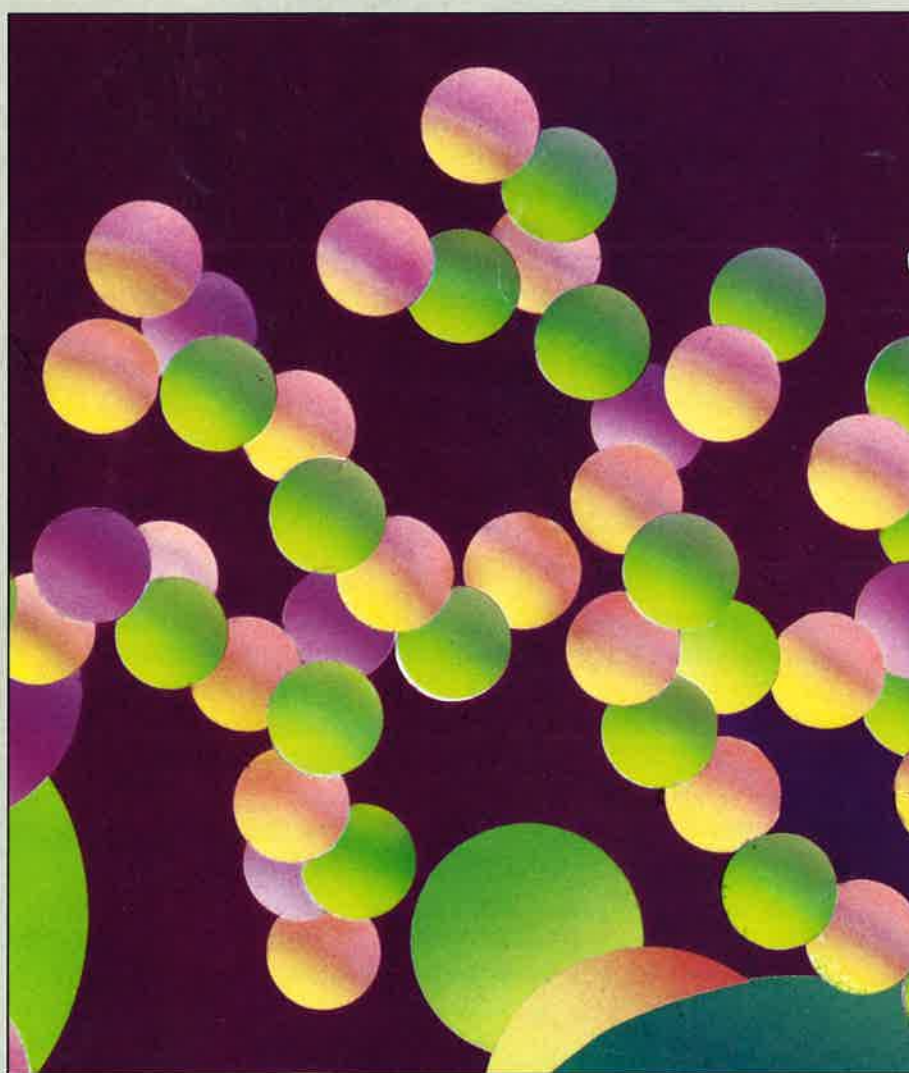


ISSN : 0151-9093

N° 4 Juillet-Août 1992

l'actualité chimique



éditée par
la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle

**LE GROUPE "AUTOMATISATION DU LABORATOIRE"
DE LA SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE
BENEFICIANT DU PARRAINAGE
DE LA FEDERATION FRANCAISE DE L'ANALYSE
ORGANISE 2 MINI - COLLOQUES
LES 20 - 21 OCTOBRE 1992 - CAMPUS DE L'I.N.S.A. - VILLEURBANNE**

THEMES

1. Les LIMS aux services de la gestion automatisée du laboratoire
2. Mise en oeuvre et préparation des échantillons

PROGRAMME - COLLOQUE 1

La gestion des données dans les laboratoires de contrôle
et l'apport de l'informatique dans les bonnes pratiques de fabrication
(Mme VICARD - Roussel Uclaf)

Etat de l'art des LIMS
(Mr PICARD - Informatique Pétrolière et Scientifique)

La consolidation des informations qualités sur un site industriel
(Mr LOUIS-ANDRE - Supervision Process Control)

PROGAMME - COLLOQUE 2

Le broyage automatisé et appliqué de la préparation d'échantillons pulvérulents
(Mr NAUDI - Laboratoire Scientifique et Industriel)

L'automatisation pour la recherche ; de nouveau supraconducteur : difficultés et espoirs
(Mr PASCARD - Ecole Polytechnique)

Possibilités de mesures à distance et in situ par des méthodes spectroscopiques
(Mr DAO - Ecole Centrale de Paris)

Outils avancés pour la conception, l'optimisation et l'exécution de processus robotisés
(Mr CARMONA - Software Engineering Department)

CONDITIONS D'INSCRIPTION

**700 F.F. T.T.C. Avant le 15 Septembre 1992
900 F.F. T.T.C. Après le 15 Septembre 1992**

**POUR TOUS RENSEIGNEMENTS CONTACTER G. PERREAU
SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE - 250, RUE SAINT-JACQUES
75005 PARIS - TEL. : 43.25.20.78. - FAX : 43.25.87.63.**

- **Sur la chimie des complexes phosphalcoènes-métaux de transition** 279
Angela Marinetti
- **Les matériaux composites utilisés en odontologie, de véritables œuvres d'art des chimistes** 283
N. Lalègue, L. Giral, C. Montginoul, F. Schue, J. Sledz
- **L'acquisition du fer par les plantes. Une chimie subtile et vitale, de mieux en mieux contrôlée** 297
Jean-Louis Pierre, Marc Fontecave
- **Littérature et chimie : Jules Verne, et la chimie au service de la respiration des astronautes** 303
Jean-Claude Bollinger

Enseignement

- **Un concept controversé : le potentiel d'électrode absolu** 306
Jean-Lou Sculfort
- **Une synthèse du β -santalène utilisant les méthodes sonochimiques** 311
Rafik Koussini, Gilles Bignan, Claude Dupuy, Jean-Louis Luche

Informations générales 313

Livres 315

Table des annonceurs 316

DIRECTEUR DE LA PUBLICATION
Jean-Baptiste Donnet

RÉDACTEUR, CHEF DES INFORMATIONS
Thérèse Chaudron

**RELATIONS EXTÉRIEURES, PROMOTION
ET PUBLICITÉ**
Gérard Perreau



Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

MEMBRE DU COMITÉ DE RÉDACTION

Jean-Baptiste Donnet
président de la SFC

Claude Jeanmart
vice-président de la SFC

Raymond Hamelin
secrétaire général de la SFC

Gérard Perreau
secrétaire exécutif de la SFC

Jean-Claude Depezay
Paris V (enseignement)

Jean-Paul Guetté
CNAM

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)
(sécurité)

ABONNEMENTS 1992 (6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient
d'un prix d'abonnement préférentiel de
420 F (TTC) à cette revue.

Non-membres
France 850 F (TTC)
Europe et autres pays ... 1 000 F
(envoi par avion + 280 F)
**Chèques au nom de la SFC, CCP
707860 U Paris**

En vente uniquement au siège de la SFC

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
250, rue Saint-Jacques, 75005 PARIS
Tél. : (1) 43.25.20.78
Télécopie : (1) 43.25.87.63.



K'92 Düsseldorf

L'AVENIR À PORTÉE DE LA MAIN

Plastique et Caoutchouc. Toutes les innovations du monde entier, présentées par les leaders des matières premières, des transformateurs et des constructeurs de machines. A K'92. A Düsseldorf.



Numéro 1

Pour le Plastique et le Caoutchouc
Düsseldorf, 29. 10. – 5. 11. 1992

Messe  Düsseldorf

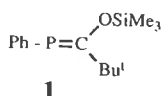
PROMESSA - 3, rue du Pont - 28700 Bleury
téléphone: 16-37 3117 66 - Fax: 16-37 3117 64

Sur la chimie des complexes phosphaalcènes-métaux de transition

Angela Marinetti *

Introduction

La découverte par G. Becker en 1976 du premier phosphaalcène, **1**, [1] a montré la possibilité d'existence de composés stables possédant une double liaison phosphore-carbone isolée.



Antérieurement, déjà, la théorie classique de la double liaison interdisant au phosphore, ainsi qu'aux autres éléments de la deuxième ligne du tableau périodique, de former des liaisons π (p-p) avait été remise en question par la synthèse de phosphabenzènes par G. Märkl [2] et d'un phosphaalcène cationique, stabilisé par mésomérie, par K. Dimroth [3].

En faisant tomber totalement l'"a priori" théorique au sujet des phosphaalcènes, G. Becker a ouvert un nouveau domaine d'étude : la recherche de voies de synthèse performantes et générales et l'analyse de la réactivité des composés à double liaison phosphore-carbone.

Les travaux de nombreuses équipes, essentiellement des équipes allemandes et françaises, pendant les dernières quinze années ont permis de définir assez clairement les caractéristiques et le potentiel synthétique des phosphaalcènes.

On sait aujourd'hui que la double liaison phosphore-carbone est effectivement intrinsèquement instable, ou hautement réactive. Une stabilisation cinétique est possible à l'aide de substituants stériquement encombrants et une stabilisation thermodynamique peut résulter des effets électroniques des substituants de la double liaison. En ce qui concerne leur réactivité, les phosphaalcènes présentent une analogie marquée avec les oléfines, mais l'analogie s'arrête là où la réactivité du doublet libre du phosphore peut interférer avec celle de la liaison π . De plus, la polarisation, bien que faible, de la liaison phosphore-carbone induit une certaine sensibilité vis-à-vis des réactifs de type HX, X étant un groupement alcoyle, amino ou un halogène.

Une mise au point sur la chimie des phosphaalcènes et des systèmes analogues, à doubles liaisons conjuguées ou cumulées, publiée en 1990 par R. Appel [4], couvre de façon exhaustive la littérature récente jusqu'aux années 1988-1989.

Les phosphaalcènes en chimie de coordination

Comme tout dérivé phosphoré trivalent, les phosphaalcènes sont des ligands potentiels pour la chimie de coordination et l'organométallique [5]. Le doublet libre du phosphore offre une première

possibilité de liaison avec les métaux de transition ; de plus, la coordination du système π , analogue à celle des oléfines, est toujours envisageable. Effectivement, on trouve dans la littérature plusieurs exemples de chacun des trois types de complexation représentés dans le schéma 1 par les formules générales A, B et C.

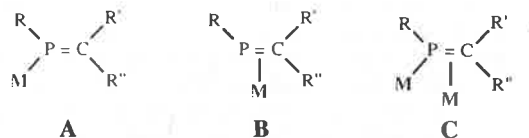


SCHÉMA 1.

Dans les complexes de type A la structure et les caractéristiques de la liaison $\text{P}=\text{C}$ sont très peu modifiées par la présence du métal. Par contre, la complexation de type B ou C change totalement la nature du composé phosphoré : la double liaison est affaiblie au profit de l'interaction phosphore (ou carbone)-métal et la réactivité du système π est complètement masquée. Le choix entre la coordination σ (structure A) et la coordination π (structure B) est lié, pour chaque phosphaalcène, à la nature du métal et des autres ligands du centre métallique. Les structures A et B sont parfois en équilibre entre elles.

La synthèse des complexes σ (phosphaalcène) $\text{M}(\text{CO})_5$ par la réaction de phospho-Wittig

La synthèse des complexes σ phosphaalcène-métal de transition se fait, le plus souvent, par échange de ligands entre un phosphaalcène préformé et un complexe organométallique possédant un ligand labile. Une telle approche a permis d'aborder la chimie organométallique des phosphaalcènes, mais sa généralité est limitée par le choix réduit de phosphaalcènes aisément accessibles.

Une stratégie alternative de synthèse est la formation de la double liaison $\text{P}-\text{C}$ à l'intérieur de la "sphère de coordination" du métal, c'est-à-dire, à partir d'un précurseur phosphoré déjà complexé. Cette deuxième approche présente un avantage essentiel : les complexes de phosphaalcènes sont accessibles indépendamment de l'existence des phosphaalcènes trivalents correspondants, ainsi le développement de leur chimie n'est plus subordonné à celui des espèces libres et pourrait même le devancer.

Un exemple de synthèse de phosphaalcènes dans la sphère de coordination d'un métal de transition, en l'occurrence un métal carbonylé de la série du chrome, est la réaction de "phospha-Wittig", indiquée dans le schéma 2, eq. 1 [6].

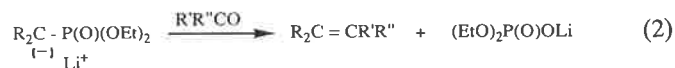
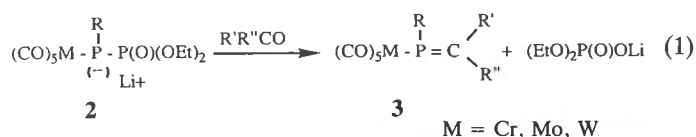


SCHÉMA 2.

Les complexes de phosphorylphosphane anioniques **2** réagissent avec un très grand nombre d'aldéhydes et de cétones pour former les complexes de phosphaalcènes **3** par élimination du phosphate lithié.

L'appellation de "réaction de phospha-Wittig" a été choisie pour rappeler l'analogie formelle de ce schéma réactionnel avec celui de la synthèse d'oléfines selon Wittig-Horner, indiqué dans l'équation (2). Évidemment, la généralité et l'impact des deux réactions ne sont pas comparables, de même qu'on ne peut pas comparer l'importance de la chimie des oléfines avec celle de la chimie des phosphaalcènes en l'état actuel de son développement. Néanmoins, on peut affirmer que la réaction de phospha-Wittig est un outil performant de synthèse, étant donné la simplicité de sa mise en œuvre et la variété de phosphaalcènes accessibles par son intermédiaire. Tous les phosphaalcènes cités au cours de cet article, et bien d'autres, ont été préparés par cette voie à partir de cétones ou d'aldéhydes, le plus souvent disponibles dans le commerce. Le réactif phosphoré **2** est synthétisé à partir de la dichlorophosphine (R₂PCl₂) correspondante à une échelle d'environ 20 millimoles, par différentes méthodes [7], choisies cas par cas en fonction de la nature du substituant R.

On a déjà signalé que, grâce à la réaction de phospha-Wittig, la synthèse des complexes phosphaalcènes-métaux de transition n'est plus tributaire de l'existence des phosphaalcènes trivalents correspondants. Pour illustrer ce concept, on décrira deux exemples : la synthèse de 1-phospha-cycloalcènes et celle des complexes η⁴-Fe(CO)₃ des 1-phospha-butadiènes.

Les phosphaalcènes cycliques

Les exemples de phosphaalcènes où la double liaison fait partie d'un cycle hydrocarboné monoinsaturé sont extrêmement rares dans la littérature et on ne dispose d'aucune méthode générale de synthèse. Une espèce aussi élémentaire que l'analogue phosphoré du cyclohexène n'est pas encore décrite de nos jours.

En série complexée, la réaction de phospha-Wittig intramoléculaire (schéma 3) nous offre un accès relativement aisé aux 1-phospha-cycloalcènes [8].

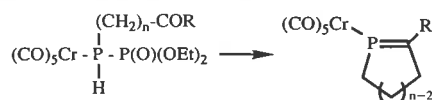


SCHÉMA 3.

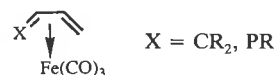
Le point clé de l'approche est la synthèse d'un réactif de phospha-Wittig substitué par une chaîne hydrocarbonée portant une fonction cétone (COR) ou aldéhyde. Ce groupement fonctionnel est éventuellement masqué sous forme d'acétal au cours de la préparation du réactif et il est déprotégé lors de la mise en œuvre de la dernière étape.

Comme attendu sur la base de considérations mécanistiques et par analogie avec la réaction de Wittig-Horner intramoléculaire

[9], on observe la formation très facile de cycles à cinq et à six chaînons, tandis que les cycles contraints à trois ou quatre chaînons ne sont pas accessibles par cette voie. La synthèse de cycles à sept ou plus est éventuellement envisageable.

Les complexes η⁴ des 1-phospha-butadiènes

Un domaine très largement exploité par la synthèse organique moderne et pratiquement inexistant en chimie du phosphore est celui des complexes η⁴-butadiène Fe(CO)₃ [10].



La complexation des butadiènes 1,3 par le fer tricarbonylé est notamment un outil pour masquer et protéger le système diénique lors de la transformation d'autres groupements fonctionnels présents dans la même molécule. De plus, la présence du groupe Fe(CO)₃ introduit un élément d'asymétrie : les complexes η⁴ de certains butadiènes dissymétriques sont obtenus sous la forme optiquement pure et utilisés pour la synthèse de composés chiraux, la stéréochimie étant contrôlée par le groupement organométallique stériquement encombrant. Le groupe Fe(CO)₃ est ensuite déplacé dans des conditions très douces pour redonner le diène.

La complexation η⁴ des 1-phospha-butadiènes pourrait également être un bon outil de synthèse en chimie organophosphorée, d'où la nécessité d'une méthode d'accès à ces composés. La méthode d'accès nous est fournie par la réaction de phospha-Wittig, suivant le schéma 4 :

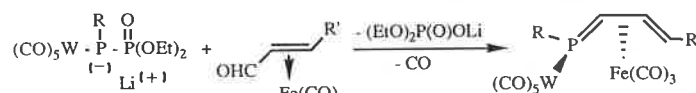


SCHÉMA 4.

Le dérivé carbonylé utilisé ici est un complexe η²-Fe(CO)₄ d'un aldéhyde α,β insaturé. La fonction formyle réagit, comme attendu, avec l'anion phosphorylphosphane pour former la double liaison phosphore-carbone qui est complexée spontanément par le fer carbonylé.

Le substituant R' est éventuellement un groupement fonctionnel dont la réactivité peut être exploitée sans modifier la structure du reste de la molécule [11].

Quelques aspects de la réactivité des complexes σ (phosphaalcène)M(CO)₅

Une comparaison rigoureuse de la réactivité des phosphaalcènes avec celle de leurs complexes demanderait une série complète de données qui ne sont pas disponibles actuellement : très rarement un même phosphaalcène a été préparé sous ses formes trivalente et complexée. Encore moins souvent, la réactivité des deux a été étudiée. L'analyse de la littérature permet néanmoins d'avoir quelques renseignements généraux à ce sujet.

On remarque tout d'abord que la complexation augmente, dans une certaine mesure, la stabilité des phosphaalcènes vis-à-vis de la polymérisation, permettant ainsi de mieux maîtriser leur réactivité. En ce qui concerne les réactions de la double liaison P=C, on retrouve avec les complexes σ les mêmes comportements observés avec les phosphaalcènes trivalents. Par exemple, la dimérisation par cycloaddition (2+2) ainsi que la réaction d'addition (4+2) de type Diels-Alder avec les diènes conjugués sont observées dans les deux cas (schéma 5).

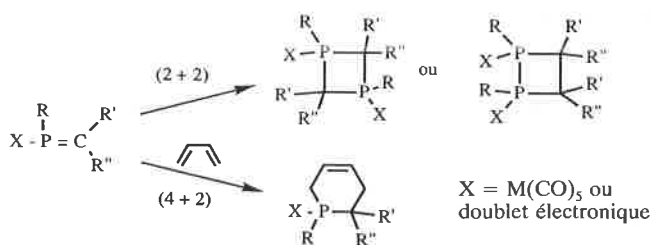


SCHÉMA 5.

Il est d'ailleurs difficile de dire laquelle des deux classes de composés phosphorés est la plus réactive, l'effet des substituants étant ici essentiel.

Aussi bien les phosphoalcènes que leurs complexes sont très réactifs vis-à-vis des nucléophiles qui s'additionnent à la double liaison par attaque de l'atome de phosphore.

L'addition de dipôles (1,3) à la double liaison phosphore-carbone n'a jamais, à notre connaissance, été testée sur les complexes, tandis qu'elle est couramment utilisée dans la chimie des phosphoalcènes.

Les cycloadditions (2+2), les réactions de Diels-Alder et les additions de nucléophiles citées ci-dessus sont, certes, intéressantes mais, à elles seules, elles ne justifieraient peut-être pas le développement d'une chimie autour des complexes de phosphoalcènes. Par contre, ce qui fonde la raison d'être d'une telle chimie sont les réactions spécifiques aux complexes, celles qui, pour différentes causes, n'ont jamais été mises en évidence avec les phosphoalcènes libres. A cette catégorie appartiennent entre autre l'époxydation et l'hydrogénation catalytique de la double liaison P=C.

Époxydation

Les phosphoalcènes possèdent deux orbitales moléculaires occupées à haute énergie, celle du doublet du phosphore et celle de la liaison π [12]. Les niveaux d'énergie des deux orbitales sont très proches et leur position relative est contrôlée par les substituants de la double liaison. Les réactifs électrophiles ont tendance à attaquer les deux sites avec, en général, une certaine préférence pour le doublet du phosphore. Ainsi, par exemple, les méthylène phosphoranes **5** (schéma 6) sont obtenus par addition d'oxygène ou de soufre aux phosphoalcènes **4** [4].

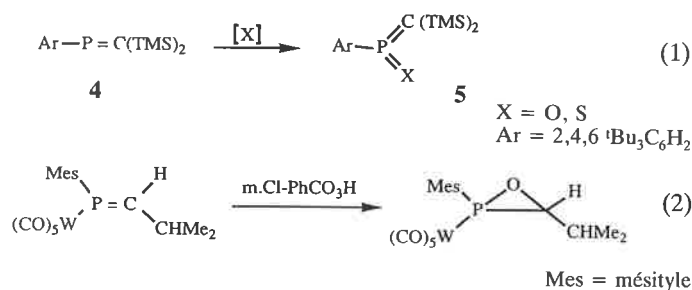


SCHÉMA 6.

Si l'addition de soufre à la double liaison est parfois observée, la préférence des oxydants pour le doublet du phosphore ne connaît pas d'exceptions. De plus, l'oxydation conduit très souvent à un mélange de produits de dégradation du phosphoalcène.

La complexation du phosphoalcène masque la réactivité du doublet électronique et permet de faire réagir sélectivement la double liaison : suivant l'équation (2) (schéma 6), l'acide m.chloroperbenzoïque oxyde le phosphoalcène pour conduire quantitativement aux analogues phosphorés des époxydes [13].

L'époxydation est donc un exemple de réaction classique des olé-

fines qui n'est pas transposable à la chimie des phosphoalcènes et qui l'est, par contre, aux phosphoalcènes complexés.

Hydrogénation catalytique

L'hydrogénation des complexes de phosphoalcène catalysée par le rhodium a lieu à température ambiante, sous une pression d'hydrogène de huit bars :

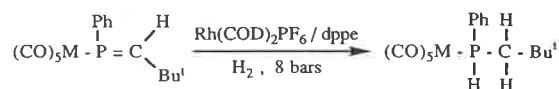


SCHÉMA 7.

Les conditions réactionnelles sont, dans leur ensemble, assez proches de celles d'hydrogénation des oléfines même si le substrat est sensiblement désactivé par l'encombrement stérique.

La complexation préalable du phosphoalcène paraît indispensable pour l'étude des réactions catalysées par des métaux tels que le rhodium. Dans le cas contraire, la complexation du phosphore par le rhodium entrerait en compétition avec l'activation de la double liaison et inhiberait l'action catalytique.

Les deux exemples donnés, c'est-à-dire l'époxydation et l'hydrogénation de la double liaison, montrent que la réactivité des complexes σ (phosphoalcène) $M(CO)_5$ est complémentaire de celle des phosphoalcènes trivalents. Les deux substrats phosphorés représentent des outils synthétiques ayant chacun leur domaine d'application spécifique.

Parler d'outils synthétiques à propos des phosphoalcènes peut paraître un peu optimiste : en effet, très rares sont encore aujourd'hui les synthèses de composés signifiants réalisées par l'intermédiaire des phosphoalcènes. Néanmoins, il faut rappeler que ce domaine de recherche est très récent et qu'il faut d'abord créer une base de données, rassembler un maximum de connaissances et d'outils pour pouvoir les exploiter dans un deuxième temps.

Dans le souci de découvrir tout les aspects du potentiel synthétique des phosphoalcènes on cherche, d'une part, à mettre en évidence de nouvelles réactions. D'autre part, on s'interroge actuellement sur leur utilisation potentielle dans le domaine de la synthèse asymétrique. Par analogie avec la chimie des oléfines, on peut envisager la synthèse de phosphines optiquement actives par une réaction d'addition sur une double liaison phosphore-carbone, nécessairement prochirale, à condition d'avoir un inducteur d'asymétrie approprié. Par ailleurs, la forte valeur ajoutée des phosphines chirales justifierait le recours à une méthode de synthèse aussi inhabituelle que la chimie des phosphoalcènes.

Un premier pas dans cette direction a été réalisé avec l'étude de l'induction d'asymétrie dans la réaction de Diels-Alder entre les complexes de phosphoalcènes et les diènes conjugués.

Les phosphoalcènes portant un groupement menthyle, optiquement pur, lié au phosphore réagissent avec le cyclopentadiène avec une stéréosélectivité plus ou moins bonne suivant les conditions réactionnelles et la nature des substituants. La sélectivité atteint parfois des niveaux très satisfaisants : dans l'exemple indiqué ci-dessous, on obtient le cycloadduit **7** avec un excès diastéréoisomérique supérieur à 95 %.

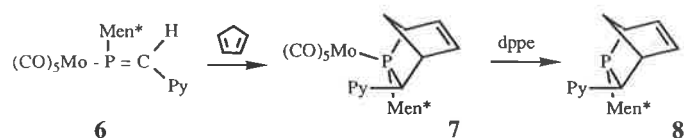


SCHÉMA 8.

La décomplexation de la phosphine bicyclique chirale est possible par échange de ligands avec une diphosphine chélatante, le

bis(diphénylphosphino)éthane (dppe). On n'observe aucune racémisation au cours de la décomplexation [14].

Ces résultats préliminaires montrent que les complexes de phosphaalcène, tels que **6**, peuvent servir comme substrats prochiraux ; la présence du substituant menthyle détermine la différenciation des deux faces du phosphaalcène qui est à l'origine de la stéréosélectivité. Des considérations d'ordre très générale laissent supposer que l'effet d'encombrement stérique du groupe $M(CO)_5$ n'est pas négligeable dans ce processus d'induction asymétrique. Cet effet ne peut pas être évalué exactement puisqu'on ne dispose pas de données de référence sur l'induction d'asymétrie dans les réactions des phosphaalcènes non complexés.

Conclusion

Par cette brève mise au point nous avons voulu montrer que la chimie des complexes σ phosphaalcènes-métaux de transition est complémentaire de celle des phosphaalcènes libres et peut représenter un outil synthétique au moins aussi efficace. La présence du métal permet souvent de mieux maîtriser et d'orienter autrement la réactivité des phosphaalcènes. D'autre part, le groupe $M(CO)_5$ joue simplement un rôle d'auxiliaire au cours de la synthèse et il est éliminé à la dernière étape par décomplexation de l'espèce phosphorée.

Quels objectifs pourrait-on atteindre raisonnablement par l'intermédiaire des phosphaalcènes ou de leurs complexes ? C'est une des questions qui motivent aujourd'hui les recherches dans ce domaine. L'utilisation des phosphaalcènes en synthèse asymétrique pourrait être une des réponses.

