

Robert Corriu, le magicien du silicium



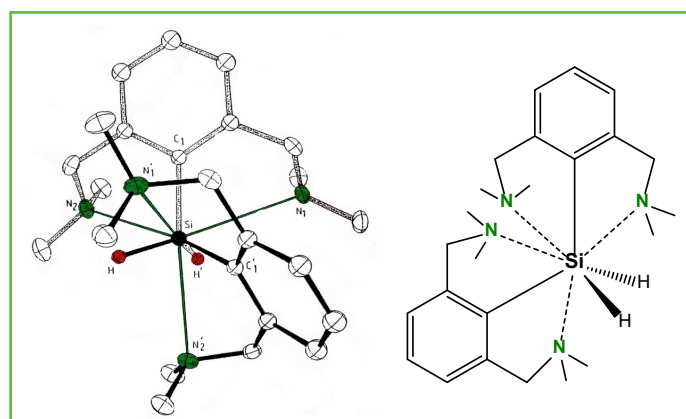
Robert Corriu en 1996.

Photo aimablement fournie par Catherine Foucou, DR.

Robert Corriu (1934-2016), fils d'un menuisier-ébéniste, naquit en terre catalane, dont il chérissait les paysages et dont il portait haut et fort l'accent et la joie de vivre. Infatigable, passionné, créatif, il a illuminé son environnement professionnel par son humanité, sa passion de la chimie et son sens de l'humour.

Son parcours, jalonné de multiples distinctions nationales et internationales, est singulier en ce sens qu'il a subodoré très tôt les potentialités du silicium – si différent du carbone quoique juste en dessous dans la même colonne du tableau de Mendeleïev et plus connu des physiciens du photovoltaïque que des chimistes –, pour en faire un outil chimique dont il fut l'inspirateur et le héros. Rien cependant d'un labourage obsessionnel d'un filon, mais une curiosité toujours en éveil et une capacité remarquable à renouveler son inspiration tout en étant « silicium d'abord, silicium encore, mais toujours nouveau ». Si Antoine Laurent de Lavoisier est universellement connu comme « le premier chimiste » grâce à son « *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* », Robert Corriu aurait pu l'être grâce à cette maxime : « *Rien ne se perd, tout se transforme pour créer !* » C'est au dos de centaines d'enveloppes, de bouts de papiers ou de tout ce qui pouvait recevoir son écriture petite et difficilement déchiffrable qu'il griffonnait notes, équations et références. Quant au tableau de son bureau...

Il fit un séjour de quelques années à l'Université de Poitiers (1964-1969) dont tous les « pictaves » locaux de souche ou importés se souviennent, et où il portait en bandoulière la méfiance du vert du Poitou et la nostalgie de ses cailloux nats, qu'il trompait en arpentant les gravières et autres secteurs « miniers », dont il revenait chargé de fossiles. C'est durant cette période qu'il s'oriente vers la chimie du silicium, voulant notamment comprendre pourquoi et comment ses réactions de substitutions nucléophiles ont lieu en conservant ou en inversant la configuration du silicium tétraédrique et très rarement avec racémisation. Il montre que ce dernier processus fait intervenir des intermédiaires dans lesquels le silicium prend une coordinance cinq ou six, ouvrant la voie d'une chimie très riche des espèces hypervalentes du silicium. En fait, la coordination huit a même été atteinte mais au-delà n'a pas été possible en dépit de son enthousiasme pour forcer les limites de « l'hypercoordination » du silicium jusqu'à la valeur de douze qu'il considérait comme atteignable.



Silicium octacoordonné avec quatre liaisons de coordination entre l'azote (en vert) et l'atome de silicium.

Soutenu au niveau national par le CNRS et localement par ses anciens collègues dont André Casadevall (père des IUT), il fonde à Montpellier le Laboratoire de Chimie des Organométalliques, pépinière de la chimie organique française du silicium, qui confortera sa notoriété internationale. Ses travaux sur la stéréochimie dynamique et la réactivité des composés hypervalents constituent l'une de ses contributions majeures : mise en évidence des processus d'isomérisation des entités pentacoordonnées, isolement de structures originales, à coordinance sept et huit, de cation siliconium, stabilisation d'espèces à basse valence par coordination intramoléculaire, rapprochant la chimie organique du silicium de celle du phosphore et non du carbone.

