi-évidence, permettent de mesurer le chemin parcouru dans l'opinion éclairée depuis l'époque récente où

des recherches pionnières étaient présentées comme des excursions à tout le moins hasardeuses, en dehors de cœurs de disciplines bien établies (qu'il ne s'agit évidemment pas ici de remettre en question). Nous allons nous efforcer dans cet article de mettre en perspective et si possible d'étayer cette prise de conscience de l'intérêt d'une telle convergence interdisciplinaire, d'une part pour en présenter quelques fondements conceptuels, et d'autre part pour les illustrer par des avancées concrètes.

Tenter de définir les champs disciplinaires connexes de la photonique moléculaire et de la biophotonique relève d'une entreprise mouvante, sinon même risquée, s'agissant d'un domaine en émergence au carrefour de disciplines différentes et d'enjeux fondamentaux et applicatifs, touchant à la fois aux technologies de l'information et aux sciences de la vie. La

forte intrication entre recherche amont et aval, ainsi que la dualité des enjeux applicatifs ayant trait à deux grands domaines dont la conjonction aurait paru, il y a peu, absurde ou de pure opportunité, réclament une vision synthétique et évolutive que nous allons tenter d'esquisser ici. Cette analyse reste bien sûr marquée par des options personnelles de recherches sur plusieurs décennies tout en s'efforçant, autant que faire se peut, de dépasser celles-ci.

L'ambition de cet article est donc d'identifier les grandes lignes de force du domaine en les illustrant par des avancées concrètes en cours selon différentes directions. La reconnaissance de cette thématique dans sa dimension fédératrice et stratégique est maintenant acquise dans la plupart des grands pays à forte culture scientifique et technologique, mais tarde quelque peu à s'imposer en France en dépit de la présence d'une communauté de recherche souvent pionnière. Son caractère pluridisciplinaire prononcé, inhérent à sa démarche, pèse sans doute lourd dans la lenteur de ce décollage, au regard des traditions de recherche plus cloisonnées qui influencent encore fortement la culture scientifique dans notre pays et induisent parfois de forts préjugés.

L'analyse proposée ici repose sur le constat de l'émergence d'une filière stratégique, dont les différentes composantes s'articulent de façon largement interdépendante, sans grands égards pour les barrières entre disciplines. Les différents apports constitutifs à la nouvelle discipline, dont l'examen plus détaillé fera l'objet du corps de l'article, sont les suivants :

- **L'ingénierie moléculaire pour la photonique**, qui relève d'une chimie moléculaire ou supramoléculaire à l'échelle nanométrique visent respectivement à concevoir des molécules ou des assemblages moléculaires et hybrides à finalités photoniques [2-8]. L'enjeu en est la réalisation à différentes échelles d'édifices fonctionnels manifestant une activité remarquable en optique non linéaire, électro-optique ou fluorescence multiphotonique, éventuellement associée à d'autres caractéristiques telles que la symétrie à différents niveaux. Signalons comme propriétés complémentaires l'aptitude à la photo-isomérisation, la présence de spin (propriétés magnétiques), la chiralité, ou encore des combinaisons multifonctionnelles de ces propriétés.

Le cadre de ces recherches est bien sûr l'espace tridimensionnel habituel des agencements atomiques dans les molécules et des molécules dans leur environnement, mais aussi celui d'espaces tensoriels plus subtils. Ceux-ci sont en effet seuls aptes à exprimer un vaste ensemble de propriétés photoniques reflétant et exploitant les anisotropies de tous ordres et de toutes origines de systèmes matériels complexes en interactions avec le rayonnement, domaines que la chimie concernée découvre ou redécouvre, allant jusqu'à les traduire en voies nouvelles et très concrètes d'ingénierie et de synthèse de molécules. Ces avancées ne seraient pas apparues sans cette hybridation permanente de concepts théoriques et d'édifices moléculaires bien réels de la molé-

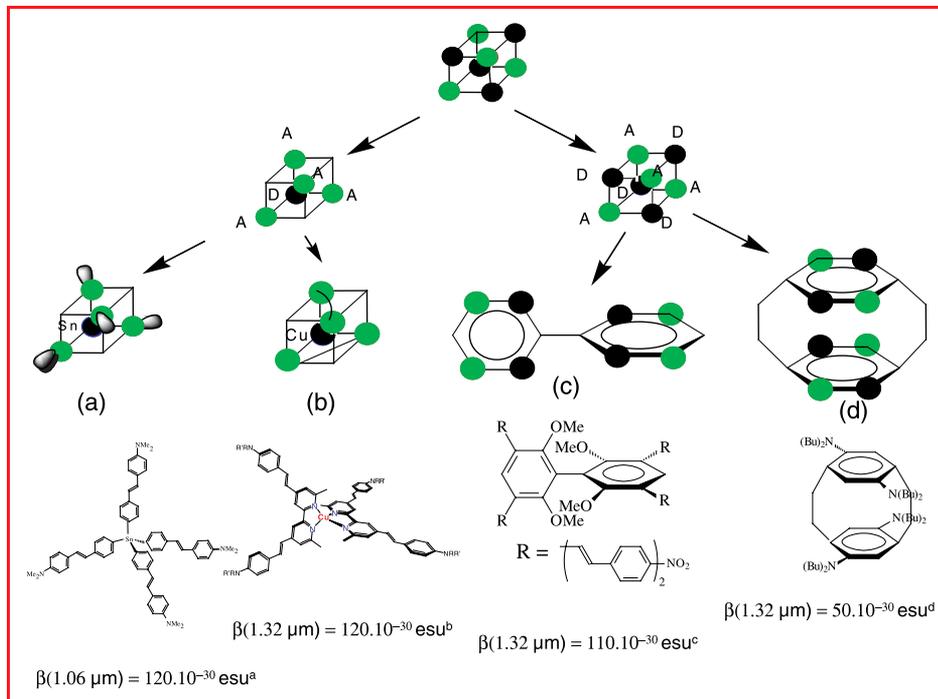


Figure 1 - Nouvelle génération de molécules octupolaires issues du modèle du cube alternant présentant des transferts de charge multiples entre groupements donneurs et accepteurs répartis à la périphérie et au centre du cube [34-36].

Ce modèle généralise celui de la diode dipolaire à transfert de charge entre une paire unique de groupements donneur et accepteur (schéma traditionnel de la paranitroaniline et des molécules dérivées) tout en ouvrant la voie à des configurations prenant réellement en compte la nature tridimensionnelle et tensorielle des interactions lumière/molécule. L'avant-dernière ligne présente quelques exemples de matérialisation du modèle du cube alternant avec des structures organométalliques en (a) et (b) tétraédriques où le métal central est lié aux ligands organiques respectivement par liaisons covalentes et par complexation [37-38], des biphenyles [39] et des paracyclophanes substitués [40] (d'après [41]).

cule qui illustre bien la complémentarité de la physique et de la chimie en interaction étroite (voir la figure 1 et les références afférentes pour illustrer cette approche).

- Le développement d'une **nouvelle filière à base de polymères pour les télécommunications**, qui repose dans un premier temps sur des savoir-faire physiques et technologiques adaptés à partir de processus de fabrication plus traditionnels des composants optoélectroniques inorganiques [9-11] et ayant vocation à s'appuyer dans une deuxième phase sur les ressources des « technologies douces » (« soft technologies ») plus spécifiques des organiques [12-13]. Les enjeux véritablement stratégiques de cette filière en pleine maturation sont, dans le cadre des réseaux de télécommunications optiques de demain, l'impérieuse nécessité de pouvoir déployer à terme assez rapproché des composants de modulation et plus généralement de traitement de l'information à très hauts débits (40 Gbits/s et au-delà) dans des conditions économiquement viables que les technologies actuelles peinent à satisfaire, singulièrement en matière de bas coût de production en très grands volumes. Ces composants ont en effet vocation à irriguer le réseau local et le réseau d'accès et devront en effet, dans le cas d'une production de masse, répondre de façon réaliste à des critères technico-économiques drastiques dont on trouvera une bonne synthèse actuelle dans le document en réf. [14]. Il s'agit donc de renouveler l'existant en matière de technologies de façon à pouvoir faire face dans les meilleures conditions à la nouvelle donne déjà perceptible dans le secteur des télécommunications, à l'issue prévisible de la longue et pénible crise de croissance conjoncturelle au tournant de la décennie.

- Une **instrumentation photonique de pointe**, qui ouvre la voie à une nouvelle **nanophysique** et **nano(bio)chimie** qui révolutionnent les pratiques et les enjeux de ces disciplines [15-17]. La possibilité d'accéder à l'échelle nanométrique grâce aux nouvelles techniques de nanoscopie, dont la microscopie confocale multiphotonique est la plus notable, a ouvert un champ d'exploitation inédit aux sciences de la vie au travers d'études très innovantes en trafic moléculaire, franchissements transmembranaires, conduction neuronale, grâce à l'accès à des échelles spatiotemporelles largement inédites. Leur enjeu dépasse les observations qualitatives et ouvre de nouvelles fenêtres d'observation et de compréhension des mécanismes de base, voire même d'action, dont l'origine se situe conjointement aux niveaux cellulaire (ceci incluant les signalisations intercellulaires), subcellulaire (par exemple compartiments du noyau ou voisinage immédiat d'organelles) et moléculaire. Physiciens, biochimistes et biologistes travaillent de concert sur ces configurations qui requièrent la mobilisation des avancées les plus pointues dans les trois disciplines autrefois plus cloisonnées auxquelles commence à se joindre dès maintenant la médecine clinique.

- L'émergence de la **biophotonique** [18], qui s'appuie sur les axes précédents et motive de plus en plus leurs avancées, est analysée ici autour de trois de ses principales composantes : i) l'**observation** des processus *in vivo* à des échelles spatiotemporelles inédites, ii) le **diagnostic** qui s'appuiera de plus en plus sur de nouvelles générations de « biochips », en particulier de nanocapteurs sensibles, sélectifs et communicants, dont les fonctionnalités photoniques pourront bénéficier pour une large part du savoir-faire antérieur et parallèle en composants photoniques pour les technologies de l'information, et iii) l'**intervention** mettant en œuvre des techniques peu invasives de photothérapie susceptibles de bénéficier des progrès des technologies photoniques en matière de miniaturisation de sources lasers et de guidage de la lumière, ou encore de délivrance photo-déclenchée *in situ* de médiateurs à finalités pharmacologiques.

En résumé, les principaux éléments de la recherche en photonique moléculaire mettent en œuvre l'interaction entre rayonnements et milieux moléculaires à des fins conjointement fondamentales et technologiques, cognitives et applicatives.

La fenêtre spectrale considérée comprend le visible et ses extensions vers l'ultraviolet et l'infrarouge proche et moyen, ainsi que les hyperfréquences et la région intermédiaire des THz pour la partie radioélectrique du spectre au sens large. Par milieux moléculaires, on entend l'ensemble des entités organiques ou organo-minérales accessibles à la synthèse chimique ainsi que leurs assemblages à différentes échelles (depuis les nanostructures jusqu'aux matériaux massifs), auxquels s'ajoutent les molécules biologiques et leurs différents modes d'organisation en édifice cellulaires ou intracellulaires.

Les grandes étapes de la mise en œuvre d'une véritable filière s'enchaînent alors de façons cohérentes et interdépendantes :

- **L'ingénierie moléculaire** associe chimistes, physiciens et biologistes et vise à élaborer des matériaux fonctionnels à base de molécules organiques, de polymères ou de molécules biologiques (par exemple des protéines, l'ingénierie moléculaire touchant alors à l'ingénierie génétique) présentant différents types de propriétés optiques à rendements élevés, celles-ci pouvant être prises isolément ou regroupées dans le cadre d'entités multifonctionnelles. Les maté-

riaux hybrides où des sous-entités minérales (par exemple des semi-conducteurs, des ions de terres rares ou des métaux) et organiques sont amenées à coexister à différentes échelles, sont parties prenantes à une telle ingénierie et permettent d'étendre la gamme des propriétés ou leur efficacité. Ces propriétés sont principalement la luminescence et l'émission laser, ou les effets optiques linéaires et non linéaires (indice de réfraction, spectre, propriétés non linéaires). Elles peuvent être éventuellement conjuguées à des propriétés non strictement optiques mais activables optiquement ou, inversement, susceptibles de susciter ou de contrôler des phénomènes optiques particuliers. Parmi de telles propriétés pouvant être fructueusement croisées avec l'optique, on peut citer le magnétisme, le transport électronique ou encore des propriétés de reconnaissance ionique ou moléculaire (par exemple par interaction antigène/anticorps), en situation d'influencer sensiblement les propriétés de luminescence, voire d'exalter mutuellement leurs effets.

- L'étape suivante est la conception et l'élaboration de **composants optoélectroniques** bénéficiant de l'apport de matériaux nouveaux issus de la démarche d'ingénierie moléculaire, en vue d'une mise en œuvre dans des systèmes de télécommunication ou dans des dispositifs de traitement du signal optique qui concernent également les biotechnologies. Parmi les principaux composants clés à finalités optiques, citons les microrésonateurs optiques et les micro-lasers [19-24], les guides de lumière [25], les cristaux photoniques [26], les fibres optiques [27], ou encore les mémoires optiques [28]. Tous ces dispositifs sont constitués de matériaux moléculaires tels que des polymères fonctionnalisés pouvant présenter une « couche » supplémentaire de sensibilisation ciblée vers un environnement de nature biologique. Les applications principalement visées dans ce cadre se situent donc au carrefour des technologies de l'information et des biotechnologies. Les matériaux moléculaires ouvrent ainsi la voie à de nouvelles générations de composants optoélectroniques très performants, par des composants électro-optiques de modulation et de commutation à large bande passante [10-11].

Cette filière se prête à une production en grand volume et à bas coût par la mise en œuvre de propriétés spécifiques à cette classe de matériaux et inaccessibles aux cristaux inorganiques (substrats souples, utilisation de techniques d'impression par jet d'encre et de « soft lithography ») [12].

Le savoir-faire développé dans le contexte des télécommunications optiques s'avère également d'une grande utilité potentielle dans le secteur connexe des biotechnologies : les ressources de la photonique et de l'optoélectronique n'y sont encore guères mises à profit, alors que la nature moléculaire des matériaux et composants développés dans un contexte télécom devient un atout naturel pour les sciences du vivant, par exemple grâce à la possibilité de fonctionnaliser plus facilement un substrat organique en vue d'applications biologiques [29-30].

- A un niveau plus fondamental, la recherche d'**effets physiques nouveaux** spécifiques à cette classe de matériaux et éventuellement applicables à plus long terme, se situe à l'autre amont essentiel de la filière, à savoir une physique authentiquement fondamentale tout en sachant rester respectueuse et à l'écoute de la culture « matériaux ». Les effets laser et les phénomènes non linéaires à des échelles spatiotemporelles de plus en plus résolues (molécules uniques et nanostructures manipulées et observées pendant des temps ultra-brefs de l'ordre d'un cycle optique) relèvent de cet axe fondamental, lui-même porteur à terme de retombées

applicatives déjà largement entamées dans le domaine des nanotechnologies (voir par exemple [31-32]).

Nous allons maintenant illustrer sur la base de quelques exemples concrets et actuels le déploiement en cours de la filière photonique moléculaire dans ses cinq dimensions principales précédemment identifiées.

### La chimie à la base et tout au long de la filière

La *chimie* intervient de façon déterminante dès la base amont de la filière, par le développement d'une *ingénierie moléculaire* ciblée de matériaux aptes d'une part à satisfaire un cahier des charges applicatif exigeant dans le domaine des télécommunications optiques, et permettant d'autre part de répondre aux besoins de la biophotonique, comme par exemple le « marquage » de molécules d'intérêt biologique (approche dite « optical labelling »). Les échelles de prédilection pour la chimie sont la molécule, les agrégats, et plus généralement les agencements nanométriques (dendrites, nanotubes, nanosphères fonctionnelles). Les propriétés visées recouvrent une classe très large de phénomènes optiques ou optoélectroniques qui sont essentiellement les effets non linéaires de tous ordres (en particulier quadratique et cubique [2-4]) pour le traitement du signal optique et les applications aux télécommunications (*figure 1*), la luminescence à un et à deux photons en vue d'applications aux sources lasers et à l'imagerie biophysique, le photochromisme et le thermochromisme, ou encore l'aptitude à mémoriser une information de façon permanente ou réversible à la suite d'une irradiation d'écriture (et éventuellement d'effacement) induisant une modification structurelle détectable optiquement. Les caractéristiques linéaires plus classiques (associées aux indices de réfraction et pertes optiques) restent en elles-mêmes des propriétés photoniques incontournables pour la mise en œuvre de fonctionnalités plus élaborées. L'avenir même de la filière organique en photonique dépend de manière critique de la maîtrise des propriétés fonctionnelles par la chimie, en particulier par la mise en œuvre de voies de synthèse et de techniques de purification adaptées aux objectifs industriels en terme de qualité et de reproductibilité des matériaux. Par ailleurs, l'essor de systèmes multifonctionnels (c'est-à-dire la mise en œuvre sur le même substrat moléculaire ou supramoléculaire d'au moins deux propriétés physiques, physico-chimiques ou biologiques) résulte d'une tendance naturelle à profiter des multiples degrés de liberté moléculaires offerts par les structures moléculaires pour optimiser conjointement plusieurs fonctionnalités. Il peut s'agir par exemple d'effets optiques et magnétiques [33] ou opto-mécaniques, de la mise en œuvre au sein du même système moléculaire ou supramoléculaire de propriétés optiques de natures différentes telles que l'aptitude à la luminescence ou les effets non linéaires quadratiques et/ou cubiques, de la combinaison du photochromisme et d'effets non linéaires, d'une possibilité de photo-isomérisation associée à une non-linéarité quadratique ou cubique importante, ou encore de propriétés de transport de charges associées à des fonctionnalités optiques (laser ou non-linéarités).

De telles associations de propriétés dépassent en général la simple juxtaposition de leurs potentiels respectifs et sont susceptibles d'aboutir à de nouvelles propriétés conjointes

dont les fonctionnalités très riches d'applications nouvelles restent à découvrir et à exploiter.

### Une technologie de photonique organique en plein essor

On peut distinguer deux étapes dans la rapide *maturation technologique* de la filière de photonique moléculaire. Dans une première phase encore largement en cours, la transposition et l'adaptation aux milieux organiques et singulièrement aux polymères, des technologies classiques de la micro-optoélectronique à base de semi-conducteurs. Cette phase, qui n'est pas nécessairement porteuse en elle-même d'abaissement notable des coûts de production, permet le développement d'une véritable circuiterie optique canalisant la lumière au travers de guides de lumière en canaux, micro-résonateurs, amplificateurs et émetteurs de lumières, interféromètres et commutateurs (« switches ») de très grande sensibilité permettant de commuter, router ou moduler le signal optique avec des performances remarquables en rapidité et en consommation énergétique grâce à des propriétés électroniques amont intrinsèques aux molécules et difficiles à atteindre, voire interdites aux inorganiques (*figure 2*).

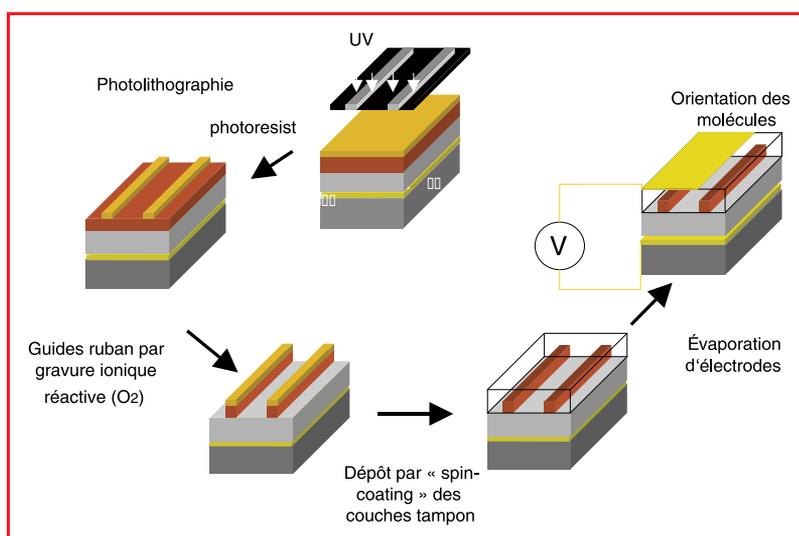


Figure 2 - Différentes étapes de réalisation d'un modulateur électro-optique à base de polymères en architecture intégrée multicouche.

Cette technologie est adaptée de celle utilisée en optoélectronique à base de semi-conducteurs tout en faisant l'économie du dépôt par épitaxie sous ultraviolette, avantageusement remplacé ici par le filmage par centrifugation dont l'uniformité peut être parfaitement contrôlée sur des rayons de plusieurs cm<sup>2</sup> [9-10].

Ces progrès en cours ouvrent des perspectives considérables, en particulier aux télécommunications, en vue d'atteindre des hauts débits de l'ordre de multiples de téra-bits/seconde (10<sup>12</sup> bits/s) qui sont devenus nécessaires à la distribution de nouveaux services dans les réseaux d'accès et les réseaux locaux par multiplexage en longueur d'onde (systèmes dits DWDM, pour « dense wavelength division multiplex »). Leur essor a été retardé par la grave crise conjoncturelle des télécommunications dont un bénéfice secondaire a toutefois été de permettre à la recherche d'affiner son offre. Le redémarrage actuel sur des bases assainies apparaît toutefois d'ores et déjà bien parti et pourra constituer une force motrice majeure susceptible de « tirer » l'ensemble de la filière photonique moléculaire à moyen et long termes.

Ce domaine irrigue également de façon croissante les biotechnologies avec l'essor prévisible de « bio-chips » à finalités diagnostiques qui comporteront une couche de photonique et de microfluidique. On pourra se reporter à cet égard au chapitre ci-après sur les défis de la physique fondamentale où est décrite une démarche déjà bien engagée de prospection de technologies nouvelles s'appuyant sur les spécificités uniques des matériaux et composants organiques, ouvrant le champ aux dépôts multicouches sur de très grandes surfaces, ou aux substrats flexibles permettant l'utilisation de techniques d'imprimerie renouvelées. On peut aussi envisager la mise au point de nouvelles couches de reconnaissances protéiques ou cellulaires pour micro et nano-biosystèmes de diagnostic et de traitement.

Cette première étape d'adaptation des technologies inorganiques sera suivie d'une deuxième phase (déjà entamée au niveau des recherches prospectives) qui relève de technologies « douces » (« soft technologies »), mettant par exemple en œuvre des procédés de type micro- et nanomoulage, impression, tamponnage, jets d'encre. Ceux-ci permettent d'envisager des technologies de production en grands volumes avec abaissement corrélatif des coûts, et pouvant impliquer des structures et des fonctionnalités supplémentaires : nanotechnologies, micro- et nanofluidique, dont l'hybridation avec la microphotonique ouvre des perspectives tout à fait nouvelles en biotechnologies (voir le chapitre sur les défis ci-après).

Au débouché de ces recherches communes aux biotechnologies et aux technologies de l'information, de nouveaux composants bio-implantables intégrant des couches microfluidiques, optoélectroniques et communicantes sont dès maintenant à l'étude dans des laboratoires particulièrement innovants de par le monde (cf. par exemple un programme exemplaire taiwanais au sein d'un laboratoire de mécanique efficacement reconverti aux défis modernes des nanobiotechnologies communicantes [42]). Cette dernière fonctionnalité est destinée à l'échange de données à distance dans les deux sens, par exemple aux fins de téléconsultation ou télé-monitoring en voie montante (du biocomposant implanté vers un centre de soins) et d'alarme ou d'administration de médicaments en voie descendante (chemin inverse). De tels composants sont susceptibles de révolutionner la gestion de nos systèmes de santé ainsi que la vie quotidienne et le confort de patients qui pourront bénéficier, à distance, de traitements « sur mesure ». Les enjeux majeurs aux débouchés de ces nouveaux concepts suscitent la plus grande attention, et un début d'implication commence à voir le jour de la part d'industriels équipementiers et fabricants de composants, ainsi que d'industriels de la santé et de la pharmacie, et enfin d'opérateurs de réseaux de télécommunications pour lesquels la recherche de nouveaux services est devenue vitale dans le contexte actuel hyper concurrentiel résultant des opérations mondiales de « divestiture ».

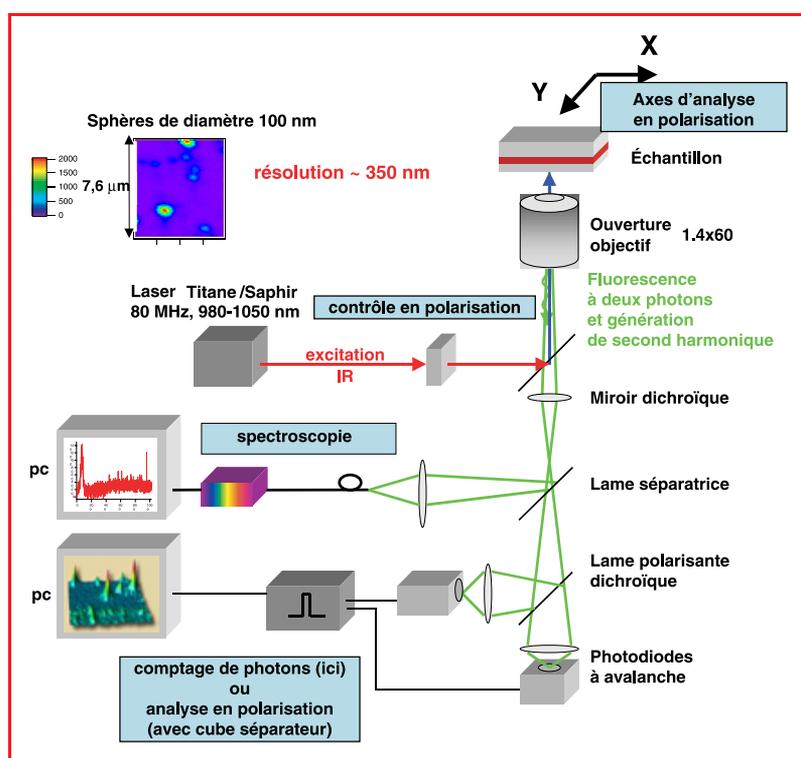


Figure 3 - Microscope à deux photons pour la cartographie spatiale ultra-résolue de structures moléculaires à finalités physiques et biologiques (jusqu'à la molécule unique dans la version confocale) par génération de second et troisième harmoniques et fluorescence à un et deux photons.

Ce montage (qui peut également comporter une résolution en phase pour la mesure du signe de propriétés physiques telles que les non-linéarités) peut servir indifféremment et conjointement à des études d'optique quantique sur des objets nanostructurés [43] ainsi qu'à des expériences de caractérisation de nanostructures [44-45]. La complémentarité entre les processus de génération de second harmonique et de fluorescence à deux photons permet d'inférer des paramètres d'ordre local jusqu'à l'ordre de six (dans un développement en polynômes de Legendre classique, par exemple pour les milieux statistiques à symétrie cylindrique) et de réaliser ainsi la cartographie de l'ordre tensoriel résolue jusqu'à une échelle submicronique (cf. figure 4).

## Une nouvelle fenêtre d'observation et de mesure du nanomonde moléculaire aux compartiments intracellulaires

Le développement d'une *instrumentation photonique de pointe* est au cœur de la filière, corrélativement à l'essor des nanotechnologies qui exigent des outils de visualisation et de mesure opérant à des échelles inédites et hors de portée des générations antérieures en instrumentation microscopique. Il s'agit ici d'interfacer optiquement et électriquement des molécules à des échelles spatiales et temporelles de plus en plus réduites et réputées hors d'accès il y a moins d'une décennie.

Le critère de diffraction de Rayleigh limite le pouvoir séparateur des instruments d'optique (au moins en mode propagatif, une telle contrainte ne pesant pas sur l'optique en champ proche, le problème étant en ce cas de convertir une onde évanescente en champ proche en onde propagée en champ lointain sans perte de résolution spatiale). On peut estimer à une fraction de longueur d'onde dans le spectre visible (typiquement 300 nm) la limite assignée par ce critère qu'il s'agit actuellement de dépasser ou de contourner.

Une des voies les plus répandues est la microscopie confocale à un ou deux photons couplée en général à des lasers à impulsions ultra-brèves en régime femtoseconde avec analyse spectro-temporelle (figure 3) qui permet d'accéder à de nombreuses informations en milieu suffisamment dilué (c'est-à-dire avec des entités dont la concentration est telle que la distance moyenne entre deux unités est supérieure au critère de Rayleigh, ce qui permet de les repérer individuellement comme des entités séparées).

Un point particulièrement notable est l'évolution de cette nouvelle instrumentation vers une miniaturisation

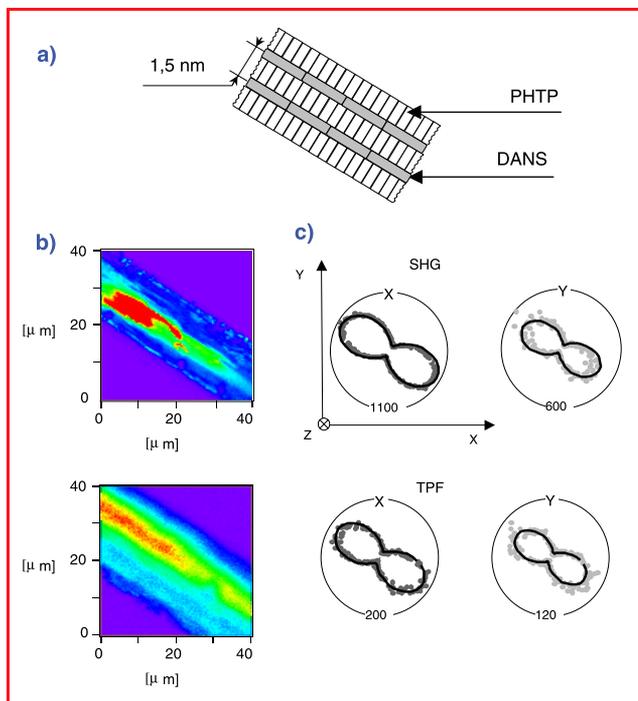


Figure 4 - Exemple de caractérisations d'ordre cristallin dans des structures cristallines génériques pour de nouveaux types de matériaux non linéaires et lasant à l'aide d'une variante du microscope confocal de la figure 3 combinant ici les cartographies par génération de second harmonique et fluorescence à deux photons résolues en polarisation.

Il s'agit ici d'un co-cristal de DANS-PHTP (a). Le DANS (4-diméthylamino-4'-nitrostilbène) est un colorant non linéaire dérivé d'un stilbène substitué en donneur-accepteur et le PHTP (per-hydro-triphénylène) est une structure de type clathrate présentant des canaux dans lequel le DANS est introduit et recristallisé. (b) Image en génération par balayage en microscopie confocale de second harmonique et fluorescence à deux photons d'une aiguille de DANS-PHTP. (c) Représentation en coordonnées polaires des intensités de génération de second harmonique (SHG) et fluorescence à deux photons (TPF) en fonction de l'angle de la polarisation incidente de pompe.  $I_x$  (en trait sombre) et  $I_y$  (en gris) sont les intensités correspondantes respectivement analysées en polarisation selon les directions X et Y du plan de l'échantillon (cf. figure 3 pour le schéma du microscope et les conventions de choix des axes X et Y). Les lignes continues sous-jacentes aux points expérimentaux correspondent à un modèle de gaz orienté et permettent de déterminer les orientations des aiguilles par rapport aux axes X et Y du laboratoire. Les lobes en forme de huit, parallèles entre eux et bien dessinés dans les quatre configurations représentées, traduisent une orientation collective uniforme des unités de DANS au sein des pores du clathrate dans la zone imagée associée à une excellente qualité cristalline locale. Cette méthode permet de valider ce type de matériau et leur mode de croissance pour des applications micro- et nanophotoniques [46].

de plus en plus poussée. Essentiellement à vocations biophysique, technologique et médicale, ces développements concernent également la chimie et l'ingénierie des matériaux, par exemple au titre de nouveaux marqueurs photoniques ou de couches de reconnaissance et d'accrochage spécifiques d'entités biologiques ciblées. Illustrant l'espoir de voir cette instrumentation encore lourde se rapprocher de conditions de diffusion plus large, par exemple en milieu hospitalier, un rapprochement *a priori* inattendu entre télécommunications et biophotonique a été récemment proposé. Il s'agit de transposer l'effet Pockels (effet électro-optique linéaire) bien connu dans le domaine des télécommunications pour la modulation d'une porteuse laser par un signal introduit sous forme électrique, à un dispositif confocal en mode interférométrique [47]. Le potentiel électrique, qui est une commande électrique externe porteuse d'information dans le contexte classique d'un modulateur ou d'un interrupteur, devient ici un signal transitoire inconnu, de type neuronal ou synaptique ou un potentiel transmembranaire

qu'il s'agit alors d'évaluer à partir de la mesure d'un déphasage optique aussi précis et sensible que possible (il faut atteindre une sensibilité de l'ordre de  $10^{-8}$  radians pour accéder à une sensibilité de 1 mV, soit le centième de l'amplitude d'un potentiel d'action qui est de l'ordre de 100 mV sur une épaisseur de membrane typique de l'ordre du nanomètre).

Parmi les bénéfiques potentiels attendus de cette approche, figure l'absence de contact (par opposition aux méthodes plus classiques et comparativement plus brutales qui ont cours en neuro- et électrophysiologie cellulaire, connues sous le terme générique de « patch-clamp » désignant différents modes de contact plus ou moins direct entre le neurone et une fibre métallisée. On opère alors en mode ponctuel par opposition au mode de type imagerie sans contact avec balayage rapide permis en principe par l'optique. Un autre avantage majeur de l'interférométrie par rapport aux méthodes de microscopie non linéaire usuelles est la possibilité d'utiliser des lasers continus très peu puissants (de l'ordre du  $\mu$ W dans le visible), pourvu qu'ils soient suffisamment stabilisés en amplitude, ce qui ne pose pas de problème majeur. De telles sources sont à la fois miniatures et bon marché (sans oublier les avantages d'un signal continu en matière de détection et traitement du signal) par opposition au coût, à l'encombrement et aux fluctuations associées aux sources intenses à impulsions brèves (risquant de plus d'endommager l'échantillon ou au moins d'en perturber le fonctionnement physiologique *in* ou *ex vivo*).

Les concepts de « lab on a chip » (labo sur puce) ou de  $\mu$ TAS (« micro total analysis systems) recouvrent par l'un ou l'autre de ces termes génériques l'aboutissement de la démarche d'intégration qui oriente tout ce domaine en vue d'une miniaturisation croissante associée à un bilan de fonctionnement toujours à optimiser au rythme des besoins et des avancées technologiques. Un « chip systémique » adapté à un ensemble de fonctions répondant à un cahier de charges défini, est alors destiné à regrouper l'ensemble le plus complet possible de fonctions matérielles et de traitement du signal aptes à le remplir, tout en réduisant à leurs minima les quantités de matière, les coûts et les temps de mesure et de diagnostic. Il peut s'agir de conjuguer au sein d'une microcircuiterie adéquate les bénéfiques d'une chimie ou d'une biochimie combinatoires actuellement en plein développement, avec les possibilités de traitement parallèles qui sont un des points forts inhérents à l'optique et à la photonique. Différentes architectures sont envisageables à cet égard à l'aide de dispositifs hybridant des sous-systèmes à base de semi-conducteurs, de molécules organiques et de couches biochimiques ou biologiques avec une optique elle-même intégrée ou en espace libre.

On envisage dès maintenant, grâce à de tels biocomposants photoniques à finalités diagnostiques voire thérapeutiques, la possibilité d'un accès réparateur aux échelles cellulaire ou subcellulaire (techniques de marquage par labels fluorescents à base de molécules ou de nanoparticules, voir le chapitre suivant).

### Un gisement de défis pour la physique fondamentale : nouveaux effets physiques mis en œuvre ou encore à découvrir

L'essor de la filière reste conditionné par la mise en œuvre ou l'avènement de *nouveaux effets physiques* liés à

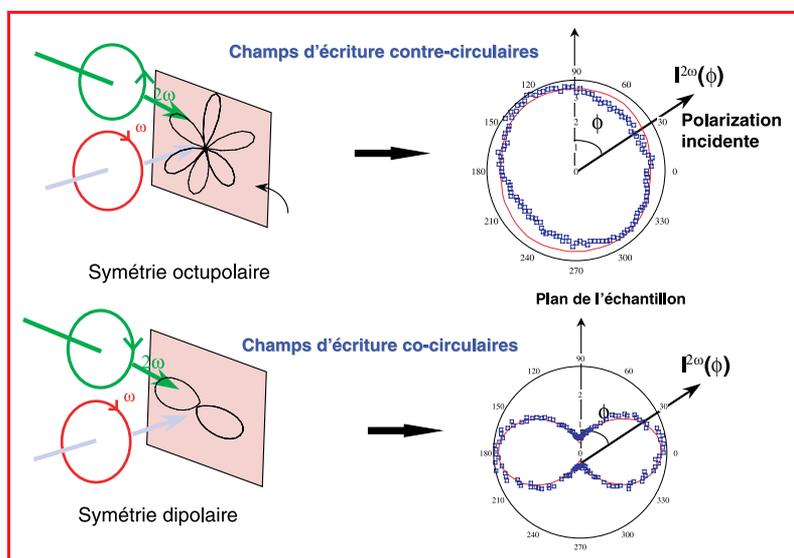


Figure 5 - Principe de la photo-inscription d'informations tensorielles par voie d'orientation « tout optique » de molécules non linéaires.

Le contrôle des états de polarisation des faisceaux incidents permet de modifier la distribution orientationnelle de molécules hôtes non linéaires au sein d'un film polymère (il s'agit ici du PMMA, une matrice-hôte de type polyméthyl-métacrylate incorporant une molécule azoïque non linéaire conjuguée donneur-accepteur en bâtonnet capable de passer de façon réversible sous excitation optique résonnante dans le visible d'une géométrie « trans » quasi unidimensionnelle à un état « cis » replié autour de la liaison N=N). On peut ici briser la centrosymétrie initiale, où les molécules de colorants sont dispersées de façon isotrope au sein de la matrice polymère par photoisomérisation sélective vers l'état « cis » d'un ensemble statistique de molécules qui relaxent ensuite vers l'état « trans », ce qui permet l'émergence d'une propriété non linéaire (ici la génération de second harmonique). La configuration dite « octupolaire » des faisceaux d'écriture polarisés circulairement de façon inverse (en haut à gauche de la figure) engendre une structure non linéaire dont l'efficacité est indépendante de la polarisation du faisceau fondamental de sonde (cf. diagramme angulaire en coordonnées polaires représentant en haut à droite de la figure l'intensité de second harmonique en fonction de l'angle de la polarisation linéaire du faisceau fondamental de sonde). Cette configuration remarquable représente une brisure de centrosymétrie isotrope pour les effets quadratiques en géométrie transverse et répond à une exigence de base des télécommunications optiques (par exemple l'indépendance du fonctionnement d'un modulateur à l'égard des perturbations de l'état de polarisation de la porteuse optique). On voit *contrario* sur la partie inférieure de la figure une configuration où la réponse non linéaire présente un maximum d'anisotropie correspondant à des faisceaux d'écriture également circulaires mais cette fois tournant dans le même sens. Cette approche nouvelle où l'optique non linéaire n'est plus simplement un moyen d'exploration de la matière, mais un outil de structuration complexe de celle-ci, est riche d'applications encore peu comprises telles que le stockage non linéaire de l'information ou l'holographie en régime non linéaire. La réduction d'échelle pour ce type d'effets jusqu'à la molécule unique (en cours dans notre laboratoire et démontrée à ce jour pour l'orientation linéaire de type Weigert) ouvrirait la voie à des « pinces tensorielles optiques » susceptibles d'applications nouvelles en biophotonique [48-49].

des innovations pratiques ou conceptuelles de natures physique et chimique (en particulier les effets quantiques liés à la réduction d'échelle ouverte par les nanotechnologies), instrumentale ou technologique.