Références

- [1] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 423, 242.
- [2] G. Märkl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, 5, 846.
- [3] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 384.
- [4] R. Appel in "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry" (Ed. : M. Regitz et O.J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, pp. 157-219.
- [5] Pour une revue récente sur les complexes de phosphaalcènes voir J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1327.
- [6] A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1382.
- [7] S. Bauer, A. Marinetti, F. Mathey, *Heteroatom Chem.*, **1991**, 2, 277.
- [8] A. Marinetti, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics*, **1991**, 10, 1190.
- [9] K.B. Becker, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 1717.
- [10] Voir par exemple : R. Grée, *Synthesis*, **1989**, 341.
- [11] A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 597.
- [12] S. Lacombe, D. Gonbeau, J.L. Cabioch, B. Pellerin, J.M. Denis, G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6964.
- [13] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1166.
- [14] R. de Vaumas, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 261.

N. Lalèque *
L. Giral *
C. Montginoul *
F. Schue **
J. Sledz **

Les matériaux composites utilisés en odontologie, de véritables œuvres d'art de chimistes

Introduction

Les matériaux composites utilisés en dentisterie ont fait leur apparition, voici une trentaine d'années, pour supplanter définitivement tous les produits de restauration antérieure comme les résines acryliques, et postérieure comme les amalgames de plomb et d'argent.

En effet, si l'on considère, par exemple, les résines acryliques, elles permettent d'obtenir une obturation esthétique, mais présentent un certain nombre d'inconvénients (retrait trop important lors de leur prise en masse, faible résistance à l'abrasion...). Le matériau composite doit alors pallier ces problèmes, et posséder les propriétés requises pour un matériau de restauration antérieure.

Les résines composites doivent pouvoir également remplacer les amalgames dont les propriétés mécaniques, excepté en faible épaisseur, en font le matériau de restauration postérieure le plus fréquemment employé à ce jour. Cependant, outre le manque d'esthétique que sa couleur implique, l'utilisation d'un amalgame n'en est pas moins délicate par le fait qu'il n'est pas une pâte et ne peut être introduit que dans des cavités assez larges, et non dans des zones étroites, profondes et irrégulières.

De plus, l'amalgame n'adhérant pas aux structures dentaires, la stabilité de l'obturation dépend uniquement de la forme de la cavité (parois planes, fond plat), dont la réalisation entraîne une destruction tissulaire plus importante que celle provoquée par la lésion. Cette mauvaise adhérence laisse le passage libre aux bactéries à l'interface entre la dent et l'obturation, et peut provoquer l'apparition de caries secondaires.

Le développement de la recherche dans le domaine des adhésifs, l'amélioration des propriétés mécaniques des composites et les controverses concernant les amalgames, notamment sur les pertes de mercure, ont suscité l'intérêt des praticiens pour l'utilisation des matériaux composites en restauration postérieure.

Ce n'est que vers 1980 que la profession dentaire a reconnu l'importance de ces composés, et que la vente des amalgames a baissé au profit des matériaux composites [1].

Le développement des composites en restauration dentaire est lié à leurs bonnes propriétés physiques (faible retrait après polymérisation) et mécanique [2] et, aussi, aux excellentes propriétés d'adhérence aux tissus de la dent. De plus, les résines composites, en dehors de leur rôle d'obturateur, scellent les fissures, couvrent les défauts de l'émail, lient les composants utilisés en orthodontie. De ce fait, les matériaux composites participent au développement non seulement de la dentisterie restauratrice,

mais également de l'orthodontie et de la dentisterie préventive. Cette diversité d'utilisation est à l'origine du grand développement que connaissent de ce fait les résines composites en odontologie [3].

Classification des composites utilisés en odontologie

Un matériau composite peut être défini comme la combinaison tridimensionnelle de deux types de substances chimiques différentes liées par un troisième assurant la synergie.

Correctement réalisé, cet assemblage possède des propriétés que chaque constituant ne peut atteindre seul. Il est donc constitué :

- D'une matrice polymère, essentiellement organique, appelée phase matricielle.
- D'une phase minérale ou organominérale dispersée, appelée renfort, dotée de propriétés mécaniques performantes.
- D'un agent de couplage ou encore agent d'ensimage, assurant la liaison renfort-matrice [4].

Bien que chaque phase ait une influence propre sur les propriétés du composite, la classification des matériaux composites utilisés en odontologie est cependant basée sur le type de renfort qu'ils comprennent. C'est en effet la nature des charges, leur forme, et leur taille, qui déterminent la structure du matériau et, dans une large mesure, le type de restauration réalisable.

Quatre groupes de composites peuvent être ainsi définis :

- Les composites traditionnels.
- Les composites microchargés homogènes et hétérogènes.
- Les composites hybrides.

Les composites traditionnels

Les composites sont constitués d'une matrice organique et de microcharges inorganiques ensimées. Ce sont les premiers composites qui ont été commercialisés et qui ont donné satisfaction dès leur apparition car ils s'avéraient posséder des propriétés mécaniques bien meilleures que celles des silicates et des résines non chargées utilisées auparavant [1]. De plus, leur aspect pâteux rendait la pratique plus aisée.

* Laboratoire de chimie organique structurale et ** Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier II, place Eugène-Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5.

Cependant, ces résines furent, à la longue, l'objet de critiques car elles présentent de nombreux inconvénients. Elles sont difficiles à polir à cause de la rugosité de la surface. Elles adhèrent mal à la structure dentaire, et ont une forme anatomique peu stable. Néanmoins, ces composites furent acceptés et ce, surtout, grâce à l'introduction d'une nouvelle technique de préparation des cavités appelée mordantage qui, par création de défauts à la surface de la dent, permet l'adhérence des composites à l'émail. Toutefois, si la technique du mordantage permet d'éliminer l'inconvénient majeur des composites traditionnels, elle ne supprime pas tous les autres défauts (instabilité de la forme, impossibilité d'obtenir des surfaces lisses du matériau fini et de travailler dans des cavités larges et anguleuses).

Le temps de travail, limité dans le passé par une prise en masse rapide du matériau composite, peut être actuellement allongé avec l'apparition de nouveaux systèmes photopolymérisables et l'utilisation des lampes UV.

Les premières charges introduites dans ce type de résine étaient constituées de fibres de verre E, de perles de chaux sodée, de phosphate de calcium synthétique, ou de verre borosilicaté, et étaient obtenues par broyage sous forme de grains de diamètre compris entre 1 et 50 microns [1].

Le quartz, intéressant pour son inertie chimique et pour son indice de réfraction proche de celui de la dent, a également longtemps été utilisé comme renfort des matériaux dentaires. Un des principaux inconvénients du quartz est son coefficient d'expansion thermique élevé. Son association avec une matrice organique conduit à un matériau de coefficient d'expansion thermique trop éloigné de celui de la dent. De plus, son absence d'opacité aux rayons X a entraîné, vers 1978, l'apparition d'autres types de renforts constitués de particules de verre, de 1 à 5 microns de diamètre en moyenne, contenant un élément opacifiant tel que le baryum ou le strontium, introduit sous forme d'oxyde ou de fluorure.

Aujourd'hui, la plupart des résines comprennent des particules de verre aluminoborosilicaté, contenant des oxydes de zinc, de lithium, de strontium ou de baryum assurant la radio-opacité nécessaire pour détecter les vides et les récurrences de caries. L'oxyde de baryum, pourtant fréquemment employé, présente certains inconvénients. Il est partiellement soluble dans l'eau, et peut entraîner de ce fait une perte d'inertie chimique de la charge et provoquer des effets néfastes liés à sa toxicité. Bien qu'une quantité seuil de baryum n'ait pas été déterminée, celui-ci est souvent remplacé par le strontium.

L'introduction de ces alcalino-terreux dans la composition du renfort est cause de difficultés du fait que l'ensimage de ces charges se fait mal. C'est pourquoi, les résines composites obtenues avec ce type de renfort minéral donnent des surfaces de restauration rugueuses car les macrocharges sont facilement arrachées. Ainsi, les résines traditionnelles, bien qu'étant dotées de propriétés physiques et cliniques intéressantes, ne peuvent être classées, à cause de leur mauvaise tenue esthétique parmi les résines de restauration antérieure.

Les composites microchargés

Les composites microchargés firent leur apparition en 1978, suite à la demande d'un nouveau type de résine composite présentant une meilleure résistance à l'abrasion, une bonne finition et une forme anatomique stable. Comparé aux charges traditionnelles, ce type de résine pose moins de problèmes de coloration [1] et présente une surface homogène.

Ces microcharges sont des particules submicroniques ayant en moyenne 40 nm de diamètre et dotées de propriétés telles qu'elles permettent de les utiliser seules ou avec un autre type de renfort.

Ainsi, suivant le type de charges disponibles, on trouve les résines microchargées homogènes et les résines microchargées hétérogènes.

1. Les composites microchargés homogènes [1]

Les résines microchargées homogènes sont constituées de la matrice et d'un renfort formé de particules submicroniques de silice colloïdale. Une fois polymérisées, ces résines donnent une restauration homogène et une surface polie, même après usure. Cependant, du fait de leur taille, leur effet épaississant lorsqu'on ajoute la matrice, limite la quantité maximale de silice à 10 % en poids, ce qui affaiblit considérablement la résistance du matériau. C'est pourquoi, on a mis au point d'autres techniques qui permettent d'augmenter la quantité de charges dans les résines microchargées.

2. Les composites microchargés hétérogènes [1]

Ces résines comprennent une matrice organique renforcée de microcharges ensimées, et de complexes élaborés à partir de microcharges. On différencie trois types de résines, selon les complexes qu'elles renferment :

– Les composites microchargés hétérogènes renfermant des complexes de prépolymères en éclats

Ce type de résine est le plus souvent rencontré parmi les composites microchargés. Il correspond à un matériau doté de bonnes propriétés esthétiques, de résistance à l'abrasion, et de compression. Les complexes sont préparés à partir d'une résine organique diluée dans un solvant adéquat et renforcée par des particules de silice colloïdale ensimées. Après élimination du solvant par évaporation, l'ensemble est prépolymérisé, puis broyé, jusqu'à l'obtention de particules en éclats de complexes de prépolymères ayant des dimensions comprises entre 1 à 50 μm . Celles-ci, ajoutées à la matrice organique renforcée par des particules de silice colloïdale, forment le composite final. Polymérisé, il se trouve sous la forme d'un réseau réticulé semé de blocs de prépolymères. Ces matériaux présentent néanmoins un inconvénient par le fait que la liaison interfaciale entre les blocs et la matrice organique est faible. De tels blocs peuvent être arrachés facilement à la surface de la restauration. On montre que la résistance à l'abrasion est fonction du traitement de la prépolymérisation.

– Les composites microchargés hétérogènes renfermant des complexes sphériques de prépolymères

Ces résines, très peu rencontrées, sont formées d'une matrice organique renforcée par des particules submicroniques de silice colloïdale ensimée à laquelle on a ajouté des particules sphériques organominérales de complexes de prépolymères, ayant des diamètres compris entre 1 et 50 μm et obtenues à partir des mêmes composés que ceux qui ont servi à donner les complexes de prépolymères en éclats. Les complexes utilisés, ont une distribution de taille très précise, de façon à ce que les vides entre les particules soient comblés de manière à augmenter la quantité de renfort dans le matériau et de réduire le retrait induit par la polymérisation de la matrice.

– Les composites microchargés renfermant des complexes sous forme d'agglomérats minéraux

Ces composites renferment une matrice organique renforcée par des particules submicroniques de silice ensimée et d'agglomérats de silice, dont la taille comprise entre 1 et 25 μm permet d'élever le pourcentage de charges jusqu'à 50 % dans la résine.

Les résines microchargées renfermant ce type de complexe donnent d'excellentes finitions et de bonnes propriétés de surface.

Les résines microchargées hétérogènes ont été conçues pour améliorer les propriétés de surface des restaurations. Cependant, dans le cas des résines renfermant des complexes organominéraux prépolymérisés, la quantité de polymère est trop élevée pour éviter une absorption d'eau, ce qui, à long terme, conduit à des composites dotés de mauvaises propriétés mécaniques. De

plus, dans de telles résines, on observe une faible adhésion entre les blocs de prépolymères et le reste de la matrice organique. Ceci est dû à la façon dont les complexes ont été préparés.

3. Les résines composites hybrides [1]

Ces composites, qui supplantent les composites traditionnels, comprennent un renfort minéral macrochargé ensimé et une matrice organique renforcée de microcharges ensimées. Ces dernières permettent de réduire les différences de propriétés entre la matrice et les particules de macrocharges. C'est ainsi, par exemple, que si on utilise comme microcharges de la silice pyrogénée ou colloïdale ensimée, on aura un composite hybride hydrophobe par le fait que ce type de microcharge empêchera l'absorption de l'eau par la matrice.

La surface des matériaux composites hybrides mis en bouche est de moins en moins rugueuse avec le temps par le fait que la taille des macrocharges diminue. Ceci a pour conséquence d'améliorer en surface, avec le temps, les propriétés du matériau comme la résistance à l'abrasion.

La distribution des charges au sein du matériau mixte permet de réduire le pourcentage de matrice, et agit ainsi en influant sur les propriétés physico-chimiques de l'obturbateur.

De ce fait, les résines composites hybrides présentent les caractéristiques à la fois d'une résine macrochargée et d'une résine microchargée homogène : elles ont de bonnes propriétés esthétiques, à cause de la présence de microparticules, et de bonnes propriétés mécaniques grâce à la présence de macroparticules de tailles adéquates.

De telles résines ne sont tout de même pas idéales. En fait, il n'existe pas encore sur le marché de résine de restauration postérieure idéale. Le type de renfort utilisé, de par la nature et la taille des grains, est responsable des propriétés physico-chimiques des obturbateurs. Les propriétés mécaniques des matériaux composites, quant à elles, dépendent essentiellement de la force de la liaison qui existe entre le renfort et la phase matricielle. Cette liaison, dans la plupart des cas, est assurée par un silane que l'on introduit par une opération appelée ensimage.

L'ensimage, étape importante pour l'élaboration des composites

De la force de la liaison renfort-matrice découle la qualité du matériau. En effet, elle peut empêcher la propagation des fissures au sein du composite dont la résistance et la longévité dépendent de la solidité du lien. La méthode utilisée pour réaliser ce pontage est propre à chaque fabricant.

Pour créer la liaison entre la phase matricielle et les charges, on fait subir à ces dernières un traitement mécanique, et/ou un traitement chimique.

Traitement mécanique du renfort

Ce que nous appelons ici traitement mécanique du renfort regroupe plusieurs techniques permettant l'adhésion de la matrice aux charges, sans l'intervention d'un composé jouant le rôle d'agent de couplage. Aujourd'hui, la plupart des résines comprennent un renfort ensimé, c'est-à-dire traité chimiquement. Cependant, les charges sont parfois soumises, avant de subir un ensimage, à des traitements mécaniques qui peuvent se faire de plusieurs manières [5 - 6].

Ainsi, pour améliorer l'adhésion de la matrice organique au renfort, celle-ci se faisant lors de la polymérisation de la phase matricielle, on peut modeler la surface des charges et les rendre poreuses pour faciliter l'inclusion de la matrice dans les pores [6]. De telles charges peuvent subir un ensimage, d'autant plus efficace que leur surface est plus grande que celle obtenue avec des particules normales.

Pour augmenter l'adhérence, on peut également mettre les charges ensimées ou pas au contact de la matrice par pression [6] ou par mouillage (5).

Cependant, la liaison renfort-matrice obtenue avec des charges ainsi traitées, n'est pas la plus utilisée. On préfère réaliser une liaison grâce à un agent de pontage. Ce dernier permet d'homogénéiser les contraintes dans le matériau, et d'éviter le propagation des fissures, dont la localisation se situe le plus souvent à l'interface renfort-matrice.

Traitement chimique du renfort

La création de liaisons chimiques à l'interface renfort-matrice, se fait par le biais d'un agent de couplage déposé à la surface des charges. Cet agent de pontage est une molécule bifonctionnelle, liée par ses deux extrémités au renfort et à la matrice.

Le premier agent de couplage utilisé en dentisterie fut le complexe chlorure chromique-méthacrylate qui, par hydrolyse, se lie à la surface du verre, comme indiqué sur la figure 1 [3]. L'autre extrémité active peut ensuite être reliée à la matrice par ouverture de la double liaison.

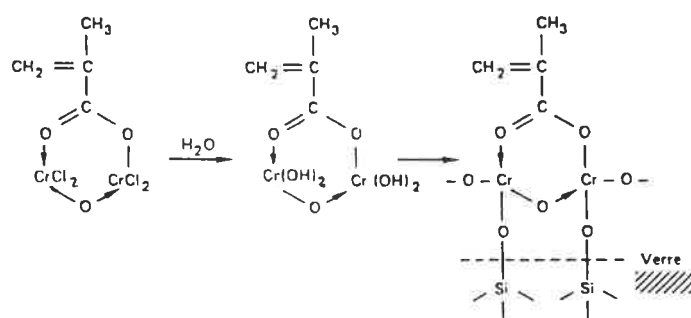
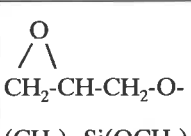


FIGURE 1. - Hydrolyse et adhésion du complexe chlorure chromique - méthacrylate à la surface du verre.

Aujourd'hui, les liants sont des composés moins toxiques et font partie de la famille des silanes (tableau I) [3].

TABLEAU I. - Différents types de silanes utilisés comme liants.

Formule	Nom	Nom commercial
NH ₂ -(CH ₂) ₂ -NH- (CH ₂) ₃ -Si(OCH ₃) ₃	N(β-aminoéthyl) (γ-aminopropyl) triméthoxysilane	Z 6020 OC A 1120 UC
CH ₂ =C(CH ₃)-O-CO- (CH ₂) ₃ -Si(OCH ₃) ₃	méthacryloxypropyl triméthoxysilane	Z 6030 OC
 CH ₂ -CH-CH ₂ -O- (CH ₂) ₃ -Si(OCH ₃) ₃	γ-glycidoxypropyl triméthoxysilane	Z 6040
Cl-(CH ₂) ₃ -Si(OCH ₃) ₃ CH ₂ =CH-Si(OCH ₃) ₃	γ-chloropropyl triméthoxysilane vinyltriméthoxysilane	Z 6076 A 171
NH ₂ -(CH ₂) ₃ -Si(OCH ₃) ₃	γ-aminopropyltriméthoxy- silane	A 1100

1. La liaison entre l'agent de couplage et le renfort

La liaison entre l'agent de couplage et le renfort est créée par l'opération d'enrobage des charges qui se fait en plusieurs étapes. Les molécules de silane sont hydrolysées en milieu aqueux (figure 2a) et peuvent alors se lier entre elles (figure 2b). Au contact des charges, ces molécules hydrolysées donnent des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxylés présents à la surface des particules du renfort (figure 2c, voie a). Par séchage, certaines molécules de silanol, sous forme de monomères ou d'oligomères, se lient au verre par création de liaisons Si-O-Si (figure 2c, voies b et b'), alors que d'autres restent liées au verre seulement par des liaisons hydrogène [1].

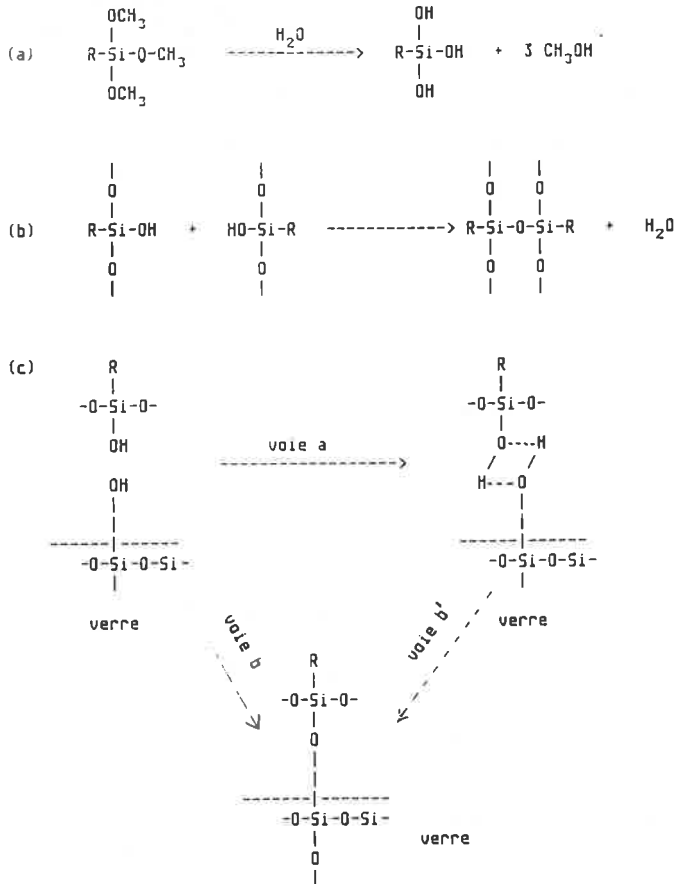


FIGURE 2. - Ensilage du renfort :

- (a) Hydrolyse du silane.
 (b) Formation de liaisons Si-O-Si au sein de l'agent de couplage.
 (c) Voie a : Formation de liaisons hydrogène avec le renfort.
 Voies b et b' : Formation de liaisons covalentes avec le renfort.

Dans certains cas, et notamment pour enrober des microcharges, on évite d'utiliser des solutions aqueuses et on effectue l'enrobage à partir de solutions de silane dans l'acétone [7].

En fait, quelle que soit la méthode d'ensilage utilisée, on ne connaît pas exactement le nombre minimal de liaisons Si-O-Si liant l'agent de couplage à la matrice qui est nécessaire pour obtenir une adhésion résistant à toutes les contraintes imposées au matériau. On peut tout de même affirmer qu'une monocouche d'agent d'ensilage est trop fine et formera un matériau fragile.

La qualité du matériau dépend, non seulement de la liaison entre le renfort et l'agent de couplage, mais aussi de la liaison entre la matrice et l'agent d'ensilage.

2. La liaison entre l'agent de couplage et la matrice

La liaison entre l'agent d'ensilage et la matrice se fait par l'autre extrémité de l'agent d'enrobage qui peut entrer en réaction avec les constituants de la matrice. Cette liaison est réalisée de différentes manières suivant la nature du groupement porté par l'extrémité de l'agent de couplage. C'est ainsi que, avec un groupement vinylique, la liaison se forme par réaction de ce radical sur le monomère présent dans la matrice organique lors de la polymérisation (figure 3).

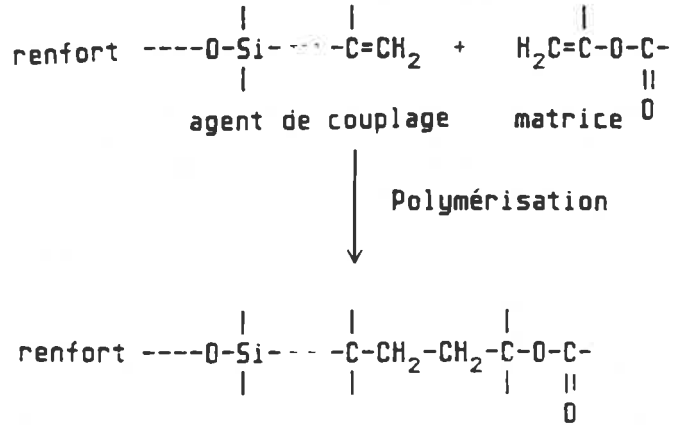


FIGURE 3. - Formation de la liaison "agent de couplage-matrice" (cas d'un agent de type vinylique).

La liaison entre l'agent de couplage et la matrice présente certaines imperfections, surtout lorsque le renfort est formé de microcharges hétérogènes comprenant des complexes organominéraux. En effet, ces complexes prépolymérisés, dont les doubles liaisons restantes pourraient réagir avec celles de l'agent de couplage et (ou) celles des monomères de la matrice, devraient permettre d'obtenir une bonne liaison renfort-matrice. Or, il a été prouvé [8] que ce type de composite montre une érosion de sa surface au cours du temps, due au détachement de blocs de complexes de prépolymères. Ainsi, la liaison entre le renfort et la matrice est faible, et est fonction des contraintes subies par le composite et du milieu environnant qui est l'eau, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

3. Stabilité de la liaison renfort-matrice

Une mauvaise stabilité de la liaison renfort-matrice se traduit par une rupture de la liaison entre l'agent de couplage et les charges et (ou), par une rupture de la liaison, entre l'agent d'ensilage et la matrice. Cette rupture de l'ensilage s'explique par la différence de propriétés entre la phase matricielle et le renfort lorsqu'ils sont soumis à des contraintes.

La cassure au niveau de la liaison entre l'agent de couplage et les charges peut s'expliquer de la manière suivante. Dans le milieu environnant, c'est-à-dire le milieu salivaire, ces contraintes, comme la pression qui s'exerce à la surface du matériau, créent des fissures qui se propagent dans le composite. L'eau, principal constituant du milieu salivaire, contribue à cette propagation. Son action se situe plus particulièrement au niveau du renfort lui-même dans lequel l'eau peut induire une réaction autocatalytique de dégradation [9]. En effet, les ions métalliques tels que les ions sodium, strontium ou baryum, qui contiennent certaines charges en verre, peuvent être remplacés par les ions hydroniums de l'eau [9]. Ainsi, le baryum qui se trouve à l'état d'ion Ba²⁺ dans un verre aluminoborosilicaté, ayant comme structure probable celle qui est indiquée sur la figure 4, peut être facilement

remplacé par des ions hydroniums de l'eau. Le milieu s'enrichit alors en ions hydroxydes [9].

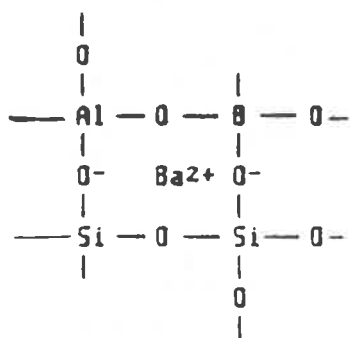
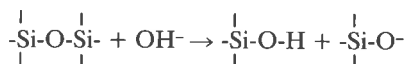
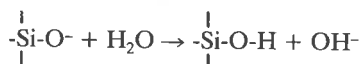


FIGURE 4. - Structure probable d'un verre aluminoborosilicaté renfermant du baryum.

Il en est de même avec le sodium se trouvant dans le verre. En effet, on a montré que des résines composites, ayant comme renfort un verre renfermant du sodium, polymérisées et mises dans de l'eau donnent à cette eau un pH qui augmente en fonction du temps [9]. Un tel échange induit alors des fractures au niveau des charges qui font apparaître de nouvelles surfaces altérables. Ceci conduit à d'autres cassures et enrichit encore le milieu en ions hydroxydes. Lorsque le pH a atteint une certaine valeur, ces ions vont casser les liaisons Si-O-Si formées lors de l'enrobage des charges, et donc les liaisons entre l'agent de couplage et les charges.



L'action de l'eau sur les espèces formées conduit à la formation d'autres ions hydroxydes, selon une réaction autocatalytique :



Toutes ces réactions conduisent à des variations de concentrations des espèces présentes dans le milieu et donc de pression osmotique. Il est, de ce fait, possible par mesure de la pression osmotique de mettre en évidence une telle dégradation des liaisons formées lors de l'ensimage et des liaisons au sein du renfort lui-même [9].

