L'évolution de la chimie moléculaire vers les matériaux

par Robert CORRIU
Membre de l'Académie des Sciences
Membre Senior de l'Institut Universitaire de France
Chaire de Chimie Moléculaire
34095 Montpellier Cedex 5

Depuis quelques décennies, la chimie a entamé une évolution qui a totalement modifié les contours traditionnels de ses sous-disciplines. Trois facteurs ont contrôlé cette évolution :

– L'émergence de recherches actives et fructueuses aux frontières de la biologie et de la physique qui a permis l'élargissement des perspectives offertes aux chimistes ;

– L'évolution rapide des méthodes instrumentales qui a, d'une part, ouvert de larges possibilités d'analyse et de caractérisation permettant d'aborder des champs de recherche interdits dans la décennie précédente et a, d'autre part, obligé les chimistes à intégrer dans leur quotidien, des méthodes de physicien ;

– Enfin, l'apparition de concepts unificateurs rationalisant l'ensemble des faits expérimentaux qui a permis une évolution des méthodes de pensée aboutissant au déplacement des frontières internes à la discipline.

La chimie physique par exemple a tellement élargi son champ d'action qu'elle fait partie intégrante d'autres sous-disciplines. Ainsi parle-t-on de physico-chimie des polymères ou de physico-chimie des interfaces, car les chercheurs travaillant dans ces domaines n'ont pu avancer qu'en devenant eux-mêmes de véritables physico-chimistes. Par ailleurs, la chimie minérale et la chimie organique ont évolué vers la chimie du solide d'une part et la chimie moléculaire d'autre part, en élargissant leurs objectifs et en assimilant de nouveaux concepts et de nouvelles méthodes.

La chimie moléculaire couvre le champ d'investigation correspondant à la chimie qui peut être élaborée en solution et qui aboutit à l'obtention de molécules isolées organiques, minérales ou organominérales. En première approximation toutes les propriétés observées sont inhérentes à la molécule elle-même, éventuellement modifiées par les interactions avec le milieu : interaction avec le solvant et interactions avec d'autres molécules. Les données spectrométriques d'absorption : infrarouge et ultraviolette,

celles de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou de spectrométrie de masse sont les véritables «empreintes digitales» du produit chimique.

A l'inverse la chimie du solide «ignore» la notion de molécule car tous les atomes constitutifs sont liés chimiquement et donc interdépendants, et ce aussi bien dans le cas des solides ordonnés que dans celui des solides présentant une organisation à courte distance ou même totalement dépourvus de toute périodicité.

Les solides constituent la grande majorité des matériaux. On peut définir ceux-ci comme des ensembles chimiques doués de propriétés physiques, optiques, magnétiques, électriques, mécaniques, etc. et susceptibles d'être mis sous forme de films, de matrices ou même de fibres. La caractérisation des solides est plus complexe que celle des molécules, car, aux données microscopiques d'origine spectrométrique, s'ajoutent les données relatives, d'une part à l'organisation des motifs, soit à courte soit à longue distance, et d'autre part celles relatives à la texture du solide (surface spécifique, porosité, etc.).

La chimie du solide constitue l'interface avec la physique, et la science des matériaux s'est développée en intégrant les apports de la chimie à ceux de la physique, de la mécanique et du génie des procédés. Il s'agit d'un champ typiquement pluridisciplinaire qui a connu un très grand développement avec d'immenses avancées. Il s'est révélé particulièrement attractif pour une grande partie des chimistes minéralistes.

De son côté, la chimie moléculaire s'est constituée sous l'influence de trois paramètres. En premier lieu, les concepts unificateurs développés par Ingold et son école ont permis la compréhension des mécanismes intimes contrôlant la réaction chimique. Ainsi les réactions se produisant sur un atome de silicium, de fer ou de carbone obéissent aux mêmes règles générales. L'emploi de méthodes spectrométriques d'identification a aussi joué un rôle déterminant dans l'évolution convergente des chimies organique, inorganique et de coordination. Enfin, l'emploi de synthèses multiétapes constitue le troisième paramètre. Cette possibilité ouvre en effet des perspectives quasi infinies de préparation des architectures moléculaires car les chimistes disposent d'une très grande variété de voies synthétiques et de combinaisons potentielles qui représentent un outil puissant, varié et précis. Il est possible de lier le carbone à tous les autres éléments et les ensembles polyhétéroatomiques sont devenus de plus en plus courants. Ainsi des molécules très complexes, naturelles ou sorties de l'imagination de chimistes ont-elles été élaborées (cf. figures 1 à 9). Notons que la chimie macromoléculaire a bénéficié de toutes les avancées discutées précédemment, ce qui a permis l'accès à un grand nombre de nouveaux polymères.