On peut citer comme enjeux particulièrement importants, sans que cette liste soit exhaustive, les points suivants : le pompage par voie électrique de lasers solides à base de molécules ou de polymères, les cristaux photoniques à base de matériaux moléculaires et de fibres en polymères (« holey fibers ») [50], la mise au point de sources moléculaires émettant des photons uniques à partir de molécules individuelles avec application à la cryptographie quantique, l'adaptation aux milieux moléculaires des techniques de contrôle cohérent ouvrant le champ à une nouvelle holographie non linéaire débouchant sur des mémoires optiques à très haute densité (figures 5 et 6).

Citons également les propriétés optiques d'édifices nanostructurés à base d'hybrides semi-conducteurs et polymères ou encore l'exaltation des effets non linéaires ou de luminescence laser aux échelles nanométriques par effet de champ local (en particulier par interactions molécules/plasmons sur surfaces métalliques organisées ou fractales)

et/ou résonance spatiale de modes optiques dans des microcavités de différents types (planaires à modes de galerie, voir figure 7, ou en guide).

Des études de dynamique non linéaire sont en cours sur les formes de type stade qui favorisent les comportements chaotiques où des modes de type orbites closes montrés à la figure 7 deviennent par nature instables. Ces études ne sont pas de purs « jeux de billard optiques » intéressant la seule physique-mathématique pour des études théoriques et expérimentales sur le chaos ondulatoire, mais pourraient s'avérer particulièrement intéressantes pour des applications à de nouvelles familles de biocapteurs. On voit là un nouvel exemple de la dualité féconde entre physique et chimie, des applications aux concepts, qui est mise en exergue dans cet article. Un autre défi majeur qui stimule ce thème depuis des années et permettrait de découpler sa portée applicative est la possibilité, non démontrée à ce jour, d'étendre les conditions de pompage des microlasers à base de polymères des seules conditions de pompage optique actuellement démontrées au pompage électrique par injection de porteurs dans... un isolant ! Un tel défi requiert la mobilisation des meilleures ressources conjointes de la chimie et de la physique, touchant un large éventail de sous-disciplines : les synthèses innovantes, la chimie théorique, la physique du solide pour le transport de charges et les excitations collectives sous-jacentes dans les polymères conjugués ou les systèmes à « petites molécules », faisant appel aux ressources ultimes de la technologie photonique, y compris à l'échelle nanométrique où les effets d'injection de charge sont à optimiser.

## Enjeux de la biophotonique moléculaire en sciences de la vie : observation, diagnostic et intervention

Un enjeu majeur et dont l'importance ira croissant est le développement d'une *biophotonique moléculaire* qui capitalise sur les avancées acquises en photonique moléculaire dans leur double dimension physique et technologique, tout en élargissant leur portée au champ très large des sciences du vivant allant de l'étude de mécanismes fondamentaux en biologie aux biotechnologies. Il s'agit là d'un secteur très ouvert, encore largement en friche, qui comporte au moins trois aspects majeurs et complémentaires ayant trait à l'apport de la photonique aux techniques i) d'*observation*, ii) de *diagnostic* et iii) d'*intervention*.

Le premier aspect (*observation* ou « monitoring ») concerne la mise en œuvre de nouvelles technologies de visualisation et d'imagerie photonique allant d'organismes entiers jusqu'aux échelles ultimes de la cellule et de ses composants intimes (figures 8 et 9), ce dernier aspect étant évidemment le plus pertinent dans le contexte de la nanobiophotonique. Les approches de la photonique moléculaire y sont particulièrement opérantes, les technologies acoustiques, rayons X, positrons ou IRM ayant une vocation plus affirmée à de plus grandes échelles. Ces développements bénéficient ici des avancées de la physique appliquée en microscopie non linéaire [16-17], en sources lasers à impulsions ultra-brèves [51], ainsi qu'en traitement d'image et de la physique fondamentale en matière d'observation et de compréhension des propriétés de molécules « uniques » [31-32].

La sensibilité de ces molécules à l'environnement (texture du tissu environnant, en particulier son degré de réticulation qui peut être associé à des évolutions pathogènes du cytosquelette au travers de la sur- ou sous-expression d'enzymes contribuant à la polymérisation et à la dépolymérisation de l'actine, présence d'un potentiel électrique d'origine transmembranaire ou neuronale) ouvre de nouvelles fenêtres permettant d'accéder à la source de mécanismes biologiques susceptibles désormais d'être résolus à l'échelle moléculaire (tels que les repliements de protéines ou la dynamique de diffusion de virions génétiquement modifiés de façon à inclure une séquence réparatrice destinée à être incorporée au sein de l'ADN du noyau). On retrouve ici des enjeux de chimie importants associés au greffage d'entités lumineuses semi-conductrices, organiques ou hybrides à des entités biologiques plus ou moins complexes telles que des nucléotides ou des protéines [52] aux fins de suivi d'un tel « trafic moléculaire ».

Le deuxième aspect relatif au diagnostic a plus précisément trait à la mise en œuvre, idéalement, au plus près possible du « lit du patient » (mais aussi de sujets bien portants dans le but de « monitoring » de diverses natures), de techniques d'analyse de type « carte à puces » à finalités biomédicales, miniaturisées, rapides, spécifiques, sensibles et à bas coût, mettant en œuvre des composants optoélectroniques et microfluidiques, voire même de communication au sein d'architectures fortement intégrées. Cet axe est susceptible de capitaliser sur le double savoir-faire acquis indépendamment, d'une part en bio-puces à ADN (et systèmes connexes ou dérivés, en particulier dans le cadre en plein essor de la protéomique ou, à une échelle spatiale plus grande, des microréseaux cellulaires à architecture fortement parallèle dits « cellular micro-arrays »), et d'autre part en optoélectronique et radiocommunications (voir le chapitre précédent sur la technologie de photonique organique) et de l'aptitude à traiter et transmettre l'information sous forme optique ou radio, spectrale et/ou temporelle, parallèle et/ou séquentielle, numérique et/ou analogique. Le but est dans ce cadre la conception et la réalisation de nouvelles architectures intégrant plusieurs « couches » fortement imbriquées : une circuiterie photonique intégrée (visible ou infrarouge, avec potentiel de très hautes fréquences au-delà de 100 Gbits/s dans le cas de la photonique à base de polymères électro-optiques), une micro-électronique s'appuyant sur tout le savoir-faire en technologie à base de silicium, en particulier pour la commande électrique intégrée des fonctionnalités photoniques, enfin une couche électromagnétique sous forme d'antennes hertziennes (éventuellement associées à des fonctions de conversion optique-hyperfréquences)

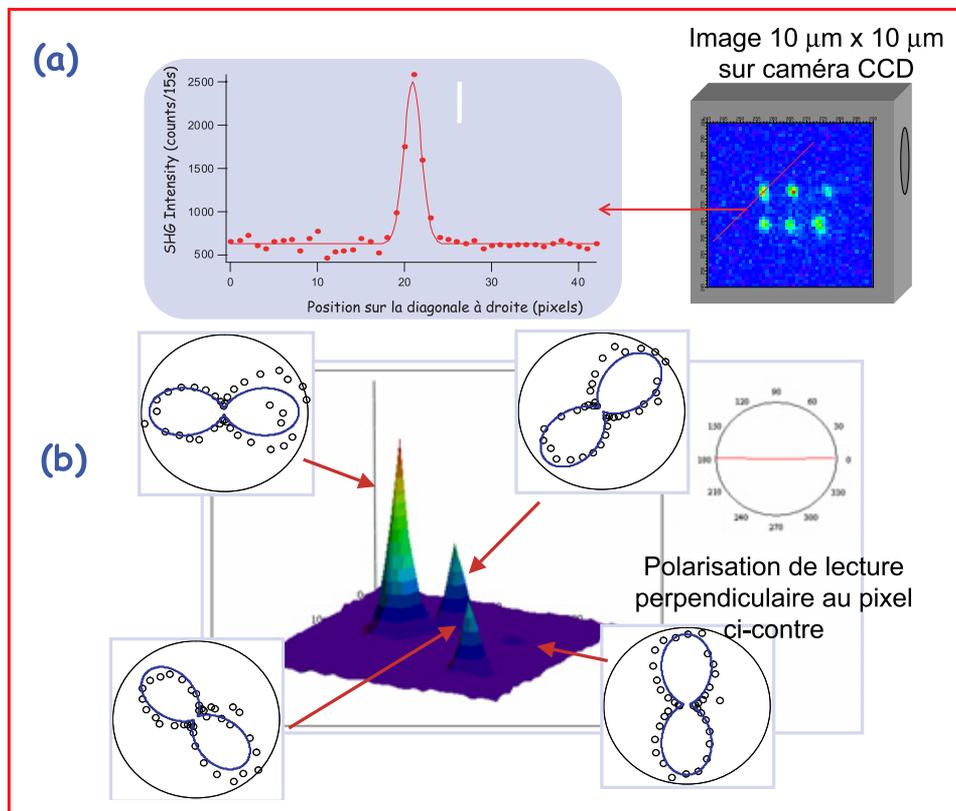


Figure 6 - Résolution micrométrique de l'orientation « tout optique » applicable à de nouveaux types de mémoires optiques non linéaires à forte densité et propriétés de stockage de l'information tensorielle. L'écriture (dont le principe a été rappelé en figure 5) est ici effectuée sur un film de PMMA dopé en molécules de DCM (4-dicyanométhylène-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane, colorant commercial classique dont la structure est ici assimilée à un bâtonnet donneur-accepteur) à l'aide de faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  colinéaires, polarisés linéairement et parallèlement l'un à l'autre. Un dispositif de focalisation mettant en œuvre des objectifs de microscope à forte ouverture numérique permet ici de rapprocher les « pixels non linéaires » jusqu'à un intervalle de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , sans que cela soit la limite ultime. On représente en (b) la lecture en génération de second harmonique de quatre « pixels non linéaires » écrits séquentiellement dans les conditions ci-dessus avec une rotation de  $45^\circ$  des directions des polarisations linéaires d'écriture entre chacun des points. La lecture avec une polarisation fondamentale à  $\omega$  représentée en encart par la ligne « horizontale » fait apparaître d'une part une extinction pour un des points (la polarisation de lecture étant à  $90^\circ$  de l'axe commun aux polarisations d'écriture) et d'autre part un maximum pour le pixel correspondant au parallélisme des axes de polarisation des faisceaux d'écriture et de lecture. On trouvera en réf. [28] disponible sur le web une représentation dynamique de ce phénomène éteignant et allumant séquentiellement les pixels non linéaires par rotation de la polarisation de lecture.

pour offrir à ces nouveaux instruments de diagnostic l'avantage de la souplesse et de la mobilité inhérentes aux communications par voie hertzienne. Cette direction de recherche bénéfique de l'essor des approches combinatoires en chimie et biochimie et du concept de « lab on a chip », lui-même enrichi des possibilités de la photonique moléculaire.

Le troisième axe se situe au-delà de l'observation « passive » et a trait à la mise en œuvre de techniques d'interventions « actives » associant des capacités d'observation et d'action relevant de la nanophotonique moléculaire, l'ensemble participant d'une « photothérapie moléculaire » susceptible d'œuvrer à plusieurs échelles *in* et *ex vivo*. Les fibres optiques et une batterie sans cesse élargie de lasers aux caractéristiques spectrales, énergétiques et temporelles couvrant une gamme toujours plus large en sont des exemples frappants. L'avenir est sans doute dans ce cadre au couplage de la photonique avec la microrobotique et à la mise en œuvre de sources de lumières miniaturisées ainsi qu'aux nanobiotecnologies (dans leurs versions photoniques) permettant de passer au stade d'une photothérapie qui se rapproche du foyer le plus amont de la pathologie (intervention photonique couplée aux thérapies géniques).

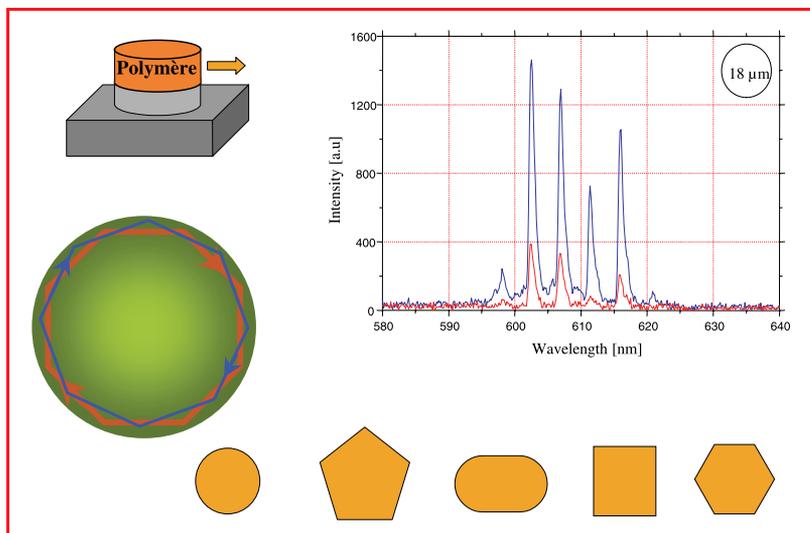


Figure 7 - Différentes formes de microcavités laser en micropiliers (disques, polygones, ellipses, stades etc.) émettant un rayonnement cohérent correspondant à l'excitation optique de modes de galerie.

Ces modes correspondent à des « orbites » closes de type polygone telles que représentées dans le disque sur fond vert en rayons rouges et bleus. La distribution spectrale est reportée en haut à droite pour un disque circulaire de 18 μm de diamètre à niveaux d'énergie de pompe croissant : faible en rouge et plus intense en bleu. Ces microlasers sont obtenus par l'utilisation de masques appropriés dans le cadre technologique général représenté en figure 2 [21-24]. La possibilité d'utiliser ce type de configurations comme biocapteurs est actuellement à l'étude.

## Conclusion et perspectives

Au-delà des évocations proprement scientifiques et techniques succinctes par nécessité dans le cadre d'un article de revue, nous aurons tenté d'informer et de sensibiliser le lecteur à la mise en place d'une culture et de méthodologies nouvelles à l'intersection de plusieurs disciplines où la chimie occupe une place indispensable et de choix. Si l'on veut bien se reporter à nouveau à l'affirmation parue au détour d'un article bien en vue dans le journal *Le Monde* [1] déjà cité en partie introductive, le lecteur aura trouvé ci-dessus de quoi étayer plus solidement le constat, qui n'avait rien d'évident au départ, de la synergie-convergence entre les technologies de l'information et les biotechnologies. Un tel consensus ne doit toutefois pas occulter des temps difficiles, antérieurs à la « vulgate » du jour qui s'est édifiée peu à peu sur des bases dont les débuts furent beaucoup moins unanimes. De plus, on omet assez souvent de rappeler qu'une telle convergence résulte de décennies d'efforts patients et non finalisés en recherche fondamentale dont on peut se demander si elles n'auraient pas été dénoncées comme inutiles et académiques par ceux-là mêmes qui les encensent aujourd'hui.

Il reste crucial de maintenir vivant l'aspect sainement dynamique et atypique, sans regret toutefois pour leur marginalité antérieure, du nouveau domaine abordé ici. Ceci vaut particulièrement au regard de lignes de force traditionnelles et pesantes et de territoires aux frontières à nouveau bien gardées et beaucoup plus promptes à se reconstituer qu'elles ne le furent précédemment à être reconnues et déplacées, il est vrai pas toujours par les mêmes acteurs. Pour demeurer fidèle à une gestation longue et difficile qui n'en est probablement pas à son terme, le domaine décrit ici se doit de rester lui-même ouvert aux renouvellements internes ou externes dont la marque est d'être le plus souvent inattendue et... gênante pour les modes de pensée et d'action scientifiques ou techniques mieux installés.

Cet article aura tenté une analyse « mouvante » d'un domaine en pleine gestation sur la base d'exemples non exhaustifs, de façon à en illustrer les grandes lignes de force sous-jacentes, depuis une brève sensibilisation à quelques concepts que nous considérons comme particulièrement porteurs jusqu'à leurs premières mises en œuvre technologiques.

Les différentes composantes de cet essor sont rappelés à la figure 10 qui situe la photonique moléculaire et la biophotonique au point d'équilibre dynamique de différents facteurs relatifs respectivement à une « offre » et à une « demande » brièvement décrites et relativement stables aux moyen et long termes. La rencontre de ces deux courants ne serait pas effective sans ces catalyseurs indispensables mais plus contingents que constitue à un moment donné la disponibilité d'une « boîte à outils » actuelle des savoir-faire pratiques et conceptuels, condition nécessaire pour traduire les programmes abstraits en développements réels.

On peut en effet reconnaître sur le diagramme en figure 10 une « offre » recherche abondante, que l'on pourrait même juger en un certain sens de surabondante, sous réserve de confrontation aux exigences très sélectives de la filière, particulièrement drastiques vers un aval dont il faut s'ingénier à intégrer les contraintes dès les stades premiers de la genèse de nouveaux matériaux. Cette offre se conjugue à une « demande » forte en provenance des technologies de l'information d'une part (domaine qui englobe et dépasse maintenant celui, plus traditionnel, des télécommunications) et des sciences de la vie d'autre part (depuis les aspects fondamentaux jusqu'aux biotechnologies et au secteurs médical et clinique proprement dits). Un ensemble plus contingent, mais heureusement réuni depuis une dizaine d'années et en évolution rapide, est constitué par les avancées scientifiques et techniques précises, par essence non

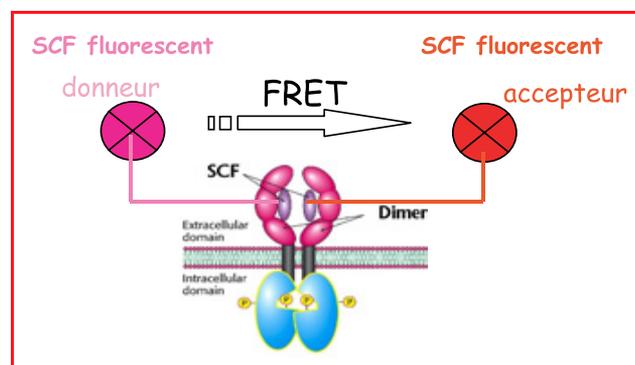


Figure 8 - Schéma de principe de la reconnaissance par microscopie de fluorescence (cf. figure 3) de l'appariement de deux protéines (dites « stem cell factor », SCF) marquées par des colorants fluorescents respectivement donneur et accepteur d'énergie optique dans le cadre d'un mécanisme d'échange dit « Förster resonant energy transfer » (FRET).

Le déclenchement de ce mécanisme résulte de la proximité des deux colorants dont l'un absorbe l'énergie du laser de pompe et relaie l'excitation à sa voisine qui émet à son tour un rayonnement de fluorescence. Un tel mécanisme se traduit par une modification importante des caractéristiques du spectre de fluorescence de l'entité associée par rapport à celles de chacune des protéines individuelles. La coopération de ces deux protéines semble jouer un rôle clé dans la signalétique intercellulaire intervenant dans le franchissement transmembranaire de virions HIV (schéma C. Auclair, LBPA/ENS Cachan).

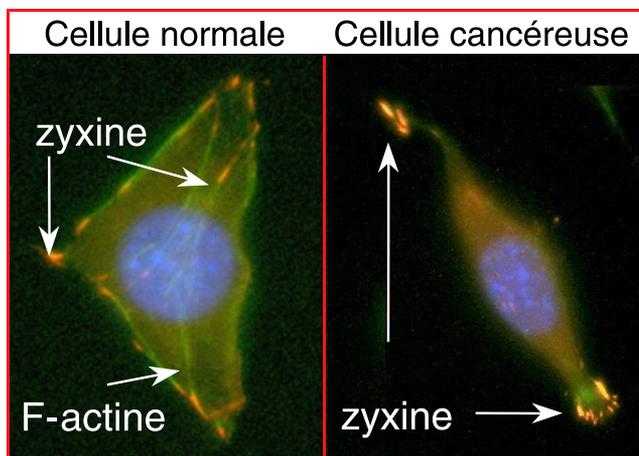


Figure 9 - Images comparées d'une cellule normale et d'une cellule maligne en microscopie de fluorescence.

La cellule normale révèle des filaments d'actine et de zyxine qui étayent sa structure. Par contre, la cellule de droite présente une forme oblongue pathologique avec concentration de la zyxine en amas dépolymérisés devenus inaptes à structurer l'architecture cellulaire. La spectroscopie de corrélation de fluorescence permet d'ajouter à ces images une dimension temporelle et quantitative par suivi dynamique des conditions de dépolymérisation du cytosquelette en relation avec la présence d'enzymes pertinentes telles que la zyxine et l'actine (clichés C. Auclair, LBPA/ENS Cachan).

prévisibles et encore moins réductibles à quelque « road-map » que ce soit [53]. Ces données par nature aussi déterminantes qu'imprévisibles permettent d'imprimer dans la réalité des visions et concepts qui, aussi pertinentes soient-ils, sont voués à rester lettre morte en l'absence d'une telle « boîte à outils » pratique aussi bien que conceptuelle [54].

Pour ce qui est des technologies de l'information, on peut citer le récent rapport du MIT [14] consacré à une étude comparative et prospective des technologies réputées concurrentes en communications, et qui résulte d'un important travail de synthèse mené pendant quatre ans par des experts du sujet aux États-Unis. Il faut toutefois souligner que ce rapport est résolument centré sur le développement plutôt que sur la recherche, ce qui l'amène à rester relativement prudent sinon même conservateur dans son analyse et ses conclusions. Dans un tel contexte, il est d'autant plus frappant de constater que les organiques (« organics ») figurent à part entière au rang des trois grandes filières réputées stratégiques pour les prochaines décennies, aux côtés de leurs aînés qui sont respectivement les semi-conducteurs III-V et le silicium. Les III-V au titre de leur efficacité bien établie depuis deux à trois décennies pour de grandes fonctions clés de l'optoélectronique mais avec des handicaps de coût et de processibilité industrielle qui appellent à des alternatives, et le silicium, *a priori* peu performant en photonique, mais qui compense très au-delà ce relatif handicap par un formidable arrière-plan technologique et industriel resté à ce jour sans rival dans le domaine connexe de l'électronique. Ce dernier point est à l'évidence un atout crucial dans

le cadre d'une optoélectronique vouée à imbriquer de plus en plus intimement les fonctionnalités électroniques et photoniques. Les organiques et singulièrement les polymères fonctionnels sont quant à eux hautement recommandés à l'attention des industriels pour leur capacité d'intégrateurs, en vue d'une microcircuiterie de liaison entre différentes sous-entités de factures différentes au sein d'un même système sur puce à caractère hybride (chacune des sous-entités à associer, qu'elles soient organiques ou inorganiques, étant réalisées à l'aide d'une famille technologique au seul vu de l'adéquation de ses propriétés aux demandes spécifiques du système). Un autre atout est lié à la vocation des polymères pour résoudre des problèmes liés aux boîtiers et au « packaging », par exemple pour assurer une bonne stabilité et protection d'ensemble à l'égard d'un vaste registre d'agressions environnementales de natures mécaniques, chimiques, thermiques ou hygrométriques, auquel s'ajoute le respect de contraintes électromagnétiques de plus en plus difficile à tenir à mesure que l'on va vers les hautes fréquences et les forts débits ou encore les aspects cruciaux de connectiques optique et radio etc. Là encore, on peut remonter l'analyse de quelques ordres de grandeur en échelle spatiale et envisager une intégration organique-inorganique encore plus intime à l'échelle du nanomètre, telle qu'illustrée actuellement par des nanostructures inorganiques ou hybrides, au débouché de procédés de synthèse colloïdale relevant d'une chimie « douce » (très éloignée dans ses méthodes et son esprit des techniques épitaxiales sous ultravide, traditionnelles en semi-conducteurs). De telles nanostructures sont susceptibles d'intégrer une structure micronique confinante (guide, microcavité ou cristal photonique) qu'il devient plus aisé de réaliser à l'aide d'un polymère-hôte de structure, voire d'un polymère fonctionnel à propriétés physiques complémentaires de celles de la nanoparticule. On n'aura garde, dans ce contexte, d'oublier les vertus uniques de substrats souples et bio-implantables,

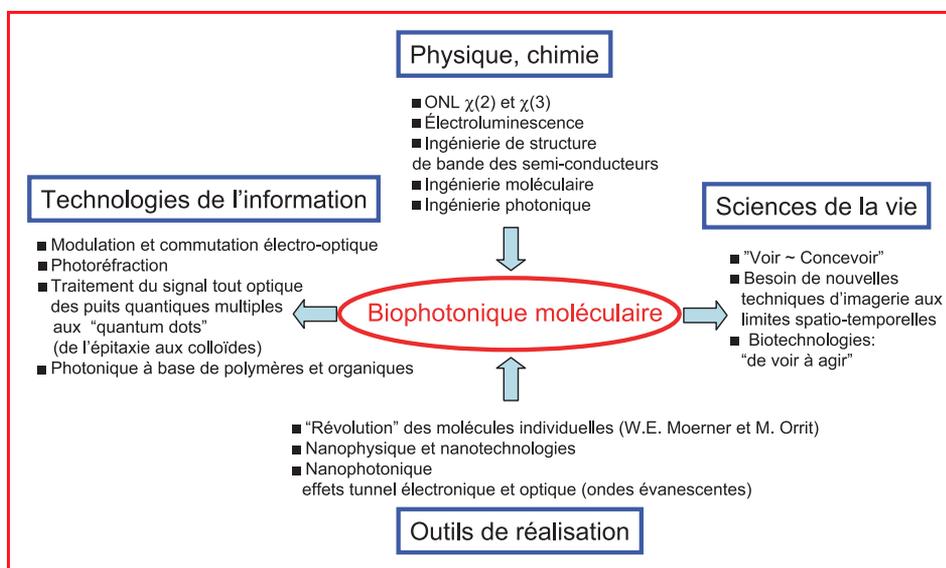


Figure 10 - Ce schéma distingue d'une part une offre en provenance des sciences physiques et chimiques de base stimulée par une « boîte à outils » opérationnelle, tant pratique que conceptuelle, devenue actuellement très performante, et d'autre part une demande pressante en provenance des technologies de l'information et des sciences de la vie (en particulier des biotechnologies). La photonique moléculaire et la biophotonique se trouvent ainsi à la conjonction de lignes de force convergentes liées à la conjonction exceptionnelle de demandes industrielles et applicatives et d'offres scientifiques et technologiques durablement favorables à leur essor.

en vue d'une part des technologies de l'information, en particulier les applications à l'affichage dans notre ère « post-Gutenberg » largement entamée qui n'aura plus le papier imprimé pour seul support, et d'autre part pour la biophotonique, les deux grands domaines ayant inéluctablement vocation à converger.

Il est à noter que même dans le cadre d'un scénario MIT relativement minimaliste, les organiques se voient promus à égalité avec les autres grandes filières, rompant ainsi avec une vision parfois caricaturale qui reléguait ceux-ci, au mieux, au rang d'alternatives parfois même qualifiées d'« exotiques » quand elles ne pouvaient plus être ignorées, avec toute la charge de connotations et de sous-entendus pour le moins ambivalents associée à cet adjectif. Le caractère conservateur du document MIT est toutefois illustré par l'emphase mise sur le développement des polymères thermo-optiques (l'appartenance industrielle de tel ou tel expert pouvant n'être pas complètement étrangère à un tel diagnostic) en dépit de leurs limitations intrinsèques en bande passante, au détriment de la filière beaucoup plus porteuse, mais il est vrai plus difficile à maîtriser industriellement des polymères électro-optiques, faute d'y consacrer pour le moment des efforts suffisants.

Au-delà des aspects « passifs » de type packaging et intégration hybride, aussi « nobles » et fédérateurs soient-ils, un véritable essor industriel de la filière photonique à base de polymères est en effet encore à venir dans le domaine des composants à très haut débit pour la modulation, le routage ou les conversions de fréquence. Tel est en particulier le cas pour des applications dites « opto-hyper » (pour optique-hyperfréquences), de grande importance dans le cadre de scénarios très à l'ordre du jour faisant simultanément appel aux vertus complémentaires des transmissions optiques et des radiofréquences, de façon à conjuguer la mobilité de ces dernières avec les très hauts débits et la confidentialité des premières. Une tendance irréversible à un accroissement vertigineux des débits d'information distribués et traités dans les capillaires les plus externes des réseaux d'accès par des services « grand public » [55] ne pourra être assumée que par la mise à disposition de volumes sans précédent de composants très performants, en réalité de véritables « ordinateurs sur puces » plus ou moins spécialisés. Ceux-ci devront gérer des débits qui dépasseront à terme prévisible les quelques dizaines de Gbits/seconde par utilisateur (d'où les besoins concomitants en téraoctets/seconde dans les artères de concentration du réseau aux niveaux du réseau d'accès et au-dessus), qui est la prochaine cible des équipementiers. Aucun scénario, au moins « sur étagère », ne s'impose véritablement à l'heure actuelle pour assumer ce rôle dans des conditions technico-économiques réalistes, les polymères ayant probablement un rôle considérable à jouer dans un contexte devenu bien plus ouvert que celui des décennies précédentes. La crise du tournant de la décennie n'aura pas eu que des effets négatifs à cet égard, en permettant de marquer une pause et en forçant en particulier à reconsidérer des prévisions basées sur la seule extrapolation en loi de Moore de la croissance de la fin des années 90, fondée sur l'extrapolation de technologies existantes supposées aptes à satisfaire indéfiniment les besoins du réseau. Quelles que soient les options de R & D des uns ou des autres, le pire scénario serait à notre sens celui d'une attente passive et quelque peu naïve, sinon même défaitiste, et à tout le moins gaspilleuse de talents et de notre potentiel propre de recherche et d'innovation, de percées extérieures (par exemple asiatique). Un tel scénario,

qui s'abrite pompeusement sous des labels plus ou moins à la mode de type « dématérialisation » (un mot qui sonne évidemment mal aux oreilles de l'ensemble de la communauté des chimistes aussi bien qu'à celles de leurs collègues physiciens des sciences de la matière !) se berce d'une illusion trop répandue qui assure que de telles innovations seraient accessibles « sur étagère » à tout candidat acquéreur dans des conditions plus profitables que celles liées à la poursuite d'un véritable effort de recherche aux échelles nationale et européenne (qui se garderait d'exclure, tant s'en faut, des alliances avec des partenaires extérieurs à cet ensemble, pourvu que ce soit sur une base négociée d'efforts partagés, complémentaires et mutuellement profitables).

Alors que la crise des télécommunications est venue sérieusement ralentir au tournant de la dernière décennie les efforts en R & D dans les domaines technologiques et bien que l'on puisse sentir un certain réveil à cet égard depuis un à deux ans, le « relais » de la filière organique par les sciences de la vie et leurs applications, est venu heureusement réanimer la filière et l'orienter vers une diversification conjoncturellement très bienvenue, sans être réductible à une simple affaire d'opportunité ou à quelque vulgaire « spin-off » de circonstance, comme nous nous sommes efforcés de le faire ressortir dans cet article. En effet, s'agissant toujours dans le vivant d'une matière organique, la complexité et la variété du monde biomoléculaire (qu'aucune frontière bien tracée ne sépare au demeurant du monde des molécules au sens purement chimique, citons à titre d'exemple le cas des dérivés d'acides aminés qui ont joué un grand rôle jusqu'à ce jour dans la genèse des matériaux artificiels pour l'ONL [56]) et de ses modes d'organisation à différentes échelles requièrent toute la force de frappe expérimentale et conceptuelle combinée de la chimie et de la physique. Ces deux disciplines avaient précédemment forgé leurs outils et leurs concepts dans des cadres plus « artificiels » (au meilleur sens du terme !) qui ont constitué, au-delà de leur immense intérêt propre, une « marche d'approche » où se seront forgés les premiers outils, encore largement à parfaire, devant permettre d'aborder, en compagnie des biologistes, le domaine autrement plus foisonnant et irréductible du vivant au sens large. L'ingénierie de molécules, de matériaux et de composants destinés à répondre à des questions fondamentales ou à des besoins applicatifs (souvent, et dans les meilleurs des cas, aux deux) et en tout cas conçus dans un esprit d'ingénierie « *a priori* », tout en restant un domaine parfaitement vivant et évolutif dans le cadre renouvelé en permanence de la physique et des technologies de l'information, s'avère ainsi *a posteriori* comme un terrain d'essai et d'apprentissage idéal en vue des développements actuels en sciences de la vie et singulièrement en biophotonique. L'évolution du domaine et son relais partiel par les sciences de la vie n'entraînent donc à notre sens, non seulement aucune dénaturaison ou enlèvement des disciplines de bases et de leur savoir-faire « artéfactuel », mais viennent au contraire en renforcer la vitalité et la créativité, tant à l'amont par les défis nouveaux à surmonter en instrumentation, marquage et interprétations de phénomènes, qu'à l'aval par des perspectives d'applications biologiques et médicales encore largement inédites.

Un tel programme ne pourrait se déployer efficacement sans un minimum de structuration sur le terrain matériel et institutionnel, celle-ci devant à notre sens rester souple, reconfigurable et purement fédérative au risque d'alourdir la démarche et de brouiller les nécessaires identités disciplinaires. Cette vision a motivé la création exemplaire par le

CNRS et le Ministère de la Recherche sur le campus de Cachan en 2002 d'un regroupement original, sans doute le premier à se positionner sur la dualité entre technologies de l'information et biotechnologies, objet de cette article, et constituée en Institut Fédératif de Recherche (IFR 121) sous le nom d'Institut d'Alembert. Celui-ci regroupe quatre unités mixtes de recherche du CNRS respectivement en physique (le LPQM, Laboratoire de photonique quantique et moléculaire), en chimie (le PPSM, Photophysique moléculaire et supramoléculaire), en électronique et systèmes (le SATIE, Systèmes et applications pour l'information et l'énergétique) et en sciences de la vie (le LBPA, Laboratoire de biopharmacologie appliquée). L'ensemble constitue une force de frappe pluridisciplinaire d'environ cent chercheurs, ingénieurs et techniciens dont les effectifs doublent approximativement si l'on y ajoute les stagiaires doctorants et post-doctorants. Ces équipes conjuguent leurs efforts sur une quinzaine de projets bien définis ayant trait à la photonique moléculaire et à la biophotonique, conçus tout autant comme des axes de recherche fondamentale que comme des moyens (« enabling technologies ») au service des technologies de l'information et des biotechnologies de demain. La mise en commun de moyens regroupés en plate-formes (citons par exemple les caractérisations photoniques et l'imagerie biophotonique) dont l'usage est librement ouvert en interne et accessible sous condition en externe, tout en étant sources d'économies d'échelle, s'avère plus encore un puissant levier « de terrain » à la synergie et aux coopérations entre équipes de différentes disciplines.

Outre l'Institut d'Alembert, dont la singularité réside dans sa dualité fondamentale (technologies de l'information/télécommunications et sciences de la vie) déjà mentionnée et mise en exergue dans cet article, citons parmi les principaux laboratoires ou instituts qui se consacrent à la photonique moléculaire et à la nanobiophotonique avec l'apport de cultures propres dont la diversité vient enrichir la communauté nationale sur ce thème : l'Institut Fresnel à Marseille, l'ICPMS et l'Institut Isis à Strasbourg, le laboratoire d'optique et de biologie de l'École polytechnique, l'Institut Curie à Paris, différents laboratoires de l'École Normale Supérieure à Paris, le laboratoire d'optique du CNRS à l'ESPCI, le Laboratoire Duffieux à Besançon, le Laboratoire de spectroscopie hertzienne à Bordeaux en liaison étroite avec de grands laboratoires locaux en sciences de la vie et bien d'autres que nous nous excusons de ne pouvoir citer tous ici.

Pour s'en tenir au double niveau national et européen, signalons l'annonce officielle en avril dernier, dans le cadre d'une rencontre au sommet entre la France et l'Allemagne, du lancement d'une initiative binationale intitulée « biophotonique » et considérée comme un chantier de recherche prioritaire (au côté de trois autres grandes thématiques) appuyé par de grands industriels tels que L'Oréal et Thalès pour la France, Zeiss, Leica et Infineon pour l'Allemagne. Il existe également dans ce domaine des initiatives en cours entre la France et le Canada (projet OPEN pour « Organic Photonics and Electronic Network » regroupant plusieurs instituts du National Science Council et un réseau de laboratoires du CNRS), ainsi qu'entre la France et Israël (projets « Bio and Medical Imaging » lancé en 2005 ainsi qu'une initiative en cours visant à la gestation d'un projet de création de laboratoire de recherche binational en nanobiophotonique). Citons également des contacts binationaux ou bi-institutionnels très poussés sur cette thématique avec le Japon, la Corée, Taïwan ou encore les États-Unis (singulièrement avec le MIT et l'Université de Yale), sans parler de très nombreux projets européens en cours [57].

Ce thème est également à l'avancée des préoccupations de l'agence Optics Valley, qui coordonne depuis quelques années les efforts de transfert industriel en photonique et dans les domaines connexes au sein de l'Ile-de-France (au sens large) et qui consacre depuis deux à trois ans une réflexion prioritaire à la thématique de la biophotonique en insistant sur ses débouchés, autour d'un groupe d'experts issus de l'industrie et des laboratoires académiques, devenu une structure quasi-permanente [58]. Signalons également des opérations régionales de structuration de la recherche en nanotechnologies, telles que celle qui a abouti à la création par le Ministère de la Recherche d'un pôle en Ile-de-France, dit « C'Nano » qui se subdivise en cinq axes dont l'un est dévolu à la nanobiophotonique. Dans ce cadre, la nanobiophotonique est mise en connexion avec les autres axes largement complémentaires que sont la nanophotonique quantique et l'électronique quantique, et surtout l'électronique moléculaire et la nanochimie (il est à noter que les frontières entre ces deux derniers axes et la nanobiophotonique sont particulièrement diffuses) [59]. Un état plus exhaustif des principaux acteurs au niveau national en nanobiophotonique (dont certains ont été cités précédemment) est constitué par les membres du GdR 2588 (Microscopie fonctionnelle du vivant) qui regroupe les principaux acteurs de la biophotonique en France à des titres divers, parmi lesquels de nombreux chimistes et physiciens en forte association entre eux ainsi qu'avec des biologistes et des médecins [60].