Au même moment, il enrichit la chimie du silicium avec la chimie des métaux de transition, qui connaît alors de nombreux développements, en s'intéressant à la chimie de



Robert Corriu à Kyoto (Japon) en 1982 comme professeur invité par la Société Japonaise de Promotion de la Science (JSPS). Assis de gauche à droite : T. Hayashi, M. Ishikawa, R. Corriu, M. Kumada, K. Tamao. Photo aimablement fournie par Koehi Tamao, DR.

coordination du ligand silyle et à l'activation catalytique des silanes (liaison à trois centres dans les complexes de manganèse, réduction et couplage catalysés par les complexes de nickel et titane, catalyse asymétrique). La réaction de couplage croisé entre un réactif de Grignard alkyle ou aryle et un dérivé halogéné aryle ou vinylique catalysé par des complexes de nickel, qu'il publie simultanément et de façon indépendante aux travaux de l'équipe japonaise de Makoto Kumada en 1972, marque un jalon et un nouvel élan (couplage de Kumada-Corriu apparenté au couplage C-C catalysé par des composés du palladium).

On doit à Robert Corriu d'autres exemples, multiples, de son imagination et de son sens du concret, de méthodes originales pour la synthèse organique : réaction de réduction et de condensation *via* l'activation nucléophile des liaisons silicium-hydrogène, silicium-oxygène, silicium-azote... ; activité catalytique des ions fluorures vis-à-vis des substitutions nucléophiles sur le silicium (un exemple jusque-là paradoxal d'assistance nucléophile à la substitution nucléophile), toujours bien utile pour la déprotection des fonctions alcools ; la préparation, à partir de silice, d'organosilanes, dans des conditions douces (chimie verte avant la lettre), etc., c'est encore lui. Comme le furent ses approches de la stabilisation d'entités siliciées réactives dans la sphère de coordination des métaux de transition. Il a ainsi développé la chimie de coordination des siloles, analogues siliciés de cyclopentadiène à l'origine d'applications dans des domaines aussi divers que les OLED (« organic light emitting diode »), les dispositifs OPV (« organic photovoltaics »), la détection d'agents chimiques ou l'imagerie médicale.

L'esprit toujours en éveil et tout aussi intéressé par la recherche et les conditions pratiques de sa mise en œuvre, il initia, en 1986, avec Rhône-Poulenc et l'aide du CNRS, une unité mixte de recherche (UMR), à l'origine dénomination d'un laboratoire associant à égalité organismes publique et privé avant de devenir plus tard le label d'un laboratoire résultant d'associations plus variées. Ce Laboratoire des Précurseurs Organométalliques de Matériaux lui ouvrira de nouvelles perspectives thématiques : la chimie des matériaux à base de silicium à haute performance thermomécanique, la préparation de fibres de faible diamètre permettant le tissage pour des applications aérospatiales. Les concepts de la

chimie moléculaire amèneront très naturellement Robert Corriu aux procédés sol-gel en proposant de nouvelles voies pour élaborer des matériaux oxydes dans des conditions non hydrolytiques originales ou pour construire de nouvelles architectures hybrides organique/inorganique, et à collaborer avec les physiciens sur les nanosciences. Après tout, comme il aimait à rappeler, l'échelle « nano » n'était-elle pas le quotidien du chimiste ? D'ailleurs pour lui, ce n'était pas seulement une histoire de taille ; il avait sa propre définition d'un nanomatériau : les groupements fonctionnels devaient être parfaitement agencés les uns par rapport aux autres et seuls les chimistes possédaient les outils nécessaires pour les concevoir.

L'activité du Laboratoire Chimie moléculaire et Organisation du Solide, qu'il dirige à partir de 1996, s'est ainsi centrée sur l'élaboration de matériaux hybrides par des méthodes de « chimie douce » particulièrement adaptées à la synthèse de solides hors équilibre thermodynamique, en particulier les matériaux hybrides organique/inorganique structurés à l'échelle nanométrique et à porosité ouverte et organisée. Il est ainsi devenu l'un des pionniers des matériaux fonctionnels hybrides, notamment par sa contribution à l'émergence des organosilanes pontants comme précurseurs moléculaires de silices hybrides fonctionnalisables à façon, exploitant leurs propriétés d'auto-assemblage. Une nouvelle famille de silices hybrides mésoporeuses, les PMO (« periodic mesoporous organosilicas »), est exploitée dans divers domaines d'application : catalyse, séparation, séquestration/encapsulation de petites molécules, nanomédecine, etc. Dans ce dernier domaine, soulignons le succès récent d'une jeune équipe de chercheurs issus de son laboratoire dans la synthèse de nano-PMO utilisées dans la délivrance de principes actifs par stimuli externe au sein même des cellules cancéreuses.