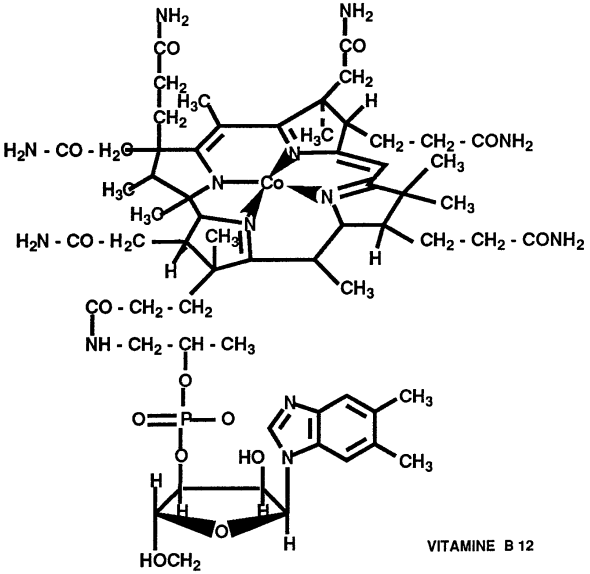


Figure 1 : R.B. WOODWARD - Université de Harvard (USA).

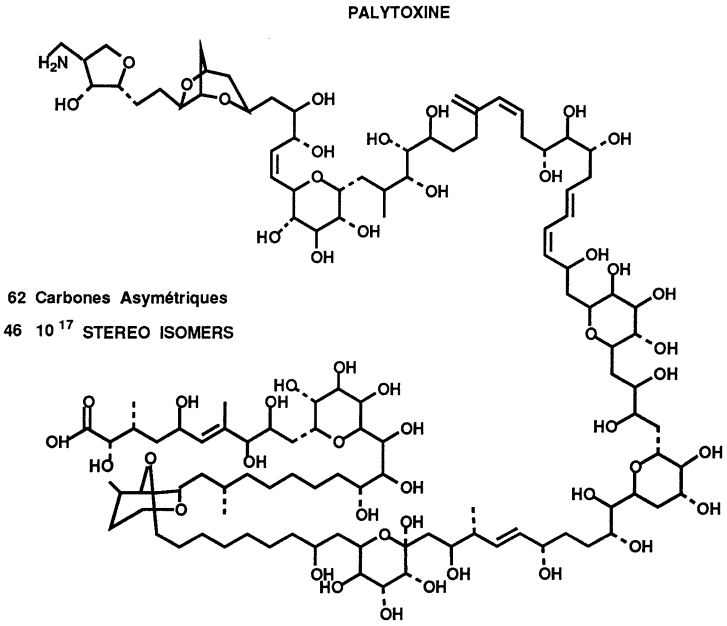


Figure 2 : Y. KISHI - Université de Harvard (USA).