Signalons enfin la reconnaissance toute récente des deux pôles de compétitivité MédiTech Santé et SYSTEM@TIC en Ile-de-France, la thématique et les axes de recherche développés dans cet article se situant à l'articulation des deux pôles [61].

Pour conclure, est-il besoin de rappeler que la science n'est pas seulement affaire d'avancées scientifiques « *stricto sensu* », détachées de tout contexte humain ou matériel, mais résulte largement de conditions de travail, propices ou non, et de relations entre acteurs du domaine concerné, et plus généralement d'un climat ambiant au sens le plus large, reflétant des aspects culturels aussi bien qu'économiques ? Ces derniers aspects sous-jacents sont d'autant plus prégnants qu'ils sont le plus souvent implicites et peuvent contribuer à biaiser sournoisement les mentalités, sans que la communauté scientifique puisse être elle-même totalement exonérée ou s'exonérer elle-même de l'élaboration ou du colportage de tel ou tel mythe ou système de valeurs.

Les avancées scientifiques ne surgissent en effet que très rarement toutes armées « *ex nihilo* », prêtes à enrichir l'histoire des sciences et à partir à la conquête d'applications nouvelles. Dans le cas présent, on a affaire à un domaine éminemment pluridisciplinaire, qui plus est, solidement arimé à une matière présentant une architecture d'apparence fortement désordonnée, facteur aggravant s'il en est aux yeux des représentants d'une certaine tradition formée à l'école infiniment respectable (et aux succès sans discussion) d'un ordre cristallin quasi idéal (que des défauts sont seuls amenés à rompre de façon au demeurant parfaitement volontaire et contrôlable). Il s'agit en effet d'une matière dont l'ordonnement diffus, complexe et fluctuant, au mieux statistique, s'avère rétif aux modèles simples qui font la légitime fierté de la physique mais se révèlent ici, en l'état, insuffisants pour prendre en compte ce foisonnement du monde moléculaire, *a fortiori* du vivant, qu'il faut bien accepter contre certaines traditions, comme un « donné ». Celui-ci est, il est vrai, d'une richesse sans commune mesure, par

opposition aux univers plus artificiels qui résultent d'une démarche volontariste. Son appréciation souffre sans doute encore d'un handicap d'ordre culturel au pays d'Auguste Comte et de la hiérarchisation, au moins implicite, des connaissances et des disciplines qui tend à favoriser l'ordre sur le désordre, le déterministe sur le statistique, la liberté conceptuelle sur l'ancrage dans une réalité matérielle perçue comme contraignante et contingente, omettant ainsi de reconnaître le caractère dual et nécessairement complémentaire des différentes faces d'une même réalité, qui loin de s'exclure, sont susceptibles de se féconder mutuellement. On ne peut donc se permettre d'ignorer le faisceau complexe de composantes psychologiques, philosophiques ou sociologiques qui sous-tendent l'émergence d'un domaine allant à l'encontre de puissants conservatismes [62]. Sans attendre de résoudre ou même de faire la liste des difficultés de toutes natures dont l'inventaire et l'analyse sortiraient aussi bien du champ de cet article que des compétences de son auteur, des équipes mixtes se constituent au sein des organismes déjà mentionnés (dans un même laboratoire ou institut, ou par le biais de collaborations d'unité à unité) en regroupant autour d'axes spécifiques chimistes, physiciens et biologistes selon un spectre d'activités allant du fondamental à l'appliqué, du théorique à l'expérimental, du concept à sa mise en œuvre technologique, prélude à d'éventuelles opérations de transfert industriel.

Si une formation et une appartenance disciplinaire sans ambiguïté restent à notre sens les conditions d'une saine identité personnelle et scientifique [63], et par là un point d'ancrage indispensable préalable à l'ouverture, il est non moins évident qu'en rester à ce stade en privilégiant une hiérarchisation des disciplines et des métiers qui s'y rattachent, ou en se repliant sur un savoir-faire d'excellence mais par nature borné, n'est pas de nature à permettre l'éclosion de projets tels que ceux dont nous avons traités dans cet article. On risquerait alors d'aboutir au mieux à l'affichage d'une pluridisciplinarité de façade destinée à répondre à des commandes de circonstance et seulement apte à délivrer des discours incantatoires vides de sens réel et sans prise sur la réalité du laboratoire.

L'expérience déjà longue et relativement diversifiée acquise par le signataire de cet article à l'interface sensible entre la chimie et la physique, qu'il s'agit depuis quelques années d'élargir aux sciences de la vie, permet de privilégier un autre modèle, fort de l'observation d'une gamme de comportements dont on ne retiendra ici que les aspects positifs et constructifs. Des relations « séquentielles » entre une chimie et une physique aux postures stéréotypées et plus ou moins caricaturales ne sont évidemment pas optimales, qu'il s'agisse d'une physique « donneuse d'ordres » ou « commanditaire » d'un côté et d'une chimie présentant de façon plus ou moins passive une « offre » en l'état ou *a contrario*, considérant les applications physiques éventuelles comme une aubaine de type « spin off » toujours bonne à saisir [64], au débouché très souvent inattendu d'investissements motivés par ailleurs. Même si des hasards heureux, qu'il ne s'agit évidemment pas de dédaigner, et renforcés par la persistance de l'une ou l'autre des parties prenantes peuvent s'avérer d'utiles ingrédients au moins au départ d'une nouvelle aventure, la conjonction quelque peu perverse de ces deux types de comportement mis « en série » n'est pas une voie fructueuse à long terme sur laquelle miser.

Il apparaît d'expérience que le « bon » modèle procède *a contrario* d'une interaction au très long terme, menée en parallèle tout au long de la filière, et non pas au seul point de

rencontre plus ou moins élargi entre fournisseur et commanditaire. Cette chaîne à double, voire triple brin (une image métaphorique qui ne peut qu'être suggestive dans le contexte présent) débute par la gestation en amont et la réalisation d'entités moléculaires à penser toutefois d'emblée dans leur évolution le long d'une filière complète jusqu'au stade ultime du composant, sinon même du système. Elle intéresse toutes les parties prenantes, physiciens, chimistes et de plus en plus biologistes, jusqu'à l'aval technologique proprement dit, ainsi que la batterie de tests exigeants et souvent très innovants qui régissent l'applicabilité réelle et rétro-agissent nécessairement sur l'amont de la chimie, de la physique et des matériaux. On aura évidemment garde de ne pas oublier toutes les étapes intermédiaires de mises en formes, chacune d'entre elles accompagnée de ses caractérisations spécifiques souvent très sophistiquées, sinon même à inventer, et qui peuvent toucher à l'amont de la recherche physique la plus fondamentale. Ce parallélisme n'est évidemment pas fusionnel, auquel cas il ne manquerait pas de stériliser à terme l'ensemble de la démarche par déficit de renouvellement et d'innovation, en la privant d'un ressourcement au cœur des disciplines de base précieuses. L'histoire des sciences démontre à l'envi que la gestation des avancées les plus fructueuses et les plus profondes, même si elles finissent par se déployer sur des terrains initialement insoupçonnés au stade de leur genèse, ne s'inscrit en effet que très rarement, au moins à ce stade, dans des démarches à caractère pluridisciplinaire marqué et encore moins à vocation directement utilitaire. Il n'est en particulier pas souhaitable, ni même possible, que le physicien se substitue au chimiste dans l'art de la synthèse par exemple, pas plus que le chimiste, s'il peut s'approprier sans retard les grandes lignes de force et les avancées des domaines de la physique qui le concernent, ne pourra rivaliser avec le physicien pour faire avancer les fondements instrumentaux ou de modélisation physique. Il s'agit plus simplement d'organiser le travail et les interactions de façon à aboutir à une prise de conscience et à une saine appropriation croisée des enjeux et des méthodes des disciplines en interaction, sans aller jusqu'à des permutations d'identités qui ne sont ni souhaitables, ni nécessaires (fausses permutations en réalité qui ne font parfois que refléter une inconsciente intériorisation de la traditionnelle hiérarchisation entre disciplines dont il a déjà été question). Savoir où l'on se situe par rapport à l'autre discipline de façon à développer la synergie et les complémentarités est un objectif essentiel, suffisamment difficile et précieux en lui-même pour ne pas pousser le jeu jusqu'à aller prendre la place de l'autre (ou, ce qui serait plus conforme à la réalité de tels dérapages, prétendre le faire).

Le « point triple » qui regroupe maintenant en nanobio-photonique chimistes, physiciens et biologistes (sans parler de médecins-chercheurs et même cliniciens de toutes spécialités, de plus en plus présents sur ce terrain dans l'anticipation de retombées importantes) se situe à un autre ordre de complexité par rapport à la seule interface physique/chimie, au sein de cadres humains et institutionnels qui restent encore largement à définir. Au regard de ces nouveaux enjeux d'un autre ordre de complexité, l'interface physique/chimie apparaît à rebours bien plus facile à gérer, nonobstant quelques querelles résiduelles relevant de questions de préséance disciplinaire faisant heureusement de plus en plus figures de vains et minoritaires combats d'arrière-garde. Les nouveaux défis exigent des efforts redoublés d'organisation et de mise en œuvre beaucoup plus conséquents, à la hauteur des enjeux et des débouchés

attendus tout en respectant l'autonomie et l'indépendance des disciplines de base qui sont la source essentielle de tout ressourcement par l'amont.

Nous espérons avoir esquissé ici les principales lignes de force qui font des nanobiotechnologies et de la nanophotonique des laboratoires d'essai où se redessinent sur le terrain de nouvelles frontières par essence toujours mouvantes entre les disciplines constitutives, au service d'enjeux majeurs qui concernent de façon cohérente et fortement synergique les avancées de demain dans les technologies de l'information et le biomédical. De tels enjeux ne sont certainement pas à la mesure d'institutions isolées et encore moins de groupes de recherche ou d'individus à eux seuls. Il est remarquable et réconfortant au regard des difficultés énumérées ci-dessus que les collaborations, singulièrement au niveau européen, donnent lieu dans leur sillage à un flux important de contacts entre doctorants, post-doctorants et plus généralement jeunes chercheurs. Ce brassage en cours est amené à jouer un rôle déterminant dans le développement et la propagation « osmotique » de la « culture » abordée dans cet article, les jeunes générations étant à cet égard moins entravées que les précédentes par la pesanteur des préjugés et des hiérarchisations de toutes natures dans notre pays qui maintient une dichotomie littéralement contre nature entre sciences de la matière d'une part et une conception réductrice et immatérielle des sciences physiologiques d'autre part.

L'idée sous-jacente selon laquelle le caractère « imparfait » et par nature rétif à une idéalisation globale de la matière est antinomique de liberté et de généralisation conceptuelle est une idée fautive dans laquelle ne se reconnaissent guère ceux, de plus en plus nombreux, qu'attire une vision plus équilibrée. Chimistes, physiciens et biologistes, forts des richesses de leurs disciplines de base mariant sans hiérarchie ni complexe les aspects les plus conceptuels aux activités les plus concrètes, se donnent ainsi les moyens d'affronter conjointement les défis de la complexité, du désordre et des fonctionnalités du vivant. La photonique et la biophotonique moléculaires ne forment qu'une partie d'un tel programme, mais certainement pas la moins fascinante, au point de contact de deux mystères probablement inépuisables : celui des photons et du vivant.

### Remerciements

Cet article résulte d'un travail sur plusieurs décennies d'équipes dont les membres seraient trop nombreux pour être tous remerciés, qu'ils soient des anciens du Centre National d'Études des Télécommunications (Laboratoire de Bagneux) ou du LPQM, et plus généralement de l'IFR d'Alembert à l'ENS Cachan. Je suis tout particulièrement redevable, tant pour leur travail que pour leur inspiration, à Isabelle Ledoux-Rak et Sophie Brasselet, respectivement professeur et maître de conférence à l'ENS Cachan, qui ont éminemment contribué à élaborer la démarche décrite dans cet article, tant au niveau des concepts que des avancées sur le terrain.

Les vues parfois personnelles, et par là même pleinement ouvertes à la contestation, qui s'expriment dans cet article ne relèvent par contre que de ma seule responsabilité.

*Cet article est dédié à la mémoire du Dr Gustavo Linares-Cruz, médecin et biologiste, prématurément arraché cette année à l'affection et à l'admiration de ses nombreux collègues et amis, médecins, biologistes, physiciens et chimistes,*

*tant en France où il a accompli l'essentiel de sa carrière de médecin-chercheur au sein de l'Institut d'Hématologie et de l'Institut de Génétique Moléculaire de l'Hôpital Saint-Louis, qu'au Guatemala où il occupait depuis 2004 la chaire d'oncologie à l'Université Francisco Marroquin à Guatemala-City tout en poursuivant ses nombreuses activités en France.*

*Depuis ses premiers travaux consacrés par un doctorat en sciences (« La microscopie confocale multimodale. Analyse moléculaire en histopathologie », thèse de doctorat de l'Université Paris VII, mars 1996) jusqu'à ses récentes activités en collaboration étroite avec l'Institut d'Alembert, en passant par ses contributions séminales dans le cadre d'une activité inlassable sur presque quinze ans au sein de l'Hôpital Saint-Louis (en particulier ses études sur le rôle des gènes dans les phénomènes de réorganisation nucléaire induisant une réversion tumorale), il fut constamment aux premiers rangs des pionniers de l'application des nanotechnologies et des techniques de microscopie les plus avancées à un vaste spectre de problématiques, associant de façon visionnaire les méthodes de pointe de la biologie fondamentale et de la nanobiophotonique à des défis réels en matière de santé.*

*Largement et injustement méconnu au-delà du cercle de ceux qui eurent la chance de pouvoir se compter au nombre de ses amis et ses collaborateurs, il n'avait cessé d'animer et de guider leurs recherches et leurs débouchés avec un dévouement dénué de tout esprit de retour.*

*Puisse sa mémoire, son exemple et par dessus tout son désintéressement absolu continuer à vivre en nous et à nous inspirer.*

### Notes et références

- [1] Cadix A., Pôles de compétitivité, ce n'est qu'un début, *Le Monde*, 27 juillet 2005, p. 1 et 15.
- [2] *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*, H.S. Nalwa, S. Miyata (eds), CRC Press, New York, 1997.
- [3] Zyss J., Chemla D.S., Quadratic nonlinear optics and optimization of the second-order nonlinear optical response of molecular crystals, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, vol. 1, D.S. Chemla, J. Zyss (eds), Academic Press, Orlando, 1987, p. 23.
- [4] *Advances in molecular engineering for quadratic nonlinear optics: materials, physics and devices*, J. Zyss (ed), Academic Press, 1994.
- [5] *Molecular nonlinear optics: materials, phenomena and devices*, n° spécial de *Chemical Physics*, B. Dick, G. Stegeman, B. Tieg, J. Zyss (eds), 1999, 246(1-3).
- [6] Photonique moléculaire : matériaux, physique et technologies, n° spécial de *C.R. Acad. Sci.*, J. Zyss (ed), 2002, 3(4).
- [7] Zyss J., Ledoux-Rak I., Toussaere E., Brasselet S., Donval A., Martin-Fuchs G., *Nonlinear molecular photonics*, *Encyclopedia of Optical Engineering*, Marcel Dekker, New York, 2003, p. 1482.
- [8] Nanosciences et nanotechnologies, *Rapport sur la science et la technologie n° 18*, Académie des Technologies, Tec & Doc, Paris, avril 2004.
- [9] Labbé P., Donval A., Hierle R., Toussaere E., Zyss J., Electro-optic polymer based device technology for optical telecommunication, *C.R. Physique* 3, 2002, ref. 5, p. 543.
- [10] Donval A., Toussaere E., Hierle R., Zyss J., Polarization insensitive electro-optic polymer modulator, *J. Appl. Phys.*, 2000, 87(7), p. 3258.
- [11] Song H.-C., Oh M.-C., Ahn S.-W., Steier W.H., Fetterman H.R., Zhang C., Flexible low-voltage electro-optic polymer modulators, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 82, p. 4432.
- [12] Wolfe D., Love J.C., Gates B., Whitesides G., Conroy R., Prentiss M., Fabrication of planar optical waveguides by electrical microcontact printing, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, p. 1623.
- [13] Paloczi G.T., Huang Y., Yariv A., Luo J., Jen A.K.-Y., Replica molded electro-optic polymer Mach-Zehnder modulator, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, p. 1662.
- [14] *Communication technology road-map. Microphotonics: hardware for the information age*, téléchargeable à partir du site <http://mphotronics.mit.edu>
- [15] *Molecular nanoscience*, n° spécial de *Chemical Physics*, Elsevier, C. Shank, J. Zyss (eds), à paraître en octobre 2005.
- [16] Squier J., Müller M., High resolution nonlinear microscopy: a review of sources and methods for achieving optical imaging, *Rev. of Scientific Instr.*, 2001, 72(7), p. 2855.
- [17] Cagnet L., Coussens F., Choquet D., Lounis B., Fluorescence microscopy of single autofluorescent proteins for cellular biology, *C.R. Physique*, 2002, 3, p. 645.

- [18] Zyss J., Brasselet S., Introduction à la nanophotonique pour la biologie, *Les nanosciences : nanotechnologies et nanophysique*, M. Lahmani et al. (eds), Belin, coll. Échelles, **2004**, p. 596-673.
- [19] Riechel S., Lemmer U., Feldmann J., Berleb S., Mückl A., Brütting W., Gombert A., Wittwer V., Very compact tunable solid state laser utilizing a thin film organic semiconductor, *Opt. Letters*, **2001**, *26*(9), p. 593.
- [20] Wright D., Brasselet E., Zyss J., Langer G., Kern W., Dye doped organic distributed feedback lasers with index and surface gratings: the role of pump polarization and molecular orientation, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **2004**, *21*(5), p. 944.
- [21] Chern D., Poon A.W., Chang R.K., Ben Messaoud T., Alloschery O., Toussaere E., Zyss J., Kuo S.Y., Direct evidence of open ray orbits in a square two-dimensional resonator of dye-doped polymers, *Opt. Lett.*, **2004**, *29*, p. 1674.
- [22] Schwefel H.G., Rex N.B., Tureci H.E., Chang R.K., Stone A.D., Benmessaoud T., Zyss J., Dramatic shape sensitivity of directional emission patterns from similarly deformed cylindrical polymer lasers, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **2004**, *21*(5), p. 923.
- [23] Ben-Messaoud T., Zyss J., Unidirectional laser emission from polymer-based spiral microdisks, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, p. 241110.
- [24] Courvoisier F., Boutou V., Wolf J.P., Chang R.K., Zyss J., Deciphering output coupling mechanisms in spiral microcavities with femtosecond light bullets, *Optics Letters*, **2005**, *30*(7), p. 738.
- [25] Huang Y., Paloczi G.T., Poon J.K.S., Yariv A., Bottom-up soft-lithographic fabrication of three-dimensional multilayer polymer integrated optical microdevices, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*(15), p. 3005.
- [26] Deubel M., Wegener M., Kaso A., John S., Direct laser writing and characterization of « slanted pore » photonic crystals, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*(11), p. 1895.
- [27] Ishigure T., Nihei E., Koike Y., Graded-index polymer optical fiber for high-speed data communication, *Appl. Opt.*, **1994**, *33*(19), p. 4261.
- [28] Bidault S., Gouya J., Brasselet S., Zyss J., Encoding multipolar polarization patterns by optical poling in polymers: towards nonlinear optical memories, *Optics Express*, **2005**, *13*, p. 505.
- [29] Boisdé G., Harmer A., *Chemical and biosensing with optical fibers and waveguides*, Artech House, Boston, **1996**.
- [30] Krioukov E., Greve J., Otto C., Performance of integrated optical microcavities for refractive index and fluorescent sensing, *Sensors and Actuators B*, **2003**, *90*, p. 58.
- [31] Tamarat P., Maali A., Lounis B., Orrit M., Ten years of single-molecule spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, p. 1.
- [32] Weiss S., Fluorescence spectroscopy of single biomolecules, *Science*, **1999**, *283*, p. 1676.
- [33] a) Lacroix P., Clément R., Nakatani K., Zyss J., Ledoux I., Stilbazolium-MPS3 nanocomposites with large second-order optical nonlinearity and permanent magnetization, *Science*, **1994**, *263*, p. 658 ; b) Nicoud J.-F., Towards new multi-property materials, *Science*, **1994**, rubrique *Perspectives*, p. 636.
- [34] Zyss J., Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic. Nonlinear optics: from dipolar to octupolar molecules and materials, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, p. 6583.
- [35] Zyss J., Ledoux I., Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, p. 77.
- [36] Le Floch V., Brasselet S., Zyss J., Chao B.R., Lee S.H., Jeon S.J., Cho M., Min K.S., Suh M.P., High efficiency and quadratic optical properties of a fully optimized 2D octupolar crystal by nonlinear microscopy, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*(2), p. 196.
- [37] Le Boudier T., Maury O., Bondon A., Costuas Amouyal K., Ledoux I., Zyss J., Le Bozec H., Synthesis, photophysical and nonlinear optical properties of macromolecular architectures featuring octupolar tris(bipyridine) ruthenium(II) moieties: evidence for a supramolecular self-ordering in a dendritic structure, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 12284.
- [38] Sénéchal K., Maury O., Le Bozec H., Ledoux I., Zyss J., Zinc(II) as a versatile template for the design of dipolar and octupolar NLO-phores, *J. Am. Chem. Soc. (Comm.)*, **2002**, *124*, p. 4561.
- [39] Blanchard M., Baudin J.B., Jullien L., Lorne R., Ruel O., Brasselet S., Zyss J., Towards highly efficient nonlinear optical chromophores: molecular engineering of octupolar molecules, *Optical Materials*, **1999**, *12*, p. 333.
- [40] Bartholomew G.P., Ledoux I., Mukamel S., Bazan G.C., Zyss J., Three-dimensional nonlinear optical chromophores based on through-space delocalization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 13480.
- [41] Ledoux I., Zyss J., Multipolar engineering of molecules and materials for quadratic nonlinear optics, n° spécial *C.R. Acad. Sci.*, **2002**, *3*(4), p. 407.
- [42] Voir par exemple le site de l'Institute of Applied Mechanics, National Taiwan University (en particulier les communications présentées dans le cadre de l'atelier France-Taiwan sur les nanobiotechnologies du 24 mai 2005) : [www.iam.ntu.edu.tw](http://www.iam.ntu.edu.tw)
- [43] Messin G., Treussart F., Photons uniques et cryptographie quantique, *Images de la Physique 2005*, CNRS, **2005**.
- [44] Brasselet S., Le Floch V., Treussart F., Roch J.F., Ibanez A., Zyss J., In-situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *92*(20), p. 207401.
- [45] Le Floch V., Brasselet S., Roch J.F., Zyss J., Monitoring of orientation in molecular ensembles by polarization sensitive nonlinear microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 12403.
- [46] Komorowska K., Brasselet S., Dutier G., Ledoux I., Zyss J., Poulsen L., Jazdzzyk M., Egelhaaf H.J., Gierschner J., Hanack M., Nanometric scale investigation of the nonlinear efficiency of perhydropyrene inclusion compounds, *Molecular nanoscience*, n° spécial de *Chemical Physics*, Elsevier, C. Shank, J. Zyss (eds), à paraître en octobre **2005** ; voir aussi le projet *Nanochannel* sur [www.nanochannel.de](http://www.nanochannel.de)
- [47] Brevets Tourny, Zyss (# 0310116) et Zyss, Tourny (# 0310117).
- [48] Brasselet S., Zyss J., Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **1998**, *15*(1), p. 257.
- [49] Bidault S., Brasselet S., Zyss J., Coherent control of the optical nonlinear and luminescence anisotropies in molecular thin films by multiphoton excitations, *Opt. Lett.*, **2004**, *29*(11), p. 1242.
- [50] Russell P., Photonic crystal fibers, *Science*, **2003**, *299*, p. 358.
- [51] Balcou P., Lopez-Martin R., Agostini P., Toujours plus court : des impulsions lumineuses attosecondes, *Images de la Physique 2005*, CNRS, **2005**, p. 140.
- [52] Niemeyer C.M., Nanoparticles, proteins and nucleic acids: biotechnology meets materials science, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 4128.
- [53] Nous souhaitons rappeler ici que de telles modalités planificatrices n'ont guère de valeur prévisionnelle au sens scientifique du terme et n'ont éventuellement de légitimité et d'utilité qu'en aval de ces avancées, pour en organiser et en canaliser les débouchés et en assurer le transfert industriel effectif. Ce rôle à l'évidence très important risque toutefois d'être perverti quand les techniques de management par « road-maps », s'autorisant du succès de générations technologiques actuelles ou antérieures (c'est-à-dire de résultats de recherche déjà anciens), en viennent à prétendre gouverner des recherches très en amont en cours sur lesquelles elles ne sont pas en prise et n'ont pas de vocation à l'être (au-delà bien sûr d'un rôle de veille et de vigilance très attentif et qui ne consiste pas seulement à extrapoler les recettes des succès antérieurs en matière de transfert industriel). La conjonction des critères techniques et économiques sous-jacents à un transfert industriel est à ce point complexe qu'elle justifie une totale concentration sur des objectifs court terme nécessairement très encadrés, sans prétendre biaiser sinon même diriger, voire éliminer, des recherches plus amonts qui seront, le moment venu, à la source des applications de demain.
- [54] A cet égard, on peut citer l'exemple de l'électronique moléculaire entrevue dans les années 70 par le Dr Forrest Carter du Naval Research Lab., puis popularisée en France dans la décennie suivante au travers d'articles de vulgarisation scientifique, comme un exemple particulièrement frappant d'extrapolations prématurées qui ne sont devenues des sujets d'étude viables que dans les années 90 avec l'essor pratique des nanosciences (c'est-à-dire des éléments de la « boîte à outils » présentée figure 10). Il ne s'agit assurément pas de méconnaître ici l'intérêt de telles visions « prophétiques » mais de les remettre en perspectives, de même qu'il serait abusif de présenter les machines volantes de Léonard de Vinci comme des ancêtres même lointains de l'avion. Mais leur incontestable valeur de défi technico-poétique et l'appel au rêve qu'elles induisent jouent un rôle souterrain non négligeable dans la préparation des esprits et le maintien d'une vision à long terme.
- [55] A titre d'exemple, le résultat prévisible de la diffusion massive en cours de téléphones portables pourvus d'appareils photos et bientôt de mini-webcam, dont l'influence « inflationniste » sur les réseaux ne manquera pas de se faire sentir bientôt, au-delà peut-être de ce qui était espéré par les promoteurs d'un concept de service en effet très imaginaire. On peut prévoir à cet égard un retour inéluctable vers le secteur des matériaux, des composants et du « hard », toujours décrié par les tenants des services et de la « dématérialisation » au sein des industries de l'information et des opérateurs de réseau. Il est vrai que l'illusion que l'on trouvera toujours à acheter dans les meilleures conditions « sur étagère » les technologies les plus avant-gardistes (par exemple celles en provenance de l'Asie du Sud-Est), aptes à répondre à tout problème pointu sur les réseaux, est un credo décidément tenace et frisant curieusement l'angélisme chez les tenants d'un réalisme économique et financier par ailleurs des plus rigoureux. Sur un plan plus technique, on peut noter au passage que lorsque les OLED's (« organic light emitting diodes ») pour la visée ou l'affichage, ou d'autres composants et sous-systèmes, tels que les capteurs biologiques, auront trouvé leur niche dans ce domaine, on aura là un exemple parfait de dispositifs communicants issus de la filière de photonique moléculaire, élargi ici à une nouvelle « télé-biophotonique ». On se persuadera aisément, en y réfléchissant, qu'il ne s'agit pas là d'extrapolations divagantes mais d'opérations en cours, dont les « briques de base » sont actuellement mises en place de façon irréversible et dont les applications, tant s'en faut, ne sont pas toutes « diaboliques ».
- [56] Nicoud J.-F., Les aventures d'un chimiste ordinaire en photonique moléculaire. Il y a 25 ans, on découvrait le POM et le NPP, matériaux organiques doubleurs de fréquence laser, *L'Act. Chim.*, **2004**, *279*, p. 15.
- [57] Exemples d'une sélection de programmes européens en cours, représentatifs de la filière (bio)photonique moléculaire au sein des 5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> PCRD :
- *Nano-2-Life* : programme dédié aux nanobiotechnologies dans le cadre des « network of excellence » ([www.nanotolife.com](http://www.nanotolife.com)).
  - *Hytech*, Physique des hétérostructures organiques-inorganiques pour la photonique et les télécommunications ([www.shf.ac.uk/hytec/](http://www.shf.ac.uk/hytec/) A European Union 5<sup>th</sup> Frame Framework Research and Training Network).
  - *Nanochannel* : réseau RTN dédié aux matériaux nanostructurés de type « guest-host » ([www.nanochannel.de](http://www.nanochannel.de)).
  - *Phoremost* : réseau RTN dédié à la nanophotonique et en particulier aux cristaux photoniques organiques ([www.phoremost.org](http://www.phoremost.org)).
- [58] Rapport d'Optics Valley sur la biophotonique (téléchargeable sur le site

- www.paris-biophotonique.org/document/etude\_biophotonique.pdf).
- [59] Centre de compétence NanoSciences Ile-de-France (« C'Nano ») (www.cnanoif.org).
- [60] GdR 2588 *Microscopie fonctionnelle du vivant* : son but est l'étude des fonctions cellulaires, dynamiques et des interactions moléculaires, l'instrumentation, l'analyse d'images et les applications (www.gdr2588.cnrs.fr).
- [61] MediTech Santé : www.genopole.org/html/fr/connaître/meditech-sante et SYSTEM@TIC : www.systematic-paris-region.org
- [62] *Du minéral au moléculaire, des micro- aux nanotechnologies, de l'ordre à la complexité : simples franchissements d'échelle ou renouvellements conceptuels et méthodologiques ?*, Conférence de J. Zyss dans le cadre du Colloque « Aspects cognitifs et sociaux des problématiques et des dispositifs de recherche d'aujourd'hui », Centre interdisciplinaire d'étude de l'évolution des idées, des sciences et des techniques de l'Université Paris XI, 11-12 mai 2005 (téléchargeable sur www.centre-dalembert.u-psud.fr).
- [63] Zyss J., Quelques considérations sur la transversalité, *Inserm Actualités*, septembre 2005, 189.
- [64] La référence au terme « spin-off » qui pourra choquer certains lecteurs n'a malheureusement ici rien de fortuit. C'est ainsi que l'auteur de cet article a entendu publiquement qualifier à la fin des années 80 par un éminent chimiste français l'étude de propriétés optiques non linéaires de molécules synthétisées dans son laboratoire. Il ne s'agit pas pour autant de contester ici l'incontestable bien-fondé, du point de vue du chimiste, d'une stratégie de synthèse à large spectre, susceptible de concerner une palette la plus ouverte possible de propriétés physiques ou autres. Il est néanmoins permis de pointer les limites tant scientifiques que psychologiques, au sens de l'efficacité « *in fine* » bien comprise, d'une telle stratégie dans le cadre d'une collaboration entre chimistes et physiciens, celle-ci risquant alors, aussi bien du fait du physicien que de celui du chimiste, de verser dans l'écueil d'un utilitarisme de circonstance. Qu'il nous soit permis, *a contrario*, de rendre hommage à l'heure où cet article est mis sous presse, à une collaboration gratifiante avec Dick Schrock, l'un des récipiendaires du prix Nobel de chimie 2005, reflétant un état d'esprit de respect et d'écoute mutuels exemplaires. Citons à cet égard deux publications sur des systèmes moléculaires oligomériques, résultant des nouvelles approches de « living polymerization » appliquées sans doute pour la première fois ici au domaine de la photonique non linéaire : a) Samuel I.D.W., Ledoux I., Dhenaut C., Zyss J., Fox H.H., Schrock R.R., Silbey R.J., Saturation of cubic optical nonlinearity in long-chain polyene oligomers, *Science*, 1994, 265, p. 1070 ; b) Ledoux I., Samuel I.D.W., Zyss J., Yaliraki S., Schattenmann F.J., Schrock R.R., Silbey R.J., Third-order microscopic nonlinearities of very long chain polyenes : saturation phenomena and conformational effects, *Chem. Phys.*, 1999, 245, p. 1.



J. Zyss

### Joseph Zyss

est professeur des universités et dirige le Laboratoire de photonique quantique\* et moléculaire (UMR 8537) et l'Institut d'Alembert (IFR 121).

Ses recherches personnelles portent sur la photonique moléculaire et en particulier sur les phénomènes non linéaires (aspects fondamentaux et applications aux nanotechnologies et à l'imagerie biologique).

\* LPQM (UMR 8537), École Normale Supérieure de Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan. Tél. : 01 47 40 55 65. Fax : 01 47 40 55 67. Courriel : joseph.zyss@lpqm.ens-cachan.fr Sites web : www.ifr.ens-cachan.fr et www.lpqm.ens-cachan.fr

# thinkforward

## Micro Analysis Research Process Monitoring

### Flow of Innovations in Fourier Transform and Dispersive Raman Spectroscopy



#### NEW!

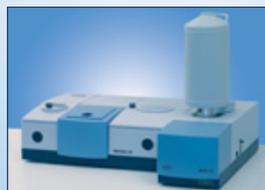
The **SENTERRA™** is a full-featured confocal Raman spectrometer system, ideal for the detection and characterization of contaminants, distribution of active pharmaceutical ingredients and other small particle analysis.

- AFR: Unique automatic fluorescence removal



The **SENTINEL®** is a Raman spectrometer which provides a real time window into your pharmaceutical process, such as the monitoring of crystallization of polymorphic compounds.

- Sure\_Cal™: Continuous automatic instrument calibration



The new FT-Raman module **RAM II** offers the maximum performance and flexibility for drug research and development, study of polymorphism, high sample throughput and long term stability screening.

- First dual excitation channel FT-Raman module

www.brukeroptics.com



#### Bruker Optics

4 et 6 Allée Hendrik Lorentz  
77420 CHAMPS sur MARNE

tél: + 33 1 64 61 81 10

brueroptics@bruker.fr

# Matériaux fonctionnels pour la catalyse asymétrique, la désulfuration du gazole et la séparation d'ions

Stéphane Pellet-Rostaing, Alain Favre-Réguillon et Marc Lemaire

**Résumé** L'intérêt des chimistes organiciens pour les matériaux est réel, et à côté des synthèses appliquées aux sciences de la vie, les nanomatériaux et plus largement les « matériaux à propriétés définies » sont un domaine où la chimie de synthèse peut trouver des applications et des défis à relever. Malheureusement, travailler sur ou avec des matériaux impose la mise en œuvre de techniques de caractérisation beaucoup plus complexes et finalement souvent moins performantes que les techniques disponibles pour les chimistes organiciens travaillant sur des molécules solubles. Quoique la synthèse organique ait bénéficié d'apports cruciaux du domaine des matériaux (réactifs supportés, synthèse sur phase solide, catalyse hétérogène, matériaux pour la chromatographie [1]), les matériaux restent pour beaucoup d'entre eux un continent inexploré et apparemment inaccessible. A partir de résultats obtenus dans notre laboratoire, nous allons essayer de montrer dans cet article que les concepts issus de la chimie supramoléculaire [2] associés à la synthèse organique et aux techniques de polymérisation permettent d'obtenir des matériaux fonctionnels de grande efficacité dans des domaines aussi variés que la catalyse asymétrique, l'élimination de polluants des coupes pétrolières et la séparation d'ions.

**Mots-clés** **Catalyse hétérogène, complexes à transfert de charge, désulfuration, empreinte ionique, séparation isotopique.**

**Abstract** **Smart nanomaterials for asymmetric catalysis, deep desulfurization of gas oils and ion separation**  
The interest of the organic chemists for materials is real and beside the syntheses applied to the life science, the nanomaterials and more largely the « smart materials » are a field where the organic chemistry can find valuable applications and challenges. Unfortunately, to work on or with materials involves the use of characterization techniques much more complex and often less powerful than the techniques available for the organic chemists working on soluble molecules. Although organic synthesis benefits of crucial contributions from materials science (supported reagent, solid phase synthesis, heterogeneous catalysis, support for chromatography), the materials remain for much of them an unexplored and apparently inaccessible continent. Starting from results obtained in our laboratory, we will try in this article to show that the concepts resulting from the supramolecular chemistry associated with organic synthesis and polymerization technics allow to obtain functional materials of great effectiveness in fields as varied as asymmetric catalysis, removal of pollutants from gazole feed and separation of ions.

**Keywords** **Heterogeneous catalysis, charge-transfer complexes, desulfurization, ionic imprinting, isotopic separation.**

## Matériaux pour la catalyse asymétrique

Un des freins au développement industriel de la catalyse asymétrique est lié au coût et/ou à la toxicité des complexes organométalliques utilisés comme catalyseurs dans la plupart des procédés performants. Combiner les avantages de la catalyse homogène (reproductibilité, sélectivité, conditions douces) avec ceux de la catalyse hétérogène (stabilité et recyclage du catalyseur) s'est alors révélé d'un enjeu économique et stratégique essentiel pour le développement de l'industrie chimique. Dans ce contexte, les chercheurs ont orienté leurs efforts vers l'hétérogénéisation de complexes organométalliques homogènes fixés sur des supports organiques ou minéraux. De fait, des expériences de catalyse asymétrique hétérogène ont été réalisées très tôt, par exemple avec des particules de métaux dispersées sur des cristaux de quartz *d*- ou *l*- [3], et dès la découverte de la catalyse

asymétrique par les complexes des métaux de transition (Knowles et Kagan) [4], le problème de l'insolubilisation des complexes catalytiques a été étudié [5]. Nous avons débuté notre étude en préparant des polyamides et des polyurées à partir de diamines chirales dont nous avons montré l'intérêt comme ligands en synthèse asymétrique. Les polyurées se sont avérées être utilisables à la fois comme ligands et comme supports pour la catalyse asymétrique. L'utilisation de la technologie de l'empreinte moléculaire a permis d'obtenir une amélioration significative de l'excès énantiomérique, mais ce sont des polythiourées qui ont conduit aux meilleurs excès énantiomériques (*figure 1*).

Simultanément avec le groupe de Bayston [6], nous avons aussi immobilisé le ligand aminosulfonamide (*figure 2*) développé par le groupe de Noyori [7] pour la réduction asymétrique par transfert d'hydrure. Bien que les catalyseurs de ruthénium soient généralement les plus actifs pour ce

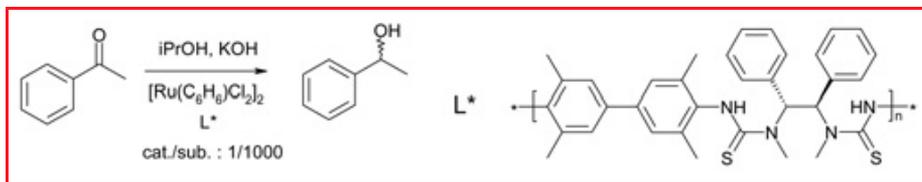


Figure 1 - Réduction de l'acétophénone par transfert d'hydrure par une polythiourée et  $[Ru(C_6H_6)Cl_2]_2$ .  
1<sup>ère</sup> utilisation : 77 % e.e., conv. 100 % ; 5<sup>e</sup> utilisation : 69 % e.e., conv. 100 %.

