

Chimie des matériaux

Christian Reber

**Département de chimie, Université de Montréal
C.P. 6128, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3J7**

1. Introduction

La chimie des matériaux inorganiques et organométalliques a connu une croissance énorme pendant les 30 dernières années et l'importance de ce domaine a augmenté de façon très significative. Ce progrès est illustré par la comparaison de deux séries d'articles sur le développement de nouveaux matériaux, rédigés par des scientifiques reconnus et publiés dans la revue "Scientific American" en septembre 1967 et en septembre 1995.^{1,2} Il y a 28 ans, le domaine était orienté vers les alliages métalliques, les semiconducteurs traditionnels et quelques phases vitreuses. La recherche sur les céramiques impliquait surtout l'identification des différentes phases et l'optimisation des propriétés physiques de base, comme par exemple la dureté mécanique ou la conductivité thermique. Les techniques classiques de préparation de solides à haute température sont utilisées traditionnellement pour la préparation de ces matériaux et l'influence de la chimie inorganique et organométallique est peu visible. Ces approches traditionnelles mènent en général aux produits thermodynamiquement stables et ne nous permettent pas d'obtenir des phases métastables. Le potentiel futur de matériaux inorganiques en technologie avancée était reconnu en 1967, illustré de façon exemplaire par la phrase finale de l'article sur les matériaux amorphes de la référence 2: "There is even a hope that a glass may eventually demonstrate superconductivity".³ Ceci est devenu une réalité depuis la découverte des supraconducteurs céramiques en 1986. En 1995,¹ les développements importants se font dans les domaines de l'optimisation des propriétés avancées de nouveaux matériaux inorganiques, du contrôle de ces propriétés dans les "matériaux intelligents" et de l'assemblage contrôlé à l'échelle moléculaire. Dans l'ensemble de ces secteurs, la chimie inorganique et organométallique a contribué de façon très significative aux développements modernes. La

préparation de matériaux de haute pureté pour applications technologiques se fait souvent à partir de précurseurs organométalliques et est devenue une discipline d'importance primordiale. Les méthodes modernes de caractérisation physique nous permettent de déterminer des structures détaillées, d'analyser les liaisons chimiques formées et d'étudier des processus dynamiques dans les nouveaux matériaux inorganiques et organométalliques.

Les sections suivantes donnent un aperçu de quelques domaines de recherche qui étaient représentés au premier colloque du CCIFQ en chimie inorganique et organométallique. Ces résumés sont loin d'être complets, mais peut-être réussissent-ils à identifier quelques directions de recherche importantes dans ce domaine de la chimie moderne.

2. Matériaux inorganiques à propriétés physiques spécialisées

La première catégorie de matériaux inorganiques qui doit être mentionnée dans ce contexte est certainement la famille des supraconducteurs à base de céramiques ayant la structure pérovskite désordonnée. La supraconductivité de ces composés connus depuis longtemps était une grande surprise,^{4,5} et des efforts majeurs de recherche ont mené à la découverte, depuis 1986, de quelques centaines de phases qui montrent un comportement de supraconducteur.⁶ Il est à noter qu'un mécanisme physique pour ce type de supraconductivité n'a pas encore été développé, un manque important pour orienter l'optimisation de ces matériaux. La présence d'ions des éléments de transition à différents degrés d'oxydation semble être un aspect partagé par beaucoup de ces matériaux. La recherche de nouveaux supraconducteurs est généralisée vers d'autres métaux et d'autres techniques de préparation pour identifier et caractériser en détail les phases et phénomènes électroniques. La synthèse combinatoire est un exemple de la gamme de techniques avancées de synthèse à l'état solide qui sont appliquées dans ce domaine.^{7,8} Une autre catégorie de matériaux supraconducteurs située à l'interface entre les chimies inorganique, organométallique et organique comprend les composés des nouveaux allotropes du carbone avec les métaux alcalins, comme par exemple le K_3C_{60} . La température de la transition vers la supraconductivité diminue en fonction de l'augmentation de la pression externe appliquée à ce matériau.⁹ Cette observation expérimentale était la raison pour remplacer les ions de potassium par des ions de rubidium dans l'espoir d'obtenir la supraconductivité à une température plus élevée.¹⁰ Le rayon ionique plus grand du Rb^+ crée une situation semblable au K_3C_{60} sous pression externe diminuée. La supraconductivité du Rb_3C_{60} est effectivement observée à 23