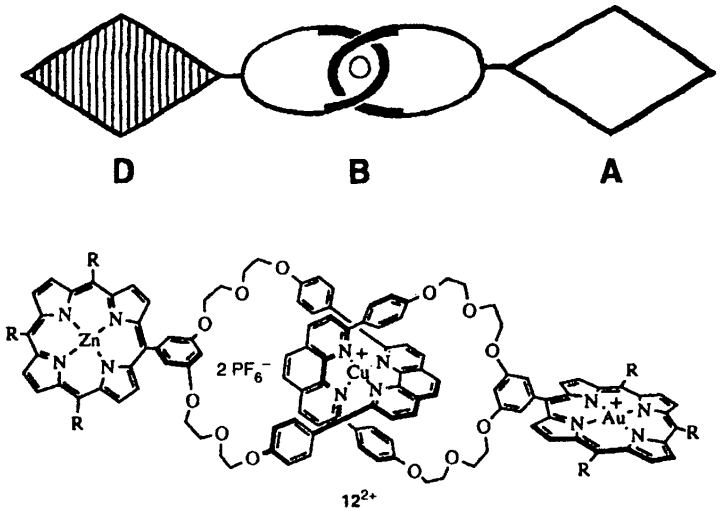


Figure 3 : J.-P. SAUVAGE - Université de Strasbourg.

Les enchaînements de type caténane sont possibles grâce à des synthèses contrôlées à chaque étape, utilisant, en particulier, la complexation tétraédrique autour d'ions Cu^{+}.

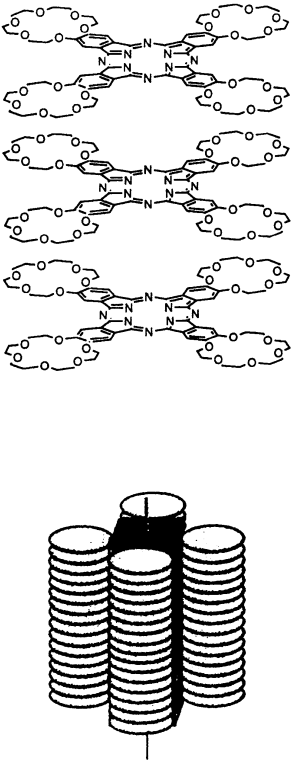


Figure 4 : R.J.M. NOLTE - Université de Nijmegen (Pays-Bas).

A partir des noyaux hétérocycliques centraux, l'empilement de ces molécules permet une conduction électronique. Une conduction ionique est possible dans les canaux latéraux susceptibles de complexer les ions alcalins.

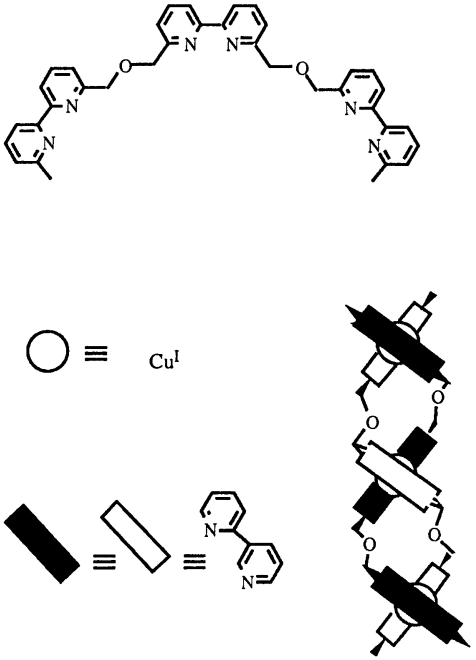


Figure 5 : J.-M. LEHN - Collège de France - Paris.

La figure 5 illustre la possibilité de formation spontanée de structures auto-organisées induites par des interactions intermoléculaires (organisation en double-hélice).

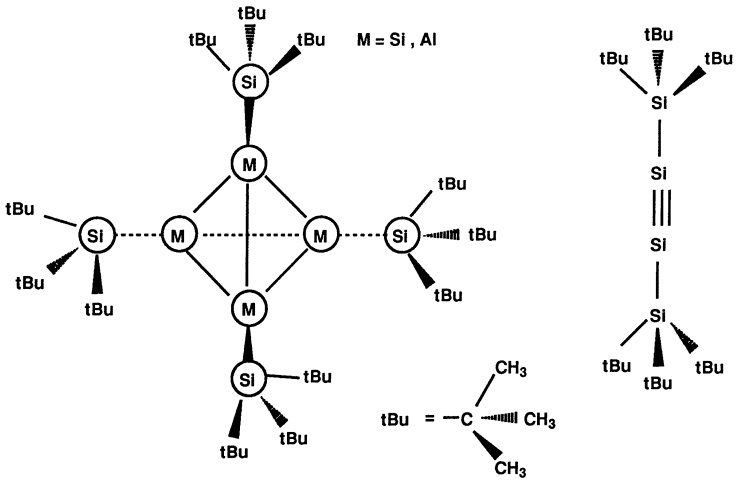


Figure 6 : N. WIBERG - Université de Munich (Allemagne).

Ces produits illustrent la flexibilité des arrangements moléculaires impliquant des métaux : multiplicité des liaisons métal-métal ou possibilités d'empilement autour des atomes métalliques.

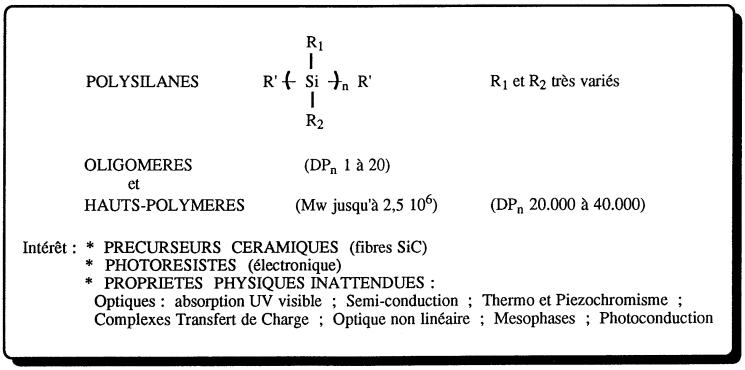


Figure 7 : R. WEST - Université du Wisconsin (USA).

Les polysilanes constituent une classe de polymères présentant des propriétés inattendues très différentes de celles des molécules carbonées correspondantes : les paraffines. Ils présentent des spectres d'absorption dans le visible, ils sont semi-conducteurs, thermo et piézochromes, photoconducteurs et sont susceptibles de présenter des propriétés de mésophase et d'optique non linéaire. Ce type de propriétés se trouve en général dans les molécules organiques présentant des électrons π conjugués. Dans le cas de polysilanes elles découlent des transitions possibles entre les niveaux d'énergie des liaisons σ et σ^*.

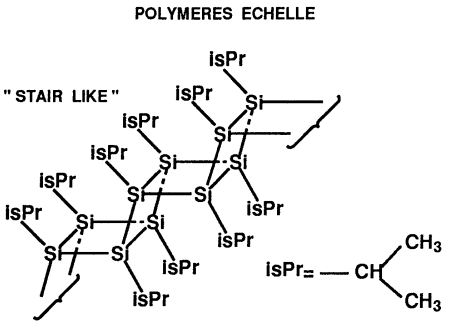


Figure 8 : H. MATSUMOTO - Université de Gunma (Japon).

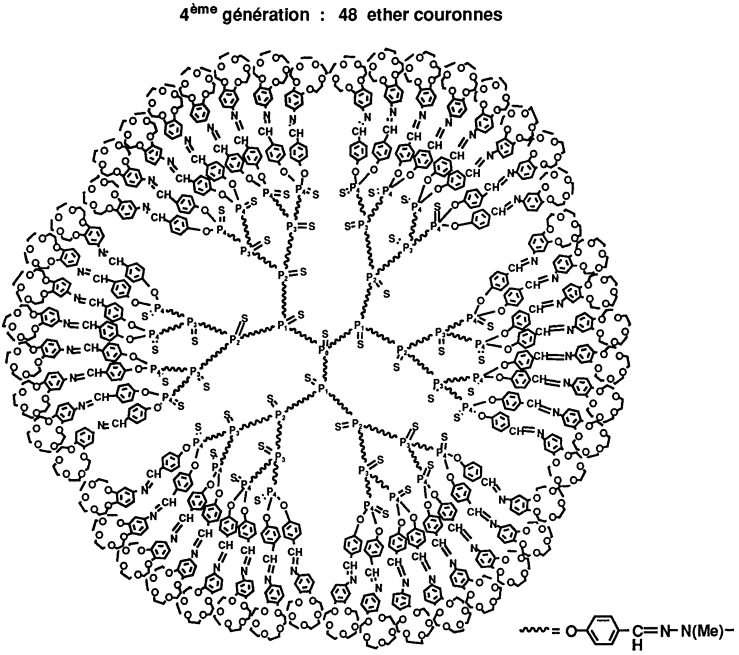


Figure 9 : J.-P. MAJORAL - Université de Toulouse.

Les dendrimères sont une nouvelle classe de macromolécules qui correspondent à des enchaînements successifs d'un motif moléculaire autour d'un cœur rigide. On espère de ces ensembles des propriétés de support de catalyseur ainsi que des propriétés mécaniques par leur inclusion dans des polymères.

L'état actuel des connaissances permet à la chimie moléculaire de se fixer des objectifs encore plus ambitieux. La chimie à la frontière du vivant est l'un des plus importants puisqu'il s'agit de connaître l'ensemble des mécanismes qui régulent et conditionnent la vie. Un autre qui correspond à l'objet de ce texte, vise à la maîtrise des propriétés de la matière par une élaboration contrôlée. En effet, alors que la chimie moléculaire prépare les structures par une approche procédant étape par étape, la synthèse des matériaux s'effectue essentiellement soit par voie thermique à l'état solide, soit par réaction entre éléments à très haute température ou par synthèse hydrothermale s'effectuant en autoclave. Toutes ces méthodes aboutissent à l'obtention de solides le plus souvent cristallins ou ordonnés à moyenne distance, et correspondent à des synthèses qui s'effectuent en un nombre restreint d'étapes, souvent une seule, et pour lesquelles le contrôle thermodynamique est prépondérant. L'objectif très difficile et très ambitieux que les molécularistes se sont fixés, consiste à inventer la chimie qui permettra de contrôler étape après étape l'élaboration d'un matériau dans lequel les différentes propriétés physiques visées seront rassemblées et organisées.

Cet exposé laissera volontairement de côté les polymères et les matériaux moléculaires tels que les mésophases ou les cristaux doués de propriétés physiques, pour se consacrer à l'obtention des matériaux non cristallins.

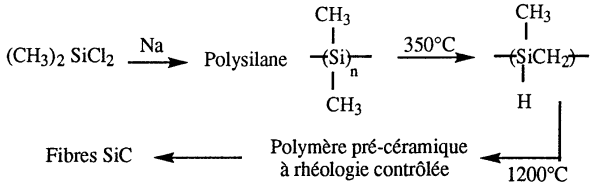
1. OMCVD

Le cas le plus simple à présenter est celui des dépôts chimiques en phase vapeur obtenus à partir de composés organométalliques (OMCVD). Ces dépôts s'effectuent par pyrolyse de molécules ou d'ensembles de molécules organométalliques. La pyrolyse provoque une décomposition contrôlée conduisant à des espèces très réactives de courte durée de vie. Ces espèces se recombinent sur la cible pour donner le dépôt attendu. L'exemple le plus illustratif est la préparation de films de carbure de silicium SiC, solide semi-conducteur et doué de propriétés thermomécaniques élevées. Ces dépôts de SiC ont été obtenus à l'état pur par pyrolyse d'un précurseur astucieusement choisi $CH_3H_2Si—SiH_2CH_3$. L'obtention de SiC ne comportant d'excès ni de carbone ni de silicium est devenue possible grâce à la connaissance du mécanisme de décomposition de ce précurseur qui implique la formation d'intermédiaires très réactifs tels que le silène $H_3Si = CH_2$ ou le silyne $HSi \equiv CH$ dont la recombinaison aboutit à SiC pur après élimination progressive de H_2.