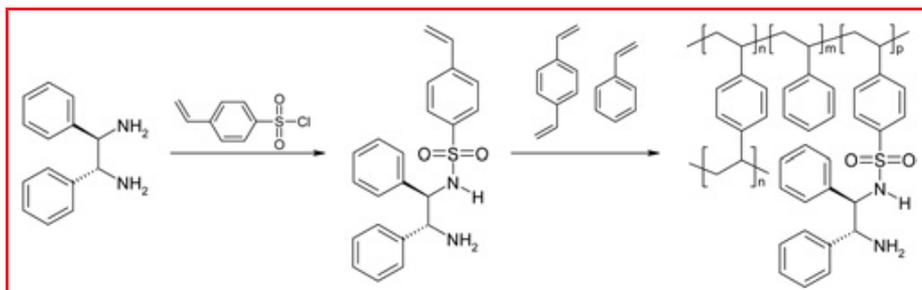


Figure 2 - Synthèse et polymérisation du ligand aminosulfonamide.

type de réaction, ce sont les complexes de l'iridium (e.e. 97 % pour la réduction de l'acétophénone) qui dans ce cas se sont montrés les plus efficaces [8].

Le 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle (BINAP) est probablement le ligand le plus sélectif et le plus efficace [9]. Ce ligand est utilisé non seulement dans de nombreuses études universitaires, mais aussi dans plusieurs procédés industriels. Bien que produit industriellement, il reste coûteux et nous l'avons transformé en diamine (figure 3) afin de pouvoir synthétiser des matériaux contenant ce motif [9-10].

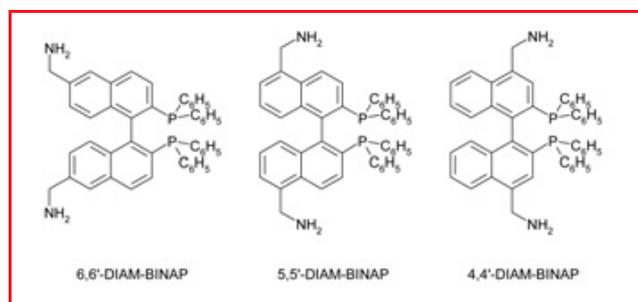


Figure 3 - Structure des différents diam-BINAP synthétisés.

Le concept développé avec les « polyNAP » reposait au départ sur l'utilisation d'un enchaînement polymère non réticulé de masse molaire suffisante pour éviter tout phénomène de solubilisation et préserver une accessibilité élevée des sites catalytiques. De manière à évaluer l'influence de la nature des bras espaceurs et cerner aux mieux les différents paramètres qui gouvernent l'activité catalytique des copolymères, différents polyamides et polyurées comprenant une dizaine de motifs BINAP ont été préparés (figure 4).

Malgré des conversions quantitatives et des excès énantiomériques convenables lors d'une première utilisation dans les réactions d'hydrogénation de β-cétoesters, les polyamides n'ont conduit qu'à de très faibles conversions et des excès énantiomériques médiocres après recyclage. De même, les

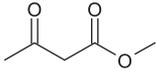
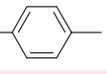
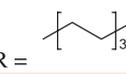
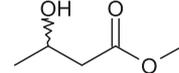
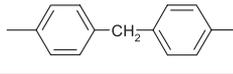
polyurées avec des groupements espaceurs flexibles permettent d'obtenir des excès énantiomériques élevés, mais ils sont difficilement recyclables (tableau I).

Ce sont les matériaux obtenus par polycondensation du 6,6'-diam-BINAP avec les diisocyanates les plus rigides (2,6-toluène-d-isocyanate) qui se sont avérés les plus efficaces et les plus aisément manipulables. Des excès énantiomériques tout à fait comparables à ce qui avait été obtenu en solution y compris avec des « turn over number » (TON) élevés (supérieurs à 1 000) ont été observés pour l'hydrogénation asymétrique de cétones, de β-cétoesters ou de substrats éthyléniques (tableau II).

Le 6,6'-diam-BINAP a également été immobilisé sur silice par greffage covalent [11] (figure 5). A partir du précurseur  $[RuCl_2(benzène)]_2$ , le complexe de ruthénium a été testé pour l'hydrogénation asymétrique de l'acétoacétate de méthyle avec une conversion quantitative et un bon excès énantiomérique de 98 % qui diminuent respectivement jusqu'à 86 % et 54 % après trois recyclages.

L'autre domaine d'application des matériaux hybrides en catalyse asymétrique concerne les bis-oxazines. Ces ligands azotés ont un très large domaine d'applications [12] telles que la substitution allylique, Diels Alder, oxydation allylique, réduction Mukayama Aldol etc. Ils conduisent généralement

Tableau I - Réduction du méthyl acétoacétate par une polyamide, deux polyurées et  $[Ru(C_6H_6)Cl_2]_2$ .

|                              |                     | $[RuCl(C_6H_6)L^*]Cl$<br>$H_2$ 40 bars, S/C : 1000<br>MeOH, 50°C  |   |  |
|------------------------------|---------------------|---|---|--|
|                              |                     | <br>Polyamide<br>R =  | <br>Polyurée<br>R =  | <br>Polyurée<br>R =  |
| 1 <sup>ère</sup> utilisation | Conv. (%)<br>ee (%) | 100<br>99   | 52<br>88  | 97<br>> 99   |
| 2 <sup>e</sup> utilisation   | Conv. (%)<br>ee (%) | 4<br>78   | 3<br>30   | 53<br>> 99   |

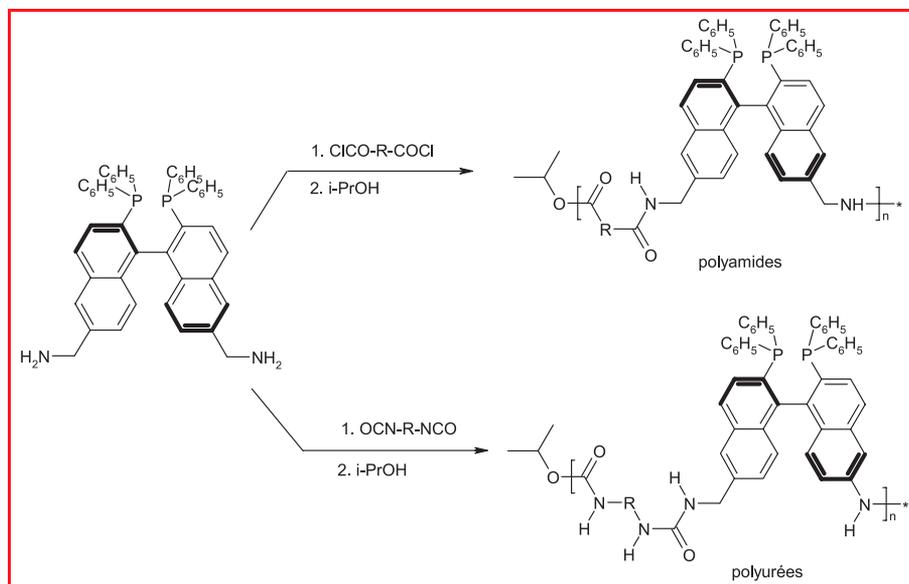


Figure 4 - Préparation des polyNAP.

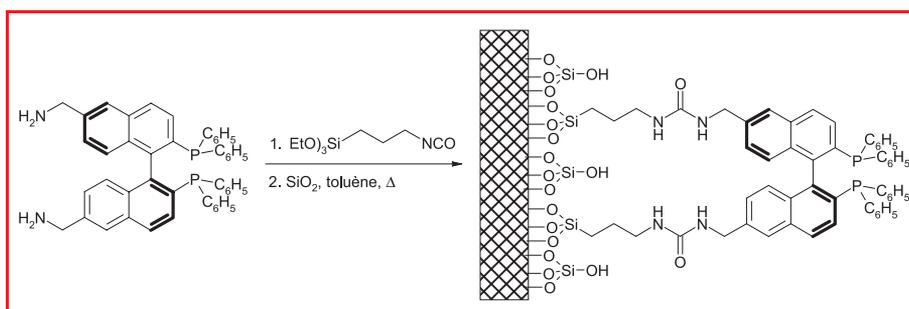


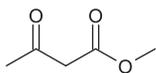
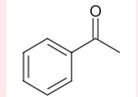
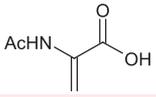
Figure 5 - Immobilisation du DIAM-BINAP sur silice.

à de très bonnes énantiosélectivités mais ont comme limitation de devoir être utilisés en quantité élevée (5 à 10 % par rapport au substrat) dans la plupart des cas.

Il est donc particulièrement nécessaire de trouver un système permettant le recyclage. Dans ce cas particulier, la technologie de polymérisation linéaire n'a pas conduit à des résultats satisfaisants. Avec des propriétés mécaniques médiocres, les polyuréthanes obtenus avec des indaBOX ont été difficilement manipulables. En outre, les performances en terme de conversion se sont avérées nettement inférieures à celles obtenues en solution. Un matériau hybride, silice organique, a été préparé et sa structure a été optimisée au niveau du taux de fonctionnalisation et de la passivation du support inorganique (figure 6). Ainsi, le groupement silanol pouvant agir comme acide Bronsted a été protégé par des groupements triméthyl-silyl-éther. Le matériau final a permis d'atteindre les sélectivités obtenues en solution et a été recyclé sans perte d'activité ni de sélectivité (tableau III).

## Matériaux pour la désulfuration ultime du gazole

Tableau II - Réduction du méthyl acétoacétate, de la benzophénone et de l'acide  $\alpha$ -acétamido acrylique avec une polyurée.

| Substrat  | Catalyseur  | Solvant        | S/C  | conv. (%)  | ee (%)               |
|---|---|----------------|------|--|----------------------|
|  | 6,6'-polyNAP-RuBr <sub>2</sub>                          | MeOH           | 1000 | 100 (1 <sup>er</sup> )<br>100 (2 <sup>e</sup> )<br>100 (5 <sup>e</sup> ) | > 99<br>> 99<br>> 99 |
|  | 6,6'-polyNAP-RuBr <sub>2</sub> + DPEDA + <i>t</i> -BuOK | <i>i</i> -PrOH | 1000 | 100  | > 99                 |
|  | 6,6'-polyNAP-RuCl <sub>2</sub> -dmf                     | MeOH           | 100  | 95   | 70                   |

La diminution des composés soufrés dans les coupes pétrolières utilisées comme carburant automobile est une nécessité économique et écologique. C'est pourquoi nous assistons, depuis ces dix dernières années, à un durcissement des réglementations sur les teneurs en soufre des gazoles. Ainsi en Europe, le taux de soufre maximum autorisé est passé de 2 000 ppm (partie par million) en 1996 à 350 ppm en 2000, et il devra être de 10 ppm en 2009 [13]. L'hydrodésulfuration (HDS), étape majeure de l'hydrotraitement, permet d'éliminer les molécules soufrées des coupes pétrolières. L'HDS s'effectue classiquement à des températures allant de 300 à 400 °C et sous des pressions d'hydrogène pouvant varier de 1 à 8 MPa. Les catalyseurs d'hydrotraitement sont des sulfures des métaux de transition du groupe VI (Mo, W), promus par un élément du groupe VIII (Co, Ni) et supportés sur un oxyde réfractaire de grande surface spécifique

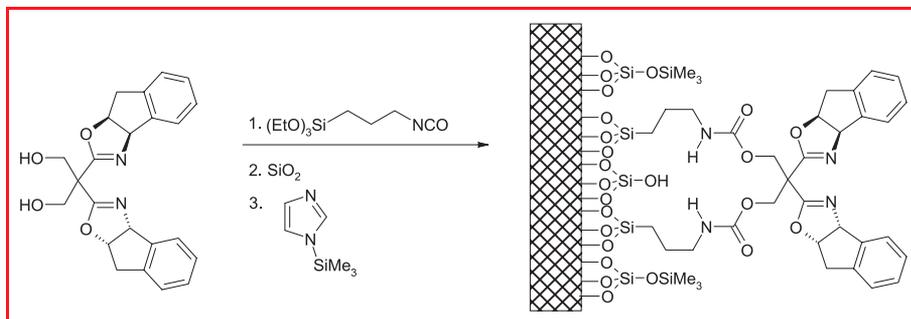
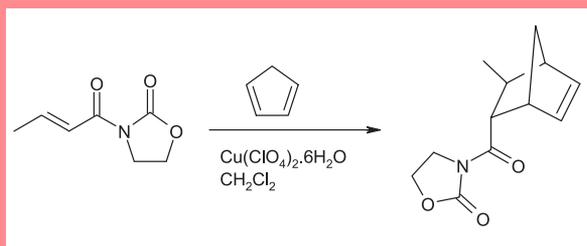


Figure 6 - Immobilisation de l'indaBOX sur silice.

Tableau III - Réaction de Diels Alder catalysée par les indaBOX.



|                 | T (°C) | Recyclages | Conv. (%) | Endo (%) | ee (%) |
|-----------------|--------|------------|-----------|----------|--------|
| IndaBOX greffée | 20     | 3          | 99        | 85       | 86     |
| IndaBOX greffée | - 78   | 3          | 99        | 86       | 92     |
| IndaBOX         | - 78   | 8          | 100       | 99       | 94-98  |

comme l'alumine. L'industrie pétrolière se trouve donc devant un défi difficile pour faire face aux nouvelles normes. Plusieurs axes de recherche ont été privilégiés ces dernières années afin de faire évoluer les procédés d'hydrodésulfuration des gazoles : le développement de nouvelles phases actives ou de nouveaux supports pour les catalyseurs d'HDS, de nouveaux schémas de procédés des unités d'hydrodésulfuration, et enfin de nouvelles méthodes d'élimination des composés soufrés [14].

Nous avons abordé ce problème en collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse en synthétisant les authentiques et les « métabolites » des produits réfractaires à l'HDS classique [15]. Cette étude a permis de mieux comprendre le phénomène de résistance au catalyseur HDS, mais aussi de mieux connaître ce type de molécules. Nous avons alors pensé qu'il était possible de proposer une alternative à la catalyse hétérogène.

Les molécules réfractaires à l'HDS sont des alkyles dibenzothiophènes, singulièrement des 4,6-dialkyldibenzothiophènes (figure 7). Ces molécules sont planes et possèdent une HOMO relativement élevée, ce qui en fait de bons candidats pour la formation de complexes par transfert de charge avec des accepteurs  $\pi$  (voir encadré 1).

Lorsque de la 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone (figure 8) est ajoutée à une coupe pétrolière contenant 11 000 ppm de soufre, un complexe de transfert de charge formé entre les molécules soufrées et l'accepteur précipite. Grâce à la sensibilité des interactions de type « donneur-accepteur » aux facteurs géométriques et orbitales [16], l'élimination sélective des dibenzothiophènes (figure 8) réfractaires à l'HDS par rapport aux benzothiophènes est obtenue.

Cependant, cette découverte est loin d'être applicable : d'une part, le 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorénone a un caractère explosif potentiel et d'autre part, un procédé industriel dans le domaine de l'industrie pétrolière peut difficilement supporter une étape de filtration. Le premier problème peut être résolu relativement facilement grâce à la modélisation moléculaire et la synthèse organique. Le 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone (figure 8) a des propriétés d'accepteurs (niveau de la LUMO) similaires à celles du tétranitrofluorène. Il n'est pas explosif et peut être manipulé sans précaution particulière. Un complexe de transfert de charge a été isolé et une structure RX a pu être obtenue à partir de cet accepteur et du 4,6-diméthylidibenzothiophène qui est un bon modèle de l'ensemble des composés les plus réfractaires (figure 9) [17].

Le second problème (la récupération et le recyclage du complexant) a pu être résolu en fixant l'accepteur sur un matériau insoluble permettant l'utilisation de systèmes en réacteur semi-continu. Le matériau peut être alors régénéré par lavage avec du toluène. Cette idée simple a cependant nécessité de déterminer la structure optimale du matériau et du groupement espaceur, ainsi que la densité de sites maximale utilisable. Ce sont des billes de polystyrène de taille et de porosité contrôlées qui ont été retenues pour favoriser l'interaction avec les coupes pétrolières. Le groupement espaceur le plus efficace (stabilité de la liaison) induisant la plus faible augmentation de la LUMO (force du complexe donneur-accepteur) s'est avéré être le groupement hydrazine (figure 10).

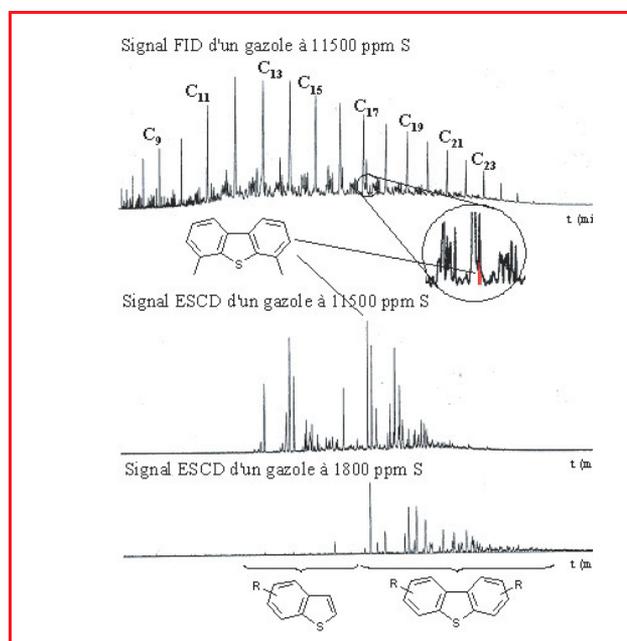


Figure 7 - Analyse de la composition d'un gazole durant le procédé d'hydrodésulfuration par chromatographie gazeuse. Détection classique : signal FID et détection spécifique au soufre : signal ESCD.

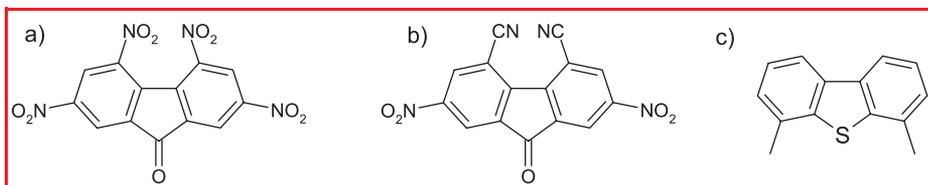


Figure 8 - Structures des accepteurs  $\pi$ : 2,5,5,7-tétranitro-9-fluorénone (a) et 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone (b) et du 4,6-diméthyl dibenzothiophène (c).

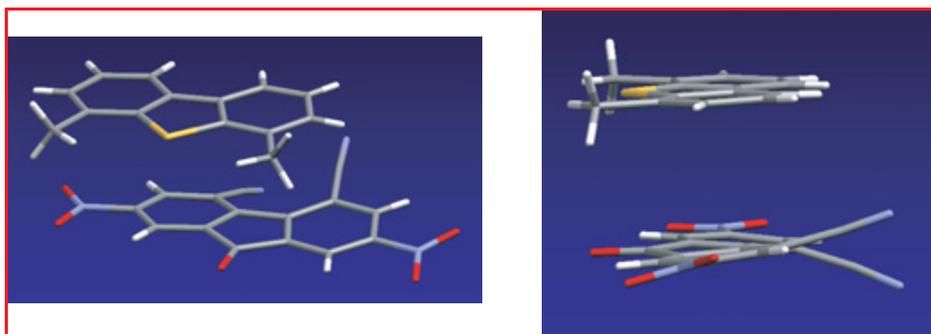


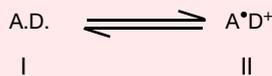
Figure 9 - Structure RX du complexe à transfert de charge entre la 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone et le 4,6-diméthyl dibenzothiophène [17].

### Encadré 1

#### Les complexes à transfert de charge

La formation de complexes à transfert de charge (CTC) résulte de l'interaction entre un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons. Mulliken a proposé une classification de ces composés donneurs et accepteurs en fonction de leur structure électronique [1]. Trois types de donneurs sont recensés selon qu'ils possèdent un doublet électronique libre (donneur n), des électrons appariés (donneur  $\pi$ ), ou bien des électrons célibataires (radicaux libres). De même, les accepteurs sont classés selon qu'ils possèdent des orbitales vacantes ( $\nu$ ), des électrons appariés (accepteur  $\pi$ ) ou un nombre impair d'électrons (radicaux libres).

Lors de la formation d'un complexe à transfert de charge, il y a généralement apparition d'une coloration (voir figure). Le complexe à transfert de charge peut être décrit comme une interaction intermédiaire entre la liaison covalente ou ionique et les liaisons de Van der Waals. Ainsi, le complexe entre un donneur D et un accepteur A est un hybride de résonance entre un agrégat I et une forme ionique II, la forme ionique étant le résultat du transfert électronique d'un électron du donneur vers l'accepteur :



L'apparition d'une nouvelle bande dans le spectre UV du complexe est attribuée à la transition électronique entre l'état fondamental, décrit comme un mélange des entités I et II avec la forme I prédominante, et le premier état excité, formé d'un mélange contenant le composé II en majorité. La



De gauche à droite : solution dans le  $\text{CHCl}_3$  de 4,6-diméthyl dibenzothiophène, de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (accepteur  $\pi$ ) et mélange des deux solutions.

transition électronique entre ces deux niveaux d'énergie apparaît comme un transfert de charge d'où la dénomination de ce type de complexes.

Les CTC peuvent également être décrits par une approche orbitalaire. En étudiant des complexes à transfert de charge non colorés, Dewar a montré qu'il était possible d'interpréter ce phénomène de complexation par un simple transfert électronique de l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) du donneur, vers l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO) de l'accepteur.

[1] Mulliken R.S., Person W.B., *Molecular complexes, a lecture and reprint volume*, Wiley, New York, 1969.

Ces matériaux ont été utilisés pour éliminer les composés soufrés présents dans les coupes pétrolières après des étapes d'hydrodésulfuration plus ou moins poussées (gazole à 350 et 50 ppm S). Ces résultats préliminaires ont été obtenus en batch, mais nos partenaires industriels ont pu valider ces matériaux en colonne avec 100 recyclages sans variation notable de l'efficacité et de la sélectivité. Le succès de cette étude nous a incité à étendre cette approche à l'élimination des composés azotés.

Les composés azotés contenus dans les coupes pétrolières ont des structures aromatiques voisines de celles des composés soufrés (indole, carbazole), mais aussi de type pyridine, quinoléine. Ces composés ont un effet négatif sur les catalyseurs, limitant leur efficacité et leur durée de vie. Leur élimination est un problème difficile, d'une part parce qu'ils sont présents en quantité plus faible (300 à 900 ppm), mais aussi parce que leur élimination doit se faire, pour être utile, en amont de tout procédé catalytique et de façon très sélective afin de limiter au maximum l'adsorption non sélective par le support, paramètre crucial pour l'industrie pétrolière. Il est bien évidemment possible de former un CTC avec des accepteurs de même type que ceux utilisés pour la désulfuration ultime. Dans ce cas néanmoins, cette formation ne peut être suffisamment sélective puisque le niveau des HOMO des composés soufrés et de nombreux polyaromatiques contenus dans les coupes pétrolières sont très proches.

Le contrôle de l'ensemble des paramètres du matériau nous a permis de résoudre ce problème en mettant à profit la plus grande hydrophilie des composés azotés. L'association d'un matériau à caractère hydrophile, le polyméthacrylate de glycidyle (figure 10), et d'un accepteur avec une HOMO élevée nous a permis de préparer un matériau très sélectif des composés azotés (figure 11). L'élimination quasi complète de ces hétérocycles azotés a permis de réaliser l'hydrodésulfuration des coupes gazole à température plus basse et/ou de façon plus rapide [18].

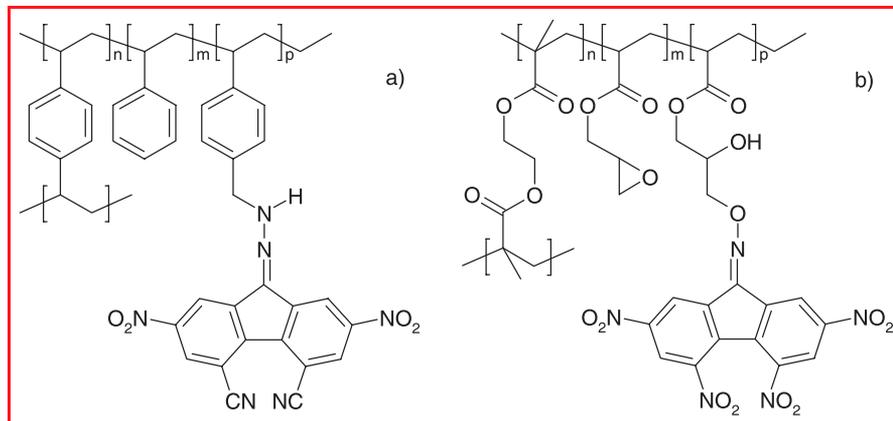


Figure 10 - Structure des matériaux pour l'adsorption sélective des composés soufrés (a) et des composés azotés (b) présents dans les coupes pétrolières.

césium présent comme polluant lors des étapes de rinçage des installations et d'autre part, la séparation actinides/lanthanides requise dans le cadre des procédés de gestion ultime des déchets.

### Séparation césium/sodium

Produits en faible quantité au cours de la réaction de fission de l'uranium dans un réacteur nucléaire, les radioisotopes du césium présentent une grande mobilité dans l'environnement. Dans ce contexte, l'élimination sélective du césium des effluents contenant d'importantes quantités de sel de sodium ou de potassium, issus

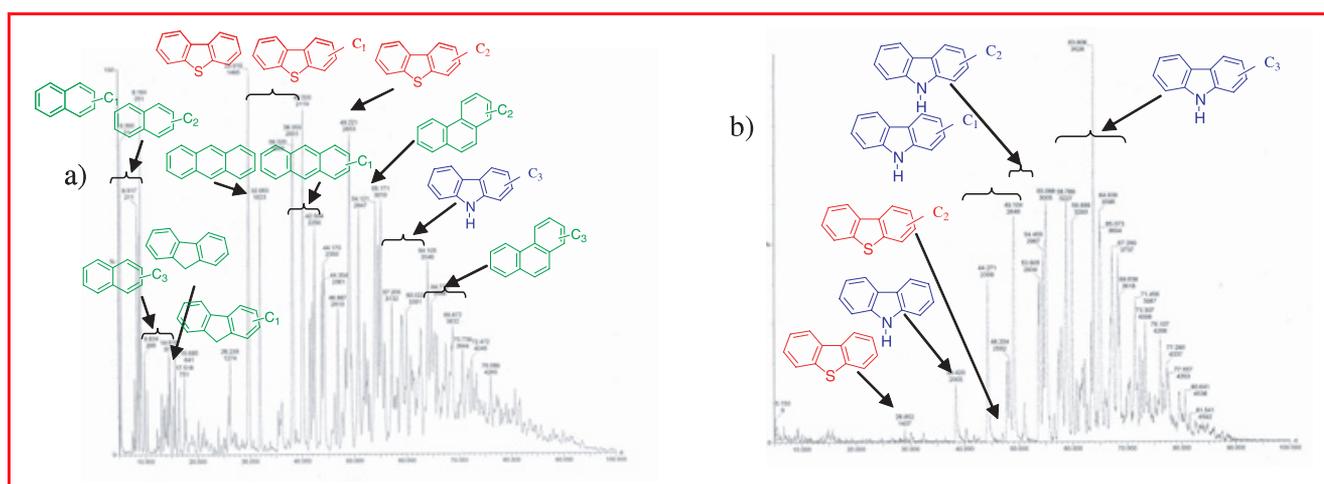


Figure 11 - Analyse GC/MS des composés piégés par les matériaux hydrophobes (figure 10a) et hydrophiles (figure 10b) dans une coupe pétrolière Straight-Run comportant 360 ppm d'azote et 13 600 ppm de soufre.

Bien évidemment le développement réel de tels procédés dépend de la volonté d'innovation des industriels eux-mêmes, de leurs objectifs et de leurs choix économiques. Néanmoins dans ces deux exemples, les objectifs ont été atteints. Une option sur licence du brevet original (CNRS) a été cédée à un consortium IFP et Total.

### Matériaux et nanosystème pour la séparation d'ions

Séparer des ions entre eux (l'hydrométallurgie au sens large) est une activité très largement répandue dans l'industrie. Les préoccupations écologiques et économiques actuelles ont renouvelé l'intérêt des chimistes de synthèse pour cette problématique. Historiquement, la compréhension des interactions entre ions et molécules est le succès fondateur de la chimie de coordination [19] et de la chimie supramoléculaire [2]. Les besoins d'élimination des traces ou de séparation d'ions de propriétés très voisines générés dans l'industrie nucléaire ont été un puissant stimulant (financier mais aussi intellectuel) pour l'évaluation des technologies issues de la chimie supramoléculaire dans ce domaine.

Nous nous sommes intéressés à deux domaines liés à cette problématique : d'une part la séparation de traces de

notamment des opérations de décontamination, est l'une des préoccupations majeures de l'industrie nucléaire.

La première idée que nous avons évaluée était relativement simple puisqu'elle consistait à préparer un polyuréthane incorporant des éther-couronnes de taille adaptée (éther 21-couronne 7) pour piéger le césium sélectivement par rapport aux autres alcalins. Des matériaux hybrides silice/polyuréthane ont été préparés par condensation d'éther-couronnes fonctionnalisés, de diisocyanates et de silice [20]. Bien que de sélectivité tout à fait intéressante, la production de ce type de matériau à l'échelle industrielle s'est avérée sinon impossible, du moins très difficile et très onéreuse.

Ce matériau ne pouvant être retenu, nous nous sommes tournés vers les résines formophénoliques déjà connues pour avoir une certaine sélectivité pour le césium. Nous avons amélioré cette sélectivité en testant une grande variété de phénols et d'aldéhydes comme monomères. Après optimisation des paramètres qui gouvernent les propriétés physico-chimiques des copolymères synthétisés (température, nature de la base, ratio aldéhyde/phénol...), l'utilisation de résorcinol et de formaldéhyde en présence de soude à basse température a conduit à un matériau sélectif du césium vis-à-vis du sodium [21]. Dans un deuxième temps, nous avons amélioré la sélectivité en faveur du césium en

préorganisant les motifs réSORCINOL autour du cation. L'objectif étant de créer des cavités de dimensions et de polarité compatibles avec le césium, nous avons appliqué la technique d'empreinte moléculaire pour étudier l'influence d'un gabarit sur la sélectivité.

Ainsi, les propriétés ionosélectives des résines I et II obtenues par copolymérisation de réSORCINOL et d'acétaldéhyde en présence de soude ou de césine (figure 12) ont mon-

nucléaire française. Du point de vue de leurs propriétés chimiques, actinides et lanthanides constituent deux familles très proches avec des rayons ioniques voisins et dont l'état d'oxydation le plus stable est +III en solution aqueuse. Pour ces derniers, les polyaminoacides (EDTA, DTPA, TTHA...) présentent des constantes d'association très élevées avec les métaux lourds en général, les actinides et les lanthanides en particulier (de  $10^{15}$  à  $10^{23}$ ). Plus important, ces constantes

sont relativement différentes en fonction du numéro atomique des lanthanides ( $K_{Gd}/K_{La} = 955$  pour le DTPA), d'où une forte sélectivité.

Des nombreux procédés de séparation étudiés, l'extraction liquide-liquide semble à ce jour la technique la plus prometteuse mais n'a pas encore abouti à un procédé global satisfaisant [24]. Bien que moins étudiés, les matériaux greffés ou imprégnés offrent des perspectives intéressantes quant à l'évolution des procédés d'extraction solide-liquide.

A partir d'un monomère comportant le motif DTPA, nous avons synthétisé un matériau en utilisant la technologie de l'empreinte ionique (figure 14) (voir encadré 2). Après une réaction d'acylation de l'aminostyrène avec le dianhydride de DTPA, le monomère difonctionnel est copolymérisé avec de l'éthylstyrène et du divinylbenzène en présence de nitrate de gadolinium, puis lavé par une solution d'acide chlorhydrique pour éliminer le gabarit. Afin d'évaluer l'influence de l'effet d'empreinte, le polymère « non imprimé » a été synthétisé dans les mêmes conditions en présence de nitrate de sodium.

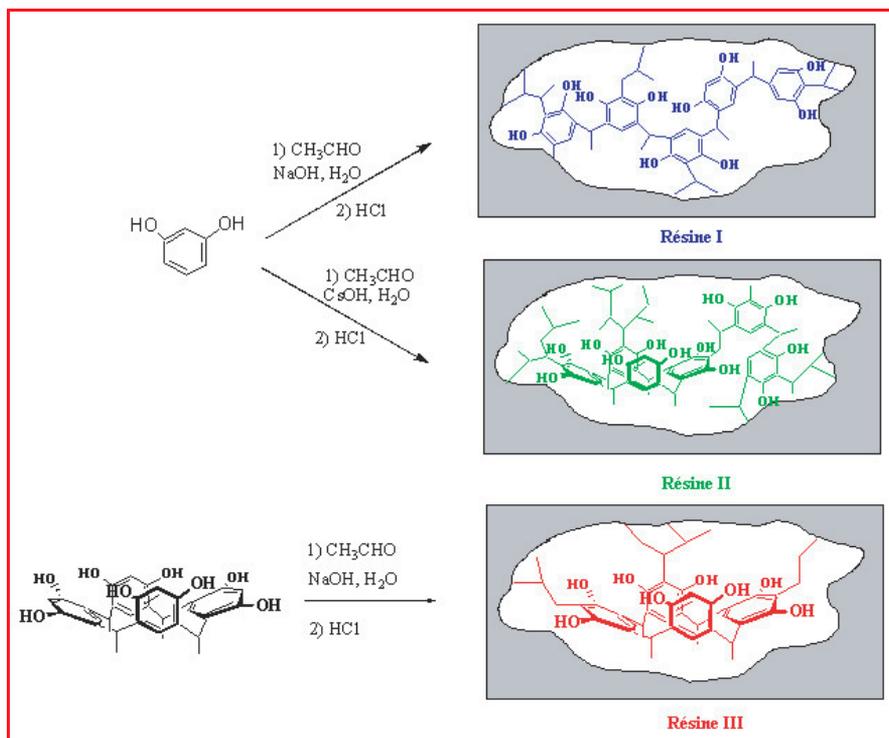


Figure 12 - Synthèse des résines réSORCINOL-acétaldéhyde non imprimées (résine I), imprimées avec le césium (résine II) et de la résine calix[4]réSORCINARÈNE-acétaldéhyde (résine III).

tré des sélectivités différentes en faveur du césium, trois fois plus élevées dans le cas du matériau imprimé au césium. Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de structures de type calix[4]réSORCINARÈNE dans la masse du polymère qui ont été mises en évidence par RMN du solide [22]. Ces macrocycles sont en effet de très bons complexants du césium en milieu aqueux basique, le récepteur de conformation cône ayant une cavité de taille parfaitement adaptée à celle du cation, celui-ci étant stabilisé à la fois par interactions  $\pi$  avec les cycles aromatiques et par interactions électrostatiques avec les quatre oxyanions du macrocycle partiellement déprotoné. Nous l'avons utilisé dans des procédés de nanofiltration-complexation [23].

La comparaison de la sélectivité vis-à-vis du césium obtenue avec la résine II, synthétisée par copolymérisation du calix[4]réSORCINARÈNE et de l'acétaldéhyde en présence de soude (figure 9) avec les résines I et II a confirmé l'effet de l'organisation supramoléculaire sur la sélectivité des résines échangeuses d'ions vis-à-vis du césium par l'augmentation du coefficient de distribution du cation (figure 13).

### Séparation lanthanides/actinides

Comme la séparation césium/sodium, le problème de la séparation des lanthanides et des actinides mineurs (américium et curium) en fin de cycle de retraitement du combustible nucléaire reste un des enjeux majeurs pour l'industrie

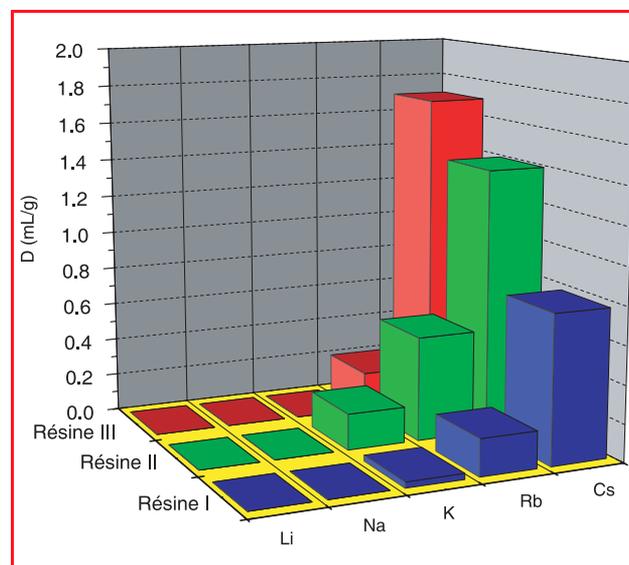


Figure 13 - Comparaison des coefficients de distribution des résines I, II et III.

Extraction après 24 h de contact avec une solution équimolaire ( $10^{-1}$  mol/L) de  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  et  $Cs^+$ , pH 3,5. Les concentrations initiales ( $C_i$ ) et finales ( $C_f$ ) sont déterminées par ICP-AES.  $D = ((C_i - C_f)/C_f) \times (m/V)$ , m : masse de résine et V : volume de solution.