K, au-dessus de la température critique de 8 K pour K_3C_{60} .^{9,10} Une deuxième catégorie de matériaux qui sont devenus très importants pendant les dernières années sont les solides montrant une magnétisation permanente.¹¹ La recherche actuelle dépasse de loin l'objectif de la magnétochimie classique, qui était surtout d'établir des géométries de coordination et de caractériser les liaisons métal-ligand. Les interactions d'échange magnétique entre les électrons d de plusieurs centres métalliques sont d'importance primordiale dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques. Les couplages ferrimagnétiques entre métaux avec moments magnétiques très différents, par exemple Cu(II) et Mn(II), sont d'un intérêt particulier. Une multitude d'arrangements structuraux contenant ces ions a été synthétisée et examinée: des structures en chaînes, en feuillets, en anneaux hexagonaux¹² et des arrangements tridimensionnels, impliquant souvent des radicaux organiques comme ligands. Des principes de base semi-empiriques pour une prédiction des couplages d'échange et des propriétés magnétiques ont été présentés et systématisés.^{13,14} Les derniers développements sont axés vers une structure simple, connue depuis longtemps: celle du bleu de Prusse.¹⁵ Une magnétisation spontanée a été observée récemment à une température aussi élevée que 230 K pour le $Cs_2Mn(II)[V(II)(CN)_6]$, matériau ayant une structure cubique semblable à celle du bleu de Prusse.¹⁶ Ces composés possèdent des applications intéressantes pour former des couches magnétiques moins susceptibles à l'oxydation que les matériaux ferromagnétiques traditionnels. Un domaine négligé dans le cadre de ces activités de recherche est celui des états excités de ces aimants moléculaires, qui pourraient fournir de l'information pertinente pour les travaux futurs.¹⁴ Souvent la chimie de ces matériaux est basée sur la variation de structures connues depuis très longtemps. La chimie moléculaire de plusieurs éléments de la série 3d a été utilisée pour préparer des matériaux à propriétés physiques ajustables, première étape vers le développement de matériaux intelligents. Les composés du fer montrant une transition "spin-crossover" sont la catégorie la plus étudiée dans ce domaine.¹⁷⁻¹⁹ Des perturbations externes, comme par exemple le changement de la température et de la pression ou l'irradiation par laser à longueur d'onde spécifique, sont utilisées pour changer et contrôler le moment magnétique, la structure et les propriétés optiques de ces matériaux. Une approche très récente implique des ligands qui montrent une photo-isomérisation.²⁰ La chimie de ces matériaux se dirige rapidement vers des applications pratiques.

Les matériaux inorganiques, avec leur structure électronique très riche, ont un potentiel prometteur pour des applications basées sur le contrôle cohérent par radiation laser intense.^{21,22} La chimie inorganique et organométallique contribue aussi de façon très importante au développement de nouveaux matériaux pour la technologie optique non linéaire.^{23,24}

Une série d'oxydes dopés avec des ions des éléments de transition est utilisée en technologie laser, offrant un domaine de longueurs d'onde plus étendu que celui des colorants organiques.²⁵ Encore une fois, le potentiel d'application d'un matériau connu depuis longtemps a été découvert récemment: le MnO_4^{2-} dopé dans le K_2SO_4 montre une nouvelle luminescence dans le proche infrarouge, région spectrale intéressante pour les lasers utilisés en télécommunication optique.²⁶ La dynamique des processus de transfert d'électrons est étudiée de façon très intensive:²⁷ les développements incluent des nouveaux matériaux et des composés modèles de systèmes biologiques.^{28,29} L'analyse détaillée du rapport entre la dynamique et les mesures spectroscopiques utilise souvent des approches basées sur la mécanique quantique en fonction du temps.³⁰⁻³²