Comme on vient de le voir, l'ensimage du renfort apparaît comme une étape déterminante dans l'élaboration d'un composite. Quel que soit le type de liaison renfort-matrice, cette liaison doit permettre l'adhésion entre les charges et la matrice, assurer une protection du renfort contre l'action corrosive de l'eau et répartir les contraintes dans le matériau dont dépendent les propriétés mécaniques. Celles-ci sont non seulement étroitement liées à la composition chimique et à la taille des charges, mais également à la matrice organique.

La matrice organique [1]

La matrice organique des résines composites est principalement constituée de monomères de type acrylique, qui polymérisent par voie chimique ou photochimique. Cette matrice renferme :

- un ou plusieurs monomères de masses moléculaires élevées, qui constitue(nt) le composé de base et qui assure(nt) la rigidité du matériau,
- un ou plusieurs monomères de plus faibles masses moléculaires, qui agisse(nt) en tant que diluant du composé principal.

La polymérisation est assurée par des amorceurs activés par des accélérateurs. On inclut, également dans la matrice, des inhibiteurs de polymérisation permettant un bon stockage du compo-

site avant polymérisation. On les trouve essentiellement dans les composites dont la polymérisation doit être amorcée par voie chimique, car ils permettent au praticien de travailler et de modeler le composite avant que la polymérisation ne se fasse, en retardant l'amorçage.

La matrice est également constituée d'autres additifs, tels que des colorants qui permettent d'obtenir des matériaux de différents coloris, et, dans le cas des résines composites amorcées par voie chimique, des stabilisants absorbant la lumière ultraviolette.

Les monomères de masses moléculaires élevées

La plupart de ces monomères sont des esters diméthacryliques, dérivés du bisphénol A, et qui réticulent en un réseau tridimensionnel lors de la polymérisation.

Dans la majorité des cas, les résines organiques comprennent le bisGMA qui a été synthétisé en 1956 par R.L. Bowen (d'où le nom de résine de Bowen donné au bisGMA) par action du bisphénol A sur le méthacrylate de glycidyle (figure 5) [10]. Ce monomère d'une certaine rigidité, due aux groupements phényles, et visqueux à cause de la présence des groupements hydroxy générateurs de liaisons hydrogène, présente de ce fait, un faible retrait lors de la polymérisation.

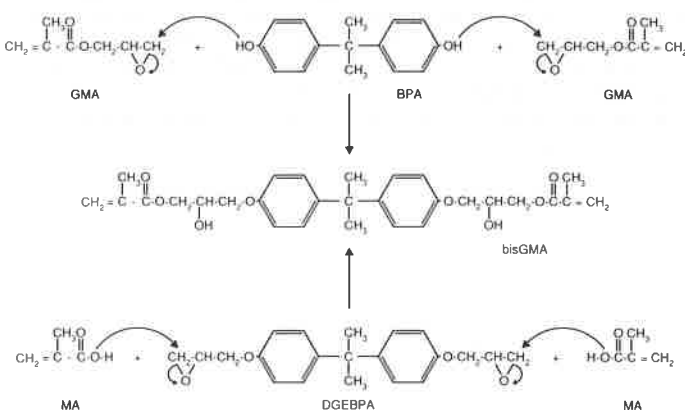


FIGURE 5. - Synthèse du bisGMA.

La synthèse du bisGMA peut être réalisée à partir d'autres constituants tels que l'acide méthacrylique et le diglycidyléther de bisphénol A (DGEbPA) (figure 5).

Toutefois, quelle que soit la méthode utilisée pour synthétiser le bisGMA, ce dernier est obtenu sous trois formes isomériques différentes (figure 6) qui s'expliquent par le mode d'attaque, lors de la synthèse, des carbones de l'époxyde.

C'est pourquoi, on retrouve dans les résines dentaires ces trois isomères du bisGMA.

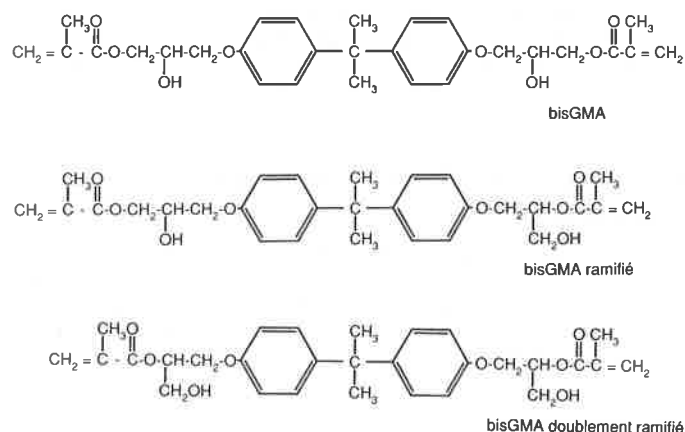


FIGURE 6. - Isomères du bisGMA.

D'autres monomères diméthacryliques sont utilisés dans certaines résines dentaires. Ceux que l'on rencontre le plus souvent sont l'UEDMA et le TUDMA, dont les structures sont représentées sur la figure 7. Leur rôle dans la matrice est le même que celui du bisGMA. En effet, leurs structures présentent une certaine ressemblance et sont caractérisées par des groupements NH pouvant induire des liaisons hydrogène.

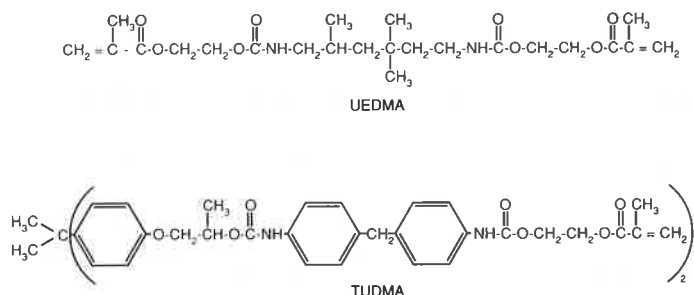
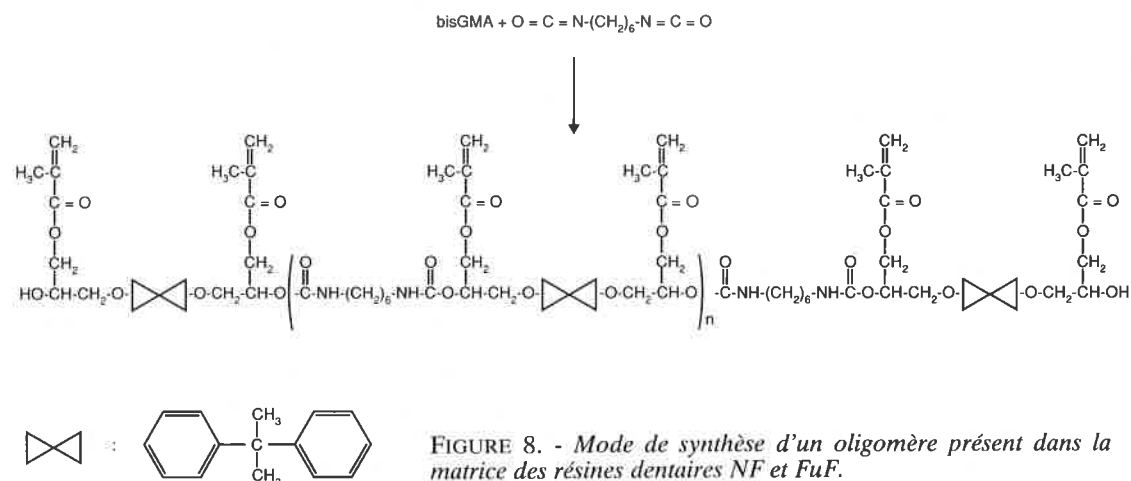


FIGURE 7. - Structure de l'UEDMA et du TUDMA introduits dans les composites utilisés en odontologie.

On trouve également, dans certaines résines, des monomères très réactifs tels que celui qui est obtenu par action de l'hexaméthylène diisocyanate sur le bisGMA (figure 8) et qui est introduit dans les résines NF(Nuvalfil) et FuF(Fulfil). L'absence presque totale de groupements OH dans un tel monomère rend le composé moins visqueux et moins hydrophile que les monomères cités précédemment.



Ainsi, comme nous venons de le voir, on trouve dans la matrice organique des monomères variés de haut poids moléculaire, le bisGMA étant celui que l'on introduit le plus souvent. Toutefois, à cause de leur viscosité élevée, il est nécessaire d'ajouter des monomères de masses moléculaires plus faibles.

Les monomères de plus faibles masses moléculaires

Les monomères de plus faibles masses moléculaires sont des monomères de type acrylique, dépourvus de groupement OH. Étant dotés d'une viscosité plus faible, ils permettent d'ajuster celle de la matrice. Ces diluants jouent le rôle de solvant en favorisant la réticulation.

Parmi ces monomères, on rencontre le bis-MA, le bis-EMA, le bis-PMA, dont les structures sont représentées sur la figure 9.

Dans la majorité des cas, on trouve également dans les matrices organiques des monomères tels que l'EGDMA, le DEGDAM,

le TEGDMA, le TEGMA (figure 9) et le méthacrylate de méthyle.

Ces diluants jouent un rôle particulier dans la matrice. C'est ainsi que la quantité d'eau absorbée par la phase matricielle dépend de la nature du diluant introduit dans la matrice [11]. De même, de la nature du monomère de faible masse moléculaire dépend le pourcentage d'insaturation résiduelle, la morphologie de la résine polymérisée, l'importance du retrait lors de la polymérisation. Ce dernier est moins affecté si on utilise peu de monomère [11].

Pour éviter le retrait, on peut introduire dans la matrice un diluant hydrophile qui, en absorbant facilement l'eau, compense le retrait lors de la polymérisation.

L'importance du retrait étant liée à la nature du diluant, on a été amené à utiliser d'autres types de monomères, comme le PFUMA (figure 10) qui présente de bonnes propriétés mécaniques dues aux groupements uréthanes, ainsi que les propriétés hydrophobes des polymères fluorocarbonés.

Toujours dans le but de diminuer, voire l'éliminer le retrait, on a également utilisé des monomères de type spirocarbonate [13], dont la particularité est d'augmenter de volume lors de leur polymérisation. En effet, ces monomères polymérisent en donnant 96 % de polycarbonate et 4 % de spirocarbonate (figure 11), et s'expansent de 3,4 % en volume. Associés aux monomères habituels des résines dentaires, c'est-à-dire le bisGMA et le TEGDMA, ils conduisent, une fois polymérisés, à un retrait peu élevé. Le spirocarbonate B est intéressant car il peut remplacer à part entière le TEGDMA [13].

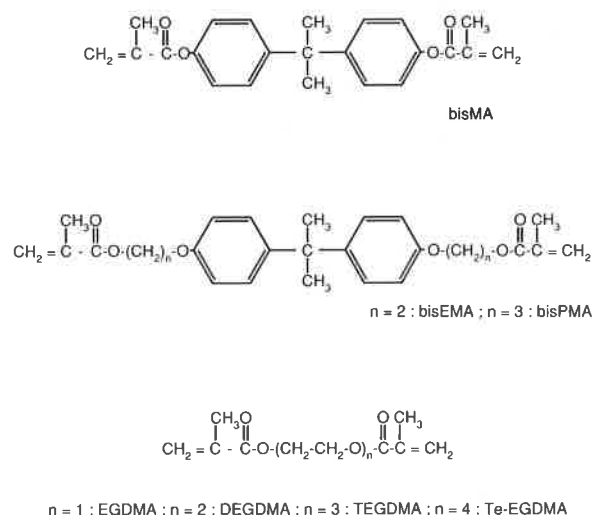


FIGURE 9. - Structures de quelques monomères de faibles masses moléculaires présents dans la matrice organique.

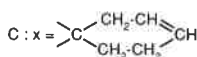
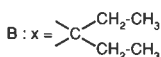
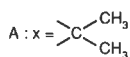
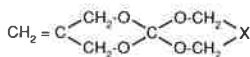
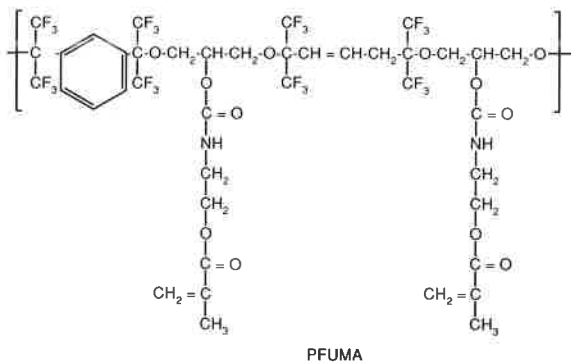


FIGURE 10. - Structure du PFUMA et des spirocarbonates.

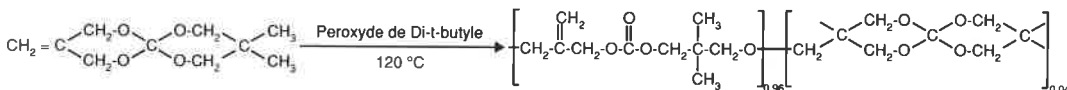


FIGURE 11. - Exemple de polymérisation d'un spirocarbonate.

Ainsi, comme le montre le *tableau II*, à titre d'exemple, les matrices organiques des résines composites sont un mélange de plusieurs types de monomères [14], dont les propriétés sont telles qu'elles doivent permettre d'obtenir la saturation d'un maximum de leurs sites réactifs, et une réticulation optimale. Cette dernière s'opère par ouverture des doubles liaisons, au moyen d'amorceurs.

TABLEAU II. - Principaux constituants (en % en poids) de la matrice organique de certains composites [13].

Composite	EGDMA	TEGDMA	bisGMA	UEDMA
P10 A		49	33	
B		47	27	
P30		48	28	
OC		55		
PR catalyseur	34		65	
base	35		64	
ELP		33	66	
FuF		49		
PF		47		
HM			70	22
IM catalyseur				87
base				86
SL		45	24	

Les amorceurs et les accélérateurs de la polymérisation

Dans le cas des résines dentaires, l'ouverture des liaisons vinyliques des monomères se fait par l'intermédiaire de radicaux générés à partir de molécules présentes dans la matrice, les amor-

ceurs, qui peuvent donner des radicaux lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un rayonnement ou d'un réactif.

La polymérisation peut ainsi être amorcée par voie photochimique ou par voie chimique. Pour cela, on distingue deux types d'amorceurs : les amorceurs de la chimiopolymérisation et les photoamorceurs. Nous verrons que ces amorceurs sont, dans la plupart des cas, associés à un accélérateur de la polymérisation.

1. Les amorceurs et les accélérateurs de la polymérisation amorcée par voie chimique

D'une façon générale, l'amorçage chimique repose sur l'instabilité de composés, sur leur facilité à générer des radicaux libres et sur leur affinité avec les centres actifs des monomères. Ces composés sont souvent des peroxydes, qui donnent facilement des espèces radicalaires par élévation de température.

Pour l'amorçage thermique, on utilise souvent les peroxydes de benzoyle et d'acétyle.

Dans le cas des résines dentaires, l'amorçage étant réalisé à température ambiante, on associe à l'amorceur, qui est le plus souvent le peroxyde de benzoyle ou l'un de ses dérivés, un accélérateur - une amine tertiaire -, qui permet à la molécule de peroxyde de donner des espèces radicalaires.

La quantité d'amorceur intervient sur la stabilité de la couleur du matériau dentaire. C'est ainsi que l'on a montré [15], en étudiant par colorimétrie le changement de coloris de résines contenant un pourcentage bien défini d'un des deux types d'accélérateur, la DEPT ou la DEBA (*figure 12*), conservées pendant un mois à 60 °C, que la couleur s'atténuait pour une quantité croissante de peroxyde.

Une très grande variété d'accélérateurs a été proposée pour les résines chimiopolymérisables. Des amines aromatiques d'assez fortes masses molaires, comme la DMPT et la DMA (*figure 12*), sont utilisées de manière à diminuer leur solubilité, à éviter leur diffusion dans les tissus dentaires, et à éliminer les problèmes de toxicité par irritation de la pulpe.

La recherche de composés moins toxiques a amené les chercheurs à synthétiser de nouveaux accélérateurs biocompatibles tels que les composés de structure $R_2NC_6H_5(CH_2)_nCOOR$ [16], ou encore les accélérateurs DEPT, DEBA, et DE-3,4-MA (*figure 12*), ces trois dernières amines ayant une couleur plus stable au cours du temps.

Étant donné que les accélérateurs amorcent la polymérisation lorsqu'ils entrent en contact avec les amorceurs, les fabricants de résines chimiopolymérisables réalisent deux types de pâte, l'une contenant l'amorceur, l'autre l'accélérateur, et dont le mélange est assuré par le praticien avant utilisation.

L'inconvénient de ce type de conditionnement est l'inhomogénéité de la résine malaxée manuellement, qui peut conduire à un matériau irrégulièrement polymérisé, et à l'inclusion de bulles d'air dans la résine susceptibles de rendre le composite fragile une fois polymérisé. La chimiopolymérisation, amorcée dès que le mélange des deux pâtes est réalisé, limite le temps de travail en bouche du praticien, temps qui n'est pas toujours suffisant pour la restauration de cavités anguleuses.

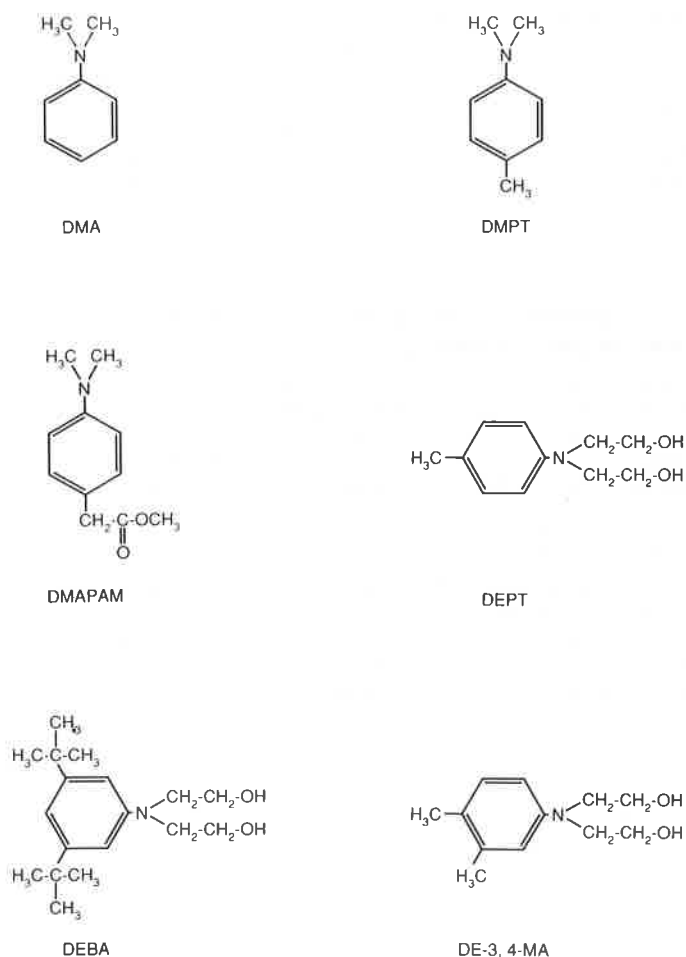


FIGURE 12. - Structure d'accélérateurs :
N,N'-diméthyl-*p*-toluidine (DMPT).
N,N'-diméthylaniline (DMA).
 4-*N,N'*-diméthylaminophénylacétate de méthyle (DMAPAM).
N,N'-dihydroxyéthyl-*p*-toluidine (DEPT).
N,N'-dihydroxyéthyl-3,5-ditertiobutylaniline (DEBA).
N,N'-dihydroxyéthyl-3,4-diméthylaniline (DE-3,4-MA).

C'est pourquoi, les résines dentaires photopolymérisables firent leur apparition et ont actuellement du succès. En effet, elles évitent la préparation de la résine avant polymérisation, celle-ci s'effectuant au moyen de photoamorceurs associés ou non à des accélérateurs.

2. Les amorceurs et accélérateurs de la photopolymérisation

De nombreux composites dentaires sont aujourd'hui polymérisés par des radiations UV ou visibles. Pour cela, on trouve dans les formulations deux catégories de photoamorceurs, ceux qui absorbent dans l'UV et ceux qui absorbent dans le visible.

Les photoamorceurs sensibles dans le domaine UV, ont été les premiers photoamorceurs utilisés en dentisterie. Les plus efficaces d'entre eux sont des dérivés de l'acétophénone, de la benzophénone et de la benzoïne dont les structures sont représentées sur la figure 13. Ces amorceurs absorbent l'énergie photonique, passent alors de l'état fondamental à l'état singulet excité, puis à l'état triplet excité, à partir duquel ils se scindent en radicaux par clivage de la molécule. C'est le cas de l'éther méthylique de la benzoïne qui, par absorption de photons UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$), génère des radicaux, comme l'indique la figure 14.

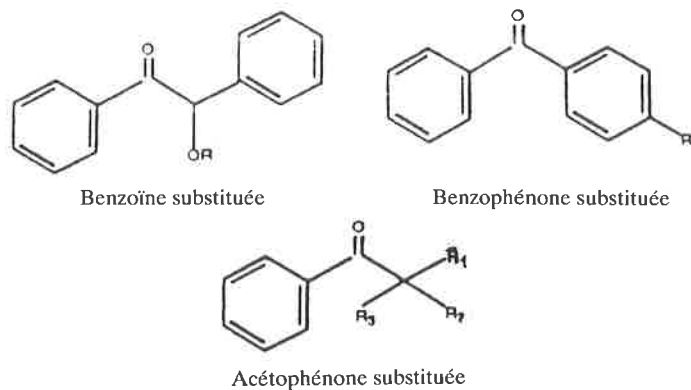


FIGURE 13. - Structures de benzoïnes, de benzophénone, et d'acétophénone substituées, utilisées comme amorceurs UV.

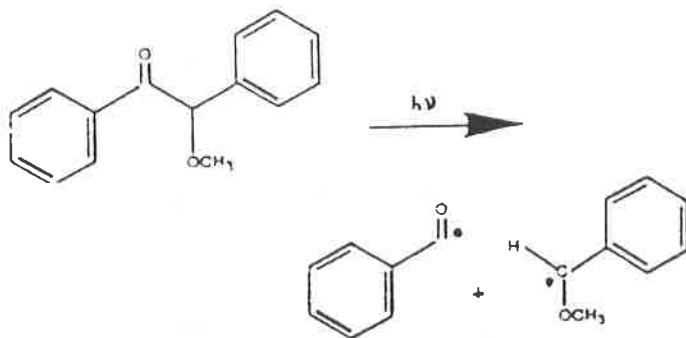
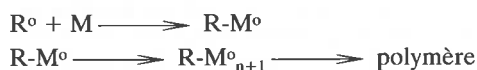


FIGURE 14. - Dégradation de l'éther méthylique de benzoïne sous irradiation UV.

Ces radicaux forment alors la polymérisation, selon le mécanisme suivant :



avec M : unité monomère

R^\bullet : Radical provenant de l'amorceur

La photopolymérisation se fait de plus en plus au moyen de sources lumineuses, émettant dans le domaine du visible. Dans ce cas, le système d'amorçage est plus complexe. La matrice contient une dicétone comme amorceur, la camphoquinone (figure 15), que l'on associe à un accélérateur de polymérisation. La camphoquinone est utilisée dans la plupart des résines photopolymérisables [17]. D'une résine à l'autre, seule sa quantité diffère. Celle-ci reste faible à cause de la coloration qu'elle engendre. Toutefois, une trop faible quantité d'amorceur est insuffisante pour obtenir une polymérisation correcte. L'accélérateur utilisé dans le visible est le plus souvent le méthacrylate de *N,N'*-diméthylaminoéthyle (figure 16), et parfois la *N,N'*-diméthyl-*p*-toluidine.

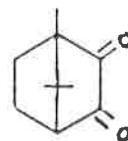


FIGURE 15. - Structure de la camphoquinone.

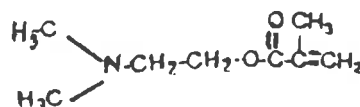


FIGURE 16. - Structure du méthacrylate de *N,N'*-diméthylaminoéthyle.

L'action de l'accélérateur sur l'amorceur à l'état triplet conduit à la formation d'un exciplexe, à partir duquel on obtient des radicaux responsables de l'amorçage.

Ainsi, comme nous venons de le voir, la photopolymérisation des résines dentaires par UV ne nécessite pas l'utilisation d'accélérateurs. Ceux-ci sont, en revanche, nécessaires lorsqu'on polymérise dans le visible.

3. Les inhibiteurs de polymérisation

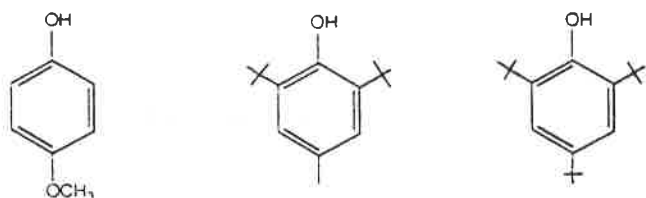
En dehors des amorceurs et accélérateurs, on inclut, dans les matériaux composites utilisés en odontologie, des inhibiteurs de polymérisation qui ont pour but de stopper une polymérisation éventuelle des monomères pendant le stockage de la résine.

Pendant la période d'inhibition, une partie des radicaux est consommée par l'inhibiteur, formant d'autres radicaux stables ou conduisant à des espèces non radicalaires. La polymérisation est alors bloquée pendant le "temps de travail" de l'inhibiteur. Après cette période, la polymérisation se déroule normalement.

On distingue différents types d'inhibiteurs :

- Les quinones telles que l'hydroquinone (en présence d'oxygène), et la benzoquinone.

- Les dérivés du phénol (figure 17), qui sont des antioxydants et agissent sur des radicaux selon le mécanisme indiqué sur la figure 18 [3].



p-méthoxyphénol 2,6-di-tert-butyl 4-méthylphénol 2,4,6-tri-tert-butylphénol

FIGURE 17. - Structure d'inhibiteurs utilisés dans les résines dentaires.

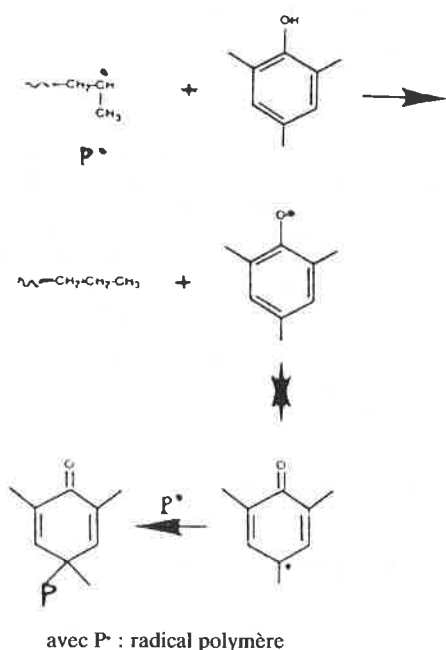


FIGURE 18. - Mécanisme d'inhibition d'un dérivé du phénol.

Ces inhibiteurs ont un rôle important puisqu'ils permettent de stabiliser la résine pendant son stockage.