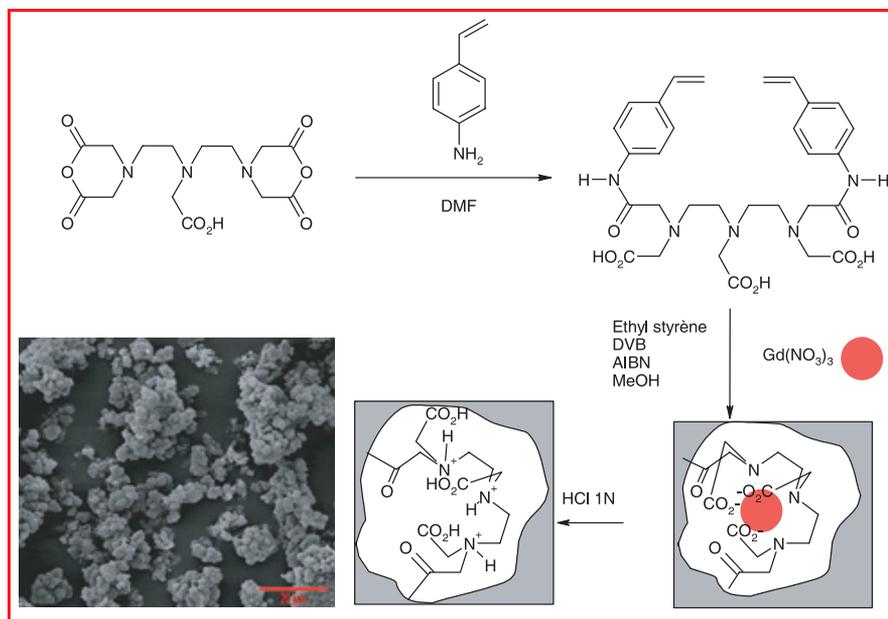


Figure 14 - Synthèse des matériaux par empreintes ioniques.

Dans un premier temps, les sélectivités de nos matériaux ont été déterminées par chromatographie liquide vis-à-vis de la séparation La(III)/Gd(III) (figure 15). L'utilisation des matériaux imprimés au Gd(III) permet une plus nette séparation des deux éléments, démontrant l'intérêt de l'effet d'empreinte. Ainsi, la résolution La(III)/Gd(III) est de 2,4 dans le cas d'une phase stationnaire non imprimée et dans le cas d'une phase stationnaire imprimée au Gd(III), la résolution La(III)/Gd(III) est de 4,2.

De même, les sélectivités en extraction compétitives d'un mélange des deux lanthanides (tableau IV) se sont avérées beaucoup plus prononcées en faveur du matériau imprimé au gadolinium ( $S_{Gd(III)/La(III)} > 20$ ) que ceux préparés en présence de sodium ( $S_{Gd(III)/La(III)} = 6,3$ ). Finalement, la séparation actinides mineurs/lanthanides a été abordée par l'étude de la

## Encadré 2

### L'empreinte moléculaire et l'empreinte ionique

Les techniques d'empreinte moléculaire et d'empreinte ionique sont des méthodes récentes de synthèse de matériaux spécifiques [1]. Elles permettent de synthétiser des matériaux organiques et inorganiques possédant des cavités spécifiques résultant de la polymérisation du monomère autour d'un gabarit. Les interactions mises en jeu sont soit d'ordre covalent, soit non covalent. Un effet de mémoire est généralement obtenu grâce à un fort taux de réticulation permettant de conserver la forme de la cavité et l'agencement des points de complexation après le retrait du gabarit.

Dans l'approche non covalente, le gabarit (ion ou molécule) est mis en contact avec un mélange de monomères portant des groupements fonctionnels capables de complexer le gabarit en un ou plusieurs points de complexation formant ainsi un site de reconnaissance. La complexation peut se faire, par exemple, par liaisons hydrogène, liaisons ioniques ou interactions hydrophobes. Dans le cas de l'approche covalente, des dérivés polymérisables de la molécule cible sont d'abord synthétisés, puis copolymérisés avec le monomère réticulant. Pour libérer les sites, les liaisons entre les monomères et le gabarit doivent être clivées par voie chimique (voir figure).

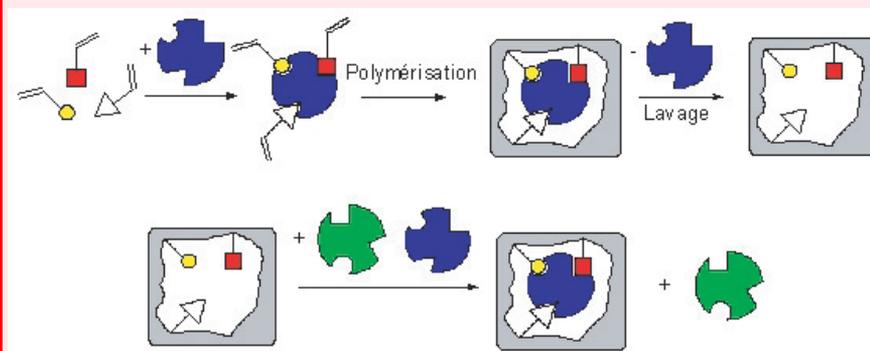


Schéma de principe de synthèse d'un polymère imprimé et d'une extraction sélective.

Le choix du type de liaison covalente est dicté par la méthode de clivage utilisée qui doit s'effectuer dans des conditions douces n'altérant pas la structure du matériau. La combinaison des deux approches peut aussi être employée. Les polymères imprimés présentent en général une grande sélectivité pour leur molécule cible.

Actuellement, l'empreinte moléculaire connaît un grand engouement dû à ses nombreux domaines d'applications. Initialement, les principaux travaux avaient pour but la séparation d'un mélange de molécules [2]. Plus récemment, une extension des applications a permis leur utilisation en synthèse asymétrique [3], comme catalyseurs énantiosélectifs [4], mais aussi comme biosenseurs [5].

- [1] Diederich F., Stang P.J., *Templated Organic Synthesis*, Wiley VCH, Weinheim, 2000.
- [2] a) Berggren C., Bayouh S., Sherrington D., Ensing K., Use of molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective clean-up of clenbuterol from calf urine, *J. Chromatogr. A*, 2000, 889, p. 105 ; b) Brunkan N.M., Gagné M.R., Effect of chiral cavities associated with molecularly imprinted platinum centers on the selectivity of ligand-exchange reactions at platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, p. 6217.
- [3] Wulff G., Vietmeier J., Enzyme-analog built polymers. 26. Enantioselective synthesis of amino acids using polymers possessing chiral cavities obtained by an imprinting procedure with template molecules, *Makromol. Chem.*, 1989, 190, p. 1727.
- [4] Locatelli F., Gamez P., Lemaire M., Molecular imprinting of polymerized catalytic complexes in asymmetric catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, 135, p. 89.
- [5] Haupt K., Noworyta K., Kutner W., Imprinted polymer-based enantioselective acoustic sensor using a quartz crystal microbalance, *Anal. Commun.*, 1999, 36, p. 391.

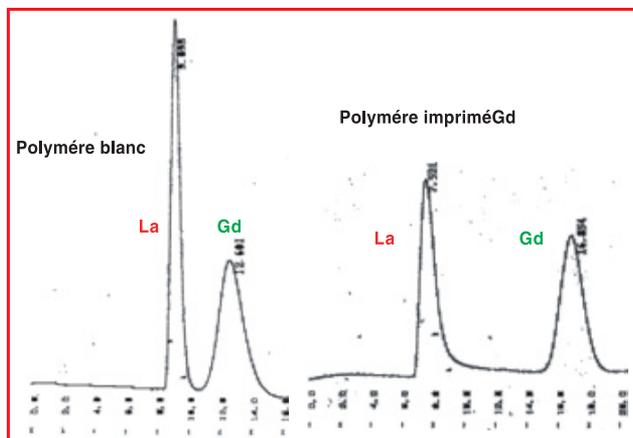


Figure 15 - Chromatogramme de la séparation La/Gd en conditions optimisées par le polymère blanc et le polymère imprimé au gadolinium.

Détection par réfractomètre,  $T^\circ = 293 \text{ K}$ , débit =  $0,4 \text{ mL/min}$  ; a)  $[\text{HNO}_3] = 0,05 \text{ M}$ , b)  $[\text{HNO}_3] = 0,02 \text{ M}$ .

Tableau IV - Extraction après 24 h de contact avec une solution équimolaire ( $10^{-4} \text{ mol/L}$ ) de Gd(III) et de La(III), pH 3,5.

Les concentrations initiales ( $C_i$ ) et finales ( $C_f$ ) sont déterminées par ICP-AES. a)  $\%E = ((C_i - C_f)/C_i) \times 100$  ; b)  $S_{\text{Gd/La}} = D_{\text{Gd}}/D_{\text{La}}$  avec  $D = ((C_i - C_f)/C_i) \times (m/V)$ , m : masse de résine et V : volume de solution ; c)  $S_{\text{rel}} = S_{\text{imprimé Gd}}/S_{\text{blanc}}$ .

| Polymère   | $\%E_{\text{Gd}}^{\text{a}}$ | $\%E_{\text{La}}^{\text{a}}$ | $S_{\text{Gd/La}}^{\text{b}}$ | $S_{\text{rel}}^{\text{c}}$ |
|------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Blanc      | 58                           | 12                           | 6,3                           | > 3,2                       |
| Imprimé Gd | 22                           | < 1,5                        | > 20                          |                             |

séparation  $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}$ , éléments facilement détectables et quantifiables par spectrométrie gamma. Comme observé pour la séparation Gd(III)/La(III), la sélectivité de séparation Am(III)/Eu(III) est significativement meilleure pour le matériau imprimé comparé à celle du matériau non imprimé [25].

### Séparation isotopique

L'utilisation des concepts de la chimie supramoléculaire pour la préparation des matériaux a déjà permis des résultats spectaculaires et aussi des applications particulièrement intéressantes dans le domaine de la séparation d'ions. Ces thèmes ont bien évidemment un caractère relativement appliqué, mais nous avons ces derniers temps cherché à transposer ces concepts et ces matériaux à une problématique très séduisante mais dont l'intérêt pratique est beaucoup moins évident : la séparation isotopique des métaux stables. En effet, parallèlement au développement de la chimie organique qui évolue vers la recherche de molécules de plus en plus élaborées et de plus en plus pures, l'accès à des isotopes stables d'éléments métalliques représente le stade ultime de la purification de ces métaux [26]. Considéré comme l'un des problèmes techniques les plus difficiles à résoudre, l'enrichissement isotopique repose principalement sur les différences des propriétés physico-chimiques que présentent les isotopes d'un même élément (inégalité de masse, différence

de spin, variation de charge ou autres propriétés nucléaires). Ces effets isotopiques résultent surtout des écarts de masse des noyaux atomiques et de leur conséquence sur les énergies vibrationnelles ou rotationnelles qui les caractérisent. Ils sont généralement faibles mais permettent néanmoins des fractionnements notables, voire des séparations complètes d'éléments. Ainsi, l'enrichissement en isotopes  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  de même que la séparation isotopique  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  sont des procédés industriels, même si les méthodes mises en jeu présentent des inconvénients dus à la complexité des moyens mis en œuvre, au coût et aux dimensions des installations, ou à la dépense énergétique [27].

La mise au point de systèmes de séparation efficaces et énergétiquement plus abordables est donc un défi scientifique jusqu'à présent peu ou pas relevé par la communauté scientifique. Pourtant, dans le domaine de l'analyse, le marquage froid peut apporter de nombreuses informations, notamment vis-à-vis de certaines spectroscopies (RMN, Mossbauer...). Dans le domaine des matériaux, les propriétés magnétiques, semi-conductrices et conductrices des isotopes sont souvent différentes. Dans le domaine du nucléaire civil, certains isotopes du gadolinium peuvent être utilisés comme poison neutronique spécifique. Enfin, beaucoup de phénomènes et de propriétés originales restent à découvrir.

Il existe quelques résultats dans la littérature qui montrent que la discrimination des isotopes est possible à l'aide de complexants issus de la chimie supramoléculaire. Par exemple, le Kryptofix B221 fixé sur résine de Merrifield a été utilisé pour l'enrichissement isotopique du zinc avec un coefficient  $\alpha(^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$  de 1,008 [28]. De même que pour la séparation inter lanthanides, nous avons testé un copolymère EDTA-mono(acétamidostyrène)/DVB/éthylstyrène imprimé au gadolinium pour la séparation isotopique du gadolinium par chromatographie qui permet d'atteindre un coefficient de séparation  $\alpha(^{160}\text{Gd}/^{155}\text{Gd})$  de  $1,0088 \pm 0,0035$  (figure 16).

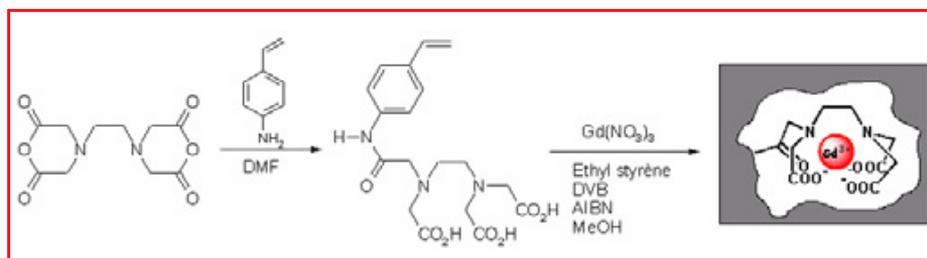


Figure 16 - Synthèse de matériaux pour la séparation isotopique par empreinte ionique.

Bien évidemment, nous sommes encore loin d'une valeur utilisable pour préparer des échantillons d'isotopes stables purs en quantité utile. Néanmoins, nous appliquons maintenant des technologies voisines à la séparation des isotopes du cuivre. La chimie s'est développée parallèlement à l'obtention des degrés de pureté de plus en plus élevés. La pureté isotopique peut être le prochain stade.

### Conclusion

Les exemples décrits dans cet article abordent des thématiques très différentes, ils ont cependant en commun d'utiliser la synthèse organique comme outil principal d'accès à des matériaux définis à l'échelle de la molécule et à l'échelle micrométrique. Faute de place, nous n'avons pas

détaillé les techniques de polymérisation qui permettent de contrôler la régularité et les tailles de particules (de 1 µm à 500 µm), la taille des pores (de l'ordre de 100 nm) et la surface spécifique. Ces techniques sont connues, mais jusqu'à maintenant peu utilisées dans le domaine des matériaux fonctionnels. Afin de préparer ces matériaux, des stratégies de synthèse originale et des méthodologies innovantes ont été recherchées, comme lors de la synthèse de molécules naturelles et/ou d'intérêt biologiques. Elles représentent, à notre avis, des exemples qui illustrent la contribution des chimistes de synthèse à la science des matériaux à propriétés définies.

## Références

- [1] Smith K., *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis*, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [2] Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [3] Schwab G.M., Rudolph L., Catalytic cleavage of racemates by *d*- and *l*-quartz, *Naturwissenschaften*, 1932, 20, p. 363.
- [4] a) Knowles W.S., Sabacky M.J., Catalytic asymmetric hydrogenation employing a soluble optically active rhodium complex, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, p. 1445; b) Kagan H.B., Dang T.P., Asymmetric catalytic reduction with transition metal complexes. I. Catalytic system of rhodium(I) with (-)-2,3,0-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane, a new chiral diphosphine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, p. 6429.
- [5] Dumont W., Poulain J.C., Dang T.P., Kagan H.P., Asymmetric catalytic reduction with transition metal complexes. II. Asymmetric catalysis by a supported chiral rhodium complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, p. 8295.
- [6] Bayston D.J., Travers C.B., Polywka M.E.C., Synthesis and evaluation of a chiral heterogeneous transfer hydrogenation catalyst, *Tetrahedron: Asym.*, 1998, 9, p. 2015.
- [7] Hashiguchi S., Fujii A., Takehara J., Ikariya T., Noyori R., Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by chiral ruthenium(II) complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, p. 7562.
- [8] ter Halle R., Schulz E., Lemaire M., Heterogeneous enantioselective catalytic reduction of ketones, *Synlett*, 1997, p. 1257.
- [9] Berthod M., Mignani G., Woodward G., Lemaire M., Modified BINAP: the how and the why, *Chem. Rev.*, 2005, 105, p. 1801.
- [10] ter Halle R., Colasson B., Schulz E., Spagnol M., Lemaire M., « Diam-BINAP », a highly efficient monomer for the synthesis of heterogeneous enantioselective catalysts, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, p. 643.
- [11] Lamouille T., Thèse de doctorat, *Nouveaux catalyseurs hétérogènes dérivés du BINAP : application en catalyse biphasique*, Lyon 1, 2001 (2001LYO10165).
- [12] Rechavi D., Lemaire M., Enantioselective catalysis using heterogeneous bis(oxazoline) ligands: which factors influence the enantioselectivity?, *Chem. Rev.*, 2002, 102, p. 3467.
- [13] Directive 2003/17/EC du Parlement européen, 3 mars 2003.
- [14] Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Perot G., Lemaire M., Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges, *Catalysis Today*, 2003, 84(3-4), p. 129.
- [15] Meille V., Schulz E., Lemaire M., Faure R., Vrinat M., An efficient synthesis of pure 4,6-dimethylidibenzothiophene, *Tetrahedron*, 1996, 52(11), p. 3953.
- [16] Milenkovic A., Loffreda D., Schulz E., Chermette H., Lemaire M., Sautet P., Charge transfer complexes between tetranitrofluorenone and polyaromatic compounds from gasoil: a combined DFT and experimental study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6(6), p. 1169.
- [17] Sévignon M., Macaud M., Favre-Réguillon A., Schulz J., Rocault M., Faure R., Vrinat M., Lemaire M., Ultra-deep desulfurization of transportation fuels via charge-transfer complexes under ambient conditions, *Green Chem.*, 2005, 7, p. 413.

- [18] Macaud M., Schulz E., Vrinat M., Lemaire M., A new material for selective removal of nitrogen compounds from gas oils towards more efficient HDS processes, *Chem. Commun.*, 2002, 20, p. 2340.
- [19] a) Mathey F., Sevin A., *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition*, X, École polytechnique, Ellipses, Paris, 1991; b) Elschenbroich C., Salzer A., *Organometallics: a concise introduction*, VCH, Weinheim, 1989.
- [20] Favre-Réguillon A., Dunjic B., Dumont N., Lemaire M., Polymeric and immobilized crown compounds, material for ion separation, *Tetrahedron*, 1997, 53(4), p. 1343.
- [21] Favre-Réguillon A., Dunjic B., Lemaire M., Chomel R., Synthesis and evaluation of resorcinol-based ion-exchange resins for the selective removal of cesium, *Solvent Ext. Ion Exch.*, 2001, 19, p. 181.
- [22] Favre-Réguillon A., Dunjic B., Dumont N., Lemaire M., Template effect in cesium selective phenolic resins, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1998, 32(4), p. 477.
- [23] Sorin A., Pellet-Rostaing S., Favre-Réguillon A., Lemaire M., Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> separation by nanofiltration-complexation with resorcinarene, *Sep. Sci. Technol.*, 2004, 39, p. 2577.
- [24] a) Madic C., Hudson M.J., Liljenzin J.O., Glatz J.P., Nannicini R., Facchini A., Kolarik Z., Odoj R., *European Commission Project Report EUR 19149*, 2000; b) Madic C., Lecomte M., Baron P., Boullis B., Separation of long-lived radionuclides from high active nuclear waste, *C. R. Physique*, 2002, 3, p. 797; c) <http://www.cea.fr/fr/Publications/Clefs46/sommaire.html>
- [25] Vigneau O., Pinel C., Lemaire M., Solid-liquid separation of lanthanide/lanthanide and lanthanide/actinide using ionic imprinted polymer based on a DTPA derivative, *Chem. Lett.*, 2002, p. 202.
- [26] Roth E., Critical evaluation of the use and analysis of stable isotopes, *Pure & Appl. Chem.*, 1997, 69, p. 1753.
- [27] Chemia M., Périé J., *La séparation des isotopes*, Presse Universitaire de France, 1974.
- [28] Nishizawa K., Maeda Y., Kawashiro F., Fujii T., Yamamoto T., Hirata T., Contributions of nuclear size and shape, nuclear mass, and nuclear spin to enrichment factors of zinc isotopes in a chemical exchange reaction by a cryptand, *Sep. Sci. Technol.*, 1998, 33, p. 2101.



S. Pellet-Rostaing



M. Lemaire



A. Favre-Réguillon

**Stéphane Pellet-Rostaing** est chargé de recherches CNRS au Laboratoire de catalyse et synthèse organique\*, dirigé par le professeur **Marc Lemaire**.

**Alain Favre-Réguillon** est maître de conférences au CNAM à Paris\*\*.

\* Laboratoire de catalyse et synthèse organique (UMR CNRS 5181), CPE, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne.

Tél. : 04 72 43 14 07. Fax : 04 72 43 14 08.

Courriels : stephane.pellet-rostaing@univ-lyon1.fr

marc.lemaire@univ-lyon1.fr

\*\* Laboratoire de chimie organique (UMR CNRS 7084), Conservatoire national des arts et métiers, 2 rue Conté, 75003 Paris.

Courriel : favrereg@cnam.fr

## Les cafés du vivant, cycle 2006 : Nanotechnologies et société

« Nanomonde : quels choix technologiques pour quelle société ? »

Cadre législatif des nanosciences, enjeux, innovation, questions sanitaires et environnementales, impact sur les modes de vie... font parti des sujets qui seront traités au cours du cycle 2006 des « cafés du vivant ».

• Chaque second jeudi du mois de janvier à juin 2006, de 20 h à 22 h, à la Cité internationale universitaire de Paris, Maison internationale, 17 bd Jourdan, 75014 Paris (RER B Cité universitaire).

Renseignements et réservations : citedebats@ciup.fr - Programme : [www.vivagora.org](http://www.vivagora.org) ou [www.ciup.fr](http://www.ciup.fr)

# De la molécule au procédé

## Apports des matériaux hybrides organiques-inorganiques en chimie séparative

Stéphane Brandès, Franck Denat, Michel Meyer et Roger Guilard

**Résumé** Unité mixte de recherche à l'interface de la recherche académique (Université, CNRS) et du milieu industriel (Air Liquide), la finalité du LIMSAG à sa création était de concevoir et de développer de nouvelles molécules et de nouveaux matériaux dont la mise en œuvre doit permettre une meilleure maîtrise des gaz industriels. Cette maîtrise s'exprime essentiellement au travers de procédés d'ultrapurification et de détection de molécules gazeuses. Au-delà de ces thèmes fondateurs, des solutions originales à divers problèmes technologiques à caractère environnemental ou sociétal ont été apportées. Ainsi, l'épuration de fluides industriels (eaux de rejets) ou alimentaires (eau potable) contaminés par des métaux toxiques (plomb, cadmium), voire radioactifs (uranium, plutonium, américium), a suscité un effort de recherche important. L'élaboration de ces divers procédés de séparation repose sur la mise en œuvre de matériaux hybrides organiques-inorganiques mésoporeux incorporant des tétraamines macrocycliques fonctionnalisées qui ont été préparés soit par le procédé hydrolytique sol-gel, soit par greffage direct sur un support silicique.

**Mots-clés** Gel de silice, procédé sol-gel, purification des gaz, extraction solide/liquide, tétraazamacrocycle.

**Abstract** **Organic-inorganic hybrid materials in separation chemistry: a molecular approach towards the design of purification processes**

Located on the campus of the Université de Bourgogne and supported by the CNRS, the main particularity of the LIMSAG was its association with an industrial partner, the Air Liquide Company. The main objectives of this unusual research unit in the French academic system was to conceive and develop new molecules and materials that exhibit suitable properties for the ultrapurification or the detection of gases. Besides these activities, a second research topic is dedicated to the decontamination of industrial waste streams containing either toxic (lead, cadmium) and/or radioactive metal ions (uranium, plutonium, americium). Specific sequestering agents have also been designed for the lead removal from municipal tap water. Grafted and sol-gel immobilized tetraazamacrocyclic complexes are used as specific adsorbents for the purification and detection of gases, while related functionalized silica-gels have been implemented in the solid/liquid extraction processes of metals.

**Keywords** Silica gel, sol-gel process, gas purification, solid/liquid extraction, tetraazamacrocycle.

Lors de la dernière décennie, l'activité de notre laboratoire a été orientée selon deux axes principaux de recherche : le développement de procédés innovants d'ultrapurification et de détection des gaz, et l'élaboration de nouveaux séquestrants de métaux pour l'épuration de liquides.

Pour réaliser l'adsorption sélective et la détection de gaz présents à l'état de traces, nous avons préparé des matériaux mésoporeux incorporant divers complexes métalliques. Le développement de procédés sélectifs d'extraction solide/liquide d'ions métalliques toxiques ou radioactifs nous a par ailleurs conduit à concevoir des agents de séquestration spécifiques, puis à les greffer ou à les incorporer dans un support solide. Le thème central de notre activité a ainsi été de développer des matériaux hybrides organiques-inorganiques porteurs de diverses fonctionnalités capables de fixer sélectivement et de manière réversible divers substrats tels les gaz, les métaux toxiques (plomb, cadmium) et les métaux radioactifs (uranium, plutonium et américium).

Nos deux axes de recherche présentent par ailleurs deux points communs : la mise en œuvre d'un même sup-

port inorganique (la silice) et d'un même type de substrats organiques (tétraazacycloalcanes). Aussi, l'élaboration des nanomatériaux a nécessité la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse de leurs précurseurs macrocycliques. Dans la série du cyclène et du cyclame, nous avons ainsi réalisé de nouvelles voies d'accès à ces tétraazacycloalcanes et à leurs dérivés porteurs de deux groupes fonctionnels différents, l'un pour l'ancrage sur le support solide, l'autre pour conférer au système des propriétés spécifiques pour une application donnée. L'incorporation de ces ligands dans une matrice inorganique selon des procédés de chimie douce (sol-gel) suppose également l'élaboration de nouveaux ligands porteurs de substituants spécifiques.

Pour illustrer l'apport de la chimie moléculaire dans le domaine des nanosciences, et plus spécifiquement l'apport des nanomatériaux au développement de techniques de séparation innovantes dans le domaine de l'ultrapurification des gaz, nous décrirons les propriétés remarquables d'un matériau hybride organo-silicique nanostructuré qui résultent du confinement d'un complexe métallique dans la

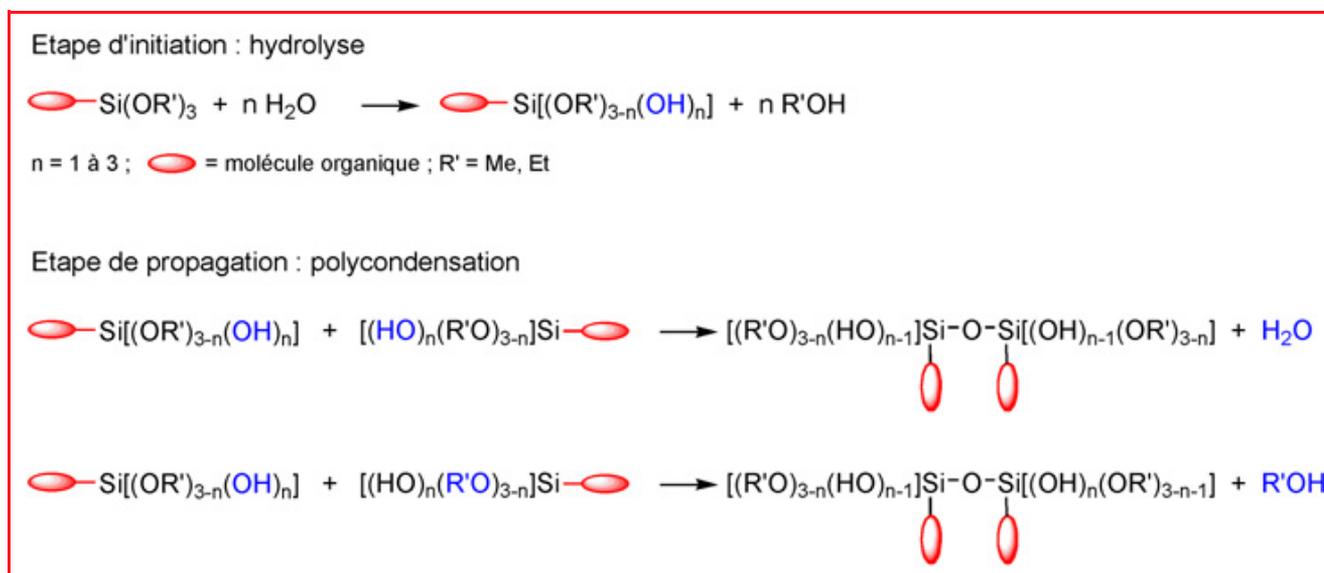


Figure 1 - Principe du procédé sol-gel.

matrice minérale. Quelques exemples choisis nous permettront également de mettre en exergue les surprenantes potentialités offertes par la chimie des tétraazacycloalcanes. Le nombre et la nature des groupes fonctionnels introduits confèrent aux ligands des propriétés spécifiques adaptées à une application donnée.

### Préparation de matériaux hybrides selon le procédé sol-gel

La préparation de phases solides poreuses par polymérisation à température ambiante de précurseurs moléculaires en solution constitue une approche intéressante et relativement récente de la chimie du solide. Parmi les nombreuses méthodes de synthèse, le procédé sol-gel est considéré comme un concept de « chimie douce » par opposition aux méthodes céramiques qui requièrent un frittage de poudres à haute température. Cette méthode de synthèse est généralement développée pour l'élaboration de structures fortement divisées, colloïdales ou poreuses. Le procédé sol-gel hydrolytique permet ainsi l'assemblage d'objets hybrides organiques et inorganiques (*figure 1*) dont la composante minérale est formée d'architectures polymères d'oxydes [1-2], et les conditions douces d'obtention des matériaux sol-gel font de cette méthode une alternative idéale d'élaboration de matériaux hybrides incorporant une matrice organique de composition parfaitement définie dans une matrice inorganique de type silice.

Le concept de « chimie douce » a ainsi ouvert de larges perspectives dans le domaine de la chimie moléculaire en offrant la possibilité d'obtenir des solides hybrides qui conservent le plus souvent les propriétés physiques de leurs précurseurs organiques ou organométalliques. En revanche, les propriétés chimiques peuvent être affectées par la fonctionnalisation et le greffage de molécules organiques sur l'architecture d'oxyde du matériau hôte en raison d'un effet de confinement et d'auto-association au cœur de la matrice. Ce procédé autorise par ailleurs une grande variété de mises en forme des solides : couches minces, monolithes, poudres ou nanoparticules colloïdales dispersées dans des matrices, en fonction des applications visées. Les propriétés intrinsèques des motifs organiques immobilisés dans la matrice inorganique poreuse permettent d'envisager l'utilisation de

ces matériaux hybrides pour des applications spécifiques et dans des domaines aussi variés que la séparation de cations métalliques [3] ou de molécules gazeuses [4], la détection sélective d'entités moléculaires [5] ou métalliques [6], la catalyse [7], ou encore la réalisation de dispositifs d'optique possédant des propriétés de luminescence ou d'optique non linéaire [8].

Les propriétés fonctionnelles des solides hybrides dépendent donc de la nature des molécules organiques immobilisées, mais également des caractéristiques inhérentes du solide comme sa texture, c'est-à-dire la porosité de la matrice (surface spécifique, diamètre et volume des pores, épaisseur des murs du réseau inorganique), la nano-organisation des entités moléculaires et la structure du réseau inorganique à longue distance (phase amorphe, hexagonale, cubique, lamellaire...).

### Apports des matériaux hybrides organiques-inorganiques fonctionnels chélatants (MHOIFC) dans le domaine de la séparation des gaz

#### Enjeux et perspectives

La conception de matériaux capables de discriminer ou de détecter sélectivement des molécules gazeuses dans un mélange revêt un enjeu économique et industriel majeur dans le contexte environnemental actuel. L'ultrapurification du diazote ou de l'argon contenant des traces de dioxygène présente un intérêt fondamental dans le domaine de la microélectronique dont le développement actuel requiert des gaz inertes ( $\text{N}_2$ , Ar) de plus en plus purs. Un second domaine d'application qui connaît un essor important ces dernières années concerne la mise au point de procédés électrochimiques utilisables dans la technologie des piles à combustible qui nécessite la mise en œuvre d'un carburant ( $\text{H}_2$ , méthanol) de haute pureté en raison de l'empoisonnement de l'anode de la pile par des teneurs même faibles de monoxyde de carbone. Différentes méthodes physiques ou chimiques de purification des gaz sont généralement utilisées, telles que la distillation cryogénique, l'adsorption préférentielle d'un des constituants gazeux par variation de

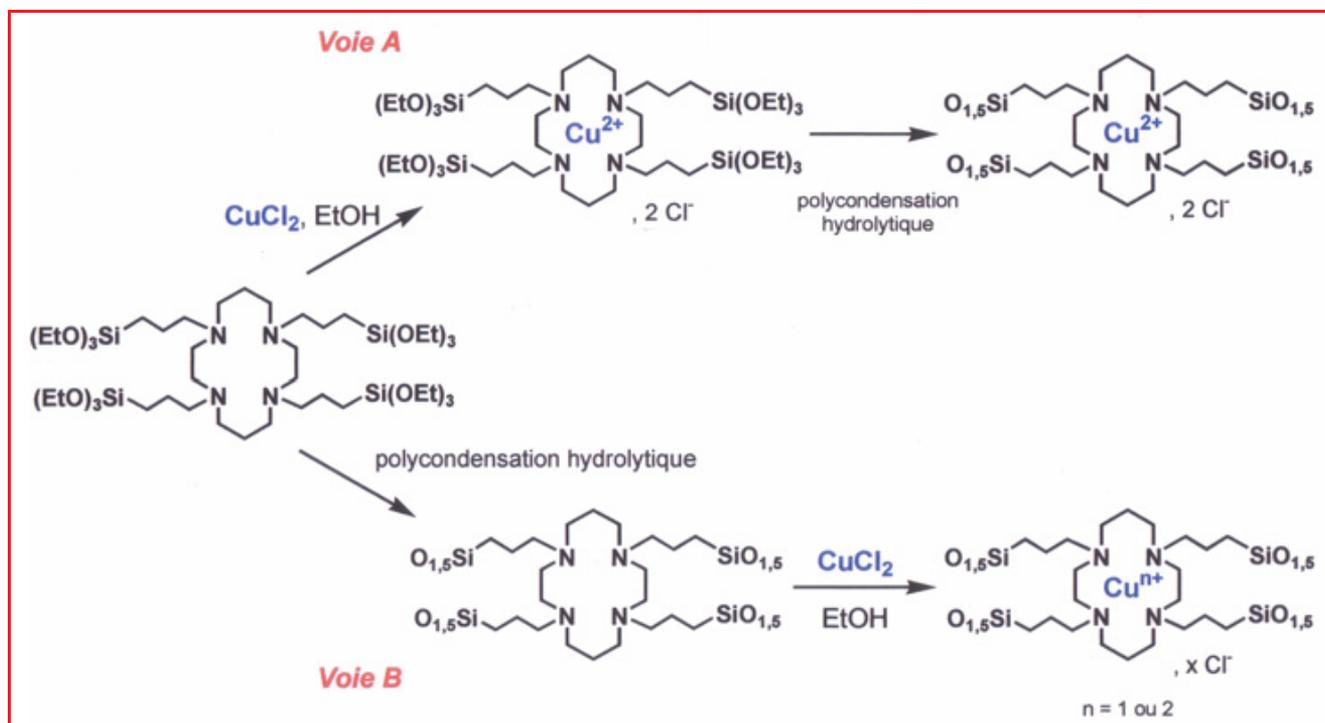


Figure 2 - Hybrides organiques-inorganiques nanostructurés incorporant des complexes de cuivre tétraazamacrocycliques. L'activation thermique du matériau isolé selon la voie B permet de réduire le cuivre divalent en cuivre monovalent.

pression (procédé PSA, «*pressure swing adsorption*») sur un solide le plus souvent de type zéolithe, ou encore la diffusion du mélange gazeux à travers une membrane organique ou inorganique [9]. Les procédés d'adsorption ont connu un développement important ces dernières années en raison du haut degré de pureté des gaz obtenus et de leur coût modéré. Les performances de ce procédé dépendent étroitement des propriétés physiques et structurales de l'adsorbant. Les gaz industriels produits selon les procédés d'adsorption utilisent des zéolithes synthétiques ou des carbones poreux mais ces supports solides ne peuvent être utilisés pour éliminer les dernières traces d'impuretés gazeuses en raison de leur sélectivité insuffisante vis-à-vis des différents gaz présents dans le mélange.

L'amélioration des méthodes de purification existantes requiert donc de nouvelles avancées technologiques dans la recherche de matériaux innovants possédant des capacités et des sélectivités d'adsorption non égalées à ce jour. Les MHOIFC et leur caractère multifonctionnel ouvrent ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de la séparation des gaz. La mise en œuvre de nanomatériaux incorporant des complexes moléculaires (complexes de coordination) est encore très peu développée pour l'ultrapurification des gaz par discrimination de molécules gazeuses, en particulier le dioxygène et le monoxyde de carbone. Ces matériaux pourraient ainsi être destinés à l'élaboration de nouveaux procédés d'ultrapurification solide/gaz, d'autant plus que les capacités d'adsorption sont ajustables en conjuguant l'aptitude de ces gaz à se physisorber dans les pores des solides et la capacité du solide hybride à chimisorber une molécule gazeuse cible en fonction de la nature des récepteurs chélatants et des complexes de coordination immobilisés dans la matrice inorganique.

La mise en œuvre de cette nouvelle classe de matériaux offre également de nouvelles avancées dans le domaine de la détection sélective de gaz. L'élaboration de tels capteurs, réalisée selon le procédé sol-gel, suppose une sélectivité

importante du récepteur moléculaire pour le gaz ciblé ( $\text{CO}$  par exemple) vis-à-vis des autres gaz présents dans un mélange (par exemple l'air) [10], contrairement aux dispositifs actuellement commercialisés dont le signal de détection résulte d'une modification de la conductivité du récepteur inorganique ( $\text{SnO}_2$ ) en fonction de la composition de l'atmosphère dans laquelle il est exposé.

### Préparation de MHOIFC

L'élaboration de ces nouveaux matériaux et leurs capacités d'extraction attendues prennent appui sur une démarche d'ingénierie moléculaire visant la conception rationnelle de récepteurs moléculaires et de complexes métalliques adaptés à l'application visée. Ainsi, la fixation sélective du dioxygène par des matériaux hybrides préparés selon le procédé sol-gel avec pour objectif ultime l'ultrapurification des gaz inertes ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ) peut être réalisée par des MHOIFC incorporant dans le réseau du solide des complexes métalliques dont les propriétés de coordination du gaz ciblé ont dans un premier temps été largement étudiées en solution. A ce jour, les MHOIFC les plus performants pour séparer sélectivement le dioxygène du diazote sont constitués de complexes de base de Schiff [11] ou de tétraamines cycliques de type cyclame [12]. A titre d'exemple, la figure 2 illustre la synthèse d'un MHOIFC par hydrolyse et polycondensation d'un dérivé du cyclame porteur de quatre fonctionnalités  $-\text{Si}(\text{OEt})_3$  selon le procédé sol-gel «*classique*». Le tétraazamacrocyclique est alors lié de façon covalente par quatre liaisons  $\text{Si}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  à la matrice inorganique et les solides obtenus sont nanostructurés. Suivant les conditions expérimentales utilisées, la texture du solide peut être micro-, méso- ou non poreuse. L'immobilisation des complexes métalliques dans une matrice micro- ou mésoporeuse doit *a priori* favoriser la coordination d'une molécule de dioxygène sur l'élément métallique et induire une stabilisation de l'adduit oxygéné (superoxyde ou  $\mu$ -peroxyde) par rapport à leurs complexes

analogues en solution qui présentent le plus souvent une stabilité moindre en raison de multiples réactions de dégradation des adduits métalliques oxygénés. Le recyclage de l'espèce active dans le solide peut ensuite être réalisé grâce à un abaissement de la pression partielle et/ou une augmentation de la température.