3. Précurseurs inorganiques et organométalliques dans la synthèse de matériaux avancés

Le domaine de la synthèse de matériaux pour applications en technologie électronique à partir de précurseurs moléculaires est un développement récent dans la chimie organométallique. C'est une des raisons principales pour laquelle la chimie moléculaire est devenue très importante en science des matériaux. La déposition d'une variété de matériaux de haute pureté à partir de la phase gazeuse a été décrite dans la littérature pour un nombre important de systèmes, quelques exemples sont résumés dans le Tableau 1. Les avantages principaux des précurseurs moléculaires par rapport aux méthodes classiques sont les températures de déposition basses et la richesse de la chimie des précurseurs. La pression de vapeur de ces molécules doit être assez élevée à la température de la pièce, ce qui est souvent le cas pour les solides moléculaires à énergie réticulaire faible. Le choix des ligands auxiliaires se limite aux fragments inertes avec bonne volatilité pour éviter l'incorporation d'impuretés, comme le carbone ou l'oxygène, dans la couche mince produite pendant la décomposition thermique. La variation chimique des précurseurs est utilisée pour l'ajustement fin, ciblé à l'application en question, et permet un certain contrôle de la structure du matériau par la pré-organisation des éléments

d'intérêt. Un exemple pour ce contrôle est la synthèse du GaS cubique à partir du précurseur (t-butyl-GaS)₄, qui contient déjà un noyau cubique Ga₄S₄.³³ Cette phase métastable n'a pas été obtenue avec les méthodes de préparation traditionnelles. La stabilité thermodynamique des couches minces sur un substrat, par exemple, celle des contacts métalliques de semiconducteurs comme GaAs,³⁴ a été étudiée et elle définit des limites chimiques aux éléments et alliages utilisables.

Tableau 1. Exemples de matériaux produits à partir de précurseurs moléculaires

matériau	précurseurs	référence
Cu	(hexafluoroacétylacétonato)Cu(alcyne)	37
Pt	([eta] ⁵ -C ₅ H ₄ CH ₃)Pt(CH ₃) ₃	38
Al	H ₃ AlN(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)Al(iso-butyl) ₃	39
Au	(hexafluoroacétylacétonato)Au(CH ₃) ₂	40
SiC	organopolysilanes	41
TiC	Ti(CH ₂ -t-butyl) ₄	42
WC	((t-butyl)CH ₂) ₃ WCR (R: t-butyl, Si(CH ₃) ₃)	43
BN	cyclo-(ClBNH) ₆ + ((CH ₃) ₃ Si) ₂ NH	44

La compréhension des mécanismes de décomposition thermique est d'intérêt pour le développement futur de ce domaine. La photodécomposition offre une voie différente et parfois plus sélective à la décomposition de précurseurs. Une série d'études spectroscopiques de précurseurs en phase gazeuse montre que la photodécomposition implique souvent des intermédiaires surprenants.³⁵ L'approche n'est pas limitée aux couches minces, une série étendue de matériaux solides à l'état macroscopique a été préparée à partir de précurseurs moléculaires.³⁶ Un autre développement important dans ce secteur est la synthèse de nouveaux matériaux polymériques à base de métallocènes^{45,46} et d'autres molécules organométalliques.⁴⁷ De façon générale, l'assemblage contrôlé et l'auto-assemblage de matériaux et biomatériaux à partir d'unités moléculaires est un domaine d'importance pour le progrès de ce secteur de la chimie des matériaux.