4. Les additifs

Outre les constituants cités précédemment, la matrice organique contient des additifs indécélabes par les techniques conventionnelles d'analyse, et qui présentent une certaine importance.

Parmi ces additifs, on trouve, essentiellement, dans les résines chimiopolymérisables, les stabilisants UV, tels que la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone, la (2-hydroxy-5-méthyl phényl) benzotriazole, et le salicylate de phényle, dont les structures sont représentées sur la figure 19.

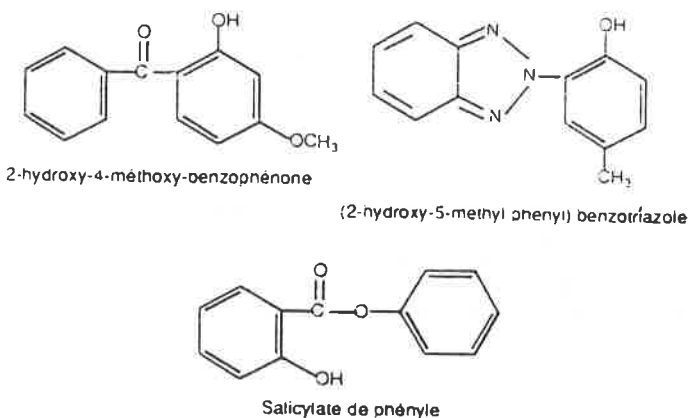


FIGURE 19. - Structure des stabilisants UV rencontrés dans les composites dentaires chimiopolymérisables.

On rencontre également des pigments, qui permettent au praticien d'adapter les résines à la couleur de la dentition du patient.

Ainsi, la matrice organique renferme de nombreux constituants dont dépendent les caractéristiques physiques du matériau. La phase matricielle est à l'origine du retrait qui intervient lors de la polymérisation des monomères et de l'absorption d'eau. Elle est également à l'origine de la valeur élevée du coefficient d'expansion thermique linéaire. C'est pourquoi, il vaut mieux mettre une quantité assez faible de matrice dans le composite pour obtenir un meilleur comportement du matériau en bouche. En général, les pourcentages de matrice dans les différents composites commerciaux sont compris entre 23 et 40 % en volume, mais ils sont parfois supérieurs à 40 % et varient d'un composite à l'autre.

Ainsi, on peut dire que les propriétés des composites dentaires sont liées à la nature chimique de la résine organique, mais aussi à son mode de polymérisation.

La polymérisation

Le taux de polymérisation est le facteur déterminant des propriétés des matériaux. Dans ce qui suit, nous allons montrer qu'il est lié au mode de polymérisation du composite qui peut être une polymérisation faisant intervenir un amorceur chimique associé à un accélérateur, ou une photopolymérisation.

La chimiopolymérisation

L'étude de la polymérisation du méthacrylate de méthyle [1] a permis de différencier plusieurs stades de la réaction (figure 20).

Après une période d'inhibition A, on observe une augmentation du taux de polymérisation B jusqu'à une valeur de 20 %. Celle-ci varie suivant la température de la réaction. Les radicaux polymères perdent alors de leur mobilité et leur diffusion est ralentie. Par conséquent, pendant la période C, la vitesse de polymérisation est contrôlée par la vitesse de diffusion des molécules de monomères. On observe alors une autoaccélération de la polymérisation : c'est l'effet de gel, ou effet Trommsdorff.

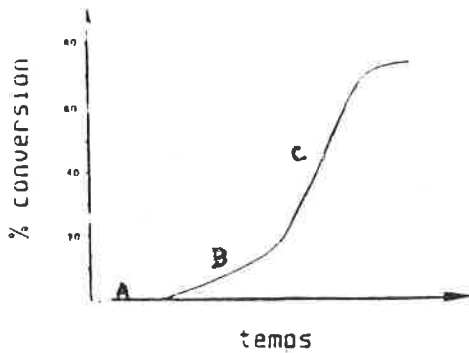


FIGURE 20. - Polymérisation en masse du MMA.

Dans le cas des esters diméthacryliques utilisés en dentisterie (EGDMA, TEGDMA), l'effet de gel se produit à de plus faibles degrés de conversion. De plus, ces monomères étant difonctionnels peuvent, de ce fait, donner naissance à des produits insolubles, emprisonnant des groupements méthacrylates n'ayant pas réagi (figure 21).

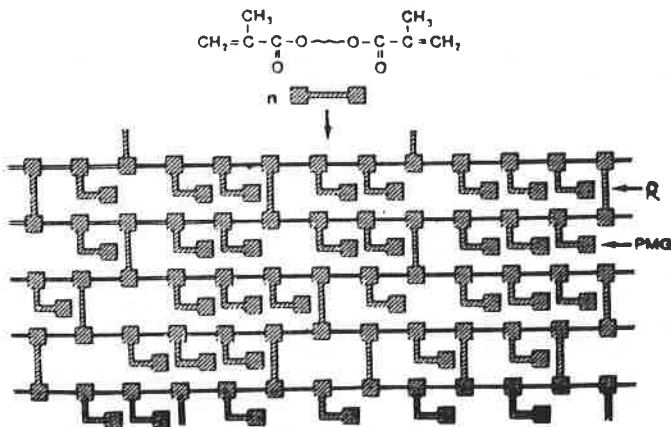


FIGURE 21. - Représentation simplifiée de la structure tridimensionnelle des copolymères obtenus par polymérisation d'esters diméthacryliques [1].

PMG : groupements méthacryliques pendants.
R : réticulation.

La connaissance du degré de conversion de résines dentaires par spectroscopie infrarouge par réflexion interne multiple (MIR) a permis de comparer les différents composites chimio polymérisables commerciaux et de connaître les facteurs qui agissent sur la polymérisation.

Ainsi, l'étude des résines DS (Delton), AB (adaptic bonding agent), (AG (adaptic glaze), et AD (adaptic composite) [1], a montré que la valeur du taux de conversion dépendait du pourcentage de bisGMA et de TEGDMA. Ainsi, comme le montre la figure 22, on constate que, si de telles résines renferment des quantités élevées de TEGDMA et faibles de bisGMA, on obtient un taux de conversion important.

Par contre, si l'on remplace le monomère difonctionnel TEGDMA par le monomère trifonctionnel TMPTA (figure 23), le taux de conversion diminue [18].

Par ailleurs, on a étudié l'influence de la nature et de la quantité des autres constituants présents dans la matrice [18] sur le taux de conversion des monomères. Ainsi, on a montré que le taux de conversion diminuait avec une quantité croissante d'amorceur et qu'une corrélation existait entre le nombre de doubles liaisons n'ayant pas réagi après polymérisation et la dureté du composite.

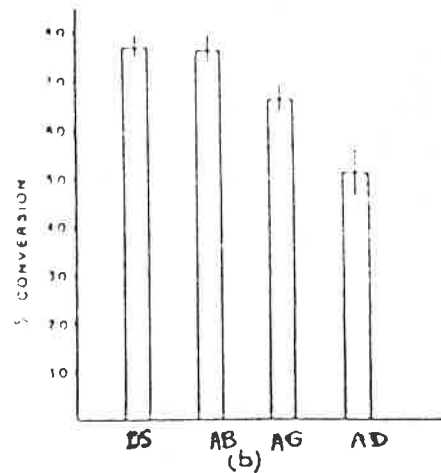
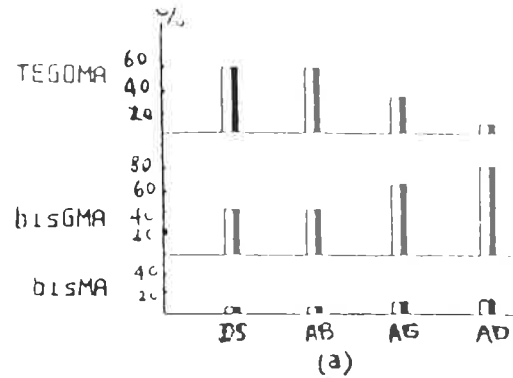


FIGURE 22. - Influence de la quantité de monomères sur le taux de conversion des résines DS, AB, AG et AD.

(a) Composition en monomères présents dans le composite (en pourcent en poids).
(b) Taux de conversion des résines.



FIGURE 23. - Structure du triméthylolpropane triacrylate (TMPTA).

Les propriétés mécaniques des composites chimio polymérisables dépendent non seulement du degré de conversion, mais aussi de la nature des monomères dans la matrice. On utilise en général des monomères diacryliques qui permettent d'obtenir, par réticulation, un réseau insoluble. Aussi, on appelle ces monomères diluants diacryliques, agents de réticulation. Ils ont la particularité de présenter peu d'insaturation après polymérisation. Dans le cas des résines chimiodurcissables, la polymérisation se réalise uniformément dans le matériau dont le degré de conversion ne dépend pas de la profondeur de la restauration. Le cas des composites photopolymérisables est différent.

La photopolymérisation

1. Conditions de la photopolymérisation

Les composites polymérisés par la lumière UV ou visible durcissent jusqu'à une certaine profondeur suivant la pénétration du faisceau lumineux dans le matériau, la nature et la quantité de photons émis et absorbés, le temps d'irradiation et, également, suivant la nature et la structure du composite [19].

C'est ainsi que l'on a constaté une augmentation de la quantité de résine polymérisée en profondeur par les UV, avec le temps d'irradiation, et une chute rapide de la dureté du matériau au-delà d'une certaine profondeur de résine pour un temps d'irra-

diation donné. C'est pourquoi les praticiens polymérisent les matériaux composites photopolymérisables par couches successives.

L'importance de la nature des photons émis est illustrée par la figure 24 sur laquelle on a reporté les taux de conversion des résines ELM, irradiée par les UV, et DF, irradiée par des radiations visibles, et qui comprennent les mêmes monomères. On peut alors constater que la résine DF polymérise sur une plus grande profondeur que le matériau ELM.

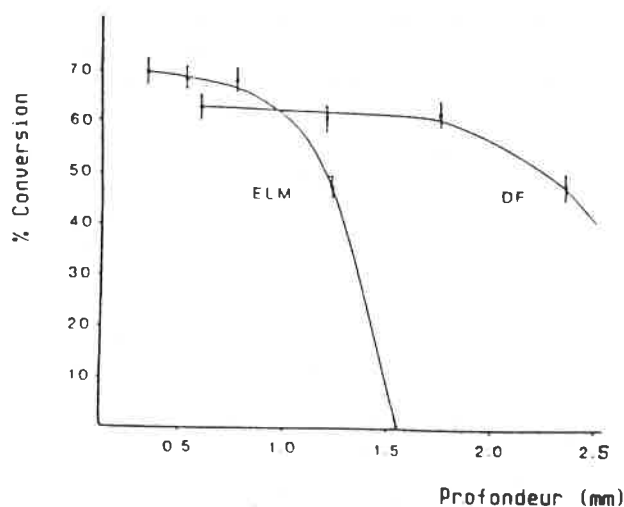


FIGURE 24. - Variation du taux de conversion en fonction de la profondeur des matériaux :
ELM irradié par la lumière UV.
DF irradié par la lumière visible.

Ainsi, si l'énergie du photon diminue, par contre sa diffusion dans le matériau augmente.

Par sa pratique aisée, la photopolymérisation présente un avantage notoire sur la chimie polymérisation. Elle nécessite cependant l'emploi de sources adaptées dont le spectre d'émission correspond au spectre d'absorption du photosensibilisateur utilisé. La diffusion des photons étant limitée à une certaine profondeur, le praticien doit travailler par couches successives, dont la faible adhésion entre elles peut affecter les propriétés mécaniques de la restauration. Pour éviter cette technique, il faudrait utiliser des sources de plus grande énergie.

2. Les sources lumineuses

Les sources lumineuses actuellement sur le marché sont essentiellement des lampes émettant entre 400 nm et 500 nm, entre le violet et le bleu-vert. Ces lampes à photopolymériser, pour la plupart d'entre elles, se trouvent associées au matériau composite de même marque et sont essentiellement des lampes à halogène qui émettent les photons grâce à un filament de tungstène chauffé à haute température. Leur particularité est d'avoir un spectre d'émission similaire au spectre d'absorption du photoamorceur que contient la résine. Toutefois, les allumages répétitifs de ces lampes entraînent la fonte du filament et réduisent la durée de vie des ampoules. De plus, ces lampes perdent de leur puissance au cours du temps. C'est pourquoi, il semblerait qu'une source d'énergie lumineuse cohérente et performante, le laser, de pic d'émission adapté au photoamorceur, puisse répondre aux exigences demandées.

La polymérisation par faisceau laser de monomères acryliques a déjà fait l'objet de plusieurs publications [20 - 21]. Dans le milieu dentaire, M. Werly et B. Touati, en 1985 [21], ont testé l'efficacité du laser. Leurs expérimentations ont été réalisées au moyen du laser argon, et sur des résines commercialisées par Kulzer. Ces praticiens ont constaté qu'une irradiation de deux minutes avec le laser permettait un durcissement de la résine jusqu'à 6 mm de profondeur.

Ainsi, le laser apparaît être, en dentisterie, une source lumineuse intéressante, mais il en est encore qu'à ses balbutiements.

Les défauts que présente le composite après polymérisation

Comme on vient de le voir, pour durcir en odontologie un matériau composite, on y introduit des monomères que l'on polymérise. Cette polymérisation ne permet toujours pas de répondre aux exigences demandées.

1. Le retrait

Quel que soit le type de polymérisation, on observe un phénomène de première importance puisqu'il est l'un des facteurs déterminants de la longévité de la restauration : le retrait. La rétraction à l'intérieur du composite se réalise au cours de la polymérisation. Elle est à l'origine de nombreuses contraintes internes, suivies de fissures marginales, de décollements au niveau de la jonction dent-matériau, et de fractures internes provoquant l'apparition de vides et de microfissures dans la phase organique.

L'existence d'un tel phénomène peut avoir un effet désastreux sur la tenue en bouche du matériau. En effet, la rétraction provoque la création d'un vide entre le matériau et la cavité dentaire qui est assez important pour permettre le passage des bactéries.

2. L'insaturation résiduelle

Lors de la polymérisation des monomères qui sont le plus souvent des diméthacrylates, on obtient un réseau réticulé insoluble. Toutefois, comme on l'a précédemment mentionné, il existe, après la polymérisation, un pourcentage non négligeable d'insaturation. L'insaturation résiduelle est alors due à la présence de molécules de monomères n'ayant pas réagi ou (et) de groupements méthacrylates "pendants". Le réseau obtenu est alors caractérisé par une distribution hétérogène de blocs fortement réticulés et d'autres moins réticulés. La présence de groupements insaturés "pendants" peut être due à l'oxygène qui diffuse en surface et inhibe alors la polymérisation, ou à des protons présents dans le milieu provenant du traitement préalable de la cavité dans laquelle on veut introduire le composite par une solution acide de manière à faire des reliefs pour que le matériau adhère convenablement. En effet, si la résine renferme un accélérateur, celui-ci peut être alors protoné et ne peut, de ce fait, agir au niveau de l'amorceur.

On a constaté que le degré d'insaturation des résines chimie polymérisables et photopolymérisables diminuait avec le temps : c'est l'effet de postpolymérisation. En effet, si l'on mesure la dureté du matériau polymérisé au cours du temps, on constate, qu'elle augmente pendant les 24 heures qui suivent la polymérisation [22].

Si la présence de doubles liaisons résiduelles dans le matériau polymérisé a un certain effet bénéfique par le fait qu'elle augmente la dureté du composite au cours du temps, elle est la cause de bien des inconvénients : elle empêche d'obtenir des duretés élevées, facilite l'abrasion du matériau, et est à l'origine des réactions d'oxydation des monomères, et donc d'un changement de couleur de la résine.

3. Stabilité de la couleur

Outre les monomères, les catalyseurs et les stabilisants vieillissent en donnant des composés colorés après oxydation photochimique par l'oxygène du milieu.

Dans le cas des résines chimie polymérisables, ces problèmes sont évités par l'adjonction de stabilisants UV. Il n'en est pas de même pour les résines photopolymérisables dans lesquelles on ne peut introduire de photostabilisant, et qui peuvent subir des changements de couleur. En effet, le photoamorceur qu'elles

contiennent en quantité résiduelle après polymérisation subit des photodécolorations à la lumière ambiante.

Comme on a pu le constater, les résines composites dentaires formées d'un renfort, dans la majorité des cas ensimé, et d'une matrice ont une composition qui varie d'un composite à l'autre. Cette composition est à l'origine des propriétés des composites.

Propriétés des composites dentaires

Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux dentaires dépendent, en grande partie, de la quantité de charge dans la résine, mais aussi de son mode d'ensimage. Elles sont pour la plupart d'entre elles représentatives du milieu environnant duquel découle, à long terme, le comportement de la résine. Parmi les plus importantes, on trouve celles qui sont indiquées ci-après.

1. Absorption de l'eau et solubilité dans l'eau du composite

L'absorption de l'eau dépend du pourcentage de matrice organique présente dans le composite. Elle se fait par diffusion au travers des chaînes de polymère. Ainsi, une matrice hautement chargée est en général moins sujette à l'absorption d'eau. De plus, la présence de groupements polaires dans la résine est responsable de l'absorption à la surface. L'absorption de l'eau affecte le matériau en diminuant ses propriétés mécaniques et sa résistance à l'usure. Elle peut, en effet, provoquer une détérioration de l'interface "charge-matrice" et, comme nous l'avons vu précédemment, une dégradation de la charge [9].

On a remarqué que les matériaux microchargés IM et HM, qui ont des charges de surfaces spécifiques élevées présentent une forte absorption d'eau. Cette dernière a pour conséquence une solubilisation de certains éléments, à savoir le baryum, le strontium, ou le zinc, qui ont été introduits dans la résine pour lui conférer son opacité aux rayons X.

2. Rugosité de la surface

La rugosité de la surface est un facteur déterminant sur le plan esthétique et est directement responsable de la résistance à l'usure du composite. Elle dépend de la taille des particules du renfort et donc du type de matériau. En effet, parmi tous les composites obligatoirement polis après insertion, les composites traditionnels présentent toujours une surface irrégulière. Ceci provient du fait que le polissage de la surface du matériau provoque l'arrachement de charges de taille élevée, créant une nouvelle surface irrégulière. Cette dernière a pour effet de retenir les espèces buccales, bactériennes ou non, responsables d'une coloration du matériau.

La rugosité de la surface peut entraîner une mauvaise résistance à l'usure du matériau et, de ce fait, une restauration peu esthétique au cours du temps.

3. Les changements de couleur

Les variations chromatiques des composites dépendent des constituants de la matrice. Ainsi, s'il reste de l'amine après polymérisation, celle-ci produit un assombrissement de la teinte du matériau. Toutefois, si l'accélérateur utilisé est une amine hydroxylée, on obtient un matériau dont la couleur varie peu au cours du temps.

La teinte des résines peut évoluer si les conseils de conservation indiqués par le fabricant ne sont pas respectés. Les résines doivent être, de préférence, stockées à des températures assez basses.

Il faut remarquer que, si la teinte du matériau en bouche s'assombrit dans le temps, l'hygiène buccale joue un rôle prépondérant sur ces variations de couleur.

Les fabricants ont longtemps proposé une teinte universelle de composite dentaire, pensant que la résine prendrait, par mimétisme, le coloris de la dentition. Aujourd'hui, il existe un grand choix de teintes, permettant une meilleure adaptation aux différents types de dentition.

4. Contraction du matériau lors de la polymérisation

Le principal inconvénient que présente un matériau est lié au fait qu'il se contracte lors de sa polymérisation, le retrait pouvant être compris entre 35 et 60 μm .

La contraction du composite est due à la réticulation des monomères polyfonctionnels lors de la polymérisation, et donc au rapprochement des unités monomères. Ainsi, le retrait sera d'autant plus grand que la quantité de matrice sera élevée [12]. Par contre, si on introduit dans la résine une grande quantité de renfort minéral, on diminue l'importance du retrait qui dépend également du type de matériau utilisé.

En effet, dans le cas des résines chimio-polymérisables, la polymérisation se fait de manière uniforme dans le composite et la contraction est dirigée vers le centre du matériau. Par contre, dans le cas des résines photopolymérisables, la polymérisation s'effectue à partir de la surface irradiée et le retrait est alors dirigé vers cette surface. Dans ce cas, le retrait sera moins important en profondeur où la polymérisation est incomplète [23].

L'importance du retrait est également liée à la taille des charges. En effet, les résines microchargées se contractent beaucoup plus que les composites hybrides.

Pour éviter que le retrait soit trop gênant, on utilise, de préférence, les matériaux composites pour l'obturation de petites cavités. De plus, la polymérisation est effectuée par couches successives de faible épaisseur.

5. Évolution de la forme des matériaux en fonction de la température

La forme des matériaux dentaires polymérisés peut évoluer lorsqu'ils subissent des différences de température. Ces changements de forme sont représentés par le coefficient d'expansion thermique linéaire calculé par unité de longueur pour une augmentation de température de 1 °C. Ainsi, on constate que le coefficient d'expansion thermique est beaucoup plus élevé dans le cas des composites que dans le cas de l'émail et de la dentine. Par ailleurs, ce sont les composites microchargés qui ont le coefficient le plus élevé.

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des composites sont un facteur important pour le choix de la résine d'obturation. En effet, il ne faut pas oublier que les dents subissent certaines pressions, non seulement lors de la mastication, mais également lors du brossage avec des dentifrices abrasifs.

Il n'existe pas actuellement de test particulièrement adapté pour traduire ce que peut subir un tel matériau. Toutefois, on peut évaluer, par certaines propriétés, ce que les pressions engendrent dans le matériau. Ces propriétés sont la dureté du composite, sa résistance à la compression et à la flexion, son module d'élasticité, et sa résistance à l'usure.

• Dureté

Cette propriété représente la résistance à la pénétration du matériau. Elle dépend du type de renfort (les composites traditionnels sont plus durs que les composites microchargés) et du mode de polymérisation. Dans le cas des composites photopolymérisables, la dureté varie avec le taux de conversion. Elle est donc plus

élevée en surface et augmente au cours du temps avec le phénomène de postpolymérisation précédemment décrit. Pour les composites chimiopolymérisables, la dureté est liée à l'importance de l'effet inhibiteur de l'oxygène.

La dureté dépend également de la nature de la phase matricielle car, de cette dernière, dépend la quantité d'eau absorbée. C'est pourquoi, la dureté est plus faible à la surface du matériau qu'en profondeur, ce qui oblige les praticiens à abraser la surface.

• Résistance à la compression

Cette propriété est très importante car elle semble être la fonction la plus représentative des fonctions masticatoires.

Pour les matériaux dentaires, les valeurs de la résistance à la compression sont plus élevées pour les composites microchargés dans lesquels la répartition des tensions lors de la contrainte tend à presser les particules les unes contre les autres [24].

• Résistance à la flexion

La résistance à la flexion des composites dépend du type de matériau utilisé. On constate que les composites microchargés ont une bonne résistance à la flexion, alors que les composites traditionnels ou hybrides ont une plus faible résistance à la flexion [25].

• Module d'élasticité

Cette propriété est importante puisqu'un matériau ayant un faible module d'élasticité se déformera facilement une fois soumis aux forces de mastication. Une telle déformation peut avoir des effets plutôt catastrophiques sur les structures dentaires environnantes qui sont obligées de résister à des forces mal réparties.

• Résistance à l'usure

Elle représente le point faible des matériaux composites. En effet, la cinétique d'usure des résines composites s'accélère dans le temps. Cette dégradation est due aux défauts de la surface du matériau, aux contraintes thermomécaniques créées par la mastication d'aliments chauds et froids, et aux stress entre la matrice et le renfort résultant de la différence de leur coefficient d'expansion thermique linéaire.

La dégradation en surface des résines dentaires est fonction du type, de la taille, et du pourcentage des particules du renfort. La régularité de la surface des composites microchargés entraîne une résistance élevée à l'usure et, surtout, une usure homogène de la surface due à la taille des particules. Cette propriété est également valable pour des composites de bonne répartition granulométrique des charges.

Les composites hybrides sont également caractérisés par une grande résistance à l'usure car ils contiennent des particules de diamètre inférieur au micron. Les résines traditionnelles, par contre, sont moins résistantes à l'usure à cause des particules de taille élevée qui rendent la surface du matériau irrégulière et donc résistante à la friction des aliments, menant ainsi à une abrasion plus importante.

Plusieurs méthodes [26 - 27] sont proposées pour évaluer le degré d'usure des composites "in vivo". C'est ainsi que l'on peut déterminer la perte que subit le matériau, à partir d'empreintes de la dent, à des intervalles de temps définis. La perte de composite est évaluée à partir de la quantité de mercure qu'il faut ajouter, pour retrouver la forme de l'empreinte initiale [26]. Grâce à ces méthodes, on a pu constater que l'usure de la surface du matériau qui n'est pas au contact de la dent est supérieure à celle de la surface qui est au contact de la dent.

De plus, l'usure du composite dépend de la taille de la cavité à restaurer. Contrairement aux amalgames, la dégradation des composites est plus grande pour une grande cavité, ce qui limite leur utilisation.

Ainsi, ce tour d'horizon des propriétés physiques et mécaniques des matériaux dentaires montre que chaque constituant des com-

posites influe sur ces propriétés. Le composite n'est donc pas un mélange grossier de composants, mais un produit finement dosé, où chaque élément joue un rôle important dans les propriétés mécaniques, physiques et, aussi, biologiques.

Propriétés biologiques des composites dentaires utilisés en odontologie

Les résines composites, et plus particulièrement les constituants de la matrice, sont des substances irritantes pour l'organe dentinopulpaire. L'utilisation d'agents protecteurs à base d'hydroxyde de calcium, au fond des cavités profondes, permet de réduire cette irritation. Celle-ci n'a d'ailleurs pas une origine purement chimique. En effet, elle peut provenir de la présence de bactéries qui se sont introduites grâce au mordantage de la dentine (qui sera définie par la suite) et à la formation du hiatus après polymérisation du matériau. On peut alors penser que les propriétés biologiques des composites sont étroitement liées aux techniques utilisées pour le collage du matériau à la dent. Aussi, avant d'aborder le problème de la biocompatibilité, il est important de connaître le type de collage qui a été utilisé.

1. Type de collage utilisé

Le collage des matériaux composites intéresse trois structures dentaires : l'émail, la dentine et, parfois, le cément. En effet, si l'on observe la coupe d'une dent, on constate (figure 25) qu'il y a, au centre, la pulpe dentaire entourée par la dentine, elle-même recouverte d'émail dans sa partie coronaire et de cément dans sa partie radiculaire.

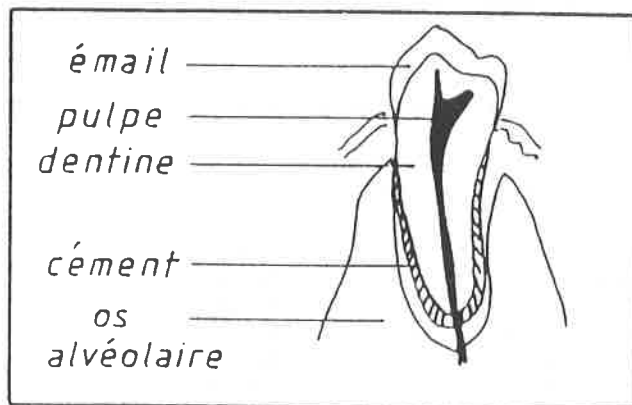


FIGURE 25. - Coupe d'une dent observée à l'œil nu.