La préparation des matériaux incorporant des motifs cyclamiques complexés par le cuivre peut s'effectuer selon deux voies de synthèse différentes (figure 2). La première (voie A) consiste à introduire le métal dans le précurseur tétraazoté, puis à polycondenser le complexe ainsi formé. La deuxième voie (voie B) procède par hydrolyse et polycondensation du ligand alcoxy-silylé suivie de la métallation du solide. Les mesures d'adsorption de gaz ont montré que seuls les solides issus de la voie B possèdent une grande affinité et capacité d'adsorption du dioxygène ainsi qu'une excellente sélectivité par rapport au diazote (facteur de sélectivité :  $M = (P_{N_2})_{1/2} / (P_{O_2})_{1/2} > 10^3$ , où  $(P_i)_{1/2}$  désigne la pression partielle de demi-saturation du constituant i), car la fixation de ce dernier ne fait pas intervenir la coordination de molécules gazeuses sur les éléments métalliques (figure 3a). Par ailleurs, la proportion de dioxygène adsorbé par chimisorption, c'est-à-dire par interaction forte entre la molécule gazeuse et le métal, correspond à une molécule de dioxygène pour deux équivalents de complexe de cuivre. Cette donnée rend compte de la formation d'une espèce oxygénée dimère Cu-O<sub>2</sub>-Cu de type  $\mu$ -peroxyde. Il existe de plus une faible corrélation entre la réactivité des complexes immobilisés et la texture des solides car la constante de stabilité relative à leur oxygénation (affinité) est similaire pour des solides micro- ou mésoporeux. En revanche, la capacité d'adsorption du dioxygène est optimale lorsque la texture est mésoporeuse en raison d'une plus grande accessibilité des sites actifs aux molécules gazeuses.

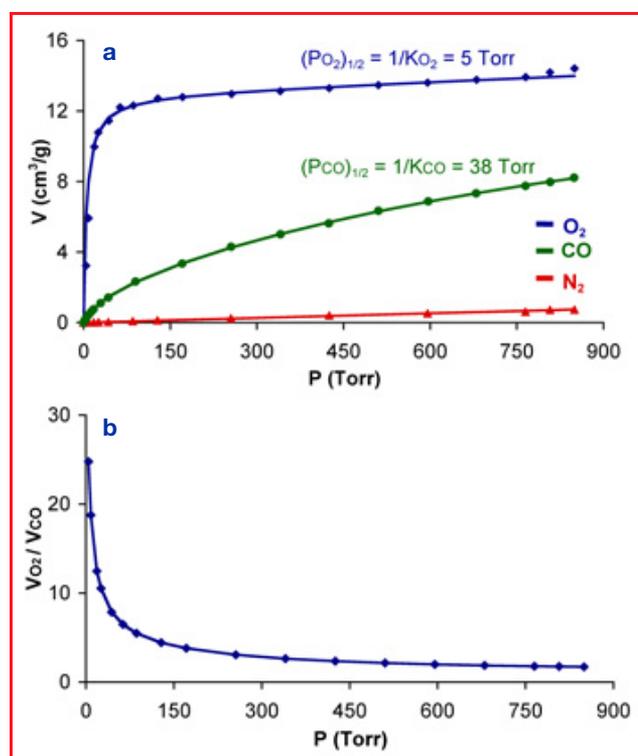


Figure 3 - (a) Isothermes d'adsorption de O<sub>2</sub>, CO et N<sub>2</sub> pour un matériau hybride à base de complexe de cuivre du cyclame (voie B) ; (b) Sélectivité d'adsorption de O<sub>2</sub> par rapport à CO pour un matériau hybride à base de complexe de cuivre du cyclame (voie B).

Dans ces matériaux, le dioxygène est donc essentiellement adsorbé par chimisorption (figure 3a) sur l'élément métallique alors que l'adsorption du diazote ( $V_{N_2} \approx 0,2$  cm<sup>3</sup>/g) résulte d'une très faible physisorption de ce gaz par les groupes silanol situés à la surface et à l'intérieur des pores du solide. La réactivité importante vis-à-vis du dioxygène des complexes de cuivre immobilisés dans la matrice sol-gel est imputable, sur la base de données de RPE (résonance paramagnétique électronique), d'EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure ») et de XANES (« X-ray absorption near edge structure »), à la présence d'une quantité importante de cuivre(I) dans le matériau formé lors du séchage sous vide du solide. Cette famille de matériau est également capable de fixer réversiblement le monoxyde de carbone. Outre l'intérêt pour la purification de gaz ou la détection de CO, la coordination de ce gaz sur l'élément métallique peut être mise à profit pour déterminer le degré d'oxydation des métaux de transition présents dans le solide car ce gaz n'interagit fortement qu'avec des métaux de faible valence (Cu<sup>I</sup>, Fe<sup>II</sup>, Ni<sup>I</sup>...). Les résultats d'adsorption (figure 3b) de O<sub>2</sub> et CO indiquent une sélectivité pour le dioxygène égale à 2 à pression atmosphérique, mais supérieure à 10 pour des pressions inférieures à 30 Torr.

Afin d'élaborer des matériaux capables de discriminer sélectivement le monoxyde de carbone avec pour objectif l'ultrapurification de gaz ou la détection du CO, le matériau nanostructuré doit cependant posséder une affinité et une sélectivité pour le CO plus importante que celle obtenue à ce jour pour cette classe de silice hybride. La modification en particulier de la nature du précurseur organosilylé chélatant doit permettre d'atteindre cet objectif. La diversité structurale offerte à la fois par la nature du ligand organique et celle des complexes métallo-organiques peut en effet être exploitée pour synthétiser de nouveaux récepteurs spécifiques du dioxygène ou du monoxyde de carbone incorporés dans une matrice sol-gel. Les propriétés électroniques, stériques et de chélation des groupes fonctionnels présents dans le système moléculaire ainsi que le contrôle de la stéréochimie des complexes immobilisés sont des critères déterminants dont il faut tenir compte pour ajuster la réactivité du matériau vis-à-vis du gaz ciblé.

La réactivité exceptionnelle avec le dioxygène de ces systèmes moléculaires supportés, traduite par la forte affinité ( $P_{1/2}$  faible) des complexes de cuivre et la formation quasi exclusive d'adduits oxygénés de type dimère Cu-O<sub>2</sub>-Cu, résulte de la nano-organisation [2, 13] des récepteurs organiques les uns par rapport aux autres à l'échelle de quelques unités moléculaires et de la réduction de l'élément métallique en cuivre(I) lors du séchage sous vide du matériau préparé en présence d'un solvant protique (méthanol, éthanol...). Les complexes sont répartis de manière homogène dans le solide et la distance intermétallique est pratiquement identique d'un site à l'autre. Une représentation simplifiée de cette organisation anisotrope est donnée sur la figure 4. Cette structuration opère lors du processus de gélification du précurseur silylé et a pour origine des interactions stériques ou de van der Waals entre les motifs organiques. De plus, les groupes silanol Si-OH formés lors de l'hydrolyse sont susceptibles de s'auto-associer par liaisons hydrogène, favorisant ainsi l'organisation de la partie organique à courte distance. La distance intermétallique au sein de ces solides est alors imposée par ce phénomène d'auto-assemblage et permet la formation d'adduits oxygénés dinucléaires (figure 4). La nano-organisation est à l'origine des propriétés inattendues des complexes métallo-organiques incorporés

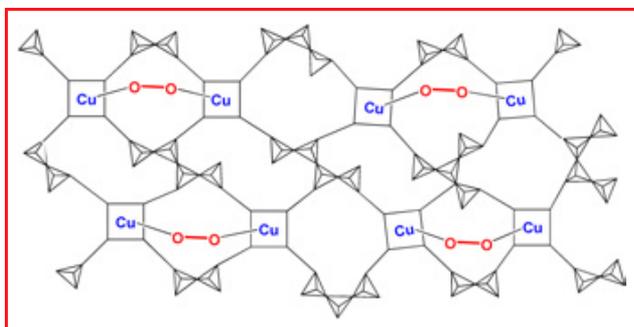


Figure 4 - Représentation schématique de l'organisation des récepteurs complexés dans le matériau nanostructuré.

dans la matrice inorganique par suite d'un effet de confinement ne pouvant être reproduit en solution. Ainsi, l'affinité et la sélectivité des complexes immobilisés résultent strictement de leur incorporation dans la matrice silicique.

Toutefois, le contrôle de la nano-organisation des unités moléculaires n'est pas un critère suffisant pour utiliser les MHOIFC dans des domaines d'application ayant trait à la séparation ou à la détection de gaz. En effet, la stabilité texturale de la micro- et de la mésostructure est également nécessaire pour mettre en œuvre des matériaux mésoporeux hybrides. Le contrôle des propriétés micro- et mésoscopiques est un prérequis pour assurer l'accessibilité des sites actifs aux fluides à l'intérieur des pores et obtenir une cinétique de réaction en adéquation avec les procédés d'ultrapurification de gaz ou de détection de CO. La maîtrise de ces différents paramètres conduit à des matériaux hiérarchiquement structurés à l'échelle moléculaire par nano-organisation des motifs organiques et par un meilleur contrôle de la porosité à l'échelle mésoscopique (quelques centaines d'angströms). La hiérarchisation de la structure peut être réalisée en effectuant la réaction sol-gel en milieu micellaire pour former un assemblage coopératif entre les réactifs alcoxysilylés et un tensioactif, cet assemblage supramoléculaire étant stabilisé en milieu fortement acide. Cette méthode de synthèse conduit alors à des matériaux mésoporeux et organisés en structure hexagonale ou vermiculaire incorporant des fonctionnalités organiques régulièrement réparties dans le réseau inorganique et situées à proximité de canaux poreux dont le diamètre est monodisperse. L'intérêt de ces matériaux hiérarchiquement structurés complexés par le cuivre est clai-

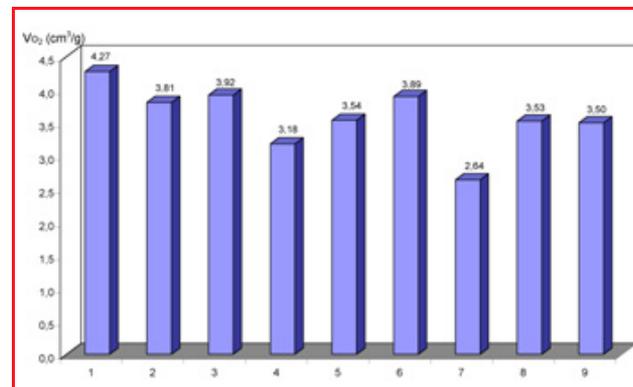


Figure 5 - Cycles d'adsorption du dioxygène par un matériau de structure et porosité contrôlées.

rement mis en évidence par l'étude de leur réactivité vis-à-vis du dioxygène [14]. Une succession de cycles d'adsorption/désorption révèle en effet une très faible diminution de la capacité d'adsorption (figure 5) et de la texture de ces solides, la stabilité de ces matériaux étant directement imputable à leur structuration.

## Séquestration de métaux par des macrocycles azotés immobilisés sur gel de silice

### De l'ingénierie moléculaire aux procédés : concepts et démarches

L'adoption par les pouvoirs publics de normes de plus en plus drastiques en matière d'environnement, associée aux progrès de la chimie analytique et à l'abaissement des limites de détection des appareils de mesure, a logiquement nécessité le développement de nombreuses méthodes de séparation performantes pour extraire des traces d'éléments métalliques de tout type d'effluents. Les techniques les plus communément utilisées pour extraire un ion métallique d'une solution sont la précipitation/filtration, l'extraction liquide/liquide, l'électrolyse ou encore l'échange d'ions. Cependant, ces méthodes sont souvent peu sélectives, coûteuses ou inadaptées à des solutions très diluées.

Soucieux de proposer des solutions innovantes permettant de lever des verrous technologiques, une part importante de l'activité du LIMSAG est consacrée au développement et à la caractérisation de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques destinés à l'ultrapurification de fluides à caractère industriel (eau oxygénée 30 %, effluents produits par l'industrie nucléaire) ou alimentaire (eau potable). La séquestration sélective d'ions métalliques à l'état de traces dans ces milieux a servi depuis plus de dix ans de trame à nos recherches et nous a permis de valider l'apport combiné de la chimie macrocyclique [15] et du génie des matériaux à l'élaboration de procédés de séparation par extraction solide/liquide. Le caractère innovant de ces systèmes repose sur l'immobilisation covalente à la surface d'un support solide tel que le gel de silice d'entités moléculaires capables de piéger spécifiquement l'élément ciblé (figure 6).

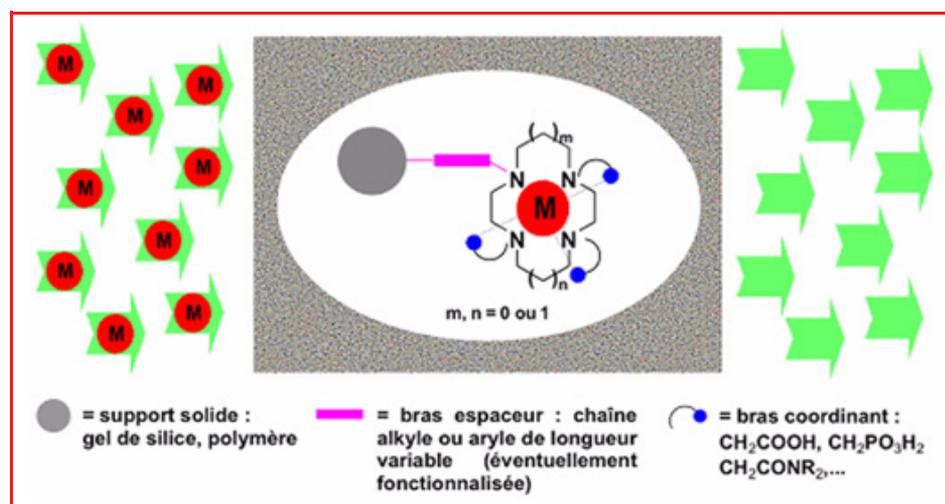


Figure 6 - Purification de liquides par élution au travers de colonnes de silice modifiée.

L'ancrage covalent de l'entité extractante est hautement souhaitable puisqu'il limite les pertes de séquestrant au cours des cycles de traitement. Par ailleurs, le matériau hybride doit satisfaire un certain nombre de critères inhérents au procédé retenu (*i.e.* colonnes garnies), mais aussi aux contraintes imposées par le fluide traité (pH, charge saline, mouillabilité, potabilité...).

Le choix d'une matrice silicique se justifie en premier lieu par l'hydrophilie des gels de silice conférée par une forte densité (4,6-8 groupes SiOH/nm<sup>2</sup>) de sites silanol ( $pK_a = 5,8$  dans l'eau), mais également par une surface spécifique (~ 500 m<sup>2</sup>/g) et une mésoporosité élevées ( $V_{\text{poreux}} \sim 0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour un diamètre moyen des pores de 60 Å), une excellente résistance mécanique, thermique et chimique, l'absence de « gonflement » observé avec la plupart des polymères organiques, ainsi que par un coût de production modique. Bien que relativement inerte vis-à-vis de la plupart des réactifs chimiques, à l'exception notable de l'acide fluorhydrique et des bases fortes, de nombreuses réactions classiques (hydrosilylation catalytique, substitution nucléophile, couplage peptidique...) permettent une modification chimique aisée de la silice en surface. De plus, les propriétés physiques des matériaux greffés ainsi obtenus peuvent être modulées en sélectionnant la granulométrie, la surface spécifique, la porosité et le taux de greffage les mieux adaptés.

Pour atteindre les objectifs fixés dans le cahier des charges propre à chaque application, le récepteur moléculaire idéal doit nécessairement satisfaire aux exigences suivantes : (i) l'affinité du ligand vis-à-vis de la cible (*i.e.* la stabilité du complexe formé) dans le milieu considéré doit être suffisante pour atteindre, avec une marge de sécurité, le seuil de décontamination souhaité ; (ii) la sélectivité (*i.e.* la stabilité relative des complexes formés avec des métaux différents) la plus élevée possible est souhaitée afin d'immobiliser le plus petit nombre possible de molécules extractantes par des ions dont la rétention n'est pas désirée ; (iii) une cinétique de formation rapide du complexe n'entravant pas le transfert de masse à l'interface solide/liquide permet de réduire le temps de contact du fluide en écoulement ; (iv) une dissociation complète et rapide du complexe en milieu faiblement acide permet une régénération aisée du matériau.

Prenant appui sur les concepts de base de l'ingénierie moléculaire, le choix du séquestrant s'est orienté vers les tétraamines cycliques fonctionnalisées par des groupements chélatants (*figure 6*). Parmi les nombreux représentants de cette famille de composés, les deux macrocycles archétypes à 12 et 14 atomes que sont respectivement le cyclène (1,4,7,10-tétraazacyclododécane) et le cyclame (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) ont été principalement étudiés [15]. L'utilisation à grande échelle de molécules à haute valeur ajoutée a nécessité d'optimiser les méthodes de synthèse existantes dans un souci permanent de respecter au mieux les préceptes de la « chimie verte » (mise en œuvre de réactions sélectives, propres, économes en atomes, en solvant et en énergie). Un effort important a donc été porté sur la préparation des précurseurs de matériaux extractants. Des composés comportant deux types de groupes fonctionnels différents, l'un destiné à la coordination du métal, l'autre à l'ancrage du séquestrant sur le support solide, appelés agents bifonctionnels chélatants, sont particulièrement adaptés. Ainsi, de nombreuses méthodes de synthèse des tétraazacycloalcanes (cyclène [16] et cyclame [17]) et de leurs dérivés N- et/ou C- fonctionnalisés ont été mises au point [18-19]. Ces outils de synthèse et la diversité des groupes fonctionnels pouvant être introduits sur les macrocycles nous

permettent d'envisager de nombreux modes de greffage sur le gel de silice afin de préparer le matériau répondant au mieux au cahier des charges de l'application visée.

Un contrôle strict de la sélectivité requiert une adéquation entre la taille, la charge, le nombre de coordination et la préférence stéréochimique du cation ciblé d'une part, et les propriétés électroniques et stériques du ligand d'autre part. Une démarche rationnelle en ingénierie moléculaire consiste à présélectionner une famille de récepteurs qui offrent une versatilité structurale suffisamment étendue pour ajuster leurs propriétés physico-chimiques par de subtiles modifications du squelette macrocyclique. Les polyazamacrocycles s'inscrivent parfaitement dans ce cadre puisque la taille de la cavité, le nombre et la nature des chaînes latérales portées par les amines sont les facteurs essentiels qui gouvernent l'affinité de ces molécules vis-à-vis des cations métalliques (alcalino-terreux, métaux de transition et de post-transition, lanthanides et actinides).

Bien que la chimie combinatoire ouvre de nouvelles perspectives attrayantes au travers de la technique du criblage moléculaire, la voie classique repose sur la synthèse ciblée et la caractérisation à l'état solide et en solution de ligands modèles et de leurs complexes dans un processus itératif de type « essais-erreurs ». Ainsi, les données structurales, thermodynamiques (constantes de protonation et de stabilité des complexes) et cinétiques (mécanisme et vitesse de formation, de dissociation et de transmétallation) collectées pour ces systèmes non greffés permettent de dégager les paramètres structuraux importants qui affectent l'affinité et la sélectivité des ligands vis-à-vis de la cible, et contribuent ainsi à établir des relations « structure-activité ». A l'issue de ce processus de sélection, les séquestrants *ad hoc* sont immobilisés sur le support solide par greffage à la surface d'un gel de silice et les performances extractives des matériaux obtenus sont évaluées dans des conditions réelles d'exploitation à l'aide d'unités pilotes.

### Synthèse des gels de silice modifiés

La diversité des outils de synthèse disponibles à ce jour [18] permet de proposer de nombreuses voies d'accès à des gels de silice modifiés. Deux approches peuvent être envisagées pour l'élaboration des matériaux extractants. La plus directe consiste à greffer dans un premier temps le macrocycle de base sur le gel de silice avant de le fonctionnaliser par les bras chélatants. La deuxième voie procède par la synthèse préalable du ligand comportant les groupes coordinants qui est ensuite immobilisé sur le support solide.

Dans la *figure 7* représentant les deux voies de greffage, le cyclame ( $k = 14$ ) symbolise le macrocycle greffé, mais d'autres polyamines cycliques du type  $[k]\text{aneN}_4$  ( $k = 12$  ou 13), voire des macrocycles de plus grandes dimensions (hexa ou octaazacycloalcanes), ont été utilisés. Nos premiers travaux ont consisté à modifier dans un premier temps le gel de silice par un bras espaceur qui réagit ensuite avec le macrocycle (voie 1) [20]. Le bras espaceur peut être modulé en longueur et rigidité et comporter éventuellement un groupe coordinant. La teneur en macrocycle greffé, déterminée d'après l'analyse centésimale de l'azote, est de l'ordre de 0,4 mmol/g. La N-fonctionnalisation du macrocycle, réalisée dans la dernière étape, est incomplète et seulement une à deux fonctions amine secondaire sur les trois disponibles sont fonctionnalisées (suivant la nature du groupement R). Le ligand greffé sur la silice est donc très éloigné des modèles tétrafonctionnalisés étudiés en solution.

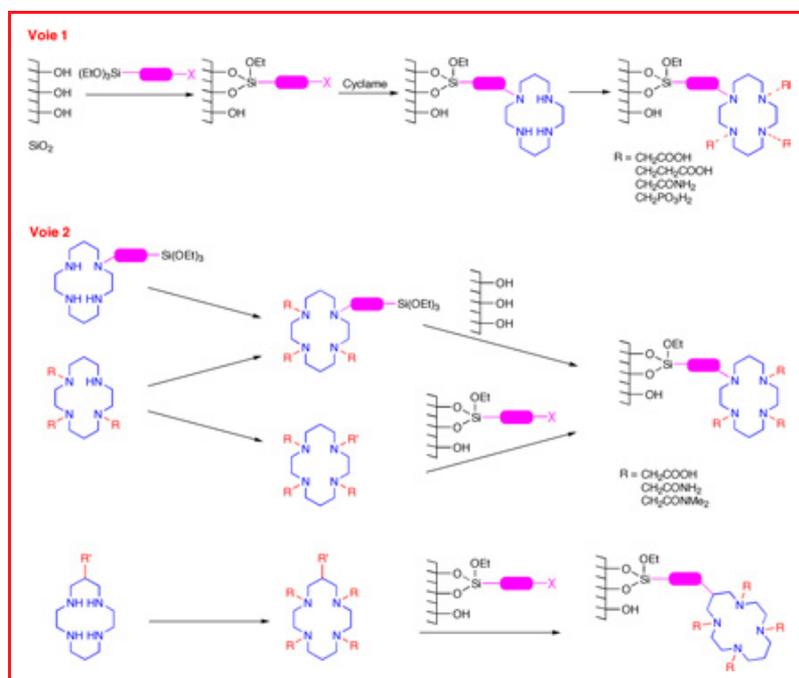


Figure 7 - Modes de greffage de tétraazamacrocyces sur gels de silice.

Nous privilégions donc actuellement une deuxième approche (voie 2) qui procède par le greffage de ligands bifonctionnels [21-22]. De nombreuses variantes sont envisageables. Le macrocycle peut être fonctionnalisé par un groupe à terminaison trialkoxysilane, ce dernier permettant la condensation du ligand bifonctionnel sur la silice dans la dernière étape. Ces précurseurs silylés peuvent par ailleurs être hydrolysés et co-condensés avec du tétraéthoxysilane, selon le procédé sol-gel décrit précédemment, pour conduire à des co-gels hybrides. Cependant, la présence d'un groupe silylé hydrolysable rendant délicats l'isolement et la purification des composés, il est souvent préférable d'introduire ce groupement le plus tard possible dans le schéma de synthèse, ou bien de lui préférer un autre groupement R' susceptible de réagir avec un gel de silice préalablement modifié. Des ligands porteurs du groupe espaceur sur un atome de carbone du squelette macrocyclique sont *a priori* les meilleurs candidats

car les quatre atomes d'azote sont disponibles et peuvent être fonctionnalisés par des groupes chélatants. Nous avons préparé de nombreux matériaux selon l'une ou l'autre de ces variantes de la voie 2, en mettant en œuvre diverses réactions : hydrosilylation catalytique, ouverture d'époxydes, formation de fonctions amide, carbamate, urée... Le choix de la méthode dépend de la nature du ligand qui doit être greffé et de l'application visée. Si la voie 2 nécessite la préparation préalable du ligand chélatant bifonctionnel, elle permet en revanche un contrôle total de l'espèce immobilisée et donc une meilleure efficacité et une sélectivité accrue du matériau séquestrant.

La caractérisation des gels de silice met en œuvre diverses techniques :

- la texture du matériau (surface spécifique, porosité) est déterminée d'après les isothermes d'adsorption du diazote à 77 K (BET) ;
- les spectroscopies infrarouge (DRIFT) et RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS permettent de caractériser l'espèce organique d'un point de vue qualitatif ;
- la teneur en macrocycle est déterminée par analyse centésimale de l'élément azote ;
- la perte de masse correspondant à la composante organique peut être mesurée par ATG ;
- l'accessibilité du macrocycle est évaluée en utilisant le cuivre comme « sonde », cet élément présentant une forte affinité pour les tétraamines cycliques. Nous avons mis au point deux méthodes pour déterminer la teneur en cuivre : par spectroscopie de fluorescence X et par spectroscopie de RPE [20]. Cette dernière méthode, plus originale, présente l'avantage de distinguer la quantité de cuivre complexé par le macrocycle de la fraction éventuellement adsorbée sur la silice.

### Décontamination ultime d'effluents radioactifs

Une collaboration étroite entre le LIMSAG et le Centre de Valduc (Côte d'Or) du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) a permis de développer jusqu'au stade du pilote industriel (*figure 8*) des matériaux séquestrants de métaux radioactifs (uranium, plutonium, américium) émetteurs de particules  $\alpha$  contenus à l'état de traces dans les effluents

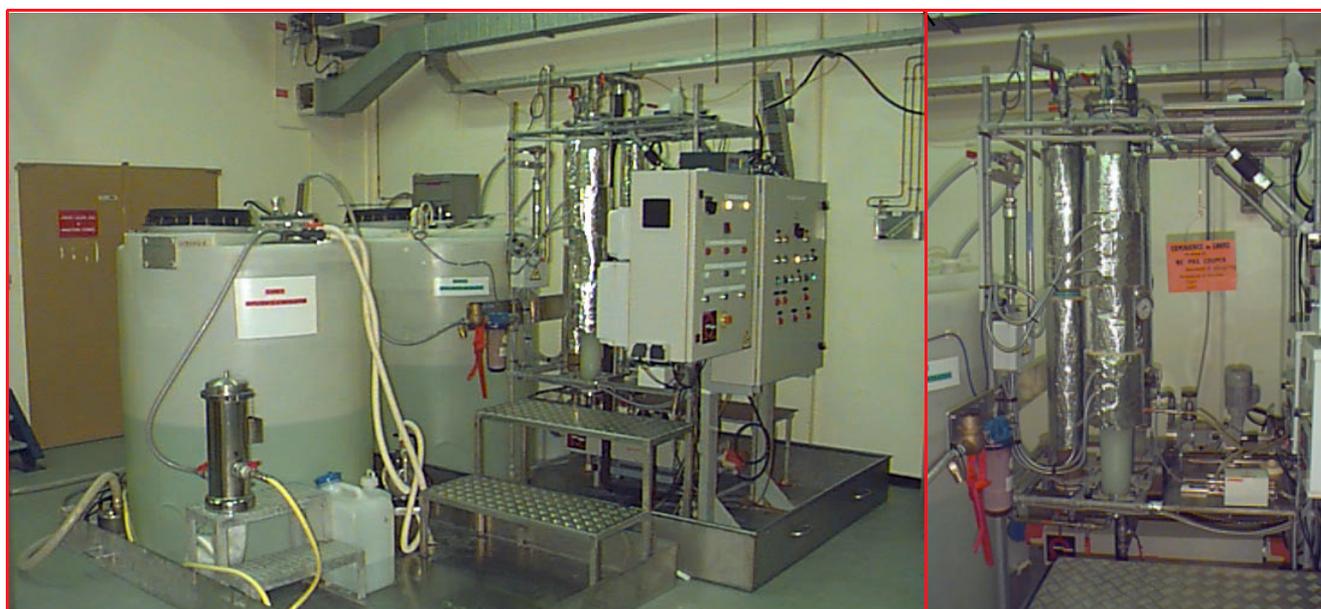


Figure 8 - Vues photographiques du pilote de décontamination des effluents aqueux fonctionnant au centre CEA de Valduc.

aqueux produits par le site [22-23]. Compte tenu de sa situation géographique, les rejets atmosphériques par évaporation constituent le seul exutoire des eaux de procédés. Soumis à une réglementation particulière, l'activité résiduelle totale de l'eau évaporée ne peut excéder le seuil de  $5 \text{ Bq/m}^3$  ( $1 \text{ Bq/m}^3$  équivaut à  $39,4 \cdot 10^{-9} \text{ g/m}^3$  d'uranium naturel,  $0,435 \cdot 10^{-12} \text{ g/m}^3$  de plutonium 239 ou  $8 \cdot 10^{-15} \text{ g/m}^3$  d'américium 241). Au stade ultime de la chaîne de décontamination des eaux usées, les techniques de microfiltration utilisées ne parviennent pas systématiquement à produire un fluide suffisamment épuré pour envisager le rejet direct dans l'environnement. Dans la mesure où les résines échangeuses d'ions commerciales se sont révélées elles aussi inefficaces pour retenir les radioéléments dissous, le CEA était à la recherche d'une solution alternative.

L'élaboration d'un gel de silice hybride, modifié en surface par des dérivés *N*-carboxyliques du cyclame, a permis de relever avec succès le défi posé par la décontamination ultime d'effluents aqueux. Les récepteurs macrocycliques de taille plus petite, dérivés du cyclène et fonctionnalisés par quatre bras acétate, étaient connus pour former des complexes extrêmement stables et inertes en milieu très acide avec les lanthanides, certains complexes de gadolinium étant employés en imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire (IRM) en tant qu'agents de contraste. Une part importante des travaux a consisté à modifier les caractéristiques structurales de ces ligands en jouant sur la taille du cycle et la longueur des bras, afin d'adapter les propriétés complexantes du macrocycle aux impératifs du procédé d'extraction en colonne.

Après validation du concept à l'échelle du laboratoire, d'abord avec des solutions inactives contenant des éléments « fantômes » des radionucléides (cérium et europium), puis avec des effluents actifs réels, le matériau a été produit à l'échelle de plusieurs dizaines de kilogrammes par un façonnier et mis en œuvre dans une colonne d'extraction solide/liquide pilote capable de traiter en continu  $1 \text{ m}^3/\text{j}$  d'effluent. Ce procédé est entré dans une phase de transfert de technologie avec la construction d'une unité de traitement mobile.

### Réduction de la teneur en plomb dans l'eau potable

L'utilisation de plomb dans les réseaux de distribution d'eau potable (branchements et surtout conduites) a été très fréquente. La pose de nouvelles conduites en plomb a été formellement interdite en France en 1995 (décret n° 95-363 du 5 avril 1995), mais les propriétés construites avant 1949 sont dans leur grande majorité concernées. Ainsi, 38 % des branchements d'eau potable seraient en plomb, cette proportion atteignant 70 % en région parisienne. Environ 10 millions de logements sur un total de 26,3 millions d'habitations, soit une moyenne nationale de 38 %, possèdent encore un réseau de distribution intérieure en plomb. A Paris, cette proportion atteint 70 % des immeubles. Or, la stagnation même de courte durée (< 1 h) de l'eau potable dans ces tuyaux entraîne une contamination par corrosion qui peut atteindre plusieurs centaines de microgrammes par litre (ppb) et dépasser ainsi plusieurs fois la limite légale qui était fixée jusqu'au 25 décembre 2003 à  $50 \mu\text{g/L}$ . La solubilité du plomb dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont l'acidité, la dureté, la teneur en phosphate, la température, les caractéristiques du tuyau et le temps de séjour. Au début des années 80, plus de 200 cas d'hospitalisation pour

intoxication saturnine d'origine hydrique ont été dénombrés en France. L'accumulation de plomb dans l'organisme lui confère une toxicité sournoise. Les séquelles neurologiques irréversibles consécutives à une encéphalopathie saturnine sont bien connues lorsque l'exposition a lieu durant la période critique du développement cérébral.

L'augmentation des risques et l'évolution des connaissances épidémiologiques et toxicologiques ont conduit en 1994 l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à recommander que le seuil maximal autorisé de plomb dans les eaux alimentaires soit progressivement abaissé à  $10 \mu\text{g/L}$ . Ce taux, qui tient compte des autres sources d'ingestion, a été fixé afin d'éviter les risques d'intoxication chez le nourrisson, la dose journalière tolérable devant être inférieure à  $3,5 \mu\text{g/kg}$  de masse corporelle [24]. La publication du mémorandum de l'OMS a suscité une révision de la réglementation à l'échelle de la Communauté européenne. La directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 a été transposée en droit français par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 qui prévoit la réduction de la teneur maximale autorisée en plomb dans l'eau potable de  $50$  à  $25 \mu\text{g/L}$  à compter du 25 décembre 2003, puis à  $10 \mu\text{g/L}$  à partir du 25 décembre 2013 [25].

Afin de valoriser l'expérience acquise dans le domaine du traitement des effluents, nous avons initié un programme de recherche soutenu par le Ministère de l'Équipement, des Transports et du Logement et le Ministère délégué à la Recherche et aux Nouvelles Technologies dans le cadre de la consultation « Réduire la teneur en plomb dans l'eau potable ». La finalité du projet visait à développer une cartouche épuratoire à usage domestique fixée en amont ou en aval d'un robinet. La sélectivité plomb/calcium est un aspect particulièrement critique compte tenu du différentiel de concentration de ces deux éléments dans l'eau potable (facteur mille ou plus). Des considérations thermodynamiques et cinétiques ont conduit à présélectionner des polyamides dérivés du cyclame en tant qu'agents extractants et le gel de silice comme support actif puisque les groupes silanol déprotonés contribuent eux aussi à la rétention des métaux [26-27]. La détermination des constantes de protonation et de stabilité des complexes formés avec les différents cations susceptibles d'être présents dans les eaux municipales (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) constitue une étape incontournable lors du choix final du ligand. Cependant, il est indispensable de tenir compte de l'ensemble des équilibres qui font intervenir les composants principaux présents dans l'eau afin d'évaluer l'efficacité du séquestrant. Dans un milieu qui contient une diversité de cations minéraux et d'anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ...) susceptibles d'interférer, la simulation numérique des diagrammes de spéciation du plomb en fonction du pH et de la concentration en ions carbonate (alcalinité) permet de jauger et de comparer directement le pouvoir séquestrant de différents ligands. Une carte de concentration en plomb soluble non complexé par le séquestrant modèle 1,4,8,11-tétrakis(carbamoylméthyl)-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane, calculée pour une composition type d'eau potable dure distribuée à Dijon (figure 9), illustre la capacité du macrocycle à réduire la contamination résiduelle sous le seuil des  $10 \mu\text{g/L}$  à l'équilibre [27]. La validation thermodynamique a été complétée par une étude cinétique qui a nécessité la mise en œuvre d'une technique de mélange rapide, la spectrophotométrie à écoulement bloqué. Aux valeurs de pH de l'eau potable, la formation du complexe de plomb requiert tout au plus quelques millisecondes, tandis que sa dissociation totale en

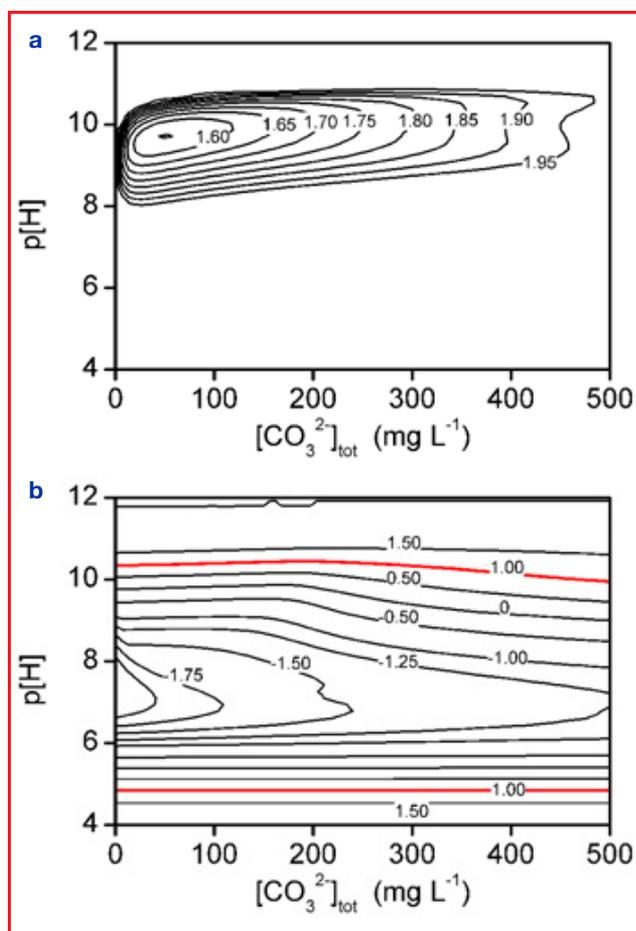


Figure 9 - Représentation cartographique de la concentration résiduelle en plomb soluble dans une eau de composition chimique typique contenant notamment 100  $\mu g/L$  ( $4,8 \cdot 10^{-7} M$ ) de plomb et 125  $mg/L$  ( $3,1 \cdot 10^{-3} M$ ) de calcium total en absence (a) ou en présence (b) du séquestrant macrocyclique ( $10^{-3} M$ ).

$p[H] = \log[H_3O^+]$ . Les concentrations résiduelles en plomb soluble sont exprimées en  $\mu g/L$  (échelle logarithmique décimale) et la ligne d'équiconcentration correspondant à la contamination maximale autorisée de 10  $\mu g/L$  est tracée en rouge. En absence du séquestrant macrocyclique, la diminution du taux de contamination entre  $p[H]$  8 et 10 s'explique par la formation d'un précipité d'hydrocérusite. En sa présence, les teneurs résiduelles inférieures à 10  $\mu g/L$  sont entièrement imputables à la complexation du plomb par le ligand [27].

milieu acide ( $pH < 3$ ) a lieu tout aussi rapidement, ce qui permet d'envisager une régénération aisée de l'extractant.