4. Matériaux inorganiques appliqués comme senseurs et catalyseurs

Un prérequis très important pour la préparation de nouveaux senseurs et matrices pour catalyseurs est le développement de méthodes synthétiques

à basse température. Un exemple est l'approche sol-gel qui mène à des verres aux températures inférieures à 50^{48,49} permettant par exemple l'incorporation d'enzymes dans ces phases vitreuses à la base d'une nouvelle catégorie de senseurs.⁵⁰ D'autres applications de ces matériaux à pores bien caractérisées en chimie analytique et comme matériaux optiques ont été démontrées.⁵¹

Les zéolites synthétiques sont utilisés comme matrices en catalyse, et pour contrôler l'accès des matériaux de départ aux sites des catalyseurs.⁵² Les principes d'organisation à l'échelle supramoléculaire sont d'intérêt dans la recherche de nouveaux zéolites et matériaux semblables, autant pour des composés naturels⁵³ que synthétiques.⁵⁴

Le nombre de catalyseurs à base de matériaux inorganiques et organométalliques dépasse de loin le cadre de ce résumé. Récemment, un nombre de polymères de composés organométalliques, comme par exemple le trioxométhylrhénium(VII), ont été utilisés en catalyse organique et semblent montrer un potentiel prometteur pour applications industrielles.^{55,56} Cet exemple souligne à la fois l'importance de la chimie moléculaire inorganique et organométallique avancée et celle des applications envisagées pour des matériaux formés à partir de ces molécules.

Remerciement

Je remercie Roland A. Fischer pour une copie de sa thèse d'habilitation (Université technique de Munich, 1994), source d'une série de références utilisées dans cet exposé.

5. Références

- (1) "Key Technologies for the 21st Century", *Sci. Amer.* **1995**, 273, No. 3.
- (2) "Materials", *Sci. Amer.* **1967**, 217, No. 3.
- (3) Charles, R. J. *Sci. Amer.* **1967**, 217, No. 3, 127.
- (4) Bednorz, J. G.; Müller, K. A. *Z. Phys. B* **1986**, 64, 189.
- (5) Müller, K. A.; Bednorz, J. G. *Science* **1987**, 237, 1133.
- (6) Ginsberg, D. M. E. *Physical Properties of High-Temperature Superconductors*; World Scientific: Singapore and Teaneck, N. J., **1989, 1990, 1992, 1994**.
- (7) Briceño, G.; Chang, H.; Sun, X.; Schultz, P. G.; Xiang, X.-D. *Science* **1995**, 270, 273.
- (8) Parkinson, B. *Science* **1995**, 270, 1157.
- (9) Sparn, G.; Thompson, J. D.; Huang, S.-M.; Kaner, R. B.; Diederich, F.;