Chez l'homme, le cément repose dans 60 % des cas, sur le rebord inférieur de l'émail. Dans 30 % des cas, l'émail et le cément peuvent être bout à bout, alors qu'on rencontre, dans 10 % des cas seulement, l'émail et le cément séparés par la dentine.

L'interaction composite-dent est étroitement liée à la structure et aux propriétés de chacun de ces tissus.

Le conditionnement de la cavité apparaît comme l'étape la plus importante et la plus délicate dans la restauration dentaire. En effet, l'adhésion à l'émail nécessite le mordantage du tissu. Cette attaque par des solutions d'acide phosphorique, dont l'objectif est de créer une certaine rugosité en surface, peut parfois conduire à une imprégnation de la dentine, qui devient alors perméable. Ceci peut, de ce fait, provoquer des réactions inflammatoires de la pulpe. Aussi, on protège la dentine par des pansements à base d'hydroxyde de calcium. La pose de l'adhésif constitue l'étape suivante.

Il existe pour cela deux systèmes de collage. Le premier système est formé d'un agent amérodentinaire tel que les esters phosphorés (Scotchbond de 3M) qui agit à la fois au niveau amélaire et au niveau dentinaire.

Le deuxième système est double et est formé d'un agent amélaire et d'un agent dentinaire.

Les colles, au niveau polymérisation, se divisent en trois types. Elles peuvent être chimiopolymérisables et nécessitent le mélange base/catalyseur avant la pose, ou photopolymérisables. Dans ce dernier cas, elles peuvent être à composant unique, ou à deux composants, nécessitant le mélange solvant-résine. Ces colles à deux composants ont une meilleure mouillabilité et assurent une plus grande adhésion.

Cependant, les adhésifs, testés en cavités profondes présentent, à moyen terme, une certaine agressivité, vis-à-vis de l'organe dentinopulpaire, qui tend à diminuer avec le temps.

2. Évaluation de la biocompatibilité des matériaux [25]

Quelques méthodes "in vivo" ont été proposées pour évaluer la biocompatibilité des biomatériaux. Ces méthodes sont réalisées soit sur des dents saines d'animaux dont la dentition se rapproche de celle de l'Homme, soit chez l'Homme, sur des dents destinées à être extraites. Dans ce dernier cas, on utilise souvent la méthode qui consiste à évaluer, selon les critères définis par L.J. Baume et coll. [28], l'indice de la réaction pulpaire, pour des dents extraites au bout d'un temps déterminé.

Des tests "in vitro" ont été proposés parmi lesquels on rencontre des tests de cytotoxicité. Parmi eux, on trouve une méthode basée sur la libération de chrome (⁵¹Cr) de cellules épithéliales humaines marquées au chrome 51 et mises au contact de matériaux dentaires [25]. La quantité de chrome libérée est comparée à celle libérée par des cellules mises au contact d'une solution aqueuse de phénol (0,75 %), et permet d'évaluer la toxicité des composites.

TABLEAU III. - Liste de certains composites utilisés en odontologie [25].

Composite	Fabricant
Oclusin	Ici Pharma
Isomolar	Vivadent
Héliomolar	Vivadent
Estilux postérieur	Kulzer
Compolux molaire	Septodont
Compolux molaire LV	Septodont
Restozine molaire	Zizine
Restozine molaire PL	Zizine
Bioquartz molaire	Biodica
Bioquartz molaire énergie	Biodica
Composite dentoria molaire LB	Dentoria
Amafill	Pierre Rolland
Amalux	Pierre Rolland
P-10	3 M
P-30	3 M
Marathon	Den-Mat (Dentaire 92)
Fillispad Molair	Spad
Fillispad Molair Lumen	Spad
Alphalux	Spad
Comp. Organo-céramique Ifker Auto	Ifker
Comp. Organo-céramique Ifker Photo	Ifker
Visio-Molar (+ Ketac-Bond)	Espe
Molar Composite	Kent Dental (Promodentaire)
Herculite	Kerr
Ful-fil postérieur restorative	De Trey
Adaptic II	Johnson & Johnson
Restolux postérieur	Gacé
Estic Microfill	Kulzer
Durafill	Kulzer
Lumifor	Bayer
Biogloss	De Trey
Ketac-Silver	Espe

Ainsi, par différents tests, on peut évaluer la biocompatibilité des matériaux. Toutefois, il existe une discordance entre les tests "in vitro", et "in vivo".

Conclusion

L'étude bibliographique qui vient d'être décrite sur les matériaux composites utilisés en odontologie montre que de tels matériaux sont des mélanges judicieusement choisis en fonction des propriétés physiques, mécaniques et biologiques souhaitées. Comme on peut s'en rendre compte, la détermination de la meilleure composition d'un composite fait appel à des travaux variés au cours desquels les chimistes sont amenés à mettre en œuvre de nombreuses techniques expérimentales.

Si tous ces matériaux, tels que ceux indiqués dans le tableau III et qui sont actuellement sur le marché, présentent des propriétés intéressantes, bien des recherches restent à faire pour élaborer des composites plus stables en bouche, qui adhèrent mieux et dont la rétraction, à la base de tous les effets néfastes et intervenant en bouche, soit la moins importante possible. Les chimistes sont donc encore appelés à collaborer avec les chercheurs des laboratoires en odontologie pour trouver les meilleurs matériaux à utiliser dans ce domaine.

Références

- [1] G. Vanherle, D.C. Smith, International Symposium on Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, 1985, Minnesota Mining + Mfg Co. 1985.
- [2] M. Braem, P. Lambrechts, G. Vanherle, *Actualités Odonto-Stomatologiques*, 1984, 147, 385.
- [3] M.J.M. Abadie, *Actualités Odonto-Stomatologiques*, 1984, 147, 363.
- [4] F. Lutz, *J. Prosth. Dent.*, 1983, 50, 4, 480.
- [5] R.L. Bowen et L.E. Reed, *J. Dent. Res.*, 1976, 55, 5, 738.
- [6] L. Ehrnford, *J. Dent. Res.*, 1981, 60, 10, 1759.
- [7] Byoung I. Suh., US Patent n° 4.442.240, 1984.
- [8] P. Lambrechts, G. Vanherle, *J. Biom. Mat. Res.*, 1983, 17, 249-260.
- [9] K.J. Soderholm, *J. Dent. Res.*, 1981, 60 (11), 1867.
- [10] D. Monteanu, A. Isfan et D. Bratu, *Chromatographia*, 1987, 23 (6), 412-418.
- [11] G.M. Brauer, *J. Dent. Res.*, 1981, 60 (12), 1966-1971.
- [12] J.M. Antonucci, J.W. Stansbury, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1988, 59, 388-91.
- [13] J.W. Stansbury, W.J. Bailey, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1988, 59, 402-406.
- [14] I.E. Ruyter, H. Oysaed, *J. Biom. Mater. Res.*, 1987, 21, 11-23.
- [15] E. Asmussen, *Acta. Odont. Scand.*, 1983, 11-18.
- [16] G.M. Brauer, J.W. Stansbury, J.M. Antonucci, *J. Dent. Res.*, 1981, 60 (7), 1343-1348.
- [17] M. Taira, H. Urabe, T. Hirose, *J. Dent. Res.*, 1988, 67 (1), 24-28.
- [18] E. Asmussen, *Acta. Odont. Scand.*, 1982, 90, 490-496.
- [19] I.E. Ruyter, H. Oysaed, *Acta. Odont. Scand.*, 1982, 40 (3), 179-192.
- [20] J.P. Fouassier, E. Chesneau, *Angew. Makromol. Chem.*, 1985, 135, 41-64.
- [21] M. Werly, B. Touati, P. Berckmann, *Odontologia*, la quintessence clinique internationale, 1985, 1.
- [22] W.M. Johnston, R.L. Leung, P.L. Fan, *J. Dent. Res.*, 1983, 62 (3), 363-365.
- [23] E.K. Hansen, *Scand. J. Dent. Res.*, 1982, 90, 329-335.
- [24] P. Lambrechts, *Oper. Dent.*, 1987, 12, 53.
- [25] L. Scherman, *Les Composites Postérieurs*, Ed. SNPMD, Paris, 1987.
- [26] N.J. Urquiola, G.T. Charbeneau, *J. Dent. Res.*, 1981, 60.
- [27] F. Lutz, *J. Dent. Res.*, 1984, 63, 914-920.
- [28] L.J. Baume, G. Fiore Donno, 1968, *JADA*, 76, 1016-1022.

L'acquisition du fer par les plantes

Une chimie subtile et vitale, de mieux en mieux contrôlée

J.L. Pierre *

M. Fontecave **

I. - Introduction

Le fer est indispensable aux plantes qui dépérissent en cas de carence (chlorose)

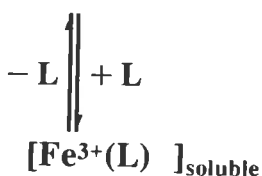
Le fer est indispensable aux plantes pour la biosynthèse chlorophyllienne. Les plantes vertes contiennent donc du fer mais celui-ci n'est pas transporté des anciennes aux nouvelles feuilles, aussi un rapport continu est-il nécessaire [1, 2, 3]. Une récolte type nécessite de 5 à 10 kg de fer à l'hectare. Une carence en fer entraîne la chlorose : les feuilles jaunissent et la plante dépérit. Le problème du fer est connu depuis fort longtemps [3] : ainsi, dès 1843, Gris impliquait l'insuffisance de cet élément dans le jaunissement des plantes vertes [4] ; pour le riz, l'une des cultures fondamentales de l'humanité, la susceptibilité à la carence en fer était déjà discutée en 1914 [5].

Le fer est trop peu soluble, particulièrement dans les sols calcaires, pour subvenir aux besoins de la plante

Le fer est aisément assimilé par la plante à l'état de fer II. Or, en présence d'air, le fer passe à l'état de fer III et forme des polymères d'hydroxyde ferrique très peu solubles [6]. La concentration en ions ferriques n'est que de 10^{-17} au pH physiologique et elle décroît d'un facteur 1 000 par unité de pH supplémentaire. Aussi, la quantité d'ions ferriques présente dans les sols calcaires est-elle insuffisante pour la croissance des plantes. Or ce type de sol représente environ le tiers de la surface terrestre.

Des chélatants organiques (L) peuvent solubiliser le fer

Ces chélatants peuvent être naturels, produits par les plantes elles-mêmes ou par des microorganismes qui colonisent le sol au niveau des racines, ou encore être synthétiques et ajoutés au sol comme fertilisants.



La solubilité du fer est donc accrue par acidification et par chélation, et peut ainsi devenir importante. Le problème de la récupération du fer sous forme de fer chélaté sera discuté plus loin.

Pour subvenir à leur besoin en fer, bactéries et champignons synthétisent des agents chélatants du fer extrêmement performants, les sidérophores

Les microorganismes aérobies (procaryotes et eucaryotes inférieurs) ont résolu le problème de la solubilisation du fer en synthétisant des agents chélatants à haute affinité, les *sidérophores*, pour lesquels les constantes de formation vont de 10^{20} à 10^{52} . Ce sont en général des molécules possédant trois groupes bidentés qui peuvent être des catécholates, des hydroxamates ou des hydroxyacides. Ces sidérophores ont fait l'objet de nombreuses mises au point bibliographiques [7-10]. Compte tenu du rôle des sidérophores bactériens dans la croissance des plantes, nous en présentons ici quelques exemples (figures 1a et b et 2). Les sidérophores sont des molécules de faible masse moléculaire (500 à 1 500) qui forment avec le fer III des complexes octaédriques à haut spin. Les fonctions catécholates et hydroxamates, bases dures, complexent plus fortement le Fe^{3+} que le Fe^{2+} .

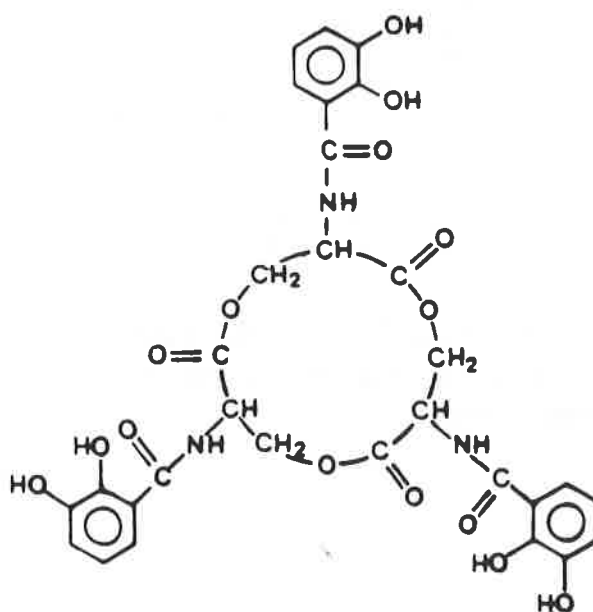
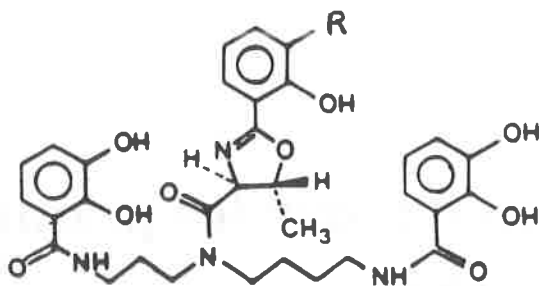


FIGURE 1a. - Un sidérophore catécholique, l'entérobactérie.

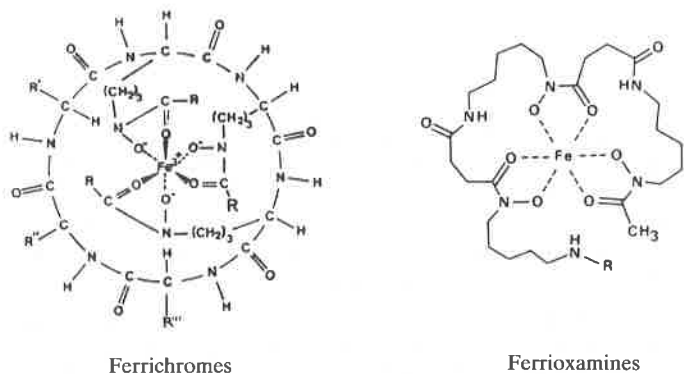
* Laboratoire de chimie biomimétique.

** Laboratoire de chimie bioinorganique, LEDSS, URA CNRS 0332, Université Joseph Fourier, BP 53X, 38041 Grenoble Cedex.



Agrobactine (R = OH) Parabactine (R = H)

FIGURE 1b. - Siderophores catécholiques.



Ferrichromes

Ferrioxamines

FIGURE 2. - Siderophores hydroxamiques.

Certaines plantes croissent normalement dans les sols calcaires ; d'autres au contraire, ne peuvent pas réagir à une carence en fer

Certaines plantes croissent normalement dans les sols calcaires, ce qui implique qu'elles possèdent un moyen de solubiliser le fer III normalement insoluble, présent dans le sol ; d'autres plantes, par contre, sont incapables de réagir au manque de fer en solution. Il s'agit d'un caractère génétique très particulier puisque, parmi différentes variétés d'une même espèce, certaines le possèdent et d'autres non.

Le fer est généralement fourni à la plante par la graine (qui contient suffisamment de fer pour subvenir aux besoins durant la germination) puis par le milieu de croissance au niveau des racines [11]. Bien que le fer soit utilisé dans les parties aériennes de la plante, absorption et transport sont contrôlés dans les racines. Il semble que deux processus fondamentaux soient mis en jeu pour satisfaire le besoin en fer [11-14].

II. - Processus d'acquisition du fer par les plantes (solubilisation et récupération)

Cette acquisition a lieu au niveau de la rhizosphère (interface sol-racine). Dans tous les cas, il existe un *processus non adaptatif* (non spécifique). En outre, les plantes adaptables au manque de fer "soluble" mettent en jeu un *processus adaptatif* dont le mécanisme est induit en réponse à un niveau nutritionnel en fer trop bas et qui cesse dès que ce niveau est suffisant, ce qui évite l'intoxication.

Les procédés non adaptatifs impliquent :

- une diminution du pH de la rhizosphère par libération d'acides organiques, ce qui accroît la solubilité du fer (en outre ces acides peuvent chélater le fer) ;

- un accroissement de l'activité des microorganismes de la rhizosphère qui libèrent des sidérophores pouvant fournir le fer à la plante, ce que nous verrons plus loin.

Les procédés adaptatifs correspondent à deux voies fondamentalement différentes.

Première voie adaptative

Cette voie est comparable au processus non adaptatif et est mise en œuvre par les dicotylédones et les monocotylédones non graminacées. Elle implique :

- l'induction d'une réductase à NADPH, liée à la membrane plasmique (turboréductase), destinée à réduire les chélates ferriques ;

- la libération de protons aux racines, dirigée par une ATPase induite, ainsi que le relargage de composés réducteurs.

Le pH de la rhizosphère décroît jusqu'à environ 3,7 pendant quelques heures durant lesquelles la solubilité du fer augmente d'un facteur 10^{12} (figure 3). D'autre part, la protonation des chélates ferriques facilite leur réduction. La diminution du pH est accompagnée d'une augmentation de la concentration des composés réducteurs dans la solution nutritive.

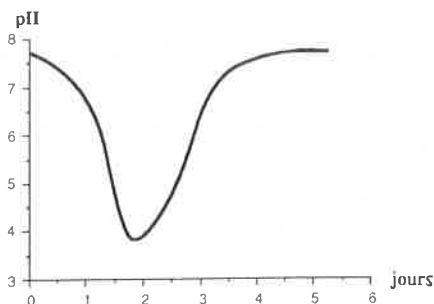


FIGURE 3. - Variation du pH de la rhizosphère (dans des conditions de carence en fer (d'après [16])).

La réponse de la plante à la carence en fer est temporaire, mais peut être provoquée plusieurs fois. Les composés réducteurs sont des dérivés du catéchol tels que l'acide caféique, susceptibles en outre de chélater le fer. L'acide caféique résulte de la présence de p-coumarate oxydase dans les racines : l'activité de cette enzyme est deux fois plus élevée chez les plantes adaptables que chez les plantes non adaptables (figure 4).

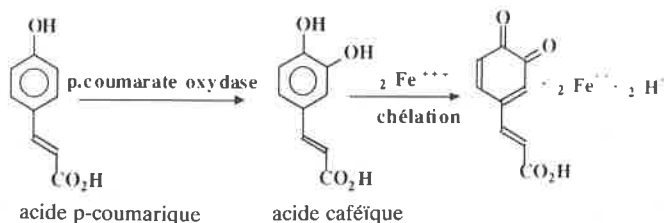


FIGURE 4. - Libération induite d'acide caféique.

Si l'on ajoute de l'acide p-coumarique à la solution nutritive de plantes chlorotiques, celles-ci reverdisent.

La réduction des chélates ferriques extracellulaires est due à une réductase dont la spécificité est faible ; néanmoins, tous les chélates ferriques ne sont pas réduits. Castignetti et Smarelli se sont attachés à démontrer que les réductases mises en jeu étaient des nitrates réductases [15, 17-18]. Néanmoins, Briat (communication personnelle) a montré que des racines de mutants dépourvues de nitrates réductase réduisaient le fer. Une fois réduit au degré d'oxydation II, le fer pénètre les racines, est oxydé en fer III puis chélaté par le citrate et transporté dans la plante. Il faut

noter que cette stratégie adaptative se superpose au système non adaptatif qui fonctionne concomitamment. La figure 5 schématise la stratégie adaptative.

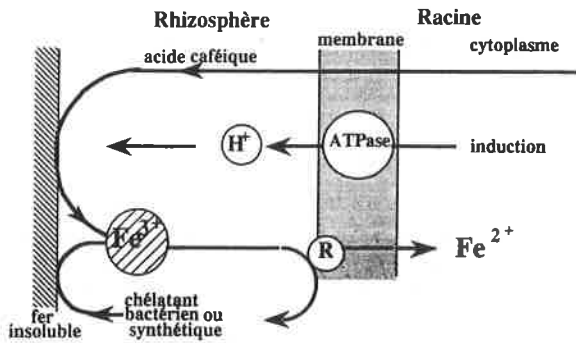


FIGURE 5. - Première voie adaptative (d'après [29]).

Seconde voie adaptative

Cette seconde voie adaptative est mise en œuvre par les graminacées qui produisent, en situation de carence en fer, de manière comparable aux bactéries, un *phytosidérophore* [19]. Un système de transport du phytosidérophore ferrique à travers la membrane est également induit. Cette stratégie se superpose au système non adaptatif ; elle est schématisée sur la figure 6 [13]. On peut supposer que les nitrates réductases sont également impliquées dans la réduction des phytosidérophores ferriques en phytosidérophores ferreux qui libèrent aisément leur fer [15].

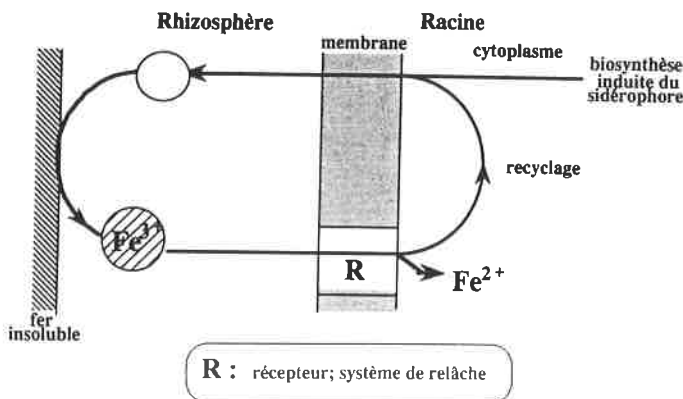


FIGURE 6. - Seconde voie adaptative : les phytosidérophores (d'après [29]).

La figure 7 représente les phytosidérophores connus. Tous ont été isolés au niveau des racines, chez les graminacées en situation de carence en fer. Toutes les synthèses totales ont été réalisées ainsi que diverses études structurales. Les voies biosynthétiques ont été également élucidées. Plusieurs mises au point bibliographiques concernant les phytosidérophores ont été publiées [19-22]. Nous ne présenterons ici que quelques grandes lignes de la chimie de coordination.

L'acide muginéique a été le plus étudié [22] ; sa structure aux rayons X, établie en 1978, montre que tous les atomes de carbone asymétriques possèdent la configuration S. Les structures des complexes avec Cu^{2+} et Co^{3+} ont également été décrites. La figure 8 met en évidence la géométrie octaédrique déformée du complexe cobaltique (d'après [22]).

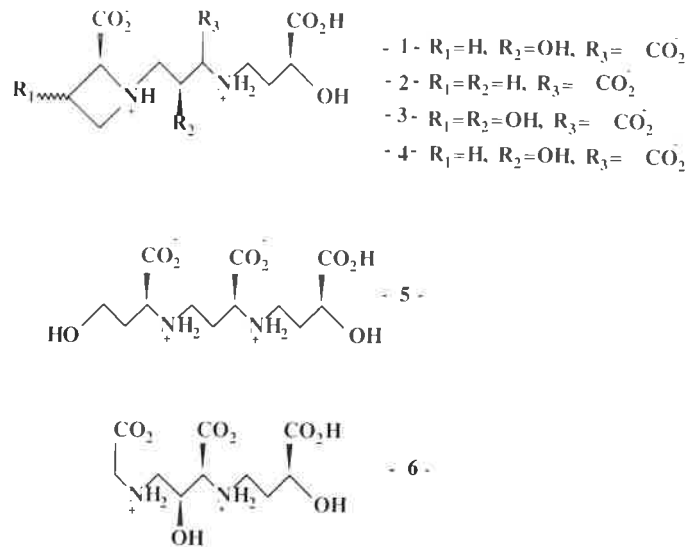


FIGURE 7. - Les phytosidérophores.

1. Acide muginéique (orge, riz, avoine). 2. Acide 2'-désoxy muginéique (blé). 3. Acide 3-hydroxymuginéique (seigle). 4. Acide isomuginéique (orge). 5. Acide avénique (avoine). 6. Acide distichonique (orge).

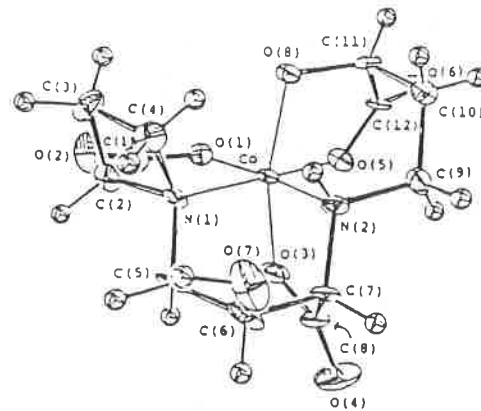


FIGURE 8. - Structure du complexe cobaltique de l'acide muginéique (d'après [22]).

L'acide muginéique est capable de solubiliser Fe^{3+} entre pH 4 et pH 9 ($\log K = 18,1$), mais cette solubilisation est inhibée par les ions cuivriques ($\log K = 18,3$) ; Fe^{2+} est beaucoup moins fortement complexé ($\log K = 8,1$). Au cours de la complexation, six protons sont arrachés, le groupement hydroxyle ne perdant H^+ qu'en présence de Fe^{3+} . Les pK à 20 °C sont de 2,39, 2,76, 3,40, 7,78, 9,55. Les spectres Mössbauer et RPE sont caractéristiques d'un complexe à haut spin. Des études de RMN à haut champ ont été réalisées pour les complexes cobaltiques et zinciques. Le complexe ferrique à pH : 7 est jaune d'or ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon = 1520$; $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon = 8350$; $\lambda = 204 \text{ nm}$, $\epsilon = 35000$) (dichroïsme circulaire : 380 nm, $\Delta\epsilon = -2,39$; 270 nm, $\Delta\epsilon = +2,22$; 235 nm, $\Delta\epsilon = +9,11$). Le potentiel de réduction du complexe ferrique est beaucoup plus élevé que dans le cas des sidérophores bactériens et il est aisément réductible par NAD(P)H [-324 mV/NHE] (tableau 1).

Le fer d'un phytosidérophore ferrique est capté par la plante beaucoup plus facilement que celui d'un chélate synthétique ou bactérien. Le complexe pénètre les biomembranes des racines, ce qui ne semble pas être le cas des complexes du Desferal (desferrioxamine B), de l'EDTA ou du citrate par exemple. Un système de récupération du fer des ferriphytosidérophores doit exister chez les graminacées ; au contraire, les concombres, par exemple, captent le fer d'un ferriphytosidérophore à la même vitesse que celui d'un ferrisidérophore bactérien ou synthétique.

TABLEAU I. - Potentiels de réduction des complexes ferriques à pH 7 [22]

	mV/NHE
Acide muginéique	- 102
Entérobactine	- 750
Desferal (desferrioxamine)	- 468
EDTA	+ 120

Les phytosidérophores présentent de nombreux avantages pour le métabolisme des plantes : il s'agit non seulement de l'acquisition du fer nécessaire, mais du contrôle des réactions nocives que le fer peut catalyser. Le fer apporté artificiellement par l'EDTA, par exemple, est rapidement photoréduit et le fer II formé catalyse la formation de radicaux hydroxyles toxiques pour la plante [21]. Walker et Welch ont suggéré que le complexe ferrique de l'acide muginéique ne catalyse pas la réaction d'Haber-Weiss [21].