Ce contrôle de l'architecture à l'échelle nanométrique est aujourd'hui un enjeu majeur dans la construction de matériaux « avancés », qu'il s'agisse de générer une propriété « collective » (par exemple de conduction ionique) ou d'améliorer l'accessibilité de sites fonctionnels (par une meilleure dispersion) et leur efficacité (des sites de topologie rigoureusement identiques plutôt qu'une distribution, par exemple pour la catalyse ou la reconnaissance moléculaire). Cet axe de recherche, autour de l'auto-assemblage et de la nanostructuration, est considéré aujourd'hui comme l'une des marques originales de la chimie des matériaux à Montpellier et trouve largement sa place dans le projet du Labex CheMISyst (2011) qui fédère la recherche des quatre UMR constitutives du Pôle Chimie Balard.



Congrès sur le silicium à Montpellier. Photo aimablement fournie par Catherine Foucou, DR.

Élu à l'Académie des sciences en 1991 et membre fondateur de l'Académie des technologies, Robert Corriu fut très attaché notamment à la première. Il y coordonna les travaux de la section de Chimie en assumant le poste de délégué de section. À la demande de Guy Ourisson, il prit une part importante dans la rédaction des nouveaux statuts de l'Académie qui seront définitivement adoptés en 2002. Il s'impliqua dans la rédaction et la coordination de *Rapports sur la Science et la Technologie* (RST). Sous son égide, fut publié en 2000 un rapport sur les systèmes moléculaires organisés, carrefour de disciplines à l'origine de développements industriels considérables. Dans ce volume, le point est fait sur l'auto-organisation des molécules induisant un ordre à longue distance à l'échelle moléculaire, influençant ainsi la chimie, la physique, l'interface avec le vivant et le génie des procédés. En 2004, ce fut le tour d'un rapport sur les nanosciences et nanotechnologies et les avancés en chimie, physique et technologies*.

Par ailleurs, dépassant le domaine de la science pure, il a démontré son attachement à nos institutions et à la démocratie en préfaçant avec Jean-Marie Lehn un ouvrage de Diana Bouayad-Amine intitulé *Passeport pour la Démocratie*. En 2008, fut publié par les éditions de l'École Polytechnique l'ouvrage *Chimie moléculaire sol-gel et nanomatériaux* avec Nguyen Trong Anh, qui l'avait d'ailleurs initié à la chimie théorique dans les années du silicium « moléculaire ».

Sur le plan local, il assumait de très nombreuses fonctions destinées à promouvoir une image dynamique et positive de la chimie, à aider les étudiants, s'impliquant dans la formation permanente et dans l'Académie des sciences et des lettres

de Montpellier dont il suivait avec régularité les travaux. Hôte sans rival lors du tricentenaire de l'Académie montpelliéraine en 2006, il « délocalisa » une session complète de travail de l'Académie nationale à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc (aussi Montpellier 2, maintenant Université de Montpellier), puis au château de Castries, alors propriété de l'Académie « parisienne ». Le colloque qu'il organisa dans ce contexte sur le thème des apports récents de la science à la médecine est encore dans les mémoires. Bon vivant, il savait choisir le meilleur et s'était monté une cave exceptionnelle qu'il aimait partager avec ses amis.

Le silicium étant l'élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, l'horizon est largement ouvert aux scientifiques, et notamment aux chimistes, en collaboration avec les physiciens, les biologistes et les modélisateurs, pour augmenter encore les lettres de noblesse de cet élément que nous foulons au pied tous les jours. Là aussi, visionnaire en chimie, et en sciences en général, Robert Corriu aura été précurseur.

Ce document s'inspire de la notice, rédigée par un groupe de Montpelliérains dont des anciens du Laboratoire « Corriu », disponible sur le site de l'Académie des sciences. L'Actualité Chimique remercie son président pour son accord ainsi que les auteurs des documents cités [1-2].

* Rappelons à ce propos qu'avec Michel Verdaguer, il a coordonné le numéro spécial « Chimie moléculaire et nanosciences » de *L'Actualité Chimique* paru en novembre 2005.

[1] Académie des sciences : www.academie-sciences.fr/fr/In-memoriarn-robert-corriu.html

[2] Académie des sciences et des lettres de Montpellier : www.ac-sciences-lettres-montpellier.fr/academie_edition/sources/index.php?page=in_memoriarn_detail&id=52

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !