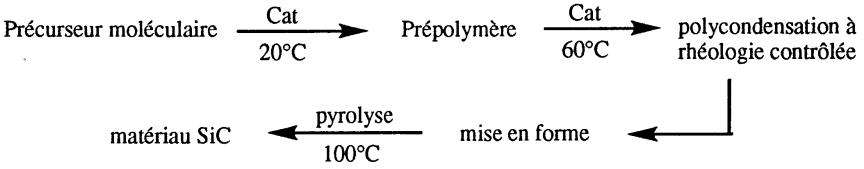
2. LES CÉRAMIQUES

Les céramiques à propriétés thermomécaniques élevées telles que les carbures et les nitrures de silicium SiC et Si_3N_4 ont pu être préparées sous forme de films, de

matrices et même de fibres grâce à une voie moléculaire qui permet la mise en forme du matériau au cours d'un stade pré-céramique. Cette mise en forme d'un matériau solide de très grande dureté (voisine de celle du diamant), d'une résistance mécanique exceptionnelle, et dont le point de fusion avoisine les 1500°C représente une véritable gageure qui n'est possible qu'en empruntant une voie moléculaire. Elle consiste en la préparation d'un polymère organométallique et sa transformation en solide purement minéral. C'est au cours de cette transformation organique-minéral qu'un stade à rhéologie contrôlée permet la mise en forme du solide. Le procédé industriel actuellement utilisé permet d'obtenir les fibres de SiC.



Les derniers résultats ont remplacé l'étape de la polymérisation au Na par des réactions catalytiques. Ainsi un polymère précéramique réticulé et à rhéologie contrôlée peut-il être obtenu en une seule étape à partir d'un précurseur convenablement choisi grâce à l'emploi d'un catalyseur dont l'activité est modulable en fonction de la température.



3. LA CHIMIE SOL-GEL ET LES MATÉRIAUX HYBRIDES

La polymérisation minérale quelquefois appelée «chimie douce» par opposition à la chimie des hautes températures, constitue certainement la méthode ouvrant les plus larges possibilités. Ce qu'il est convenu d'appeler le procédé sol-gel, permet d'obtenir directement un oxyde en une seule étape d'hydrolyse d'un alcoxyde. Cette réaction conduit à l'oxyde sous forme d'un solide monolithe qui peut être séché et transformé en matériau (verre ou céramique) à des températures plus faibles que celles qui sont utilisées par la voie thermique classique (figure 10).

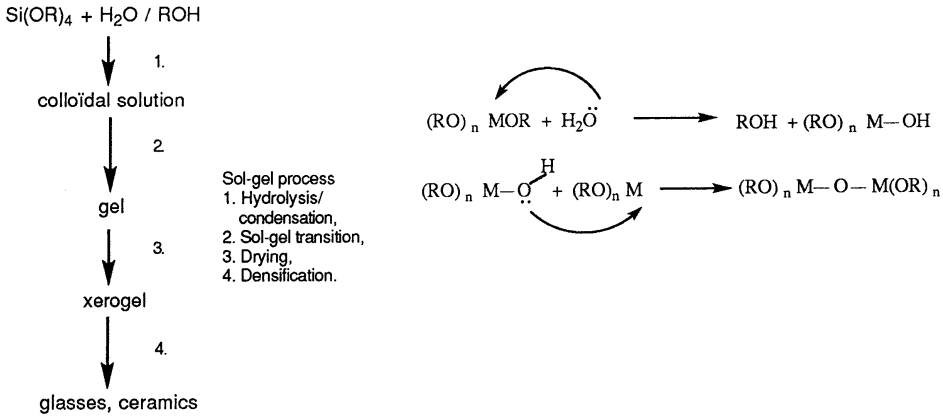


Figure 10

La réaction de polymérisation inorganique s'effectue par une suite d'actes élémentaires de substitution et de condensation indissociables et qui conduisent à une polycondensation.
Cette méthode est générale pour tous les alcoxydes métalliques.

Elle s'effectue à des températures voisines de la température ambiante et permet d'accéder à des systèmes métastables. Il s'agit en effet d'une synthèse cinétique analogue à celles effectuées en chimie moléculaire. Un exemple illustratif est la préparation du sous-oxyde Si_2O_3 correspondant à une phase non connue. L'obtention de ce solide a été possible par hydrolyse ménagée de Si_2Cl_6.

$$Si_2Ca + 4\,Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 + Cl_3Si{-}SiCl_3 \xrightarrow[T < 20°C]{H_2O} Si_2O_3$$

Ce solide a été identifié par spectrométrie d'absorption des rayons X (structures fines), résonance magnétique nucléaire du solide, et analyse chimique. Cependant il est métastable et se réarrange par chauffage au-delà de 200°C.