III. - Le fer, les microbes et les plantes

... ou la bataille du fer "à coups de sidérophores" [23-27]

Certains des microorganismes, qui colonisent les racines, stimulent la croissance de certaines plantes (pommes de terre, betteraves à sucre, radis, etc., sont assistés par un *Pseudomonas*). Divers sidérophores microbiens ou fongiques ont été détectés dans le sol des prairies ou des forêts, tels la desferrioxamine B, des ferrichromes, de l'acide rhodotorulique, à des concentrations variant de 20 à 200 nM ; ces sidérophores captent le fer du sol [28-29].

Certaines plantes assimilent le fer des ferrisidérophores des microorganismes qui colonisent le sol des racines

Ainsi, diverses expériences réalisées avec du ^{55}Fe ont montré que le tournesol, le sorgho et la tomate assimilaient le fer de la ferrioxamine B [30-31] ; l'avoine et la tomate assimilent celui du ferrichrome [32-33] ; le haricot vert et le petit pois, celui de l'agrobactine [34] et la tomate celui de l'acide rhodotorulique [35]. Des tomates peuvent résister à la carence en fer si certaines bactéries sont présentes dans la rhizosphère [36]. Diverses plantes assimilent le fer des pseudobactines (cf. par exemple [37]). Les nitrates réductases des plantes supérieures seraient impliquées dans l'acquisition du fer à partir des ferrisidérophores bactériens [15].

Attention ! tous les sidérophores ne sont pas aptes à fournir le fer aux plantes...

Ainsi, la synthèse chlorophyllienne est ralentie dans le maïs et les petits pois si l'on ajoute de la pseudobactine à la solution nutritive [38] : non "reconnue", celle-ci prive la plante de fer. Par contre, certains chélates synthétiques, tels l'acide éthylènediamine di-ortho hydroxyphényl-acétique (EDDHA), peuvent s'avérer supérieurs aux sidérophores naturels pour fournir du fer au sorgho, par exemple [39], mais ce phénomène n'est pas général.

Certains microorganismes sont pathogènes pour la plante, par sécrétion de toxines ; la plante peut être protégée contre cette toxicité par d'autres microorganismes

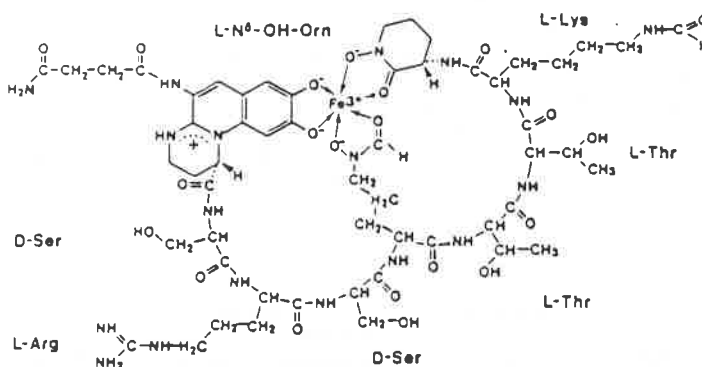
Les sidérophores des *Pseudomonas* bénéfiques sont plus performants que ceux des microorganismes pathogènes, privant ces derniers de fer et inhibant leur croissance [24-25, 41, 43, 45]. Par

contre, il existe des *Pseudomonas* délétères dont les sidérophores privent la plante de fer.

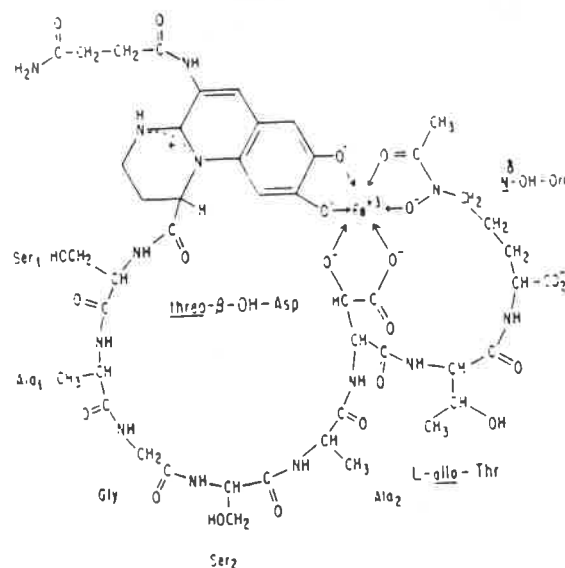
La compétition pour le fer entre microorganismes pathogènes et microorganismes bénéfiques se règle "à coups de sidérophores" : ceux-ci exercent un véritable contrôle biologique de la plante [24-25, 27, 40-45].

Certains microorganismes ont une membrane cellulaire qui "reconnait" le ferrisidérophore d'une autre bactérie dont ils détournent ainsi le fer, sans qu'il y ait compétition au niveau de la capture du fer par les sidérophores respectifs [45].

Les *Pseudomonas* pathogènes ou protecteurs mettent en jeu des pyoverdines (également appelées pseudobactines) de structures voisines [24, 27, 46] (figure 9). Abdallah (qui avait été le premier à en décrire les purifications et à en étudier les propriétés physico-chimiques [47]) a élucidé la structure de nombreuses pyoverdines [48-49]. Le rôle de la pyoverdine_{ps} a été récemment mis en évidence de façon directe [50] ; c'est un sidérophore fluorescent (pigment jaune-vert) produit par un *Pseudomonas* dans des conditions de carence en fer. La pyoverdine complexe Fe^{3+} avec une constante d'association de 10^{25} à pH : 7 et de 10^{32} à pH : 10. Les pyoverdines sont stables, l'alternance d'aminoacides L et D entraînant le fait qu'elles ne soient pas hydrolysées par la chymotripsine ou la pepsine.



Pyoverdine de bactérie bénéfique



Pyoverdine de bactérie pathogène

FIGURE 9. - Pyoverdines ferriques.

Il faut remarquer que lorsque l'on qualifie un sidérophore de pathogène pour la plante, cela signifie que ce sidérophore permet la croissance de la bactérie pathogène en lui fournissant du fer, mais nous n'avons pas explicité en quoi consistait le caractère pathogène proprement dit. Dans certains cas, cette toxicité peut encore être liée au fer : il a été montré que certaines toxines bactériennes ou fongiques telles les stemphylotoxines étaient aptes à complexer le fer (sans pour autant fonctionner comme sidérophore) [51-52]. *Stemphylium botrysum* est un champignon pathogène de la tomate qui produit les toxines de la figure 10 ; leur biosynthèse est régulée par le fer et la stoechiométrie du complexe ferrique est de 3 : 1 (3 ligands pour 1 fer) avec des constantes d'association apparentes de $1,7 \cdot 10^{24}$ et $1,6 \cdot 10^{24}$ à pH 7. Ces stemphylotoxines sont supposées complexer le fer en cas de statut normal en fer, alors que les sidérophores ne sont produits et n'interviennent qu'en situation de carence (d'ailleurs, en cas de carence en fer, *stemphylium botrysum* produit des sidérophores classiques [53]).

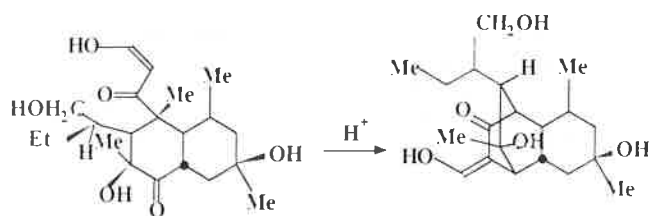


FIGURE 10. - Stemphylotoxines.

IV. - Conclusion

Les sidérophores correspondent à une réponse évolutionniste à l'apparition de l'oxygène. Alors qu'en son absence le fer II est soluble aux pH physiologiques, en milieu aérobie le fer devient fer III et forme des polymères insolubles ; à mesure que l'atmosphère devenait oxydante, le fer précipitait et la production des sidérophores s'avérait nécessaire pour solubiliser cet élément nutritif essentiel. Il devenait également nécessaire de réguler l'évolution du fer qui facilitait la conversion de l'oxygène en radicaux hydroxyles très toxiques. Les bactéries ont précédé les plantes au cours de l'évolution ; ce sont donc ces dernières qui ont dû s'adapter aux conditions créées dans le sol par les microorganismes. Toutes les plantes ne sont pas adaptées, ce qui pose des problèmes majeurs à l'agriculture.

L'amélioration du rendement des cultures est un problème vital. L'importance de la nutrition des plantes en vue de la production d'aliments tant pour l'homme que pour l'animal, de fibres, de combustibles renouvelables, de principes actifs de médicaments ou simplement du point de vue ornemental, est évidente. Le manque de fer "utilisable" est l'une des causes essentielles de la non fertilité des sols. L'adjonction de chélatants constitue la solution chimique ; cette solution est onéreuse et non sans danger : les chélates permettant aussi le développement d'organismes pathogènes ; en outre, cette solution est temporaire. La sélection et le développement de plantes possédant un potentiel génétique mieux adapté constitue une voie plus subtile, visant à rendre la plante adaptable au manque de fer, caractère génétique possédé naturellement par un certain nombre de plantes. Le contrôle génétique de la rhizosphère peut constituer l'apport le plus fondamental pour la protection et pour la croissance des plantes. La microbiologie de la rhizosphère est complexe mais, grâce à la connaissance chimique des sidérophores, on peut aujourd'hui envisager de "manipuler" la microflore des racines. En utilisant des espèces capables de "vaincre" les microorganismes nocifs qui envahissent les racines, d'importantes augmentations de rendements peuvent être espérées pour les cultures. Les manipulations génétiques doivent permettre d'obtenir des bactéries aptes à remplir ce rôle au mieux, la génétique moléculaire des sidérophores étant assez bien élucidée [25]. Contrôler l'écosystème correspondant à la rhizosphère peut constituer l'apport le plus important à la protection et à la croissance des plantes. L'intérêt

écologique de cette voie est évident : une plante n'est réellement influencée que par son environnement immédiat et il n'est pas utile de saturer tout le sol d'eau ou d'ajouter des fertilisants sur toute la surface : ceux-ci ne sont vraiment nécessaires qu'en petites quantités aux racines (cf. [16]).

Enfin, il faut remarquer que le fer peut aussi être un facteur de toxicité important, non dans le sol, en milieu aérobie où il fait défaut, mais dans les terrains inondés, les étangs et autres milieux aquatiques où les racines sont soumises à des taux de fer II très élevés, mais certaines plantes ont le moyen de lutter contre cette toxicité... en oxydant le fer II en fer III [16] !...

Remerciements

Nous remercions M.A. Abdallah (Laboratoire de chimie des substances naturelles, chimie microbienne, Université Louis Pasteur, Strasbourg) et J.P. Lauthère (Laboratoire de biologie moléculaire végétale, Université Joseph Fourier, Grenoble) pour leurs critiques et suggestions concernant ce manuscrit.

Références

- [1] J.C. Brown, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, **1956**, 7, 171-190.
- [2] J.C. Brown, *Adv. Agron.*, **1961**, 13, 329-369.
- [3] A. Wallace, *J. Plant Nutr.*, **1982**, 5, 277-288.
- [4] E. Gris, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1843**, 17, 679.
- [5] P.L. Pile, J.O. Carrero, *J. Agr. Res.*, **1914**, 7, 83-88.
- [6] W.S. Schneider, *Comments Inorg. Chem.*, **1984**, 3, 205-222.
- [7] J.B. Neilands, *Ann. Rev. Biochem.*, **1981**, 50, 715-725.
- [8] R.C. Hider, *Structure and Bonding*, **1984**, 58, 25-87.
- [9] G. Winkelmann, D. Van-der-Helm, J.B. Neilands (eds) : *Iron Transport in microbes, Plants and Animals*, VCH, **1987**.
- [10] B.F. Matzanke, G. Muller, K.N. Raymond, in : *Iron Carriers and Iron Proteins* (T.M. Loehr ed.), VCH, **1989**, 1-121.
- [11] J.C. Brown, in : *Bioorganic Chemistry II* (K.N. Raymond ed.), ACS Ser. 162, **1977**, 93-103.
- [12] H.F. Bienfait, Biochemical basis of iron efficiency reactions in plants, in : [9], 339-349.
- [13] V. Romheld, Existence of two different strategies for the acquisition of iron in higher plants, in : [9], 353-374.
- [14] H.F. Bienfait, Iron-efficiency reactions of monocotyledonous and dicotyledonous plants, in : *Iron, Siderophores and Plant Diseases* (T.R. Swinburne ed.), Nato ASI ser. 117, **1986**, 21-27.
- [15] D. Castignetti, J. Smarrelli, *F E B S Letters*, **1986**, 209, 147-151.
- [16] R.A. Olsen, R.B. Clark, J.H. Bennett, *American Scientist*, **1981**, 69, 378-384.
- [17] J. Smarrelli, D. Castignetti, *Biochem. Biophys. Acta*, **1986**, 882, 337-342.
- [18] D. Castignetti, J. Smarrelli, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1984**, 125, 52-58.
- [19] Y. Sugiura, K. Nomoto, *Structure and Bonding*, **1984**, 58, 107-135.
- [20] H. Ripperberger, K. Schreiber, *Heterocycles*, **1982**, 17, 447-461.
- [21] C.D. Walker, R.M. Welsh, *J. Plant Nutr.*, **1986**, 9, 523-534.
- [22] K. Nomoto, Y. Sugiura, S. Tagaki, Mugineic Acids, Studies on Phytosiderophores, in : [9], 401-425.
- [23] J.B. Neilands, S.A. Leong, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, **1986**, 37, 187-208.
- [24] J. Leong, *Ann. Rev. Plant. Phytopathol.*, **1986**, 24, 187-209.
- [25] B.C. Hemming, *J. Plant Nutr.*, **1986**, 9, 505-521.
- [26] D.E. Crowley, C.P.P. Reid, P.J. Szaniszlo, Microbial siderophores as iron sources for plants, in : [9], 375-386.
- [27] L.A. de Weger, B. Schippers, B. Lugtenberg, Plant growth stimulation by biological interference in iron metabolism in the rhizosphere, in : [9], 387-400.
- [28] P.E. Powell, G.R. Cline, C.P. Reid, P.J. Szaniszlo, *Nature*, **1980**, 287, 833-834.
- [29] V. Romheld, E.M. Marschner, *Plant Physiol.*, **1986**, 80, 175-180.

- [30] G.R. Cline, C.P. Reid, P.E. Powell, P.J. Szaniszlo, *Plant Physiol.*, **1984**, *76*, 36-40.
- [31] E. Stutz, *Experientia*, **1964**, *20*, 430-431.
- [32] P.E. Powell, P.J. Szaniszlo, G.R. Cline, C.P. Reid, *J. Plant Nutr.*, **1982**, *5*, 653-673.
- [33] J.A. Orlando, J.B. Neilands, in : Chemistry and Biology of Hydroxamic Acids (Kehl ed.), Karger, Basel, **1982**, 123-129.
- [34] J.O. Becker, E. Messens, R.W. Hedges, *F.E.M.E.S., Microbiol. Ecol.*, **1985**, *31*, 171-176.
- [35] G.W. Miller, J.C. Pusshnick, J.C. Brown, T.E. Emery, V.D. Jolley, K.Y. Warnick, *J. Plant Nutr.*, **1985**, *8*, 249-264.
- [36] F. Duss, A. Mozafar, J.J. Oertli, W. Jaeggi, *J. Plant Nutr.*, **1986**, *9*, 587-598.
- [37] E. Jurkevitch, Y. Madar, Y. Chen, *J. Plant Nutr.*, **1986**, *9*, 535-545.
- [38] J.O. Becker, R.W. Hedges, E. Messens, *Applied Environ. Microbiol.*, **1985**, *49*, 1090-1093.
- [39] J. Matocha, C.P. Reid, P.J. Szaniszlo, *J. Plant Nutr.*, **1986**, *9*, 599-606.
- [40] S.A. Leong, J.B. Neilands, *Arch. Biochem. Biophys.*, **1982**, *218*, 351-359.
- [41] J.W. Kloepper, J. Leong, M. Teintze, M.N. Schroth, *Nature*, **1980**, *286*, 885-886.
- [42] J.W. Kloepper, J. Leong, M. Teintze, M.N. Schroth, *Curr. Microbiol.*, **1980**, *4*, 317-320.
- [43] M.N. Schroth, J.G. Hancock, *Science*, **1982**, *216*, 1376-1381.
- [44] A.J. Anderson, D. Guerra, *Phytopathology*, **1985**, *75*, 992-995.
- [45] J.S. Buyer, J. Leong, *J. Biol. Chem.*, **1986**, *261*, 791-794.
- [46] S. Wendenbaum, P. Demange, A. Dell, J.M. Meyer, M.A. Abdallah, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 4877-4880.
- [47] J.M. Meyer, M.A. Abdallah, *J. Gen. Microbiol.*, **1978**, *107*, 319-328.
- [48] P. Demange, S. Wendenbaum, A. Bateman, A. Dell, M.A. Abdallah, Bacterial siderophores : structure and physicochemical properties of pyoverdins and related compounds, in : [9], 167-187.
- [49] M.A. Abdallah, Pyoverdins and Pseudobactins, in : Microbial Iron Chelates (G. Winkelmann ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, sous presse.
- [50] Y.S. Cody, D.C. Gross, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1987**, *53*, 928-934.
- [51] I. Barash, S. Manulis, Y. Kashman, J. Springer, M.H. Chen, J. Clardy, G.A. Strobel, *Science*, **1983**, 1065-1067.
- [52] G. Manulis, Y. Kashman, D. Netzer, I. Barash, *Phytochemistry*, **1984**, *23*, 2193-2198.
- [53] G. Manulis, Y. Kashman, I. Barash, *Phytochemistry*, **1987**, *26*, 1317-1320.

Stages de formation permanente du Centre Scientifique d'Orsay

• Pharmacologie et toxicologie moléculaires : M-4 : Toxicologie moléculaire - Relations structure - Activité toxique

2-6 novembre 1992

Public intéressé

Ingénieurs, chercheurs et techniciens des industries chimiques et pharmaceutiques. Enseignants et chercheurs des laboratoires du secteur public.

Objectif

Donner à des chimistes ou à des biochimistes les éléments essentiels pour une compréhension moléculaire de la toxicologie. Permettre une approche chimique de la toxicologie moléculaire.

Programme

Bases moléculaires de la toxicologie. Toxicocinétique. Toxicodynamie. Système de défense. Organotoxicité. Immunotoxicité. Stratégie d'évaluation de la toxicité. Sources d'information.

Responsable scientifique : André Picot (UPS 831, Gif-sur-Yvette).

• Le risque chimique en laboratoire et sa prévention

23-26 novembre 1992

Public intéressé

Même public que le stage M-4 (cf. ci-dessus).

Objectif

Donner à des personnes, travaillant dans des laboratoires, les éléments essentiels pour évaluer les risques liés à la manipulation de substances chimiques et à assurer la prévention.

Programme

Notions de chimie et de biologie cellulaire. Risques physico-chimiques. Risques toxiques. Quelques classes de toxiques (solvants, réactifs...). Prévention collective et individuelle. Sources d'information.

Responsables scientifiques : André Picot (CNRS), Hervé Janiaut (CIS-Bio, Saclay), Geneviève Lamotte (Université Paris Sud).

Renseignements

Université Paris Sud XI, Formation permanente d'Orsay, Les Algorithmes, 91405 Orsay Cedex.
Tél. : (1) 69.35.60.00 - Fax : (1) 69.41.16.64.

Littérature et chimie : Jules Verne, et la chimie au service de la respiration des astronautes

J.-C. Bollinger

L'enseignement de la chimie a ressenti, depuis quelques années, le besoin de renouveler ses méthodes pédagogiques, ses programmes, ses objectifs. Un excellent moyen semble la mise sur pied des Olympiades de la chimie, qui connaissent chaque année un franc succès ; plus particulièrement destinées à motiver les élèves du secondaire (et leurs enseignants) vis-à-vis de la chimie, elles bénéficient également du soutien des industriels, ce qui est certainement un bon signe. On a donc pris l'habitude, par exemple, de rechercher des exemples montrant les liens entre la chimie et la vie quotidienne, l'environnement ou la santé. On peut citer ici, au hasard, la comparaison de fibres textiles ou de matières plastiques d'usage courant, l'étude de produits d'entretien ou de jardinage (eau de Javel, détergents variés, engrais ou insecticides, etc.), le dosage du vinaigre, de l'aspirine, de la vitamine C ou de la caféine, dans des médicaments ou des boissons, ... [1].

Dans cet article, une autre approche est utilisée : on se propose de montrer comment la lecture d'un (double) roman d'aventures (de science-fiction ?), écrit par Jules Verne il y a plus de cent ans, permet d'aborder quelques réactions chimiques, non pas extraordinaires (comme les "Voyages" en question) mais tout à fait... terre-à-terre (*sic !*), et qui ont réellement été utilisées (ou envisagées) par la suite.

On se demandera peut-être pourquoi avoir choisi cet auteur, alors qu'en fait il y a bien plus d'ouvrages qu'on ne le pense qui utilisent la chimie dans leurs pages (un article sur ce thème est d'ailleurs en préparation). Sans doute, parce que, comme l'avait déjà noté un critique anonyme de 1897, cité par Charles-Noël Martin : "c'est surtout à l'adaptation scientifique que M. Jules Verne doit son long et inépuisable succès" [2] et que, depuis des générations, tous les adolescents font leurs délices de ces aventures, même si elles semblent parfois avoir un peu vieilli.

Dans "De la Terre à la Lune" [3] et dans "Autour de la Lune" [4], Jules Verne évoque un problème d'importance : le renouvellement de l'air dans le "boulet" (qui deviendra en fait par la suite un "projectile cylindro-conique") chargé de transporter de hardis ingénieurs jusqu'à notre satellite. En effet, les besoins d'un équipage spatial (moderne) ont été comptabilisés comme suit [5] :

Métabolisme :

- consommation d'oxygène = 1 kg/homme·jour,
- production de gaz carbonique = 1,2 kg/homme·jour,
- consommation d'eau = 3 kg/homme·jour.

Milieu ambiant :

- pression en cabine = 0,3 kg/cm² si oxygène pur, ou 1 kg/cm² si mélange oxygène + azote,
- température en cabine = 24 +/- 3 °C,
- humidité relative = 40 à 70 %.

Voici donc comment les héros du double roman de Jules Verne, et en particulier l'ingénieur Français Michel Ardan (anagramme de Nadar, photographe, aéronaute et journaliste - une célébrité parisienne de la fin du XIX^e siècle -) résolvent ce problème "par un procédé bien simple, celui de MM. Reiset et Regnault" :

"On sait que l'air se compose principalement de vingt et une parties d'oxygène et de soixante-dix-neuf parties d'azote. Or, que se passe-t-il dans l'acte de la respiration ? Un phénomène fort simple. L'homme absorbe l'oxygène de l'air, éminemment propre à entretenir la vie, et rejette l'azote intact. L'air expiré a perdu près de cinq pour cent de son oxygène et contient alors un volume à peu près égal d'acide carbonique, produit définitif de la combustion des éléments du sang par l'oxygène inspiré. Il arrive donc que dans un milieu clos, et après un certain temps, tout l'oxygène de l'air est remplacé par l'acide carbonique, gaz essentiellement délétère.

La question se réduisait dès lors à ceci : l'azote s'étant conservé intact, 1° refaire l'oxygène absorbé ; 2° détruire l'acide carbonique expiré. Rien de plus facile au moyen du chlorate de potasse et de la potasse caustique.

Le chlorate de potasse est un sel qui se présente sous la forme de paillettes blanches ; lorsqu'on le porte à une température supérieure à quatre cents degrés, il se transforme en chlorure de potassium, et l'oxygène qu'il contient se dégage entièrement. Or, dix-huit livres de chlorate de potasse rendent sept livres d'oxygène, c'est-à-dire la quantité nécessaire aux voyageurs pendant vingt-quatre heures. Voilà pour l'oxygène.

Quant à la potasse caustique, c'est une matière très avide de l'acide carbonique mêlé à l'air, et il suffit de l'agiter pour qu'elle s'en empare et forme du bicarbonate de potasse. Voilà pour absorber l'acide carbonique.

En combinant ces deux moyens, on était certain de rendre à l'air vicié toutes ses qualités vivifiantes. C'est ce que les deux chimistes, MM. Reiset et Regnault, avaient expérimenté avec succès. Mais, il faut le dire, l'expérience avait eu lieu jusqu'alors in anima vili. Quelle que fût sa précision scientifique, on ignorait absolument comment des hommes la supporteraient."

(De la Terre à la Lune, p. 307-309)

"L'appareil de Reiset et Regnault, destiné à la production de l'oxygène, était alimenté pour deux mois de chlorate de potasse. Il consommait nécessairement une certaine quantité de gaz, car il devait maintenir au-dessus de quatre cents degrés la matière productrice. Mais là encore, ont été en fonds. L'appareil ne demandait, d'ailleurs, qu'un peu de surveillance. Il fonctionnait automatiquement. A cette température élevée, le chlorate de potasse, se changeant en chlorure de potassium, abandonnait tout l'oxygène qu'il contenait. Or, que donnaient dix-huit livres de chlorate de

potasse ? Les sept livres d'oxygène nécessaire à la consommation quotidienne des hôtes du projectile.

Mais il ne suffisait pas de renouveler l'oxygène dépensé, il fallait encore absorber l'acide carbonique produit par l'expiration. Or, depuis une douzaine d'heures, l'atmosphère du boulet s'était chargée de ce gaz absolument délétère, produit définitif de la combustion des éléments du sang par l'oxygène inspiré. Nicholl reconnut cet état de l'air en voyant Diane [la chienne des voyageurs] haleter péniblement. En effet, l'acide carbonique - par un phénomène identique à celui qui se produit dans la fameuse Grotte du Chien - se massait vers le fond du projectile, en raison de sa pesanteur. La pauvre Diane, la tête basse, devait donc souffrir avant ses maîtres de la présence de ce gaz. Mais le capitaine Nicholl se hâta de remédier à cet état de choses. Il disposa sur le fond du projectile plusieurs récipients contenant de la potasse caustique qu'il agita pendant un certain temps, et cette matière, très avide d'acide carbonique, l'absorba complètement et purifia ainsi l'air intérieur.

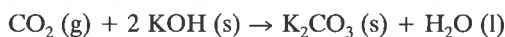
(Autour de la Lune, p. 52-54)

Ces deux procédés ne sont pas du tout fantaisistes, bien au contraire. Ainsi, la production d'oxygène par thermolyse du chlorate de potassium :



est attribuée à Berthollet par Duval [6] qui précise que ce dégagement d'oxygène commence dès 350 °C, qu'on a pu montrer qu'il n'y a pas d'intermédiaire entre le chlorate et le chlorure de potassium et, enfin, que l'oxygène dégagé est très pur ; ce que confirment d'ailleurs nos voyageurs : "quant à l'oxygène, disait le capitaine Nicholl, "il était certainement de première qualité" [7].