La caractérisation structurale, thermodynamique et cinétique conduisant à valider le choix *a priori* du récepteur moléculaire, la mise au point des diverses méthodes de greffage avantageuses en termes de coût et de transfert de l'échelle de production du laboratoire au semi-pilote s'est concrétisée par l'obtention de plusieurs lots de gels de silice modifiés présentant une diversité structurale (nature et longueur de bras d'ancrage, restitution ou non d'un site de coordination dans le bras, fixation du macrocycle *via* un atome d'azote ou de carbone...) [27]. La qualification de ces matériaux a notamment inclus des tests de purification d'eau potable contaminée par stagnation dans un tuyau en plomb qui simulent des conditions réelles d'utilisation. Pour ce faire, un banc d'essais comprenant un tuyau en plomb de 25 m ( $\varnothing_{interne} = 15$  mm) et une cartouche filtrante commerciale, garnie par 110 mL de matériau et vissée à l'extrémité du col de cygne d'un robinet, a été conçu. L'analyse par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) des échantillons d'eau prélevés selon un proto-

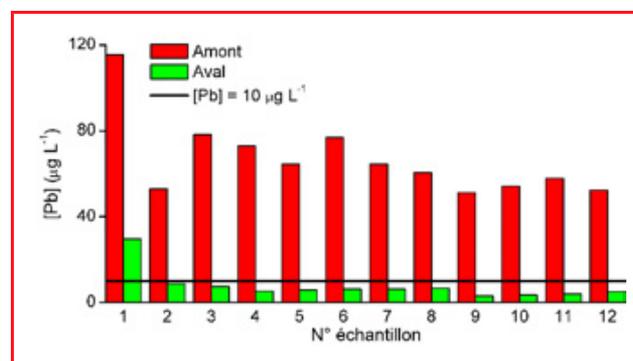


Figure 10 - Teneurs en plomb d'une eau de premier jet ayant stagné 30 min, collectée en amont (■) et en aval (■) d'une cartouche filtrante garnie par un gel de silice modifié.

La valeur guide des 10  $\mu g/L$  est indiquée par une ligne horizontale.

cole officiel après 30 min de stagnation en amont (250 mL), puis en aval (2 000 mL) du dispositif (figure 10), révèle sans conteste le potentiel des dérivés cyclamiques immobilisés sur gel de silice à piéger le plomb et à fournir avec un débit de l'ordre de 2 L/min une eau de premier jet répondant à la future norme sanitaire.

## Conclusion

La mise en œuvre de matériaux hybrides organiques-inorganiques nouveaux dans des procédés de séparation repose sur une approche pluridisciplinaire qui s'exprime au travers d'une fédération de moyens et de compétences en synthèse organique et inorganique, en chimie structurale, en physico-chimie, voire en génie des procédés. Bien que les champs d'application de ces nanomatériaux soient vastes et s'étendent bien au-delà des exemples concrets abordés dans ce mémoire, les percées technologiques les plus spectaculaires peuvent être attendues à moyen terme à l'interface de la chimie et de ses disciplines connexes que sont la biologie, la physique ou l'électronique.

## Remerciements

Les travaux décrits dans cette revue ont été réalisés grâce au concours financier du CNRS, du Ministère délégué à la Recherche et aux Nouvelles Technologies (contrat n° 99V0367 intitulé « Réduire la teneur en plomb dans l'eau potable ») et du Conseil régional de Bourgogne. Nos deux partenaires industriels, la société Air Liquide (Henry Ledon) et le Centre CEA de Valduc, Côte d'Or (Hervé Chollet), sont étroitement associés à ces recherches et nous ont permis de valider certains procédés en réalisant des prototypes. La synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques capables de fixer sélectivement le dioxygène a été réalisée dans le cadre d'un contrat associant le groupe du professeur R.J.P. Corriu (Université de Montpellier 2) et notre laboratoire. Enfin, la structure des complexes de cuivre et du dérivé oxygéné correspondant incorporés dans les xérogels a été déterminée par José Goulon (ESRF Grenoble).

## Références

- [1] Corriu R.J.P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p. 1109.
- [2] Boury B., Corriu R.J.P., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 795.
- [3] a) Makote R.D., Dai S., *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 435, p. 169 ; b) Im H.J., Barnes C.E., Dai S., Xue Z., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 70, p. 57.
- [4] a) Dubois G., Tripiet R., Brandès S., Denat F., Guillard R., *J. Mater.*

- Chem.*, **2002**, *12*, p. 2255 ; b) Corriu R.J.P., Lancelle-Beltran E., Mehdi A., Reyé C., Brandès S., Guilard R., *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, p. 1355.
- [5] Graham A.L., Carlson C.A., Edmiston P.L., *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, p. 458.
- [6] a) Ye Z., Tan M., Wang G., Yuan J., *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, p. 513 ; b) Walcarius A., Delacote C., Sayen S., *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, p. 3775.
- [7] a) Lu Z.L., Lindner E., Mayer H.A., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 3543 ; b) Wight A.P., Davis M.E., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 3589.
- [8] Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot J.-P., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, p. 1969.
- [9] Guizard C., Bac A., Barboiu M., Hovnanian N., *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, *25*, p. 167.
- [10] Jérôme F., Dubois G., Brandès S., Canard G., Barbe J.M., Guilard R., Roux-Fouillet B., Ledon H., Demande PCT WO 03 011865, **2003**.
- [11] Corriu R.J.P., Lancelle-Beltran E., Mehdi A., Reyé C., Brandès S., Guilard R., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 3152.
- [12] a) Corriu R.J.P., Reyé C., Mehdi A., Dubois G., Chuit C., Denat F., Roux-Fouillet B., Guilard R., Lagrange G., Brandès S., Demande PCT WO 99 37656, **1999** ; b) Dubois G., Reyé C., Corriu R.J.P., Brandès S., Denat F., Guilard R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 1087.
- [13] Boury B., Corriu R.J.P., *Chem. Rec.*, **2003**, *3*, p. 120.
- [14] Corriu R.J.P., Reyé C., Thieuleux C.R., Mehdi A., Ledon H., Guilard R., Brandès S., Demande PCT WO 02 076991, **2002**.
- [15] Meyer M., Dahaoui-Gindrey V., Lecomte C., Guilard R., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, p. 1313.
- [16] Ledon H., Guilard R., Denat F., Boschetti F., Chaux F., Demande PCT WO 05 000823, **2005**.
- [17] Guilard R., Meunier I., Jean C., Boisselier-Cocolios B., Brevet EP 0427595, **1991**.
- [18] Denat F., Brandès S., Guilard R., *Synlett*, **2000**, p. 561.
- [19] a) Boschetti F., Denat F., Espinosa E., Guilard R., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 312 ; b) Boschetti F., Denat F., Guilard R., Ledon H., Chollet H., Babouhot J.L., Demande PCT WO 03 029228, **2003**.
- [20] Gros C., Rabiet F., Denat F., Brandès S., Chollet H., Guilard R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, p. 1209.
- [21] Mehdi A., Denat F., Barbette F., Guilard R., Lagrange G., Demande PCT WO 99 37399, **1999**.
- [22] Barbette F., Rascalou F., Chollet H., Babouhot J.L., Denat F., Guilard R., *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *502*, p. 179.
- [23] a) Guilard R., Chollet H., Guiberteau P., Cocolios P., Demande PCT WO 96 29363, **1996** ; b) Chollet H., Babouhot J.L., Barbette F., Guilard R., Demande PCT WO 01 15806, **2001**.
- [24] *Guidelines for drinking water quality*, 2<sup>d</sup> ed., vol. 1, *Recommandations*, World Health Organization, Genève, **1994**.

- [25] Guillemot M.L., Saout C., Tardivel R., Arnaud C., Robin A., *J. Eur. Hydrol.*, **2002**, *33*, p. 11.
- [26] Guilard R., Roux-Fouillet B., Lagrange G., Meyer M., Bucaille A.T., Demande PCT WO 01 46202, **2001**.
- [27] Cuenot F., Meyer M., Bucaille A., Guilard R., *J. Mol. Liq.*, **2005**, *118*, p. 89.



S. Brandès



M. Meyer



F. Denat



R. Guilard

**Stéphane Brandès<sup>1</sup>** est ingénieur de recherche CNRS, **Franck Denat<sup>2</sup>** est professeur, **Michel Meyer<sup>3</sup>** est chargé de recherche CNRS au LIMSAG (Université de Bourgogne)\*, laboratoire dirigé par le professeur **Roger Guilard<sup>4</sup>** (auteur correspondant).

\* Laboratoire d'ingénierie moléculaire pour la séparation et les applications des gaz (LIMSAG, UMR 5633 du CNRS),

Université de Bourgogne, Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel, 21100 Dijon.

- <sup>1</sup> Tél. : 03 80 39 61 12. Fax : 03 80 39 68 39.  
Courriel : Stephane.Brandes@u-bourgogne.fr
- <sup>2</sup> Tél. : 03 80 39 61 15. Fax : 03 80 39 68 39.  
Courriel : Franck.Denat@u-bourgogne.fr
- <sup>3</sup> Tél. : 03 80 39 37 16. Fax : 03 80 39 68 39.  
Courriel : Michel.Meyer@u-bourgogne.fr
- <sup>4</sup> Tél. : 03 80 39 61 11. Fax : 03 80 39 61 17.  
Courriel : Roger.Guilard@u-bourgogne.fr



## Les Laboratoires Pierre Fabre de la santé à la beauté

En créant Cyclo 3, le premier veinotonique d'origine végétale en 1961, Pierre FABRE a donné à son Laboratoire une orientation nette en phytothérapie qui a marqué, depuis, toute l'histoire du groupe qui porte son nom. L'éthique et la rigueur, issues de sa formation de pharmacien, ont servi de base aux trois branches qui constituent aujourd'hui le groupe : Pierre Fabre Médicament, dont Pierre Fabre Santé, Pierre Fabre Dermo-Cosmétique et Dolisos.

Au cœur de l'entreprise situé à Castres, dans le Tarn, ces différentes sociétés se sont majoritairement développées dans le Sud-Ouest de la France autour de valeurs fortes que sont : l'attachement aux racines régionales, l'implication en santé publique, l'engagement en recherche et la mise en œuvre d'une phytothérapie.

Le développement du groupe a été marqué, ces dernières années, par une forte internationalisation menée avec la volonté d'être toujours un partenaire proche et attentif de toutes les professions de santé.

Les produits Pierre Fabre sont aujourd'hui présents dans tous les secteurs de l'officine qu'il s'agisse du médicament de prescription, de la dermo-cosmétique, de la santé familiale ou de l'homéopathie.

### Pierre Fabre en chiffres

1,43 milliard d'e de CA en 2003, en hausse de 7 % par rapport à 2002

MÉDICAMENT : 705 millions d'e

DERMO-COSMÉTIQUE : 607 millions d'e

HOMÉOPATHIE - PHYTOTHÉRAPIE : 110 millions d'e

44 % du chiffre d'affaires réalisé à l'international

20 % du chiffre d'affaires médical consacré à la recherche et au développement

9 000 collaborateurs, dont 1 100 chercheurs de 15 nationalités différentes

Une présence dans plus de 130 pays par le biais de filiales ou de partenariats



Pierre Fabre

Contact : Geneviève Biles - Tél. 05 63 62 38 50 - <http://www.pierre-fabre.com>

# Aller plus loin...

Ce numéro présente certains des aspects de la chimie moléculaire dans le cadre de l'approche « bottom-up » des nanosciences. Cette approche se situe exactement dans la compétence habituelle du chimiste pour la construction d'entités complexes.

Les nanosciences introduisent cependant une finalité d'objectif qui n'a pas toujours été présente dans la démarche des chimistes. Ce nouveau domaine de recherche implique donc tout d'abord un développement interne à la discipline car le développement des nanomatériaux, ouvrant de nouvelles perspectives, oblige le chimiste à prendre en compte des finalités et des objectifs extra-disciplinaires. Ce numéro a donc présenté un certain nombre d'enjeux et de réalisations afin de donner une vue générale des apports réciproques entre chimie moléculaire et nanosciences.

Le lecteur a pu ainsi découvrir des études purement chimiques telles que la séparation sélective et la catalyse (voir *Nota*), ainsi que d'autres enjeux aux interfaces comme la détection (nouveaux capteurs sélectifs) ou interdisciplinaires (télécommunications, magnétisme, stockage de l'information...). Tous ces domaines progressent, d'une part grâce au développement d'une chimie adaptée aux problèmes étudiés, et d'autre part grâce à une coopération et un partenariat étroits avec les autres disciplines concernées (optique, magnétisme...), aussi bien dans la conception que dans la réalisation. Ce nouveau domaine de recherche implique donc, à l'évidence, qu'au-delà de l'évolution de son propre travail, le chimiste devienne familier des fondamentaux des disciplines voisines.

Ce numéro spécial est loin d'être exhaustif. En premier lieu, la plupart des possibilités sont encore à découvrir car le travail des chimistes dans l'optique des nanosciences est en plein devenir ; c'est par exemple le cas des matériaux inte-

ractifs ou celui de l'ouverture vers les applications biologiques. En deuxième lieu, comme nous l'avons précisé dans l'avant-propos, nous n'avons pas couvert tous les domaines de la chimie. D'autres articles sont évidemment déjà parus dans *L'Actualité Chimique* (voir la rubrique « Le nano dans *L'Actualité Chimique* », p. 128) ou paraîtront.

Enfin, le phénomène « nanosciences » touche bien d'autres aspects scientifiques – que l'on trouvera en particulier dans le rapport de l'Académie des sciences et de l'Académie des technologies publié l'an dernier [1]. Il débouche sur de véritables enjeux de société : nouveaux savoirs, nouveaux investissements, nouvelles productions et... nouveaux problèmes. En effet, on ne peut envisager un bouleversement dans des domaines aussi différents que la science des matériaux, l'électronique et les technologies de l'information, la biologie, la médecine et la pharmacologie, l'environnement, l'énergie, dans leurs dimensions civiles ou militaires, sans évoquer les inéluctables retombées sur les problèmes d'écologie, de société et d'éthique... Nous avons choisi d'en donner un aperçu avec quelques références choisies dans une bibliographie très abondante : littérature écrite, réseau web, sites universitaires, institutionnels (France, Europe, autres pays dans le monde) ou industriels.

**Robert Corriu et Michel Verdaguer**

[1] *Nanosciences, nanotechnologies*, Académie des sciences/Académie des technologies, Rapport sur la science et la technologie n° 18, Éditions Tec & Doc, 2004.

*Nota* : Nous ne sommes pas en état de proposer au lecteur un article de Jean-Marie Basset sur la catalyse. On pourra se reporter à celui paru dans la référence [1].

## La dimension européenne

### Interview du professeur Gatteschi, coordinateur du réseau d'excellence européen « Magmanet »

*La réunion de lancement du réseau d'excellence européen « Magmanet » s'est tenue à Florence le 4 mai 2005 à la villa Finaly, propriété des universités de Paris. L'Actualité Chimique y était présente et a recueilli les propos du coordinateur du réseau, le professeur Gatteschi de l'université de Florence. Dante Gatteschi a été titulaire d'une chaire Blaise Pascal à l'Université Pierre et Marie Curie en 2001. Nos lecteurs ont pu se familiariser avec ses travaux grâce à son article paru en juin 2001 [1]. Nous voudrions à travers cette interview illustrer la dimension européenne des préoccupations des chimistes moléculaires en relation avec les nanosciences.*

**Vous êtes coordinateur du réseau d'excellence européen « Magmanet ». Que signifie « Magmanet » ?**

Magmanet est l'abréviation de « Molecular Approach to Nanomagnets and Multifunctional Materials ». Notre démarche scientifique s'inscrit dans l'approche « bottom-up » des systèmes magnétiques nanométriques et utilise la flexibilité de la chimie moléculaire pour créer et étudier des matériaux moléculaires magnétiques multifonctionnels. Notre réseau associe dans une approche pluridisciplinaire des chimistes, des physiciens, des expérimentateurs et des théoriciens. Il s'agit d'un domaine de recherche émergent où l'Europe doit réunir une masse critique de moyens et d'équipements pour préserver son rang dans le monde.

**Pouvez-vous nous préciser ce qu'est un « réseau d'excellence (REx) » (« Network of Excellence », NoE) ?**

Le 6<sup>e</sup> Programme cadre européen de recherche et de développement technologique a défini comme objectif la construction d'un espace européen de recherche (« European research area »). Ce programme est centré autour de sept priorités : sciences de la vie, technologies pour la société de l'information, aéronautique et espace, qualité et sûreté alimentaire, développement durable et écosystèmes, citoyens et gouvernance dans la société de la connaissance... La priorité qui nous concerne directement, est « nanotechnologies et nanosciences, matériaux multifonctionnels basés sur la connaissance, nouveaux procédés et dispositifs de production ». Parmi les outils définis pour atteindre cet objectif figurent les réseaux d'excellence. Ces réseaux, choisis après appel d'offres, regroupent des équipes européennes d'excellence pour mener à bien dans un domaine scientifique prioritaire l'intégration de la recherche européenne, le développement d'opérations de recherche et la diffusion de l'excellence,

à la fois dans le monde scientifique, au-delà du petit nombre d'équipes participant au réseau, et dans la société. La Commission européenne souhaite ainsi structurer la recherche européenne et lui conférer davantage d'autonomie et d'efficacité.

**Qui sont les participants de votre réseau ?**

Notre réseau comporte 21 nœuds (« nodes ») de recherche situés dans huit pays de la Communauté (Allemagne, Espagne, France, Italie, Pays-Bas, Pologne, Portugal et Royaume-Uni), la Roumanie et la Suisse. Il regroupe environ 150 chercheurs, physiciens et chimistes. Chaque pays comporte un ou plusieurs nœuds. Les trente participants français, par exemple, sont organisés autour de deux nœuds, CNRS-IdF et CNRS-Est, qui regroupent des équipes situées dans toute la France.

**Quels sont plus précisément les objectifs de votre réseau ?**

Ce sont des objectifs d'intégration, de recherche et de diffusion de la connaissance et de l'excellence. Chaque objectif donne lieu à un programme commun (« Joint programme »).

**Qu'entendez-vous précisément par intégration ?**

Le programme commun d'intégration, dirigé d'ailleurs par un Français, le docteur Marc Drillon de Strasbourg, comporte plusieurs volets : formation commune des chercheurs permanents et des étudiants, programme de visites et d'échange, programme d'équipement et de création de plates-formes techniques, etc. ; il s'agit de se donner les outils pour mener à bien une recherche au meilleur niveau et de définir un futur Institut Européen de Magnétisme Moléculaire (EIMM), pérenne au-delà de la fin du 6<sup>e</sup> Plan.

Ce travail d'intégration est destiné à surmonter une certaine fragmentation de l'effort de recherche et à améliorer son efficacité ; à créer un laboratoire européen virtuel et des plates-formes

instrumentales, au meilleur niveau mondial ; à étendre la coopération interdisciplinaire, à stimuler le transfert de technologie et d'innovation vers l'industrie. Nous souhaitons que l'implication des industriels (multinationales et petites et moyennes entreprises), traduit par la présence d'un groupe industriel de soutien, puisse favoriser la création de l'Institut Européen de Magnétisme Moléculaire (EIMM).

**A quoi correspond ce que vous appelez, paradoxalement, « diffusion de l'excellence » ?**

C'est le professeur Reedijk, de l'Université de Leiden aux Pays-Bas, qui est chargé d'animer le travail de ce programme (« Joint Programme for Spreading of Excellence »). On entend par là : (i) des actions d'information du citoyen pour tenter de combler le fossé existant trop souvent entre l'homme de la rue et les chercheurs ; (ii) la diffusion du savoir élaboré au sein du réseau vers les structures de transfert du savoir et de technologies vers les applications (ingénieurs des grandes et moyennes entreprises, etc.) ; (iii) la continuité d'un flux d'information vers la communauté scientifique (universitaires, chercheurs, étudiants). Un important programme de formation, d'échange et de stages d'étudiants est mis sur pied ; un doctorat européen en magnétisme moléculaire est envisagé. Il est prévu de porter une attention particulière aux équipes de l'Est de l'Europe, qui pourront être intégrées au réseau sur la base de l'excellence. L'une des actions programmées est la création d'une médaille « Olivier Kahn », attribuée tous les deux ans à un(e) jeune scientifique de talent de moins de 40 ans. Il s'agit d'honorer l'excellence de jeunes chercheurs, comme l'a toujours fait le professeur Olivier Kahn, un pionnier en magnétisme moléculaire. Nous sommes également attachés à valoriser le rôle de la femme dans les activités du réseau.

**Jusqu'à présent, vous avez peu évoqué le travail de recherche ; qu'est-il prévu dans ce domaine ?**

La recherche est évidemment un point central de notre activité. Le programme commun de recherche (« Joint Programme of Research ») est piloté par le professeur Peter Day de la Royal Institution de Londres. Il comporte quatre orientations clés, impliquant une grande pluridisciplinarité et une synergie réelle entre recherche et applications : matériaux magnétiques commutables, aimants conducteurs, nanoaimants moléculaires et approche moléculaire vers les aimants nanostructurés.

Nous sommes à un moment où les recettes technologiques qui ont été appliquées en (micro)électronique dans le passé avec de grands succès, commencent à rencontrer des limites scientifiques, techniques ou financières. Une discontinuité technologique peut devenir indispensable. La voie « bottom-up », basée sur une connaissance approfondie du monde quantique des molécules, est une alternative possible. C'est cette voie que nous explorons – systèmes moléculaires bistables commutables (molécules et chaînes-aimants, transitions de spin), matériaux multifonctionnels – où plusieurs propriétés coexistent et où l'une peut être modulée par une autre. Nous nous appuyons sur les caractéristiques uniques des matériaux moléculaires parmi les matériaux : chimie flexible, solubles, faciles à mettre en forme, transparents, souvent biocompatibles. Nous travaillons sur la synthèse de ces nouveaux systèmes chimiques, sur la caractérisation de leurs propriétés magnétiques et thermodynamiques, sur leur mise en forme (notamment par dépôt sur une surface) et sur l'adressage individuel des molécules ainsi traitées. Dans le domaine du magnétisme, nous préparons l'émergence de nouveaux champs comme l'électronique moléculaire, les moteurs moléculaires...

Il s'agit de champs de recherche immenses, passionnants et... difficiles, où l'intégration européenne peut se révéler particulièrement efficace.

**Que peut attendre le citoyen européen du développement de ces recherches ?**

Notre activité est d'abord fondamentale, tournée vers la création et la diffusion de nouvelles connaissances. Il faut comprendre avant d'agir : nous nous ferons un devoir d'informer les étudiants, les scientifiques, les ingénieurs et les citoyens des avancées de notre réseau. Mais dans notre domaine, la recherche fondamentale (par exemple la possibilité – théorique et pratique – de stocker une information sur une molécule unique) peut être très proche de l'application, grâce au développement des nanotechnologies dans le domaine du stockage de l'information à l'échelle nanométrique, du calcul quantique, des capteurs, des interrupteurs magnétiques ou des aimants nanostructurés. Des applications biomédicales, pour le diagnostic et le traitement, sont évidemment l'une des cibles. Ce sont des travaux qui peuvent affecter la vie quotidienne de nos concitoyens.

**Comment êtes-vous organisés ?**

Outre le coordinateur, trois directeurs veillent à la mise en œuvre des programmes d'intégration, de recherche et de diffusion. Ils sont assistés par quinze responsables d'activités, eux-mêmes relayés par des responsables d'unités de travail (« work packages »). Les unités de travail sont définies de manière très détaillée dans un document de près de 200 pages. Chacune est déclinée en terme de productions « à livrer » ou « livrables » (« deliverables ») et de rapports ponctuant les périodes de travail. Un comité d'administration (« governing board ») prend les décisions importantes et veille au bon déroulement des programmes et des actions. La gestion et la coordination

sont assurées par l'un des nœuds italiens, le consortium national INSTM (Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali) dont je suis moi-même responsable. Cela peut paraître une organisation assez lourde, mais elle devrait nous permettre d'être efficaces grâce aux efforts d'intégration de tous.

**Avez-vous les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail ?**

L'argent qui nous est alloué par la Communauté européenne n'est pas négligeable (environ 10 millions d'euros pour 4 ans). On doit garder en mémoire que cette somme concerne 150 chercheurs et 80 étudiants. Il est important également que vos lecteurs réalisent que ce financement est disponible pour une démarche d'intégration. Il n'est pas destiné à financer les actions individuelles de chacun des groupes, mais leur action intégrée. Il s'ajoute aux fonds collectés par ailleurs auprès des instances universitaires, ministérielles (salaires, crédits récurrents), agences nationales (contrats), financements industriels... L'ensemble représente une somme qui doit nous permettre d'atteindre bon nombre de nos objectifs.

Par ailleurs, le réseau comporte un grand nombre, voire l'essentiel des formations de qualité dans le domaine du magnétisme moléculaire en Europe et peut s'appuyer sur les grandes compétences, diversifiées, de ses membres, depuis la physique théorique et de l'état solide jusqu'à la chimie de synthèse organique et inorganique. 150 chercheurs et 80 étudiants dans un cadre européen intégré : il s'agit d'un potentiel humain considérable.

[1] Gatteschi D., Des aimants moléculaires aux molécules magnétiques, *L'Act. Chim.*, n° spécial « Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn », juin 2001, p. 21.



Photo de famille européenne : les responsables du réseau européen Magmanet – de gauche à droite, Dante Gatteschi, Jan Reedijk, Marc Drillon et Peter Day – entourant Anne de Baas, Communauté européenne.

### En savoir plus sur la chimie moléculaire et les nanosciences

Il est difficile de trouver des sources d'information strictement dédiées au thème de ce numéro « Chimie moléculaire et nanosciences », mais de nombreux sites web sont consacrés au phénomène « nano », nanosciences ou nanotechnologies. Les ouvrages sur les nanotechnologies sont également légion.

#### Sites Internet

Il convient bien sûr d'être extrêmement prudent dans la consultation de ces sites et de garder un regard critique à l'égard des démarches triomphalistes ou condescendantes que l'on peut rencontrer ici et là à l'égard des efforts consacrés par la communauté des scientifiques ou des industriels.

Les sites signalés correspondent le plus souvent à des sites gérés par des organismes nationaux ou internationaux de recherche et constituent au moins des sources autorisées, donnant des objectifs de programmes de recherche et indiquant souvent les modalités de participation.

#### « Nano » aux Canada, États-Unis et Japon

**Canada** : [www.nrc-cnrc.gc.ca/](http://www.nrc-cnrc.gc.ca/)

Conseil national de recherches du Canada

**États-Unis** : [www.nano.gov](http://www.nano.gov)

The National Nanotechnology Initiative (NNI) : site du programme gouvernemental américain sur les nanotechnologies. Source fiable d'informations pédagogiques.

**Japon** : [www.nanonet.go.jp/english/](http://www.nanonet.go.jp/english/)

Site du Ministère de l'Éducation, de la culture, des sports, de la science et de la technologie du Japon : « Nanotechnology Researchers Network Center of Japan ». Tout (ou presque) sur la recherche en nanotechnologies au Japon.

#### « Nano » en Europe

##### Communauté européenne

Dans le cadre du 6<sup>e</sup> Plan, nanosciences et nanotechnologies sont l'un des huit programmes prioritaires.

- [www.cordis.lu/](http://www.cordis.lu/) : site Cordis, nombreuses ressources et liens, notamment.
- [www.cordis.lu/nanotechnology](http://www.cordis.lu/nanotechnology) : rapport de la Commission européenne 2000 et d'autres informations.
- [www.cordis.lu/nmp/home.html](http://www.cordis.lu/nmp/home.html) : site sur nanosciences et nanotechnologies.
- [www.cordis.lu/nanotechnology/src/networks.htm](http://www.cordis.lu/nanotechnology/src/networks.htm) : réseaux européens en nanotechnologies.
- [www.nanoforum.org](http://www.nanoforum.org) : réseau thématique, chargé d'informer sur les nanotechnologies (affaires, sciences et société).
- [www.euronanoforum2005.org/news.htm](http://www.euronanoforum2005.org/news.htm) : Nanotechnology and the Health of the EU Citizen in 2020, « Euronanoforum 2005 », Edimbourg, 5-9 septembre 2005, congrès organisé par le réseau précédent.
- [www.cordis.lu/nanotechnology/src/pe\\_leaflets\\_brochures.htm](http://www.cordis.lu/nanotechnology/src/pe_leaflets_brochures.htm) : vulgarisation.

##### Fondation européenne de la science

- [www.esf.org/](http://www.esf.org/) : site de la fondation.

##### Allemagne

- [www.techportal.de/de/b/2/start.public\\_start/](http://www.techportal.de/de/b/2/start.public_start/) : portail allemand.

##### Royaume-Uni

- [www.nanonet.org.uk/](http://www.nanonet.org.uk/) : The Institute of Nanotechnology, réseau britannique.

#### « Nano » en France

**Le Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche** et les grands organismes nationaux de recherche (CEA, CNRS...) ont des programmes spécifiques concernant les nanosciences. De création récente, l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) affiche des moyens, a lancé des appels d'offres et fait paraître de premiers résultats.

- [www.science.gouv.fr/](http://www.science.gouv.fr/) : site du gouvernement français avec de nombreuses ressources.
- [www.recherche.gouv.fr/tisn/](http://www.recherche.gouv.fr/tisn/)
- [www.recherche.fr/recherche/univ/rechuniv.htm](http://www.recherche.fr/recherche/univ/rechuniv.htm)
- [www.nanomicro.recherche.gouv.fr/](http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/) : portail nanosciences du gouvernement français avec des informations sur les réseaux de recherche et d'innovation technologique, notamment le Réseau de recherche en micro et nanotechnologies (RMNT), le Programme national en nanosciences et nanotechnologies (PNANO), la brochure grand public « A la découverte du nano-monde », Minatec : pôle d'innovation en micro et nanotechnologies..., et des liens vers de nombreux sites étrangers.
- Dossier « Les rendez-vous de la science » : Infiniment grand, infiniment petit (avec France 5) : [http://education.france5.fr/rdv\\_sciences/index.htm](http://education.france5.fr/rdv_sciences/index.htm)

**Centres de compétences C'Nano**, de création récente, avec des liens vers les laboratoires :

- [www.cnanoidf.org](http://www.cnanoidf.org)
- [www.lpm.u-nancy.fr/cnano/html/Homepage.htm](http://www.lpm.u-nancy.fr/cnano/html/Homepage.htm)
- [www.idnano.ujf-grenoble.fr/site/idnanotechnologie.htm](http://www.idnano.ujf-grenoble.fr/site/idnanotechnologie.htm)

**Agence Nationale de la Recherche (ANR) :**

- [www.gip-anr.fr/](http://www.gip-anr.fr/)

Cf. les appels à projets 2005 concernant les nanosciences, les matériaux et procédés :

[www.gip-anr.fr/appels/2005/pnano.htm](http://www.gip-anr.fr/appels/2005/pnano.htm) : programme pnano.

[www.gip-anr.fr/appels/2005/rnmp.htm](http://www.gip-anr.fr/appels/2005/rnmp.htm) : réseau national matériaux et procédés, rnmp.

**CEA**

- [www.cea.fr](http://www.cea.fr), voir aussi les sites des départements et laboratoires.

- [www.cea.fr/fr/sciences/nanosciences.htm](http://www.cea.fr/fr/sciences/nanosciences.htm) : intéressant dossier intitulé « Nanosciences : nouvel âge d'or ou apocalypse ? *Une réflexion de Louis Laurent et Jean-Claude Petit* ».

- [www-dsm.cea.fr](http://www-dsm.cea.fr) : Direction des sciences de la matière.

- [www-drecam.cea.fr/](http://www-drecam.cea.fr/) : Département de recherche sur l'état condensé, les atomes et les molécules (DRECAM).

- [www-drfmc.cea.fr/](http://www-drfmc.cea.fr/) : Département de recherche fondamentale sur la matière condensée (DRFMC).

- [www-drt.cea.fr](http://www-drt.cea.fr) : Direction de la recherche technologique.

- [www-leti.cea.fr/](http://www-leti.cea.fr/) : les micro et nanotechnologies au Laboratoire d'électronique et de technologies de l'information (site du LETI à Grenoble).

- [www.minatec.com/cgi-bin/charge.pl](http://www.minatec.com/cgi-bin/charge.pl) : site de Minatec (LETI et INP Grenoble), « pôle d'innovation et d'expertise européen pour les microtechnologies et nanotechnologies de Grenoble ». Minatec édite une lettre mensuelle...

**CNRS**

- [www.cnrs.fr](http://www.cnrs.fr), voir les sites des départements, laboratoires et programmes, notamment la chimie et les matériaux :

[www.cnrs.fr/Chimie](http://www.cnrs.fr/Chimie) : site du Département des sciences chimiques ;

[www.cnrs.fr/cw/fr/prog/progsci/materiaux.html](http://www.cnrs.fr/cw/fr/prog/progsci/materiaux.html) : programme matériaux.

- *Le Journal du CNRS*, octobre 2005, n° 189 : La déferlante « nano » ([www2.cnrs.fr/presse/journal](http://www2.cnrs.fr/presse/journal)).

**Diplomatie** : l'ADIT (Strasbourg) édite des bulletins électroniques de veille technologique des services scientifiques et techniques des ambassades de France. Abonnement gratuit possible.

- [www.bulletins-electroniques.com](http://www.bulletins-electroniques.com) : site de l'ADIT-Strasbourg (France).

- [www.france-science.org](http://www.france-science.org) : Bulletin électronique États-Unis, hebdomadaire, ambassade de France à Washington.

- [www.ambafrance-ca.org/ambafrance-ca.org\\_non\\_ssl/hyperlab/](http://www.ambafrance-ca.org/ambafrance-ca.org_non_ssl/hyperlab/) : ambassade de France au Canada.

**Club nano**

- [www.clubnano.asso.fr/](http://www.clubnano.asso.fr/) : nombreuses ressources, notamment pour les formations.

**Et encore...**

- [www.vjnano.org/](http://www.vjnano.org/) : Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology.

- [www.nanotechweb.org/](http://www.nanotechweb.org/) : site d'information international.

- [www.nanotechbook.com](http://www.nanotechbook.com) : site du livre *Nanotechnologies* de M. et D. Ratner (voir analyse p. 127). On y trouve notamment les références :

[www.nanotechplanet.com](http://www.nanotechplanet.com) : portail vers d'autres sites (micro et nanotechnologies) ;

[www.nanotech-now.com](http://www.nanotech-now.com) : portail vers d'autres sites sur les nanotechnologies ;

[www.nanobusiness.com](http://www.nanobusiness.com) : aspects commerciaux et politiques des nanotechnologies, actualité ;

[www.sciam.com/nanotech](http://www.sciam.com/nanotech) : dernières nouvelles.

- Voir aussi, en français : [www.larecherche.fr](http://www.larecherche.fr) et son service d'archive par mots-clés.

- [www.smalltimes.com](http://www.smalltimes.com) : ingénierie micro-électromécanique et nanotechnologies.

**Éditeurs**

Les grands éditeurs français et étrangers ont un programme d'éditions en nanosciences et nanotechnologies. Consulter leurs sites. Le portail « nanosciences » français donne les références d'intérêt général suivantes :

- [www.crcpress.com](http://www.crcpress.com) : CRC Press.

- [www.aspbs.com](http://www.aspbs.com) : American Scientific Publishers.

- [www.editions-fayard.fr](http://www.editions-fayard.fr) : Éditions Fayard.

- [www.editions-belin.com/csl/master.asp](http://www.editions-belin.com/csl/master.asp) : Éditions Belin.

- [www.eyrolles.com/Sciences/Recherche/](http://www.eyrolles.com/Sciences/Recherche/) : Éditions Eyrolles.

- <http://perso.wanadoo.fr/ofta> : rapports « Arago » de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA) (1 rue Descartes, 75005 Paris).

*Ndlr : les adresses de l'ensemble de ces sites ont été vérifiées à la date de mise en fabrication du journal.*

*Mais elles peuvent changer vite... Grandeurs et misères... des nanotechnologies !*

## Livres

**Se libérer de la matière ?**

B. Bensaude-Vincent

90 p., 7,50 €

INRA Éditions, 2004

La recension de cet ouvrage dans un numéro spécial de *L'Actualité Chimique* consacré aux nanosciences n'est pas un hasard. Sa lecture devrait prolonger utilement la réflexion engagée dans ce numéro, et en particulier les perspectives tracées dans l'introduction.

On déplore souvent que les chimistes, à l'inverse de leurs collègues physiiciens ou biologistes par exemple, ne soient pas suffisamment actifs dans la réflexion épistémologique sur leur discipline. Cet ouvrage devrait les stimuler, dans la mesure où il propose une réflexion globale sur la science des matériaux et replace les analyses techniques dans une perspective beaucoup plus générale, celle de la place de l'activité humaine dans la nature, et celle du débat philosophique sur la conception de la matière.

L'auteur s'intéresse d'abord à l'aspect macroscopique de la notion de dématérialisation et à sa relation avec les perspectives de développement durable.

Si l'on accepte l'aphorisme selon lequel la relation à la matière est un des paramètres qui définissent une civilisation : âge de pierre, âge du bronze, âge du fer, la question posée par certains est « Sommes-nous à la fin de l'âge des matériaux ? ». Malgré les perspectives florissantes offertes par cette science, on entrerait dans l'âge de l'information qui s'accompagne d'une dématérialisation.

La dématérialisation peut être définie comme la diminution de la quantité de matière utilisée pour produire les biens d'usage et de consommation. Elle est à l'évidence en cours, comme le montrent nombre de données chiffrées. C'est le résultat d'une évolution technologique, en partie suscitée par des impératifs géopolitiques. Notons que cette évolution fait partie de la culture des chimistes et qu'ils en sont en partie

responsables. L'avènement des nanotechnologies représente une avancée importante dans la voie de la dématérialisation. Leur effet peut être considérable, car il s'applique à tous les secteurs de production, et leur impact a même été comparé à celui de la machine à vapeur.

L'auteur montre par ailleurs que cette tendance à la dématérialisation rejoint les préoccupations de l'écologie industrielle, qui se soucie à juste titre de privilégier le développement durable. Étant donné que nous utilisons quantités de ressources naturelles non renouvelables et que les déchets sont loin d'être totalement recyclés, dématérialiser est un des moyens de contribuer à ce développement durable. On cherche à appliquer aux activités de la technosphère la méthode des bilans de matière entrant et sortant.

Cet essai prolonge la réflexion et entreprend d'analyser les origines intellectuelles du concept de dématérialisation en passant en revue les différents modèles qui tentent de rationaliser le phénomène. Il explique comment certains théoriciens ont tenté de penser l'économie en termes de thermodynamique. Les théories les plus en vogue comparent l'utilisation de matière et d'énergie au sein de l'économie à un métabolisme industriel, mais il s'agit d'un processus archaïque par rapport au métabolisme des organismes vivants, le progrès passant, entre autre, par la dématérialisation des procédés et le recyclage efficace des déchets. En effet, le modèle du vivant et de son métabolisme implique d'imiter sa physiologie. L'idéal serait un système fermé optimisé, une sorte de machine à mouvement perpétuel, ce dont nous sommes très loin.