- Whetten, R. L.; Grüner, G.; Holczer, K. *Science* **1991**, *252*, 1829.
- (10) Holczer, K.; Chalmers, G. R.; Wiley, J. D.; Huang, S.-M.; Kaner, R. B.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Synth. Met.* **1993**, *59*, 307.
- (11) Day, P. *Science* **1993**, *261*, 431.
- (12) Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, *261*, 447.
- (13) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, **1993**.
- (14) Day, P. *Science* **1994**, *266*, 145.
- (15) Ludi, A.; Güdel, H. U. *Struct. Bond.* **1973**, *14*, 1.
- (16) Entley, W. D.; Girolami, G. S. *Science* **1995**, *268*, 397.
- (17) Decurtins, S.; Gütlich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174.
- (18) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- (19) Real, J. A.; Andrés, E.; Muñoz, M. C.; Julve, M.; Granier, T.; Bousseksou, A.; Varret, F. *Science* **1995**, *268*, 265.
- (20) Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273.
- (21) *Molecules in Laser Fields*; Bandrauk, A. D., Ed.; Dekker: New York, **1994**.
- (22) Oetliker, U.; Reber, C. *Abstract PHYS 0139, 209th ACS National Meeting, 1995, Symposium: "Photodynamics: Manipulating Molecules with Fields"*
- (23) *Materials for Nonlinear Optics*; Marder, S. R.; Sohn, J. E.; Stucky, G. D., Eds.; Am. Chem. Soc: Washington **1991**; ACS Symp. Ser. Vol. 455.
- (24) Nalwa, H. S. *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 349.
- (25) Jacobsen, S. M.; Tissue, B. M.; Yen, W. M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1547.
- (26) Brunold, T. C.; Hazenkamp, M. F.; Güdel, H. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5598.
- (27) Marcus, R. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599.
- (28) Blasse, G. *Structure and Bonding* **1991**, *76*, 153.
- (29) de Rege, P. J. F.; Williams, S. A.; Therien, M. J. *Science* **1995**, *269*, 1409.
- (30) Todd, M. D.; Nitzan, A.; Ratner, M. A.; Hupp, J. T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *82*, 87.
- (31) Simoni, E.; Reber, C.; Talaga, D.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12678.
- (32) Myers, A. B. *Chem. Phys.* **1994**, *180*, 215.
- (33) MacInnes, A. N.; Power, M. B.; Barron, A. R. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1344.
- (34) Kaesz, H. D.; Williams, R. S.; Hicks, R. F.; Zink, J. I.; Chen, Y. J.; Müller, H. J.; Xue, Z.; Xu, D.; Shuh, D. K.; Kim, Y. K. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 527.
- (35) Talaga, D. S.; Zink, J. I. *Abstract INOR 0063, 210th ACS National Meeting, 1995, Symposium: "Photochemistry"*

- (36) Wiley, J. B.; Kaner, R. B. *Science* **1992**, *255*, 1093.
- (37) Shin, H. K.; Chi, K. M.; Hampden-Smith, M. J.; Kodas, T.; Farr, J. D.; Paffett, M. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 788.
- (38) Xue, Z.; Strouse, M. J.; Shuh, D. K.; Knobler, C. B.; Kaesz, H. D.; Hicks, R. F.; Williams, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8779.
- (39) Gladfelter, W. L.; Boyd, D. C.; Jensen, K. F. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 530.
- (40) Baum, T. H. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 2616.
- (41) Auner, N. *Nachr. Chem. Techn.* **1993**, *41*, 15.
- (42) Girolami, G. S.; Jensen, J. A.; Pollina, D. M.; Williams, W. S.; Kaloyeros, A. E.; Allocca, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1579.
- (43) Xue, Z.; Caulton, K. G.; Chisholm, M. H. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 384.
- (44) Paine, R. T.; Narula, C. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73.
- (45) Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- (46) Nelson, J. M.; Rengel, H.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035.
- (47) Herrmann, W. A.; Roesky, P. W.; Kühn, F. E.; Elison, M.; Artus, G.; Scherer, W.; Romão, C. C.; Lopes, A.; Basset, J.-M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4701.
- (48) Roy, R. *Science* **1987**, *238*, 1665.
- (49) Mehrotra, R. C. *Struct. Bond. (Springer, Berlin)* **1992**, *77*, 1.
- (50) Ellerby, L. M.; Nishida, C. R.; Nishida, F.; Yamanaka, S. A.; Dunn, B.; Valentine, J. S.; Zink, J. I. *Science* **1992**, *255*, 1113.
- (51) Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 903.
- (52) Résumé: Pool, R. *Science* **1994**, *263*, 1698.
- (53) Heaney, P. J.; Davis, A. M. *Science* **1995**, *269*, 1562.
- (54) Berman, A.; Ahn, D. J.; Lio, A.; Salmeron, M.; Reichert, A.; Charych, D. *Science* **1995**, *269*, 515.
- (55) Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Rauch, M.; Scherer, W. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1212.
- (56) Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Rauch, M.; Scherer, W. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 243.