L'absorption du gaz carbonique par la potasse est également une réaction bien connue :

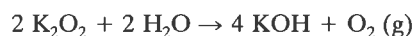


De tels dispositifs ont été réellement envisagés pour l'exploration spatiale dans les années 1950 et suivantes : "Pour des missions d'une certaine durée, [...] on a pensé à des systèmes de régénération utilisant des méthodes physiques et chimiques. Ces systèmes sont généralement compliqués et dépensent beaucoup d'énergie. Ils sont surtout assez lourds, mais leur emploi se révèle intéressant à partir du moment où, pour une mission donnée, leur poids devient inférieur à celui des réserves que l'on aurait été obligé de stocker à bord. Les systèmes régénératifs de l'air, autrement dit ceux qui fournissent de l'oxygène à partir du gaz carbonique et de l'eau dégagés par l'homme, pèsent le plus lourd, et leur réalisation se heurte à des difficultés considérables" [8].

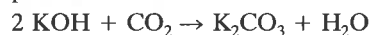
Pour les vols de courte durée, on signale l'usage d'oxygène gazeux ou liquide : "chaque kilogramme donne alors 800 l d'oxygène gazeux, soit la ration journalière d'un homme" [9]. Il faut toutefois éviter de surcharger l'atmosphère en oxygène : dans l'oxygène pur, la respiration se produit plus activement et il y a une turgescence du système vasculaire [10]. C'est ailleurs ce que constatent Michel Ardan et ses amis [11], renouvelant malgré eux les expériences du docteur Ox (et de son aide, curieusement nommé... Ygène !) à l'encontre des paisibles habitants de Quiquendone [12].

En fait, l'homme peut vivre en respirant de l'oxygène pur à une pression suffisamment basse (de l'ordre de 300 mm Hg) [13] ; ceci est d'ailleurs réalisé au cours de certaines opérations chirurgicales, mais la pression optimale a fait l'objet de nombreuses controverses [14]. Pour les premiers vols des capsules Mercury, puis des cabines Gemini et Apollo, la NASA employa une atmosphère d'oxygène pur sous pression réduite [15] alors que pour les vaisseaux Vostok et Voskhod, les Russes purent utiliser des systèmes plus lourds : ils optèrent donc pour une atmosphère proche de l'air terrestre, ayant "recours à la méthode chimique de régénération utilisant un superoxyde de métal alcalin ([...] très probablement du superoxyde de potassium). Le principe du système est fort simple : en absorbant l'humidité de l'air, le superoxyde dégage de l'oxygène, et la potasse formée dans la réaction fixe le gaz carbonique exhalé. Une partie de l'eau était en outre récupérée par condensation et, pour la partie de l'air ne passant

pas par le régénérateur, on avait prévu des absorbants supplémentaires de gaz carbonique sous forme d'hydroxyde de lithium et de charbon activé. La destruction des autres produits gazeux du métabolisme était assurée par des absorbants et par des filtres spéciaux" [16]. Les réactions sont ici, comme avec l'oxylythe Na_2O_2 :

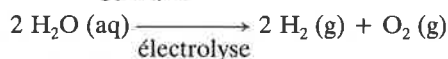
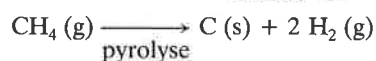
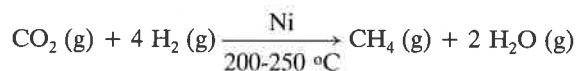


puis

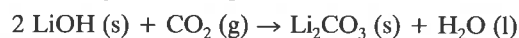


Pour les vols des années 70, c'est un système basé sur la réduction électrolytique du gaz carbonique qui était proposé par les spécialistes Usiens : "une double réaction permet en l'occurrence d'obtenir à partir du CO_2 du carbone et de l'oxygène libre" [17], mais cela dépense beaucoup d'énergie. Les Russes, eux, avaient envisagé un système biologique, basé sur une algue microscopique, la chlorelle [18]. Toutefois, l'homme exhale environ 0,85 L de gaz carbonique pour 1 L d'oxygène consommé, "aussi le volume d'oxygène restitué par le végétal, volume identique à celui du gaz carbonique qu'il a absorbé, ne suffira-t-il pas à couvrir totalement les besoins de l'homme. S'il y a un excès de plante, le végétal manquant de gaz carbonique dépérira sans, pour autant, parvenir à fournir la quantité d'oxygène nécessaire. Si, enfin, l'algue prolifère, le cosmonaute sera contraint de la détruire ou de s'en nourrir régulièrement" [19], ce qui ne présente en fait que des avantages, étant données leurs qualités nutritives (50 % de protéines, 25 % de lipides, notamment) [20].

Pour épurer l'air de la cabine, on peut également envisager l'utilisation du froid de l'espace (congélation du CO_2 et de la vapeur d'eau) ou du vide intersidéral (détente adiabatique) [21]. Dans la navette spatiale, la NASA a utilisé [22] le procédé Sabatier pour régénérer l'oxygène :



et la réaction (exothermique) avec l'hydroxyde de lithium solide pour éliminer le gaz carbonique :



ce qui constitue, en fait, un ensemble de processus également employé par les Russes lors d'un essai de survie en chambre close [23], maintenant ainsi le taux de CO_2 à des valeurs convenables (0,3 à 0,5 %).

Il a déjà été souligné par ailleurs [24] que, cent ans après l'anticipation décrite par Jules Verne, trois hommes ont fait le voyage de la Terre à la Lune, et ont tourné autour de la Lune avant de revenir sur Terre : c'était, fin décembre 1968, l'équipage américain de la cabine Apollo, permettant ainsi au petit-fils de l'auteur, Jean-Jules Verne, de voir "les hommes aller dans la Lune" et de "mesurer la justesse de (ses) images" comme il le lui avait prédit [25]. Les similitudes et les différences entre la fiction romanesque et la réalité technique ont alors été répertoriées et commentées ; ainsi, on a pu signaler que, dans la technique retenue, le gaz carbonique était absorbé par de l'hydroxyde de lithium et l'oxygène nécessaire était stocké à l'état liquide.

Insistons pour mémoire sur le fait que Jules Verne n'était pas un scientifique de formation, ni de goût ; encore moins un chimiste ! Pourtant, la preuve est qu'il s'est documenté aux meilleures sources, accumulant de nombreuses notes [26] afin d'être clair et exact ; ainsi, il écrivait en 1873, alors qu'il préparait L'île mystérieuse : "... je passe mon temps avec des professeurs de chimie..." [27]. On comprend ainsi son succès universel (en tous temps et en tous lieux) qui fait que "l'œuvre de Jules Verne fut le vecteur non seulement d'un enthousiasme neuf pour la science et la technique, mais aussi d'une idéologie et d'une éthique : point de salut, hors le progrès technique" [28].

Références

- [1] Voir par exemple les recueils des sujets des épreuves des Olympiades nationales de la chimie (depuis 1985), co-édités par l'Union des Physiciens et le Comité National de la Chimie.
- [2] Ch. N. Martin, Recherches sur la nature, les origines et le traitement de la science dans l'œuvre de Jules Verne, thèse, université Paris VII, 23 juin 1980, p. 71.
- [3] J. Verne, De la Terre à la Lune, Hetzel, Paris, 1864 ; les références citées sont relatives à la réédition en Livre de Poche n° 2026, Librairie Générale Française, Paris, 1966.
- [4] J. Verne, Autour de la Lune, Hetzel, Paris, 1865 ; les références citées sont relatives à la réédition en Livre de Poche n° 2035, Librairie Générale Française, Paris, 1966.
- [5] O.E. Reynolds, J.M. Talbot, article "espace (conquête de l'), bioastronautique", Encyclopaedia Universalis, vol. 6, 1^{re} édition, Paris, 1968, p. 482.
- [6] C. Duval, l'Oxygène, collection "Que Sais-je ?" n° 1273, Presses Universitaires de France, Paris, 1967, p. 17.
- [7] Autour de la Lune, p. 107.
- [8] G. Sourine, Vivre dans l'Espace, Laffont, Paris, 1969, réédition Marabout Université n° 208, Éditions Gérard, Verviers, 1970, p. 40.
- [9] G. Sourine, *op. cit.*, p. 39.
- [10] C. Duval, *op. cit.*, p. 50.
- [11] Autour de la Lune, p. 119-120.
- [12] J. Verne, Une fantaisie du docteur Ox, Hetzel, Paris, 1874 ; repris dans Histoires inattendues, collection 10/18 n° 1229, Union Générale d'Éditions, Paris, 1978.

- [13] M.V. Struka, article "Cosmonautique (physiopathologie de la)", Encyclopaedia Universalis, vol. 5, 1^{re} édition, Paris, 1968, p. 15-16.
- [14] G. Sourine, *op. cit.*, p. 50-59.
- [15] G. Sourine, *op. cit.*, p. 53 et G.M. Low, article "Espace (conquête de l') ; Lanceurs et vaisseaux spatiaux", Encyclopaedia Universalis, vol. 6, 1^{re} édition, Paris, 1968, p. 479.
- [16] G. Sourine, *op. cit.*, p. 55-56.
- [17] G. Sourine, *op. cit.*, p. 73.
- [18] G. Sourine, *op. cit.*, p. 78-81.
- [19] M.V. Struka, *op. cit.*
- [20] R. Germain, Trois Russes ont vécu un an dans une boîte, *Science & Vie*, mars 1969, 618, 62-64.
- [21] M.V. Struka, *op. cit.*
- [22] P.B. Kelter, W.E. Snyder, C.S. Buchar, Using NASA and the space program to help high school and college students learn chemistry, *J. Chem. Educ.*, 1987, 64, 60-63.
- [23] R. Germain, *op. cit.*
- [24] F. Bussière, A propos du vol d'Apollo : Jules Verne, ou la vérité du roman, *Europe*, juin 1969, 482, 225-240.
- [25] Cité dans *France Soir*, daté du 28 décembre 1968, après le vol d'Apollo 8.
- [26] C.N. Martin, *op. cit.*, p. 69 et 75-76.
- [27] C.N. Martin, *op. cit.*, p. 523.
- [28] J. Neyrinck, Le huitième jour de la création, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1986, p. 184.

Stage : BIOCHROMATOGRAPHIE ET INTERACTIONS MOLÉCULAIRES

du 15 au 17 décembre 1992 à Thiais (94)

Responsable : M. Bernard SEBILLE, Professeur, Directeur du laboratoire de Physicochimie des Biopolymères (CNRS - Université Paris XII), avec le Groupe Français de Biochromatographie.

Inscription : CNRS, DR Ile-de-France Est, Sce Formation.
Tél. : 46.87.24.72.

Préparation de l'échantillon biologique avant l'analyse

Sophia Antipolis

7-9 octobre 1992 / 20-22 janvier 1993

Cette formation est consacrée à l'optimisation, la méthodologie et à l'automatisation.

Renseignements et inscriptions :

M. Dominique PIO, Immeuble AFME, Horel Lucas, 500, route des Lucioles, 06560 Valbonne-Sophia Antipolis. Tél. : 93.95.79.99 (télécopie : 93.65.31.96).

Communication professionnelle et industrielle

Comutech

Comutech offre les services suivants :

- conseil en communication, rédaction personnalisée, communiqués de presse, conception et réalisation de dossiers de presse, organisation de conférences de presses, réalisation de visites de presse...,
- et traductions techniques anglais/français.

Comutech, 35, rue Brancas, 92310 Sèvres.
Tél. : (1) 46.23.13.11 - Télécopie : (1) 46.23.84.01.

Un concept controversé : le potentiel d'électrode absolu

Jean-Lou Sculfort

Cet article concerne l'existence et la mesure du potentiel d'électrode absolu. C'est une analyse faite à partir de nombreux travaux bibliographiques souvent contradictoires. Après avoir précisé les concepts généraux, quatre types de potentiels d'électrode sont définis et comparés. Les références pour en faire des potentiels absolus, c'est-à-dire mesurés par rapport à l'électron au repos dans le vide, sans que la nature du solvant intervienne sont définies. La valeur moyenne du potentiel absolu de l'électrode standard à hydrogène est donnée : $V_a(ESH) = 4,45$ V/vide.

Dans les années récentes, et particulièrement depuis les années soixante-dix, les jonctions semiconducteur/électrolyte ont été étudiées intensivement.

Cet intérêt est dû principalement aux propriétés électro-optiques de ces interfaces et à leur éventuelle utilisation en conversion d'énergie.

Lors des études de ces propriétés, les méthodes électrochimiques permettent de mieux connaître les surfaces et interfaces et de mieux contrôler leur transformation chimique lors des traitements imposés à ces surfaces.

Pour analyser les propriétés de ces interfaces, les concepts de la physique des solides sont généralement utilisés et principalement la théorie des bandes qui implique la connaissance des niveaux (en surface et au sein des phases) des énergies de Fermi des différentes phases de part et d'autre de l'interface.

La position du niveau de Fermi d'un solide est parfaitement déterminée par rapport à une échelle de référence correspondant à l'électron au repos dans le vide. L'énergie correspondante est le niveau de Fermi (E_F) du matériau, parfaitement déterminé et complètement défini. Ce n'est pas le cas pour le niveau énergétique équivalent en solution, c'est-à-dire le niveau correspondant au sein de l'électrolyte donc au sein du liquide. Le problème est plus délicat que l'on pourrait croire car certains scientifiques (électrochimistes pour la plupart) se posent la question de savoir s'il est possible de définir un tel niveau énergétique, caractéristique de la phase liquide, et spécialement en milieu électrolyte support.

Pour prévoir l'existence des réactions électrochimiques et déterminer leur cinétique à l'interface, il est nécessaire de définir le niveau de Fermi d'une espèce en solution et de le comparer avec celui du solide, donc de définir une échelle commune, ou de déterminer le niveau énergétique en solution par rapport à l'échelle de référence des physiciens du solide, ce qui revient à calculer et/ou mesurer la position par rapport à l'échelle de l'électron dans le vide d'un niveau énergétique donné en solution. Dans le cas d'une cellule électrochimique, on considère généralement une électrode standard ; le niveau énergétique à calculer correspondra, alors, à la position de l'électrode de référence standard à hydrogène, par rapport au vide.

Le problème précédent est, en fait, directement lié à la définition et à la mesure de ce que l'on appelle généralement le potentiel d'électrode absolu [1-4], ou plus simplement le potentiel d'électrode qui correspond familièrement à la différence de potentiel existant entre le sein du solide et le sein de la solution. Cette différence de potentiel n'est pas a priori mesurable, mais des artifices permettent de lui donner une valeur relative par rapport à une référence. Traditionnellement, pour les électrochimistes, l'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène dont la valeur du potentiel d'électrode "absolu" a été prise, arbitrairement, égale à zéro. Toutes les autres électrodes ont alors une valeur de potentiel relatif, mesurée par rapport à cette électrode de référence qui porte souvent à tort l'expression d'électrode absolue.

Le but de cet article est d'essayer d'analyser les travaux parus depuis de nombreuses années sur ce sujet [1-14] afin de faire le point et d'envisager la définition d'un potentiel d'électrode absolu, c'est-à-dire postuler l'existence d'un potentiel d'électrode unique pouvant être relié sans conteste à l'échelle des physiciens du solide et calculer ce potentiel pour l'électrode de référence à hydrogène, ce qui impliquerait une valeur précise du potentiel d'électrode absolu correspondant.

Par ailleurs, il serait intéressant de définir le niveau de Fermi au sein de l'électrolyte et de le relier à des grandeurs électrochimiques telles que le potentiel redox ou le potentiel électrochimique.

Afin de parler le même langage, les symboles utilisés dans cet article, conformes aux dernières recommandations de l'IUPAC, ont été reportés en *appendice*.

Potentiel d'électrode absolu

Le concept de potentiel d'électrode absolu intéresse encore les électrochimistes et, principalement, ceux qui travaillent sur les interfaces bien qu'il puisse paraître parfois bien obscur. Les "non-initiés" ne réalisent pas toujours que le potentiel d'électrode contient en fait plusieurs composantes. Ils pensent que

lorsque l'on dit que le potentiel d'électrode est V , cela veut dire qu'il existe une différence de potentiel V à l'interface électrode-solution. Cela n'est pas aussi simple, bien que certains voudraient le faire croire [15] et que, en fait, toutes les idées échaudées jusqu'à présent vont vers cette simplification.

Afin de mieux cerner ce problème complexe, il est nécessaire de séparer cette étude en trois parties correspondant chacune à une question essentielle :

- que représente le concept de potentiel d'électrode ?
- peut-on définir et exprimer un ou plusieurs potentiels d'électrode ?
- le potentiel d'électrode absolu existe-t-il ?, et peut-on mesurer ou calculer sa valeur ?

1. Concepts généraux

Avant de parler d'un potentiel d'électrode absolu, il est nécessaire de définir le potentiel d'une électrode. Plusieurs types de potentiels d'électrode peuvent exister lorsque l'on considère une cellule électrochimique. Afin de simplifier le raisonnement, il est utile de considérer deux types de cellules bien différentes :

- * cellule électrochimique sans jonction liquide,
- ** cellule électrochimique avec jonction liquide.

(* Cellule électrochimique sans jonction liquide

On peut schématiser la cellule électrochimique sans jonction liquide de la manière suivante :



où les métaux M et M' ne diffèrent que par leur état électrique. S correspond à la solution et R est une électrode de référence (c'est-à-dire un ensemble constitué d'un métal plongeant dans une solution électrolytique dont le potentiel est indépendant du courant qui traverse l'interface [$R = S_a|M_c$]).

On considère généralement que la différence de potentiel de la cellule mesure le travail nécessaire pour amener un électron d'une électrode à l'autre. Cette différence de potentiel mesure la variation entre l'énergie de l'électron au niveau de Fermi du métal M et celle au niveau de Fermi du métal de la référence R . On peut alors écrire la différence de potentiel de la cellule sous la forme d'une différence d'énergie E :

$$E = eV \quad \bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^{M'} \quad (1)$$

V mesure la différence de potentiel correspondante entre les deux métaux terminaux de la cellule. Cette différence de potentiel se compose de trois termes qui peuvent être réduits à deux si l'équilibre électronique à l'interface $R|M'$ existe. Dans ces conditions :

$$\bar{\mu}_e^R = \bar{\mu}_e^{M'} \quad (2)$$

et V peut être considérée comme la différence entre deux potentiels d'électrodes, le potentiel d'électrode (V^M) c'est-à-dire la différence de potentiel à l'interface $M|S$ et le potentiel de l'électrode de référence (V^R) :

$$V = V^M - V^R \quad (3)$$

La différence entre ces deux potentiels d'électrode peut être écrite de trois manières différentes puisque le potentiel de Galvani (ϕ) peut être considéré comme la somme de deux autres termes, le potentiel de surface (κ) et le potentiel de Volta (ψ). Le potentiel de Galvani est par définition le potentiel existant au sein de la phase. Compte tenu de la structure réelle de l'interface, ce potentiel peut être considéré comme la somme de deux termes :

$$\phi = \kappa + \psi \quad (4)$$

où ψ représente le potentiel de Volta ou potentiel externe dû à la double couche (Helmholtz et Gouy) et κ le potentiel de sur-

face dû à la traversée de la couche de dipôles et/ou d'ions adsorbés. Remarquons, dès à présent, que ψ est mesurable aisément alors que les autres potentiels ne le sont pas, compte tenu du fait que la sonde de potentiel (métal ou semiconducteur) placée au sein d'un liquide fait intervenir une autre interface que l'on doit également déterminer.

Le potentiel électrochimique s'exprime :

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - e\phi \quad (5)$$

Il est parfois intéressant d'introduire le potentiel "réel" de Lange [16] :

$$\alpha_e = \mu_e - e\kappa \quad (6)$$

Ce potentiel est en fait l'opposé du travail de sortie (Φ) du matériau ou de la solution, car il correspond à l'opposé du travail de sortie d'un électron dans un solvant polaire :

$$\alpha_e = -\Phi \quad (7)$$

soit pour un métal : $\alpha_e^M = -\Phi^M$

pour une solution : $\alpha_e^S = -\Phi^S$

Dans ces conditions plusieurs formes de potentiels d'électrode peuvent être définis comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

(**) Cellule électrochimique avec jonction liquide

Une cellule électrochimique avec jonction liquide est schématisée de la manière suivante ; il est à noter que l'interface $S_2|M_2$ peut correspondre à l'électrode de référence R :



La différence de potentiel de la cellule électrochimique s'exprime de la même manière que précédemment, mais le nombre de termes est différent puisque la différence de potentiel de jonction entre les deux solutions n'est pas nulle. Selon l'expression choisie pour écrire la différence entre les potentiels d'électrodes, on pourra obtenir, en apparence, plusieurs expressions du potentiel de jonction liquide.

On écrira généralement :

$$V = V^{M_1} - V^{M'_1}$$

2. Définitions et comparaison des potentiels d'électrode

Dans tous les cas on considérera que les métaux terminaux étant les mêmes, leurs potentiels chimiques sont identiques :

$$\mu_e^M = \mu_e^{M'} \quad (8)$$

En utilisant les relations de définition (1-8), il est possible de définir quatre potentiels d'électrode lorsque la cellule est sans jonction liquide :

$$1 (*) V = -(\bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^{M'})/e \quad (9)$$

$$eV = -(\bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^S - (\bar{\mu}_e^S - \bar{\mu}_e^R) - (\bar{\mu}_e^R - \bar{\mu}_e^{M'})) \quad (10)$$

une comparaison avec les équations (1,4,5) montre que :

$$eV = -(\bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^S) + (\bar{\mu}_e^R - \bar{\mu}_e^S) = eV^M - eV^R \quad (11)$$

$$eV = -(\mu_e^M - e\phi^M - \mu_e^S + e\phi^S) + (\mu_e^R - e\phi^R - \mu_e^S + e\phi^S) \quad (12)$$

$$eV = -(\alpha_e^M + e\kappa^M - \alpha_e^S - e\kappa^S - e\phi^M + e\phi^S) + (\alpha_e^R + e\kappa^R - e\phi^R - \alpha_e^S - e\kappa^S + e\phi^S) \quad (13)$$

$$eV = -(\alpha_e^M - e\psi^M - \alpha_e^S + e\psi^S) + (\alpha_e^R - e\psi^R - \alpha_e^S + e\psi^S) \quad (14)$$

$$eV = eV^M - eV^R \quad (15)$$

$$V^M = \Phi^M + \alpha_e^S + e(\psi^M - \psi^S) = V^M \quad (16)$$

$$V^R = \Phi^R + \alpha_e^S + e(\psi^M - \psi^R) \quad (17)$$

V^M présente les caractéristiques d'un potentiel d'électrode.

2 (**) Puisque les potentiels chimiques sont les mêmes pour les métaux terminaux M et M', on peut écrire à partir de la relation (5) :

$$V = \phi^M - \phi^{M'} \quad (18)$$

$$V = (\phi^M - \phi^S) + (\phi^S - \phi^R) + (\phi^R - \phi^{M'}) \quad (19)$$

En comparant avec les équations (2) et (6), on montre que :

$$\phi^R - \phi^{M'} = \mu_e^R - \mu_e^{M'} \quad (20)$$

$$V = (\phi^M - \phi^S - \mu_e^M) - (\phi^R - \phi^S - \mu_e^R) \quad (21)$$

$$V = V^M - V^R \quad (22)$$

$$V^M = \phi^M - \phi^S - \mu_e^M = V_2^M \quad (23)$$

V_2^M présente également les caractéristiques d'un potentiel d'électrode.

3 (***) Lorsque l'on suppose que l'équation (4) est toujours vérifiée, il est possible de considérer que les densités de charges sont identiques sur les deux métaux terminaux, ce qui implique l'égalité des potentiels de surface sur ces métaux. Dans ces conditions, on pourra écrire :

$$V = \psi^M - \psi^{M'} \quad (24)$$

$$V = (\psi^M - \psi^S) + (\psi^S - \psi^R) + (\psi^R - \psi^{M'}) \quad (25)$$

Si l'on compare, d'une part, les relations (2) (4) et, d'autre part, les relations (6) (8), on écrit :

$$\psi^R - \psi^{M'} = (\Phi^M - \Phi^R)/e \quad (26)$$

$$eV = [\Phi^M + e(\psi^M - \psi^S)] - [\Phi^R + e(\psi^R - \psi^S)] \quad (27)$$

$$V^M = \Phi^M / e + (\psi^M - \psi^S) = V_3^M \quad (28)$$

V_3^M présente également les caractéristiques d'un potentiel d'électrode.

4 (****) Une dernière expression du potentiel d'électrode peut être obtenue à partir de l'équation (1) :

$$E = eV = \bar{\mu}_e^{M'} - \bar{\mu}_e^M$$

$$V = -(\bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^{M'})/e = V^M - V^R \quad (29)$$

et, puisque l'équation (2) est vérifiée :

$$V^M = -\bar{\mu}_e^M = V_4^M \quad (30)$$

Si l'on considère une cellule avec jonction liquide, il est alors nécessaire de tenir compte d'une différence de potentiel supplémentaire existant entre les solutions S_1 et S_2 :

1 (*) Le potentiel V_2 permet de mettre en évidence la différence de potentiel correspondant à la jonction.

$$V = (\phi_{M_1} - \phi_{M_1}) \quad (31)$$

$$V = (\phi_{M_2} - \phi_{S_2} - \mu_e^{M_2}/e) - (\phi_{S_2} - \phi_{S_1} - (\phi_{M_1} - \phi_{M_1} - \mu_e^{M_1}/e)) \quad (32)$$

$$V = V_{22}^M + \Delta\phi_J - V_{21}^M \quad (33)$$

$\Delta\phi_J$ peut être éliminé expérimentalement ou tout au moins fortement diminué.

2 (***) Une autre définition est également possible à partir de V_3 :

$$V = V_{32}^M - \Delta\kappa - V_{31}^M \quad (34)$$

$\Delta\kappa$ peut être évalué avec suffisamment de précision et cela permet l'utilisation du potentiel d'électrode V_3 , même en présence de jonction liquide.

Les relations entre ces différents potentiels d'électrode sont rassemblées dans le tableau I.

3. Définitions et mesure d'un ou des potentiels absolus

Parmi les quatre types de potentiels d'électrode définis ci-dessus, il est sans doute possible d'en trouver un ou plusieurs qui peuvent présenter les caractéristiques d'un potentiel absolu.

Pour cela, il faut trouver un niveau de référence des électrons approprié et indépendant du choix de l'électrode de référence et de la nature du solvant.

Les quatre potentiels d'électrode définis ci-dessus remplissent, en principe, les conditions pour être des potentiels d'électrode absolus, car ils ne sont pas mesurés par rapport à une quelconque électrode de référence.

Le problème de choix est lié à l'application éventuelle et à la facilité d'utilisation.

Nous allons passer en revue toutes ces possibilités, définir les états de référence et donner les avantages et les inconvénients liés à chaque potentiel d'électrode afin de faire un choix unique si cela est possible :

$$1 (*) V_1^M = V_S = \Phi^M + \alpha_e^S + e(\psi^M - \psi^S)$$

Ce potentiel peut être considéré comme un potentiel absolu si l'on prend comme état de référence le niveau d'un électron libre en solution.

Ce potentiel absolu semble bien mal commode car le potentiel réel α_e^S est impossible à déterminer en solution, l'état d'un électron au sein d'un solvant polaire ne pouvant être en équilibre.

De plus, dans l'hypothèse où il serait possible d'atteindre le niveau α_e^S il faudrait considérer le solvant, car ce potentiel dépend du solvant utilisé. Il ne peut alors être intéressant en tant que potentiel absolu, car sa mesure est délicate et en principe sans intérêt.

$$2 (***) V_2^M = V_T = \phi^M - \phi^S - \mu_e^M$$

Ce potentiel absolu a été proposé par Kanevsky [17], Bockris et Argade [18] et Trasatti [12]. Ce dernier auteur lui a donné le nom de potentiel absolu réduit.