L'écologie industrielle naturalise l'activité humaine dans la mesure où elle prêche l'intégration de l'économie dans les cycles de la nature en visant le développement durable, c'est-à-dire l'équilibre fragile d'un système dynamique, plutôt que la croissance à tout prix et le profit. Parallèlement, il y a artificialisation du patrimoine naturel pour augmenter la production des ressources renouvelables, ce que fait par exemple l'utilisation des OGM pour intensifier celle des biopolymères ; ceci aboutit à estomper les frontières entre le naturel et l'artificiel. L'écologie industrielle amène donc à une réflexion critique sur la marche de la technologie plutôt qu'à la glorification aveugle du progrès, ce qui implique des choix politiques et culturels.

L'ouvrage développe ensuite une

réflexion plus philosophique sur l'essence même des nanotechnologies et en généralisant, sur la science des matériaux, avec ce qu'elles impliquent quant à notre conception de la matière. Avec le développement des nanotechnologies, la dématérialisation revient au cœur de l'actualité. Il est important que les chimistes s'interrogent sur les questions de fond qui sont posées.

Les nanotechnologies représentent-elles, comme le proclament certains, une révolution par rapport aux constructions chimiques plus classiques ? Certes, elles résultent d'une démarche « bottom-up » (« *Shaping the world atom by atom* ») que l'on oppose à l'approche « top-down » utilisée pour façonner un objet à partir d'une matière première. Mais en quoi est-ce différent de la démarche des chimistes de synthèse ? Je ne partage pas le point de vue de Bernadette Bensaude-Vincent quand elle affirme que « *les chimistes fabriquent des molécules en aveugle* »... qu'« *ils n'ont pas jusqu'ici traité les molécules comme des dispositifs susceptibles d'accomplir certaines fonctions* », ou encore que « *l'approche nano est plus d'inspiration biologique qu'une extension de la chimie* ». Il y a quand même longtemps que les chimistes organiciens se sont mis à « synthétiser des propriétés », qu'ils ont développé la chimie supramoléculaire, ou conçu des molécules capables de se répliquer. N'en va-t-il pas de même des chimistes inorganiciens, du solide ou de la molécule, qui réalisent depuis longtemps des matériaux en fonction d'un cahier des charges pré-établi, et enfin des chimistes « de la molécule unique », conçue pour rassembler les fonctions nécessaires à un dispositif autosuffisant ? Ce numéro de *L'Actualité Chimique* en donne quelques exemples d'école. Cependant, les opinions rapportées ci-dessus devraient alerter les chimistes sur l'image qu'ils donnent de leur travail d'aujourd'hui.

Le fait de travailler à l'échelle nano apporte-t-il réellement des changements qualitatifs ? Il est clair que le changement d'échelle conduit à des propriétés nouvelles (un nanotube de carbone n'est pas un bâton de graphite), encore largement inexploitées, mais la démarche est-elle différente ? La physique et la chimie quantiques ont régi de tous temps la chimie moléculaire, même si cette prise de conscience est plus récente. Ou la principale différence réside-t-elle dans la différence de propriétés des molécules uniques par rapport aux populations de molé-

cules ? Il serait très utile de creuser ce thème.

Quoi qu'il en soit, à la question « Construire des objets atome par atome, est-ce science-fiction ou réalisme ? », je pense qu'il faut répondre : non, il ne s'agit pas de science-fiction, les progrès déjà acquis dans les différents domaines de la synthèse le prouvent (même si certaines projections, allant jusqu'à prévoir que les nanotechnologies vont conduire à l'immortalité, relèvent du délire).

Considérer que la classification périodique est le supermarché dans lequel les chimistes viennent chercher leurs briques élémentaires semble tout à fait raisonnable. La matière est donc vue comme un réservoir d'informations qu'on a comparé au code génétique. Cependant, il ne s'agit pas de conclure, comme le souligne très justement Bernadette Bensaude-Vincent, à une libération de la matière, mais de porter une nouvelle attention à ses propriétés. Ceci ramène au débat entre platoniciens et aristotéliens sur la conception de la matière. Pour les premiers, la matière est un support passif sur lequel l'intelligence humaine imprime des formes, alors que pour les autres, l'information contenue dans un matériau émerge de la matière. C'est bien ce dernier paradigme qui sous-tend l'activité des chimistes. Quand ils manipulent des molécules ou des atomes, ils savent qu'ils exploitent et aménagent des propriétés qui leur sont inhérentes, mais qui ne seraient jamais mises à jour sans l'intervention de l'intelligence humaine, au niveau de complexité atteint aujourd'hui.

L'auteur poursuit une analyse intéressante des rapports entre matière et matériau : la notion de matière est un concept abstrait formé à partir de matériaux divers. C'est une condition pour faire de la science. Il a fallu attendre la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle pour voir apparaître une science des matériaux (considérés auparavant comme des singularités) qui étudie les relations entre structure, propriétés et fonctions. On cherche maintenant à fabriquer des matériaux fonctionnels, adaptés à une utilisation donnée, à faire du « sur mesure ». Mais pour cela, il faut avoir recours à des procédés qui interagissent avec la définition des structures et propriétés. La frontière entre pur et appliqué s'estompe. Les cibles de recherche passent donc de la matière au matériau.

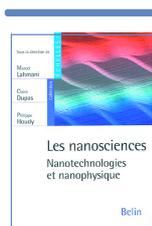
C'est dans ce transfert que Bernadette Bensaude-Vincent voit la réconciliation entre les deux conceptions de la matiè-

re. Les matériaux se distinguent de la matière par leur association à un projet humain. La valeur ajoutée contenue dans le matériau n'est pas le seul fruit de l'intelligence humaine, mais émerge aussi des propriétés de la matière inscrites dans les lois de la nature ; elle est le produit de la « conspiration » des deux. On ne peut qu'adhérer à cette proposition, mais il importe de l'étendre aux nano-objets eux-mêmes.

Pour revenir aux propos du début sur le développement durable et les rapports entre activité humaine et cycles de la nature, l'auteur souligne que l'entrée dans le monde des nanomatériaux, avec toutes les inconnues que l'on a actuellement sur leurs propriétés, en fait des objets de risque et fait craindre leurs dangers avant même que l'on soit arrivé aux réalisations commerciales. C'est un élément nouveau dans la planète écologie.

Cet ouvrage soulève des questions importantes. On ne peut que recommander sa lecture et inciter à prolonger le débat.

Andrée Marquet



### Les nanosciences Nanotechnologies et nanophysique

sous la direction de M. Lahmani,  
C. Dupas et P. Houdy  
720 p., 47,5 €  
Belin, 2004

En conclusion de sa préface à l'ouvrage, Hubert Curien, grand scientifique récemment disparu et grand pédagogue, écrit : « *Nous avons un grand besoin d'ouvrages scientifiques de qualité : en voilà un qui vient à son heure* ». Nous souhaitons dire ici que cette appréciation laudative vaut aussi bien pour un public de chimistes que de physiciens.

Il s'agit d'un fort volume, structuré en trois parties (les outils à l'échelle du nanomètre, les nano-objets, propriétés et applications) et 19 chapitres. Chaque chapitre est rédigé par un ou plusieurs spécialistes français de chacun des sous-domaines. Le sous-titre précise nanotechnologies et nanophysique.

La première partie décrit les outils

(lithographie, gravure, croissance de nano-objets sur les surfaces, microscopie à effet tunnel et à champs de force, champ proche optique, émergence des nanolithographies) qui ont permis la création des premiers objets et le développement des techniques d'études sans lesquels l'exploration du nanomonde à l'échelle de l'atome ou de la molécule serait impossible. La troisième partie décrit successivement l'électronique ultime (extrapolée des procédés actuels), ou l'électronique alternative (fondée sur de nouveaux composants, à un électron, mésoscopiques ou supraconducteurs, le nanomagnétisme et l'électronique de spin, le stockage de l'information, l'optronique, et les simulations numériques). Ces deux parties sont bien entendu à forte connotation physique.

Cependant, dans la deuxième partie relative aux nano-objets, à côté des chapitres sur les agrégats, colloïdes et nanofils, plus physiques, les chapitres sur les fullerènes et les nanotubes et sur les nano-objets moléculaires font la part belle à la chimie, et notamment à la chimie moléculaire. Il en va de même dans la troisième partie pour le chapitre relatif à l'électronique moléculaire qui est particulièrement didactique sur un sujet pourtant fort complexe. La biologie n'est pas absente avec un chapitre d'introduction à la nanophotonique pour la biologie.

L'ouvrage permet donc au chimiste de prendre connaissance de l'évolution rapide des concepts et des techniques en physique et en technologie, mais aussi de découvrir en quoi la chimie apporte dès aujourd'hui et peut apporter demain de nouveaux matériaux pour la nano-électronique ou l'électronique moléculaire. La somme des connaissances en matière de synthèse n'est pas pour rien dans l'avance rapide du domaine.

On comprend mieux cette interpénétration des disciplines après avoir lu l'introduction, où les éditeurs du volume montrent comment l'avènement proche des nanotechnologies risque de se faire en bouleversant l'évolution tranquille des dernières décennies en microélectronique au prix de « révolutions » non seulement au niveau des concepts (un monde « tout quantique »), mais aussi au niveau de l'approche des matériaux et des fabrications. L'approche « top-down », celle de la miniaturisation, si efficace jusqu'alors, où la physique statistique maintient ses droits, va devoir se doubler d'une approche « bottom-up », assemblant les nano-éléments par le bas : « le

transistor sera-t-il remplacé par des molécules ? Le fil de cuivre par des nanotubes de carbone ? ».

Il s'agit donc d'un immense chantier (où comme l'a dit R. Feynman : « *there is plenty of room at the bottom* »), dans lequel les sciences ne sont plus isolées, ne peuvent plus travailler en autarcie, et peuvent/doivent apporter chacune le meilleur d'elle-même en le faisant encore fructifier au contact des autres. Cette démarche est assurément, profondément, intrinsèquement pluridisciplinaire. Les éditeurs soulignent que cela crée de nouvelles obligations au niveau des programmes, des laboratoires comme de la formation des jeunes scientifiques. C'est l'un des objectifs de l'ouvrage que d'aider à cette formation, en proposant un ensemble homogène, mais qui peut être abordé par l'un ou l'autre des chapitres. La présentation très lisible, les figures remarquablement réalisées, aident au plaisir de la lecture d'un texte par ailleurs rigoureux. Un regret cependant – facile à effacer lors de futures éditions : l'absence d'un index.

Hubert Curien suggère avec raison dans sa préface que la part prise par la biologie dans les nanosciences est telle que cette discipline mériterait à elle seule un volume équivalent à celui-ci. Il ne paraît pas déplacé de suggérer pour terminer que la chimie – science centrale – dans ses diverses composantes (chimie moléculaire, chimie du solide, chimie des matériaux, chimie physique et chimie quantique), pourrait de son côté entreprendre une initiative semblable, dans le même esprit pluridisciplinaire, didactique et ouvert. Un tel ouvrage ne viendrait-il pas lui aussi à son heure ?

Michel Verdaguer



### Nanotechnology - An introduction to nanostructuring techniques

M. Kohler et W. Fritzsche  
272 p., 85 £  
Wiley VCH, 2004

Cet ouvrage est une introduction aux techniques de nanostructuration des matériaux de l'électronique qui sont essentiellement basées sur des méthodes physiques et correspon-

dent aux applications relatives à l'approche « top-down ».

L'introduction au nanomonde présente un survol général de toutes les notions essentielles qu'il faut intégrer pour aborder les nanosciences. La présentation des objectifs et des enjeux ainsi que le choix des méthodes sont clairement exposés, montrant toutes les conséquences que l'étude et la manipulation à l'échelle nanométrique imposent sur la détection et la mesure des propriétés.

Le chapitre 2 n'apprendra rien aux chimistes puisqu'il s'agit d'une présentation succincte d'un certain nombre d'éléments qui constituent les fondements de la chimie (molécules, liaisons, interactions, supramolécularité, etc.). A l'inverse, on entre avec le chapitre 3 dans le vif du sujet par la présentation des technologies utilisées pour le traitement des surfaces à l'échelle micrométrique. La description des technologies actuellement utilisées pour la préparation des composants électroniques par les techniques de masquage est bien détaillée. En outre, toutes les méthodes de dépôt de métaux – préparation des couches minces, dépôts chimiques en phase vapeur (avec ou sans activation préalable), etc. – sont aussi exposées de manière très claire. Il en va de même des techniques de formation de couches minces d'oxydes (« spin coating »).

La préparation des nanostructures est développée dans le chapitre 4. Il s'agit de la présentation des méthodes qui sont en cours de développement pour permettre l'accès aux composants électroniques de taille submicronique (0,1  $\mu$ ) indispensables à leur miniaturisation. Le principe de ces méthodes est bien présenté et clairement illustré par quelques exemples. La nanolithographie fait l'objet d'un exposé approfondi qui détaille toutes les possibilités susceptibles de façonner la surface d'un composant à l'échelle submicronique. En effet, l'emploi des radiations électromagnétiques ne permettant pas de descendre en dessous du micron, il devient nécessaire d'envisager l'utilisation de l'UV lointain ou des rayons X. Les premières approches sont décrites ainsi que les possibilités offertes par les microscopies à champ proche. Les techniques de nanolithographie utilisant les émissions d'électrons ont déjà permis d'obtenir des nanostructures (80 nm).

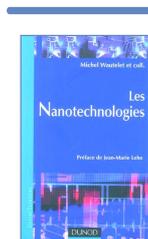
Le chapitre 5 est dévolu à la présen-

tation des nanostructures d'origine chimique étudiées à ce jour : diélectriques, minéraux, métaux, semi-conducteurs (Si et AsGa), nanotubes de carbone. Les structures à caractère organique sont présentées ainsi que les couches de Langmuir-Blodgett. Une attention particulière est donnée au traitement chimique de surface des matériaux siliciés et particulièrement dans le cas de molécules chélatantes, de biomolécules et d'architectures supramoléculaires.

Le chapitre 6 est consacré à la caractérisation des nanostructures obtenues en surface par les techniques disponibles : « secondary ion mass spectrometry » (SIMS), spectroscopie Auger, etc. Les deux derniers chapitres traitent des développements plus particuliers et sont orientés vers le futur des nanotechnologies.

Ce livre est accessible aux chimistes désireux d'acquérir quelques lumières sur des technologies actuellement utilisées et celles qui sont susceptibles de voir le jour dans les prochaines années. Il est facile à lire, clairement illustré et bien documenté car il se réfère aux principales revues relatives à chacun des domaines concernés.

Robert Corriu



### Les nanotechnologies

M. Wautelet et coll.  
224 p., 22 €  
Dunod, 2003

Cet ouvrage, conçu et écrit en français par une équipe d'auteurs enseignants et chercheurs à l'Université de Mons-Hainaut en Belgique, est une introduction aux nanotechnologies qui s'adresse à un large public : étudiants scientifiques et esprits curieux et cultivés. Il comporte neuf chapitres et trois brèves annexes (sur les techniques de microscopie électronique, de spectroscopie de photoélectron et d'imagerie RMN).

Dans la révolution nanotechnologique (chapitre 1), M. Wautelet précise les enjeux qui font passer de la micro-à la nano-électronique, du monde macroscopique au nanomonde, du fondamental – avec une physique

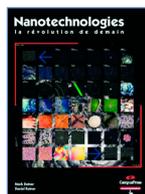
différente – à de multiples applications. Il poursuit dans le chapitre 2 en donnant les bases structurales et thermodynamiques de la structure et de la cohésion des surfaces, des interfaces et des nanoparticules (amas d'atomes, fullerènes et nanotubes). Le chapitre 3 porte sur la structure électronique des nanosystèmes, analysée à l'aide de la théorie de l'électron libre jusqu'au puits quantique et au blocage de Coulomb. Les chapitres suivants sont à la charge de plusieurs auteurs : électronique moléculaire, neuroélectronique, électronique plastique, fabrication des nanostructures. L'électronique moléculaire (chapitre 4), inscrite dans l'effort de miniaturisation, décrit les fils, les rectificateurs, les transistors, les diodes et les mémoires moléculaires, avec des explications élémentaires mais efficaces. La neuroélectronique (et la problématique neurone/transistor, l'ordinateur à ADN) est rapidement évoquée (chapitre 5). Les développements sur l'électronique plastique (chapitre 6), particulièrement intéressants, combinent des rappels fondamentaux sur les polymères conducteurs, le couplage électron-phonon, le dopage, les propriétés optiques et les applications industrielles permises par « l'électronique plastique » : diodes organiques électroluminescentes, détecteurs photovoltaïques et cellules solaires, transistors organiques et circuits intégrés plastiques. Le chapitre 7 décrit brièvement les techniques « classiques » de fabrication des nanostructures et évoque le rôle que pourrait y jouer la chimie supramoléculaire. Dans le chapitre 8, le lecteur est invité par MM. Alexandre et Dubois à entrer dans le monde des nanocomposites à matrice organique. Le chapitre 9 est consacré au nanomagnétisme avec un rappel sommaire du magnétisme dans la matière, un bref paragraphe sur les colloïdes magnétiques, l'utilisation des nano-aimants en thérapie et le biomagnétisme. Même avec des développements théoriques élémentaires sur chacun des problèmes abordés (un étudiant de licence-maîtrise, pardon : de licence 3-master 1, doit pouvoir suivre aisément les raisonnements), le parti pris des auteurs de présenter un panorama aussi complet que possible en peu de place les contraint à être parfois schématiques ou à ne pas traiter tel aspect particulièrement attirant – je pense par exemple aux machines moléculaires ou aux aimants à pré-

courseurs moléculaires et aux molécules-aimants – et le lecteur plus averti reste parfois sur sa faim.

On mesure également combien le domaine évolue rapidement. Depuis la parution du livre, de nombreux développements sont intervenus et de nouvelles voies se sont ouvertes. Il n'en reste pas moins que le livre est une introduction simple et utile à un domaine scientifique extrêmement vaste, qui va du plus petit au plus complexe.

Jean-Marie Lehn peut ainsi indiquer dans sa préface que l'on peut être reconnaissant aux auteurs de poser les bases des nanotechnologies et d'introduire ainsi le lecteur à un monde où « *par-delà la miniaturisation s'ouvre l'ère de la complexification* ».

MV



### Nanotechnologies La révolution de demain

M. et D. Ratner  
191 p., 23 €  
Campus Press, 2003

Il s'agit d'un ouvrage de vulgarisation écrit par deux acteurs actifs du développement des nanotechnologies, Mark Ratner étant l'un des précurseurs de l'idée d'« électronique moléculaire ». Le livre est donc traduit – parfois maladroitement – de l'anglais où le titre est plus savoureux que le titre français : « *Nanotechnology, a gentle introduction to the next big idea* ». Ce livre clair, bien illustré, comportant un utile glossaire, se lit avec plaisir. Les photos proviennent des laboratoires et des entreprises, en noir et blanc dans le texte et reprises en couleurs en annexe.

Les trois premiers chapitres présentent les nanotechnologies, leur importance et leurs bases scientifiques, introduites de manière très simple. Les puristes trouveront évidemment que certains raccourcis, images ou comparaisons sont par trop simplifiés... Le chapitre 4 est consacré aux outils des nanosciences (instruments d'étude et fabrication physique ou chimique). Le chapitre 5 fait un tour d'horizon des domaines de recherche,

qui sont approfondis tour à tour dans les chapitres suivants consacrés aux matériaux dits « intelligents » (traduction malencontreuse et trop répandue du mot « smart ») : détecteurs, applications biomédicales, optique et optoélectronique, marché des nanotechnologies (présenté de manière qualitative, sans données chiffrées). Le dernier chapitre, « *Les nanotechnologies et nous* », commente de manière critique les perspectives (grisantes ou terrifiantes) de l'application des nanotechnologies dans notre société et aborde les questions éthiques : « *Aussi avons-nous besoin, non seulement de scientifiques et d'ingénieurs, mais également de philosophes, d'hommes de loi, de théologiens et d'hommes politiques, afin de mener une réflexion éthique aussi pertinente que possible.* »

Cet ouvrage, justement présenté par les auteurs comme un « voyage au pays des nanotechnologies », permet à la fois d'en découvrir les différents aspects, en s'appuyant de manière vivante sur les derniers résultats (en 2003) des équipes de recherche, mais aussi de décrypter de manière critique le discours des thuriféraires ou des détracteurs des nanotechnologies. On comprend mieux après sa lecture, les promesses du domaine et ses périls potentiels.

MV

### A signaler

#### Nanosciences, nanotechnologies Rapport sur la science et la technologie n° 18

Académie des sciences, Académie des technologies  
480 p., 90 €  
Éditions Tec & Doc, 2004

Ce rapport élaboré par une commission *ad hoc* de l'Académie avec de nombreux experts est à l'origine de ce numéro de *L'Actualité Chimique* pour la partie chimie moléculaire. On y trouve les conclusions communes des académiciens et les recommandations de l'Académie.

#### Nanotechnology

G. Timp (ed)  
696 p., 102 €  
AIP Press, Springer, 1999

Une approche pluridisciplinaire et très documentée par 26 experts internationaux qui fait le point de trente années de développements scientifiques et instrumentaux.

**Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**

H. Singh Nalwa (ed)

10 000 p., 6 992 \$

American Scientific Publishers, 2004

Encyclopédie en dix volumes (la première dans le monde) couvrant tous les domaines des nanosciences et des nanotechnologies, pour tout public.

**Molecular electronics**

J. Jortner, M. Ratner (eds)

485 p., 125 \$

Blackwell Science, 2003

Publication de l'UIPAC faisant le point sur les développements de l'électronique moléculaire.

**Nanostructured materials**

H. Hoffmann, Z. Rahmann,

U. Schubert (eds)

194 p.

Springer, 2002

Numéro spécial de *Chemical Monthly* reportant les résultats d'une action COST éponyme.

**Molecular magnets****Recent highlights**

W. Linert, M. Verdager (eds)

210 p., 129,95 €

Springer, 2003

Numéro spécial de *Chemical Monthly* portant sur les résultats d'un programme éponyme de la Fondation Européenne de la Science.

**Nanoscale materials in chemistry**

K.J. Klabunde (ed)

292 p., 99,90 €

Wiley Interscience, 2001

Une introduction à la synthèse, la liaison et les applications des matériaux nanocristallins.

**Voir aussi...**

- *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*, W.B. Goddard, D.W. Brenner, S.E. Lyskevski (eds), CRC Press, 2002, 149,95 \$.

- *Molecular nanoelectronics*, M.A. Reed, T. Lee, American Scientist Publishers, 242,75 €.

- *Demain le nanomonde*, J.-L. Pautrat, Fayard, 2002, 18 €.

**Le phénomène « nano » dans L'Actualité Chimique**

Au cours de ces dernières années, *L'Actualité Chimique* a publié divers articles relatifs aux nanosciences : nano-objets, nanotechnologies, etc. Nous en faisons mention ci-après et vous informons que ce type d'information peut être facilement obtenu grâce au nouveau site web de la revue : [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

**Nanocomposites**

- F. Leroux, J.-P. Besse, Édifices lamellaires inorganiques/polymère : une valeur ajoutée mutuelle. Le cas des hydroxydes doubles lamellaires, **2004**, 274, p. 23.

- C. Gallet, J.-C. Prévôt, J.-C. Daniel, Nanocomposites à charges lamellaires et matrice polymère. Compte rendu d'un atelier de prospective, Lyon, 20-21 mars 2003, juillet **2003**, p. 58.

**Nanoencapsulation, applications industrielles**

- C. Duclairoir, Encapsulation et applications industrielles, juin **2000**, p. 24.

**Nanomatériaux**

- A. Rousset, Sur quelques aspects des nanomatériaux, **2005**, 288, p. 15.

- G. Schorsch, BASF/ISIS : une cohabitation originale dans les nanomatériaux, **2004**, 279, p. 29.

- J.-C. Nièpce, Condensateurs céramiques multicouches, mars **2002**, p. 74.

**Nanoparticules**

- P. Rodriguez, L. Reinert, M. Comet, H. Fuzellier, Synthèse de microtubules de dioxyde de titane par réplique de fibres de carbone et de particules submicrométriques supportées, **2005**, 283, p. 32.

- C. Pichot, D. Labarre, J.-C. Daniel, Nanoparticules polymères dans les sciences de la vie. Compte rendu de l'atelier de prospective EPF-GFP-UPMC, Paris, 24-25 mai 2004, **2005**, 282, p. 55.

**Nanoparticules et médicaments**

- K. Andrieux, D. Desmaële, J. D'Angelo, P. Couvreur, Nanotechnologies et nouveaux médicaments, nov.-déc. **2003**, p. 135.

**Nanoparticules, nano-objets, magnétisme**

- C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, P. Lecante, Synthèse organométallique de nano-objets magnétiques aux propriétés physiques contrôlées, **2005**, 283, p. 19.

- S. Dubois, J.-L. Duvail, L. Piraux, Élaboration et propriétés physiques de nanofilaments métalliques obtenus par voie électrochimique, avril **2000**, p. 42.

**Nanotubes**

- P. Poulin, Fibres de nanotubes de carbone : intelligentes, musclées et sensibles, **2005**, 282, p. 13.

- F. Lamari Darkrim, P. Malbruno, Les nanotubes de carbone et le stockage de l'hydrogène, décembre **2001**, p. 43.

- P. Delhaès, Les matériaux carbonés, décembre **2000**, p. 8.



L'industrie chimique a réussi à trouver, au long de son histoire, des réponses à des questions vitales pour l'humanité en contribuant à réduire les risques de disettes, à protéger la santé ou à soigner les pathologies, à maîtriser les agressions du milieu naturel et à mieux valoriser les ressources naturelles. Elle s'est développée sur ces priorités de la protection. Ces succès sont aujourd'hui considérés comme des acquis, même s'ils nécessitent une vigilance constante pour être maintenus. En ce sens, l'industrie chimique a largement contribué à décharger le consommateur final de sa propre obligation de précaution en créant les moyens d'améliorer la sécurité sanitaire, alimentaire ou domestique dans la plupart des aspects de la vie quotidienne, au moins dans nos pays développés. Ces réponses aux priorités fixées par la société ont créé des marchés qui structurent aujourd'hui largement l'activité des entreprises du secteur : la production de valeur ajoutée provient de plus en plus de la « sécurité ajoutée », alors que les innovations fondamentales des siècles passés se sont banalisées. C'est, à nouveau, la société qui fixe les règles du marché, duquel découlent les enjeux prioritaires pour l'avenir de l'industrie chimique. Ces enjeux augmentent, naturellement, d'un cran l'exigence de sécurité en considérant les bénéfices acquis comme « normaux » et en présentant un bilan des seuls risques associés, face auxquels le souci de la précaution s'exprime. L'exigence s'adresse

## La chimie, de la protection à la précaution

ainsi aujourd'hui à trois grands domaines. On attend d'abord et toujours de l'industrie chimique qu'elle continue d'apporter ses réponses aux urgences antérieures de protection qui ne sont pas encore réglées, puisque le risque de pénurie alimentaire, de catastrophe sanitaire ou l'insalubrité n'ont pas partout disparu, comme l'actualité nous le rappelle chaque jour. On attend d'elle aussi qu'elle élimine les effets résiduels liés à l'exercice de son activité, donc qu'elle maîtrise totalement les risques inhérents à la nature de ses métiers. On attend d'elle, enfin, qu'elle généralise la prise en compte de la précaution à la totalité du cycle de vie de ses produits pour dispenser l'utilisateur de la part de responsabilité qui lui incombe encore à travers le respect du « bon usage ». Face à de telles attentes, l'industrie chimique se trouve placée dans une situation nouvelle pour elle. Non pas tant du fait de la nature de ces exigences, que du fait de la multiplication et de la qualité des interlocuteurs qui s'adressent à elle et des voies utilisées pour l'expression de leurs attentes. L'exigence est devenue diffuse. L'entreprise est aujourd'hui devant une multitude de « parties prenantes » qui s'expriment au nom de consommateurs ou de citoyens, chacune avec sa propre cause et ses propres critères de jugement, en outre variables selon les pays. Un composite qui forme l'« opinion ». Ce contexte tranche avec celui auquel les entreprises de la chimie sont habituées : spécifications fixées par des clients qui sont rarement directement les consommateurs, règles de sécurité fixées par des autorités publiques, normes techniques établies par les instances compétentes, connaissances de base issues de la science. Leur rigueur

d'industriels place, parfois, les entreprises de la chimie en décalage avec les modes de fonctionnement de l'opinion. D'autant plus que les voies où ces interpellations s'expriment sont peu familières aux industries chimiques d'amont : ce sont celles du « grand public », avec leurs propres règles d'alerte, de dénonciation, d'accusation souvent, conditions d'accès aux médias de grande diffusion. Un mode émotionnel largement étranger aux pratiques plus techniques d'une industrie d'ingénieurs. Or, une des conditions nécessaires à la performance de l'industrie chimique dans sa réponse aux exigences de nos sociétés est qu'un échange sur les objectifs à atteindre, ainsi que sur les moyens et les modalités de leur réalisation, puisse avoir lieu entre acteurs de l'opinion et acteurs de l'industrie. Ce dialogue devrait permettre de renseigner les parties prenantes sur ce que leurs demandes impliquent de temps, de recherche, d'investissement, de coûts, afin qu'elles soient en mesure de s'accorder sur des priorités, des délais, des contreparties. Il s'agit, en somme, de créer ensemble les conditions d'un traitement consensuel et efficace de questions posées avec toute la compétence nécessaire et partagée, plutôt que de recourir à l'invective et de camper dans la défiance. Dans son développement, l'industrie chimique a déjà engagé cette intégration de la précaution aux côtés de la protection. Elle doit pouvoir aujourd'hui, dans un contexte où la société l'interpelle sur la hiérarchie de ses priorités, trouver les voies qui lui permettent de poursuivre ses activités tout en répondant aux impératifs de précaution.

**Alain Devic**  
Président de l'UIC

## Chimie et pôles de compétitivité

L'Union des Industries Chimiques se réjouit de la sélection des pôles de compétitivité annoncée par le Gouvernement. Ce choix s'inscrit parfaitement dans l'esprit des 29 propositions du groupe de réflexion stratégique<sup>1</sup> sur l'avenir de l'industrie chimique. Celle-ci, qui est un secteur essentiel irriguant toutes les composantes de l'industrie, sera partie prenante d'une vingtaine de pôles. L'industrie chimique engagera toutes ses capacités d'innovation pour contribuer à leur réussite.

L'industrie chimique sera fortement mobilisée sur deux projets à vocation mondiale : « Chimie-Environnement Lyon et Rhône-Alpes » (Axelera)<sup>2</sup> et « Industries et Agro-Ressources » (Europol'agro) présenté par la Champagne-Ardenne et la Picardie. Ces deux projets s'inscrivent clairement et fortement dans l'objectif de développement durable dans lequel est engagée l'industrie chimique.

En préparant des produits qui privilégieront les matières premières renouvelables, en concevant des procédés propres, en travaillant dans des conditions énergétiques optimisées et en suivant, en temps réel, les réactions chimiques grâce à une instrumentation analytique performante, l'industrie chimique confirmera son rôle incontournable au service du développement durable.

<sup>1</sup> Daniel Garrigue, député de la Dordogne et président du groupe de réflexion stratégique rassemblant des représentants des pouvoirs publics, des industriels, des organisations syndicales de salariés, des scientifiques et des personnes qualifiées, a remis à François Loos, ministre délégué à l'industrie, les 29 propositions le 5 juillet dernier.

<sup>2</sup> Retrouvez plus d'informations sur [www.axelera.org](http://www.axelera.org)

17 novembre 2005

**Procédés électromembranaires****Atelier du groupe Electrochimie**

Paris

- André Savall. Tél. : 05 61 55 61 10.  
savall@chimie.ups-tlse.fr

17-18 novembre 2005

**CMR 2005****Le risque cancérigène mutagène reprotoxique dans les produits et les procédés**

Saint-Étienne du Rouvray

- (*L'Act. Chim.*, 289, p. 67)
- <http://www.c2s-organisation.com/cmr05/>

22 novembre 2005

**Journée d'automne de la division Chimie organique**

Paris

- (*L'Act. Chim.*, 288, p. 62)
- Janine Cossy. Tél. : 01 40 79 44 29.  
janine.cossy@espci.fr

22-25 novembre 2005

**NOIS 2005****Nano-objets aux interfaces**

Montpellier

- (*L'Act. Chim.*, 288, p. 63)
- <http://www.iemm.univ-montp2.fr>

28-30 novembre 2005

**Biotech 2005****Carrefour européen des biotechnologies**

Lille

- <http://www.carrefour europeendesbiotechnologies.com>

29 nov.-2 décembre 2005

**Pollutec Paris 2005****Capitale environnement**

Paris-Nord Villepinte

- <http://www.pollutec.com>

30 nov.-1<sup>er</sup> décembre 2005**Chimométrie 2005****Congrès du groupe Chimométrie**

Villeneuve d'Ascq

- <http://www.chimimetrie.org>

25 novembre 2005

**Journée Grand Sud-Ouest**

Montpellier

La GSO rassemble traditionnellement les sections régionales Languedoc-Roussillon, Midi-Pyrénées et Aquitaine. Pour la première fois, la Société Catalane de Chimie a été associée à l'évènement, ce qui se traduira par la participation d'une trentaine d'étudiants en provenance de Barcelone. Cette journée, dont le programme scientifique sera organisé autour de trois thèmes principaux (chimie organique et bioorganique ; hétérochimie, catalyse, chimie de coordination ; chimie du solide, matériaux et polymères) sera l'occasion pour les jeunes chimistes de présenter le fruit de leur recherche.

- marc.taillefer@enscm.fr  
<http://www.enscm.fr/gso2005.htm>

2 décembre 2005

**Forum Sigma****Rencontres élèves ingénieurs/entreprises**

Clermont-Ferrand

- (*L'Act. Chim.*, 289, p. 67)
- <http://www.forumsigma.com>

5-6 décembre 2005

**USOUND5****5<sup>th</sup> Conference Applications of power ultrasound in physical and chemical processing**

Toulouse

- <http://inpact.inp-toulouse.fr/Usound5>

6-10 décembre 2005

**EMEC6****6<sup>th</sup> European meeting on environmental chemistry**

Belgrade (Serbie-Montenegro)

- <http://helix.chem.bg.ac.yu/emec6/>

12-14 décembre 2005

**10<sup>th</sup> European meeting****on supercritical fluids Reactions, materials and natural products processing**

Strasbourg

- <http://www.isasf.net/strasbourg>

13-14 décembre 2005

**12<sup>e</sup> Salon des ingénieurs****Salon du recrutement des ingénieurs et des scientifiques**

Paris-La Défense

- <http://www.cnisf.org>

14-16 décembre 2005

**Research advances in rational design of catalysts and sorbents****Rencontres scientifiques IFP**

Lyon

- <http://events.ifp.fr>

15-20 janvier 2006

**2<sup>nd</sup> EuCheMS school****on protein chemistry****Protein-protein interactions:****from genome to structure**

Verone (Italie)

- <http://www.cerm.unifi.it/FRCS-School-2006.html>

30 janvier 2006

**Approches thérapeutiques dans le traitement des infections pathogènes****Journée scientifique de la section****Languedoc-Roussillon**

Montpellier

- [perigaud@univ-montp2.fr](mailto:perigaud@univ-montp2.fr)

31 janvier-2 février 2006

**CEM 2006****7<sup>th</sup> International conference****on emissions monitoring**

Paris-La Défense

- <http://www.cem06.com>

12-15 mars 2006

**7<sup>th</sup> Florida heterocyclic****conference**

Gainesville (FL, États-Unis)

- <http://www.arkat-usa.org/ark/conferences.asp>

2-7 avril 2006

**21<sup>st</sup> IUPAC symposium****on photochemistry**

Kyoto (Japon)

- <http://www.pac.ne.jp/photoiupac2006/info.html>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.

### André Rassat, un chimiste curieux

*André Rassat, professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie et à l'École Normale Supérieure, membre correspondant de l'Académie des sciences, est décédé le 16 juillet 2005 à Paris, à l'âge de 73 ans.*



André Rassat avait effectué ses études secondaires au lycée de Bédarieux (Hérault). Élève de l'École Normale Supérieure, il y a mené à bien, sous la direction du professeur Kirrmann, une thèse sur « Quelques problèmes de stéréochimie des dérivés du bicyclo(2,2,1)heptane ».

Il a débuté sa carrière comme professeur de chimie à l'Université Joseph Fourier de Grenoble en 1961. A la même époque, à la demande de Louis Néel, il a implanté avec Didier Gagnaire et d'autres chercheurs un programme de recherche fondamentale en chimie au CEA de Grenoble. Il y était chargé de synthétiser des radicaux organiques stables possédant une raie de résonance paramagnétique électronique particulièrement fine pour aider à la détection d'objets magnétiques dans des spectromètres ultrasensibles. Son talent pour la synthèse organique rejoignait directement les applications. Ces activités ont servi de support au développement de la magnétochimie au LETI (Laboratoire d'électronique et de technologies de l'information, Grenoble). Le Laboratoire de chimie organique physique qu'il avait créé au CEA a rapidement acquis une renommée internationale pour ses travaux sur les molécules organiques à couches électroniques ouvertes et, plus particulièrement, sur les radicaux libres nitroxyde. En 1982, il a réorganisé le département de chimie de l'Université Joseph Fourier avant de devenir professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et à

l'École Normale Supérieure où il a poursuivi ses recherches, tant en chimie expérimentale qu'en chimie théorique.

André Rassat était intarissable en idées nouvelles. Sa prédilection pour les choses simples et belles l'a amené à concevoir par exemple une molécule adamantane diradicalaire, stable, où les orbitales moléculaires contenant les deux électrons célibataires sont orthogonales, conférant à la molécule un état triplet : un dioxygène organique... L'empilement de ces molécules dans le cristal conduit à un aimant purement organique, avec une température de Curie record parmi les aimants organiques de 1,48 K. Le résultat a été publié dans la revue *Nature*.

La renommée de ses travaux sur les radicaux libres nitroxyde ne saurait masquer la diversité de ses intérêts scientifiques. Ses études consacrées aux stéroïdes et aux produits naturels, et plus récemment aux fullerènes, ont fait l'objet de nombreux articles de grande originalité.

Avec la disparition d'André Rassat, la communauté scientifique perd un membre curieux, éclectique, pétillant, de grande culture. Son enthousiasme pour la science a été un exemple pour ses collaborateurs, pour ses collègues et pour les nombreux élèves qu'il a contribué à former à l'Université et à l'École Normale Supérieure.

**Anne-Marie Giroud, Paul Rey  
et Michel Verdaguer**

*Ndlr : André Rassat poursuivait une activité scientifique intense. L'Actualité Chimique est honorée qu'il ait accepté de contribuer à la qualité de ce numéro spécial en tant qu'arbitre. La rédaction et la Société Française de Chimie s'associent à la peine de sa famille, de ses collègues et amis.*