L'extension aux solides hybrides organique-inorganique constitue un champ d'expérimentation très prometteur. Peu de travaux ont, pour l'instant, été entrepris dans ce domaine, la plupart des chercheurs travaillant sur des matériaux hybrides qui résultent de l'inclusion de produits organiques ou la polymérisation d'unités organiques dans des matrices d'oxydes minéraux. Cette approche permet de mettre en forme des matériaux doués d'intéressantes propriétés physiques.

A l'inverse les systèmes dans lesquels la partie organique est liée par liaison covalente à la partie minérale se placent dans la perspective d'une organisation des propriétés du solide. Il s'agit en fait d'une nouvelle classe de solides dont la formation est contrôlée par la cinétique de poly-condensation hydrolytique qui transforme un groupement R-SiX_3 (X = H, OCH_3, OCH_2CH_3) en un nœud de réticulation.

Ainsi, toute une variété de motifs organiques ont-ils pu être intégrés dans ces matrices de silice, grâce à une ou plusieurs liaisons covalentes Si-C dont la faible réactivité chimique et l'inertie thermique confèrent à l'ensemble une stabilité remarquable (figure 11).

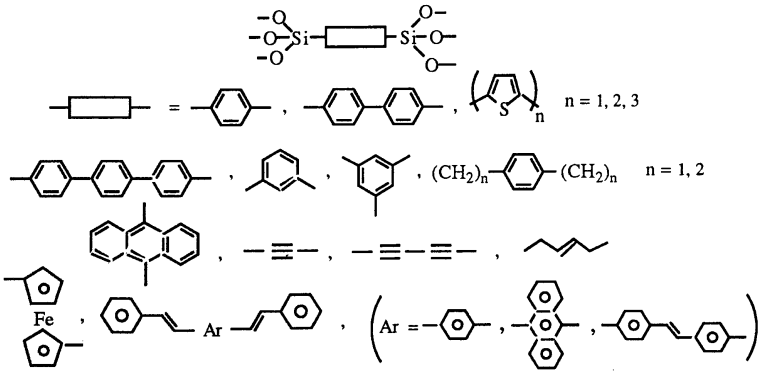
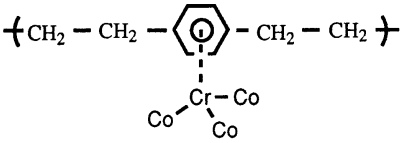


Figure 11

Tous les solides obtenus sont contrôlés par la cinétique des réactions de polycondensation donnant naissance aux liaisons Si-O-Si. Tous les paramètres susceptibles de modifier la cinétique (catalyseur, solvant, concentrations des réactifs, nature des unités organiques et des groupements fonctionnels, etc.) influent sur la texture du solide obtenu (surface spécifique, porosité, temps de gélification), mais peuvent aussi affecter ses propriétés mécaniques.

Tous ces solides sont amorphes et ne peuvent être identifiés par les techniques issues des rayons X. Cependant, grâce à la Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide des noyaux des isotopes ^{13}C et ^{29}Si , il est possible de montrer que les motifs organiques sont effectivement incorporés dans le solide sans coupure de la liaison Si-C. Cette méthode permettra par exemple de distinguer entre des unités :

et les mêmes unités complexées par $Cr(CO)_3$.



D'autres techniques telles que le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) ou dans certains cas, l'électrochimie permettent de détecter les unités organiques localisées à la surface du solide et de les distinguer de celles situées au cœur du solide.

En conclusion, les exemples cités permettent d'une part, d'illustrer les avancées de la chimie moléculaire qui a maintenant les moyens de synthétiser toutes les architectures dignes d'intérêt. Ils montrent, d'autre part, comment la chimie moléculaire s'ouvre sur des domaines de recherches qui modifient les limites des sous disciplines.

L'élaboration de solides par des voies moléculaires devrait permettre d'accéder à des combinaisons et des formes non accessibles actuellement, ainsi qu'à une possibilité d'organisation des propriétés du solide.