L'état de référence est le potentiel de Galvani de la solution.

Plus récemment, Khan et Bockris [19] ont proposé une autre référence en supposant que les potentiels électrochimiques du métal M et de la solution S étaient équivalents. Dans ce cas, le potentiel absolu V_T , que ces auteurs considèrent comme le seul vrai potentiel absolu, s'exprime par :

$$V_T = -\mu_e^S/e \quad (35)$$

Cette définition conduit à un état de référence correspondant à l'électron au repos dans le vide.

Ce potentiel absolu présente par ailleurs quelques désavantages car :

- il n'est pas directement mesurable,
- il n'est pas aisément reliable aux concepts physiques de niveau de Fermi par exemple.

$$3 (***) V_k = V_3^M = \Phi^M/e + (\psi^M - \psi^S)$$

C'est le potentiel absolu préconisé par Frumkin et Damaskin [20], utilisé par Reiss [21] et par Gerischer [22,23] lors de ses travaux sur les interfaces semiconducteur/électrolyte.

Ce potentiel est mesurable car il est seulement nécessaire de connaître la différence de potentiel de Volta et le travail de sortie de l'électron que l'on peut mesurer expérimentalement.

Si l'équilibre électronique existe à l'interface solide/solution, on peut écrire l'égalité entre les potentiels électrochimiques de l'électron en solution et dans le métal M et ainsi V_T est, pour la solution, assimilable à l'énergie de Fermi :

$$V_3^M = -\alpha_e^S/e = \Phi^S/e \quad (36)$$

Dans ces conditions, il est possible d'aligner les niveaux d'énergie dans la phase solide (métal ou semiconducteur) et dans la phase liquide (électrolyte) et une comparaison directe avec l'échelle d'énergie électrochimique est alors possible.

A première vue, ce potentiel absolu semble le mieux adapté à l'étude des cellules électrochimiques sans jonction liquide.

$$4 (****) V_4^M = V_V = -\bar{\mu}_e^M$$

Il présente également toutes les garanties lui permettant d'être défini comme un potentiel absolu. L'état de référence est alors l'état d'un électron au repos dans le vide à l'infini.

Ce potentiel n'est pas utilisable en pratique, car la référence choisie dépend de l'état de charge du solide utilisé comme électrode et ne peut être calculée à partir des tables ; par ailleurs, cet état de référence dépend également de la géométrie de la cellule électrochimique.

Les quatre potentiels d'électrode, définis ci-dessus, présentent tous la même validité conceptuelle. On peut simplement tempérer cette affirmation à l'appui des travaux de Rockwood [24] en mettant en avant la prise en compte dans la validité des potentiels absolus de l'état de référence de l'entropie, ce qui pose la question de la validité des potentiels n'utilisant pas comme référence l'électron au repos (V_S).

Le dernier problème concerne le choix de la forme la plus apte du potentiel absolu, forme liée à l'application et au type d'interface envisagés. Il faudra également tenir compte de l'aptitude que possédera ce potentiel à être mesuré, bien que cela ne soit pas une nécessité car tous ces potentiels, comme le montre le *tableau I*, sont reliés entre eux et certains termes sont aisément calculables ou évaluables.

TABLEAU I. - Définitions et relations existant entre les différents potentiels d'électrode.

Potentiel	$V_1^M = V_S$	$V_2^M = V_T$	$V_3^M = V_k$	$V_4^M = V_V$
V_T	$V_S - \mu_S^0/e$	$\Phi^M/e + \Delta\psi - \chi^S$	$V_k - \chi^S$	$V_V + \phi^S$
V_k	$V_S - \alpha_S^0/e$	$V_T + \chi^S$	$\Phi^M/e + \Delta\psi$	$V_V - \psi^S$
V_V	$V_S - \bar{\mu}_S^0/e$	$V_T - \phi^S$	$V_k + \psi^S$	$\Phi^M/e + \psi^M$
Niveau Réf	Vide à l'infini	Sein de solution	Vide en solution	Indéfini
	Mesurable		Mesurable	

C'est le potentiel absolu de l'électrode standard à hydrogène (qui est le potentiel de référence des électrochimistes et qui doit permettre l'alignement des échelles de potentiels ou d'énergies entre les électrochimistes et les physiciens du solide) qui doit être obtenu de manière privilégiée et cela quelles que soit la méthode et la forme envisagées.

De nombreux auteurs ont évalué ou calculé la valeur de cette référence par rapport à l'échelle de l'électron au repos dans le vide constituant l'échelle absolue des physiciens du solide. Les méthodes de calcul ont été très diverses, mais sont souvent basées sur le principe de cycles de transformations thermodynamiques, donc à l'équilibre, et incluant divers stades tels que vaporisation du métal, ionisation de tel ou tel atome, hydratation de telle ou telle espèce, utilisant en fait les définitions des potentiels absolus que nous avons données précédemment. Toutes ces déterminations et calculs aboutissent à des valeurs somme toute assez proches et résumées dans le *tableau II*.

Nous privilégierons ici une méthode récente utilisant l'interface semiconducteur/électrolyte et donnée par Reiss et Heller [6]. Cette méthode est basée sur la mesure et le calcul des chutes de potentiel existant aux interfaces de la cellule électrochimique suivante :



Certaines différences de potentiel sont mesurables mais toutes les autres sont calculables ou évaluables avec une certaine précision. Le résultat est parfaitement comparable aux autres valeurs

tirées de la littérature, et obtenues en utilisant d'autres types de potentiel absolu, comme le montrent les références bibliographiques dans le *tableau II* :

$$V_{\text{ESH}} = 4,43 \text{ V/vide}$$

Si l'on tient compte de toutes les valeurs de la littérature, après avoir fait les corrections nécessaires, on peut admettre que le potentiel absolu de l'électrode standard à hydrogène est :

$$V_{\text{ESH}} = (4,45 \pm 0,03) \text{ V/vide}$$

Tous les autres potentiels d'électrode peuvent alors être mesurés par rapport à cette électrode de référence et auront le caractère d'un potentiel absolu par rapport à l'échelle de l'électron au repos dans le vide, à condition qu'il n'existe pas de jonction liquide entre l'électrode à mesurer et la référence. Dans le cas contraire, ce potentiel de jonction devra être évalué.

TABLEAU II. - Valeurs des potentiels absolus de l'électrode standard à hydrogène.

Potentiel V (V/vide)	Littérature	Référence
4,73	Gomer, Tryson	[2]
4,45	Trasatti	[24]
4,43	Gurevich, Pleskov	[5]
4,77	Rockwood	[24]
4,46	Hansen, Hansen	[14]
4,70	Hansen, Kolb	[10]
4,43	Reiss, Heller	[6]
4,40	Bockris, Argade	[19]

Conclusion

Il est désormais possible de déterminer le potentiel d'une électrode par rapport à une seule échelle de référence. Ce fait extrêmement important nous fait penser qu'il est possible de déterminer un niveau de Fermi en solution. Le problème est alors de comparer cet état énergétique aux grandeurs à l'équilibre en solution comme le potentiel redox d'une espèce ionique par exemple.

Ce problème d'équivalence entre niveau de Fermi et potentiel redox est encore très controversé. Il semble que, parmi tous les auteurs ayant échangé des arguments et des mots à ce propos, certains sont persuadés qu'il ne s'agit que d'un problème de sémantique. D'autres, comme Bockris [15,18,19] et même les représentants de l'école russe [5], mais, pour des raisons de rigueur terminologique, en font un problème essentiel et se refusent à admettre cette équivalence. Il semble, à mon avis, en accord avec d'autres auteurs [6,12,13,21-23], qu'il faut effectivement considérer que, phénoménologiquement, l'équivalence entre potentiel redox et niveau de Fermi est théoriquement parfaitement plausible et peut être considérée comme une réalité physique.

Cela permet alors d'appliquer, avec les restrictions d'usage, les principes de la théorie des bandes aux interfaces semiconducteur/électrolyte afin de prévoir et d'analyser les réactions de transfert de charges à l'interface.

Bibliographie

- [1] J. Lohmann, *Z. Naturforsch.*, **1964**, 224 A, 843-844.
- [2] R. Gomer, G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 4413-4424.
- [3] H. Gerischer, W. Eckard, *Appl. Phys. Lett.*, **1983**, 43, 393-395.

- [4] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, *139*, 1-13.
 [5] Yu Gurevich, Yu Pleskov, *Sov. Electrochem.*, **1982**, *18*, 1315-1320.
 [6] H. Reiss, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 4207-4212.
 [7] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, *52*, 313-323.
 [8] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, *76*, 155-162.
 [9] R. Gomer, G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, **1978**, *69*, 2939-2344.
 [10] W.N. Hansen, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, *100*, 493-496.
 [11] S. Trasatti, *J. Chem. Phys.*, **1978**, *69*, 2938-2941.
 [12] S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **1990**, *35*, 269-271.
 [13] H. Reiss, *Electrochem. Soc.*, **1988**, *135*, 247C-258C.
 [14] W.N. Hansen, G.J. Hansen, *Phys. Rev. A.*, **1987**, *36*, 1396-1402.
 [15] J.O.M. Bockris, discussion privée.
 [16] E. Lange, K. Mischenko, *Z. Phys. Chem.*, **1930**, *149*, 1.
 [17] E. Kanevsky, *Zh. Fis. Chim.*, **1948**, *22*, 1397.
 [18] J.O.M. Bockris, J.D. Argade, *J. Phys. Chem.*, **1968**, *49*, 5133-5140.
 [19] S.U.M. Khan, J.O.M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 2599-2603 et **1985**, *89*, 555-556.
 [20] A. Frumkin, B. Damaskin, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, *66*, 150-154.
 [21] H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 3783-3791.
 [22] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **1960**, *26*, 223-247 et 325-338.
 [23] D. Scherson, W. Eckard, H. Gerischer, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 554-555.
 [24] A.L. Rockwood, *Phys. Rev. A.*, **1986**, *33*, 554-559 et *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3116.

Appendice

a	Activité	ϕ	Potentiel de Galvani (potentiel interne)
C	Concentration	ψ	Potentiel de Volta (potentiel externe)
e	Charge de l'électron	κ	Potentiel de surface
E	Énergie	ΔX	Variation d'une quantité physique
G	Énergie libre	$\Delta\phi$	Différence de potentiel de Galvani
V	Potentiel	$\Delta\psi$	Différence de potentiel de Volta
W	Travail de sortie $W = \Phi$	ΔG	Variation d'énergie libre
E_F	Énergie du niveau de Fermi		
E_{redox}	Énergie de Fermi redox		
V_a	Potentiel d'électrode absolu	<i>Exposants ou indices</i>	
V_k, V_s, V_T, V_V	Différents potentiels d'électrode (voir texte)	M, M', M_i	métal
α_e	Potentiel réel de l'électron	S, S_i	solution
μ_e	Potentiel chimique de l'électron	e	électron
$\bar{\mu}_e$	Potentiel électrochimique de l'électron	a	absolu

UNIVERSITÉ MCGILL CANADA

ÉTUDES SUPÉRIEURES EN CHIMIE

McGill est une université anglophone située au cœur de Montréal, ville dynamique et vibrante d'activité où il fait bon vivre. Les étudiants peuvent faire des études supérieures en chimie conduisant à l'obtention d'une M.Sc. ou d'un Ph.D. L'aide financière minimum garantie qu'il leur est possible d'obtenir se compare à celle offerte par les autres universités canadiennes. Le choix des domaines de recherche est vaste et comprend la chimie analytique, inorganique, organique, organométallique et physique, la chimie des polymères et des pâtes et papiers, la radiochimie, la chimie théorique, la biotechnologie et de nombreux autres domaines interdisciplinaires.

Les thèses peuvent être rédigées en anglais ou en français.

Les droits de scolarité que doivent payer les citoyens français sont identiques à ceux qui s'appliquent aux citoyens canadiens.

Pour tout complément d'information, veuillez vous adresser à :

Monsieur Bryan C. Sanctuary
 Directeur des études supérieures
 Département de chimie
 Université McGill
 801, rue Sherbrooke Ouest
 Montréal (Québec) Canada
 H3A 2K6
 Télécopieur : 514-398-3797 :
 Courrier électronique. BRYANSCOMC.LAN.
 MCGILL.CA

CA7198

R. Koussini ¹
 G. Bignan ²
 C. Dupuy ²
 J.L. Luche ²

Une synthèse du β -santalène utilisant les méthodes sonochimiques

Introduction

Bien que la sonochimie ait fait des progrès spectaculaires au cours de ces dernières années [1], nombreux sont encore les chimistes qui hésitent à en employer les méthodes au laboratoire et, par voie de conséquences, ne pensent pas à l'enseigner aux étudiants dont ils assurent la formation. Nous avons souhaité étudier la synthèse d'un composé naturel simple, utilisant des méthodes classiques de la synthèse organique, couramment enseignées dans les laboratoires de travaux pratiques, et susceptible d'être aisément modifiée par l'incorporation d'un maximum d'étapes sonochimiques, dont la plupart deviennent compatibles avec les horaires d'un enseignement pratique. Ce travail peut donc être considéré sous deux aspects, comme une approche des synthèses multiétapes et comme une initiation à la sonochimie. Il a d'ailleurs été réalisé au cours de deux stages effectués au laboratoire. L'objectif choisi est le β -santalène, un terpène naturel extrait du bois de santal.

Description de la synthèse

La voie d'accès retenue n'est pas originale puisqu'elle a été décrite par Corey et ses collaborateurs en 1962 [2]. Son intérêt réside dans le fait qu'elle emploie des réactifs simples et des réactions aisément transposables en sonochimie. Le schéma général est donné dans la figure 1.

Il s'agit d'une synthèse convergente à partir de la méthylcyclopropylcétone 1 et de la norbornanone 4. A partir du premier de ces composés, une réaction de Barbier s'effectue sous sonication [3], plus rapidement et plus facilement que l'addition classique des organolithiens ou magnésiens, donnant accès à l'alcool tertiaire 2 qui est traité par l'acide iodhydrique [4] (conditions silencieuses [5]) pour conduire à l'iodure de 4-méthyl-3-pentényle 3. Un rendement global de l'ordre de 40 %, proche de celui que les données de la littérature laissent attendre à partir de la cétone, est obtenu sans difficulté, malgré une certaine instabilité des produits.

La méthylation de la norbornanone 4 s'effectue avec un rendement de 90 % à l'aide de di-isopropyl amidure de lithium préparé par sonochimie [6]. Après formation de l'énolate et addition de l'iodure de méthyle, la sonication est poursuivie pendant une heure. La réaction silencieuse analogue donne un rendement de 80 %. Mais, c'est surtout au cours de la seconde alkylation que la réaction sonochimique présente un avantage, puisque le temps de réaction se trouve réduit de 96 heures à 7 heures pour un rendement un peu inférieur, 50 au lieu de 60 %.

La synthèse du santalène peut alors s'achever selon deux voies. La 3,3-dialkyl-norbornanone 6 est traitée par l'iodure de méthyle et le lithium (conditions de Barbier sous sonication) ou par le méthyl lithium pour former l'alcool tertiaire. Les rendements sont comparables dans chaque cas mais la réaction sonochimique est là encore plus rapide (3 h au lieu de 96 h). La synthèse s'achève par la déshydratation de l'alcool par le chlorure de thionyle et la pyridine dans des conditions classiques [7]. L'autre

possibilité, que nous avons préférée, consiste en la méthylation du groupe carbonyle par le di-iodométhane en présence de l'amalgame de magnésium [8]. Cette méthode est améliorée de façon substantielle par la sonication.

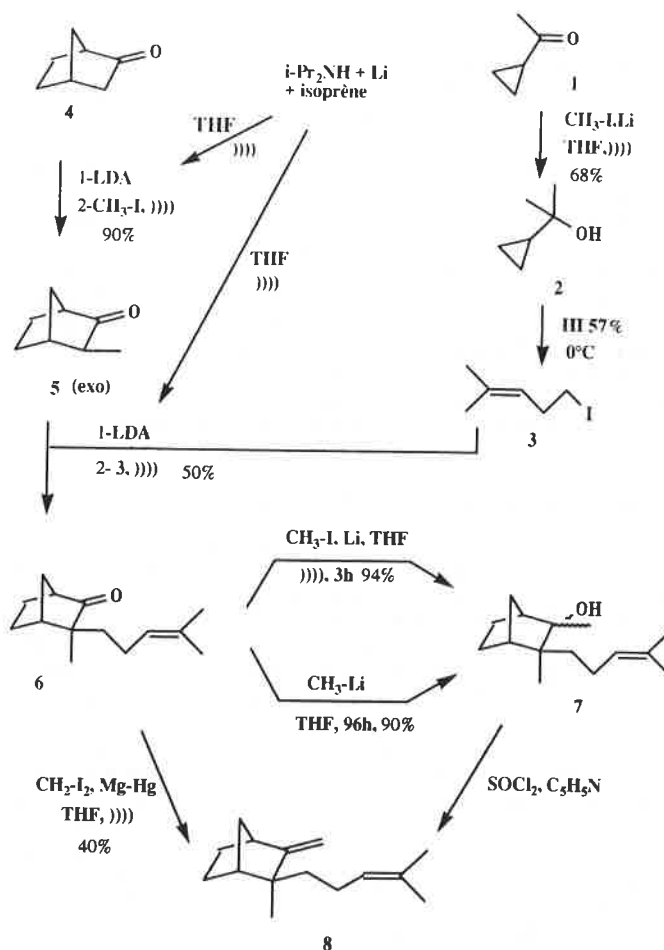


FIGURE 1. -)))) : réactions sonochimiques.

Discussion des résultats

Les réactions d'addition d'un groupe méthyle sur un carbonyle sont de préférence effectuées à l'aide du lithium qui conduit à des mélanges réactionnels plus faciles à purifier que celles utilisant le magnésium. Elles se font sans difficulté dans un simple bac de nettoyage à ultrasons moyennant quelques précautions d'emploi (voir partie expérimentale). De même la préparation du LDA, nécessaire au cours des deux étapes d'alkylation, se fait de façon beaucoup plus commode par sonochimie, par le fait qu'il n'est

¹ Faculty of Sciences, UAE University, PO Box 17551, Al-Ain, United Arab Emirates.

² LEDSS, Université J. Fourier, BP 53X, Grenoble Cedex.

pas nécessaire d'utiliser un alkyl-lithium comme auxiliaire. Les alkylations d'énolates en conditions homogènes donnent lieu également à un effet sonochimique notable. Étant donné que les effets mécaniques des ultrasons ne se manifestent pas dans ces conditions, il faut, selon des interprétations récentes, rechercher l'origine de l'effet sonochimique dans le mécanisme de la réaction lui-même [9].

Cette synthèse du β -santalène permet donc de réaliser facilement un ensemble de réactions dont l'usage synthétique est courant, tout en constituant une introduction directe à des méthodes sonochimiques aisément réalisables sans appareillage compliqué. La diversité des réactions utilisées est cependant suffisante pour permettre des observations intéressantes sur le comportement de systèmes hétérogènes et homogènes soumis à la sonication.

Protocoles expérimentaux

Utilisation d'une cuve à ultrasons

Avant de procéder à une irradiation, il est indispensable de faire connaissance avec le matériel utilisé. L'énergie acoustique ne se répartit pas de façon homogène dans tout le volume d'une cuve et il convient de déterminer les zones où la sonochimie pourra se produire et celles de très faible énergie où tout essai est voué à l'échec. Dans la cuve remplie partiellement d'eau, et mise en marche, on repérera les zones d'émission maximale par la déformation de la surface. La hauteur d'eau sera ensuite déterminée par addition progressive de façon, là encore, à obtenir un effet maximal en surface. Un système bien "réglé" pourra donner une sorte de geyser. Il sera utile de munir la cuve d'un serpent d'acier inoxydable dans lequel on fera circuler de l'eau froide, afin d'assurer, de façon approximative mais suffisante dans la plupart des cas, la thermostatisation de l'eau vers 15-18 °C et éviter une élévation de température indésirable pouvant atteindre les 50 °C.

Préparation du diméthyl cyclopropyl carbinol 2

Dans un ballon monocol de 100 mL, on place sous argon (ou azote) 0,084 g de lithium (alliage à 2 % de sodium), 0,42 g de méthyl cyclopropyl cétone (5 mmoles), 0,852 g (6 mmoles) d'iodure de méthyle dans 50 mL de tétrahydrofurane (THF) sec. Le ballon est fixé dans la cuve à ultrasons sur une zone de déformation maximale de surface. La hauteur optimale sera déterminée de façon à obtenir l'agitation la plus forte à l'intérieur, ce qui se traduit souvent par la formation d'un brouillard (nébulisation) de la solution. Dès que l'irradiation est commencée, le lithium s'attaque et devient brillant. Après 1 h, il a disparu en grande partie et le milieu jaune clair est hydrolysé par NH_4Cl aqueux saturé. L'extraction suivie de séchage (Na_2SO_4) et évaporation de la solution organique donne 0,34 g (68 %) d'une huile jaune pâle qui peut être utilisée sans purification pour l'étape suivante. Infrarouge : 3 400, 3 070 cm^{-1} . RMN : 1,6 (s. large 1H), 1,1 (s., 6H), 0,9 (m., 1H), 0,4 ppm (m., 4H).

Préparation de l'iodure de 4-méthyl-3-pentényle 3

L'alcool obtenu au cours de l'étape précédente est placé dans un ballon de 10 mL, et refroidi au bain de glace. Sous agitation magnétique violente, on additionne 1,7 g d'acide iodhydrique à 57 % dans l'eau et l'agitation est poursuivie pendant 10 min, puis 15 min à température ambiante. Le mélange brut est extrait par 2×10 mL d'hexane. La solution est lavée (NaHCO_3 , puis $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, enfin NaCl), séchée et le solvant évaporé. L'iodure brut est filtré sur silice et l'on obtient 0,4 g de produit purifié. Le rendement des deux étapes consécutives à partir de la cétone est d'environ 40 %. Infrarouge : 1 665, 825, 630 cm^{-1} . RMN : 5,1 (t., 1H), 3,1 (dt., 2H), 2,6 (dt., 2H), 1,7 (s., 3H), 1,6 (s., 3H).

Préparation de la 3-méthyl bicyclo (2.2.1) heptanone-2 5

Dans un ballon monocol de 25 mL on introduit sous argon 91 mg (13 mmoles) de lithium, 20 mL de THF sec et 1,313 g (13 mmo-

les) de di-isopropyl amine. Le ballon est placé dans la cuve à ultrasons. On additionne à la seringue 0,442 g d'isoprène (6,5 mmoles) en 15 min, et, au cours de ce temps, le métal disparaît. A cette solution de LDA on ajoute à la seringue 1,1 g (10 mmoles) de norbornanone 4 en solution dans 3 mL de THF. A ce milieu jaune clair, on ajoute 5,68 g (40 mmoles) d'iodure de méthyle dans 2 mL de THF. Après 1 h de sonication, la cétone initiale a disparu (CPV : Carbowax 20 M, 10 % 2,5 m \times 2 mm, 120 °C), et un précipité de LiI se produit. Après hydrolyse (NH_4Cl) et lavage ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCl), la phase organique est séchée et le solvant évaporé. Le produit brut consiste en la cétone méthylée exo 5 pratiquement pure. Analyse : CCM (silice, AcOEt : hexane 2:8). Rf 0.71. Rendement 90 % pour 1,122 g. Infrarouge : 1 740 cm^{-1} . RMN : 2,5 (s., 1H), 2,3 (s., 1H), 1,9 (m., 4H), 1,4 (m., 3H), 1,0 ppm (d., 3H).

Préparation de la endo-3-méthyl-exo-3-(4-méthyl-3-pentényl)-bicyclo(2.2.1.) heptanone-2 6

Une solution de 2,6 mmole de LDA est préparée comme ci-dessus à partir de 0,263 g (2,6 mmoles) de di-isopropyl amine 0,089 g (1,3 mmoles) d'isoprène et 0,018 g (2,6 mmoles) de lithium dans 8 mL de THF. A cette solution on ajoute à la seringue la cétone 5 issue de la préparation ci-dessus en solution dans 2 mL de THF. Une coloration orange apparaît. En continuant la sonication, on ajoute 0,84 g (4 mmoles) d'iodure de 4-méthyl-3-pentényl 3 en solution dans 1 mL de THF pendant 15 min. Après 7 h de sonication, le mélange réactionnel est hydrolysé comme dans la préparation précédente. On obtient une huile jaune pâle, qui est chromatographiée sur silice (éluant AcOEt : hexane 2:8) pour donner 0,20 g du produit désiré. Rendement 50 %. Infrarouge : 1 735 cm^{-1} . RMN : 5,1 (m., 1H), 2,5 (s. large, 1H), 2,4 (s. large, 1H), 2,1-1,0 (m., 10H), 1,7 (s., 3H), 1,0 ppm (s., 3H).

β -Santalène 8

Dans un ballon de 10 mL on introduit sous argon, 8 g (40 mmoles) de mercure et 0,24 g (12 mmoles) de magnésium qui sont agités 30 min. Lorsque l'amalgame est homogène, on additionne 8 mL d'éther sec et l'on place le ballon dans la cuve à ultrasons. Sous sonication, on ajoute à la seringue 1,61 g (6 mmoles) de di-iodométhane et 0,384 g (2 mmoles) de cétone 6 en solution dans 2 mL d'éther. Le milieu jaunit rapidement. Après 2,5 h de réaction, on traite comme ci-dessus par NH_4Cl , extraction au pentane, lavage (NaCl aq.), séchage, évaporation du solvant. Celle-ci doit s'effectuer avec précaution car le produit cherché est assez volatil. La purification s'effectue par chromatographie sur alumine avec le pentane comme éluant. On obtient 0,152 g de santalène, soit 40 % du poids théorique, dont les caractéristiques sont celles du produit naturel sauf le pouvoir rotatoire, la synthèse ayant été faite à partir de la norbornanone racémique. Infrarouge : 3 030, 1 650, 870, 825 cm^{-1} . RMN : 5,1 (m., 1H), 4,7 (s., 1H), 4,4 (s., 1H), 2,6 (m., 1H), 2,1 (m., 1H), 2,0 (m., 1H), 1,7 (s., 3H), 1,6 (s., 3H), 1,5-1,1 (m., 11H), 1,0 ppm (s., 1H).

Références

- [1] C. Einhorn, J. Einhorn, J.L. Luche, *Synthesis*, **1989**, 787.
- [2] E.J. Corey, R. Hartmann, P.A. Vatakencherry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 2611.
- [3] J.C. de Souza Barboza, C. Petrier, J.L. Luche, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 1212.
- [4] W. Biernacki, A. Gdula, *Synthesis*, **1979**, 37.
- [5] Il est désormais admis qu'une réaction sonochimique est symbolisée par S), alors qu'en l'absence d'ultrasons, la réaction est dite "silencieuse" et se représente par S .
- [6] A. De Nicola, J. Einhorn, J.L. Luche, *J. Chem. Res. (S)*, **1991**, 278.
- [7] A. Schwartz, P. Madan, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 5463.
- [8] F. Bertini, P. Grasselli, G. Zucchini, G. Cainelli, *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 1281.
- [9] J.L. Luche, C. Einhorn, J. Einhorn, J.V. Sinisterra-Gago, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 4125.

Francis Perrin 1901 - 1992

Avec la disparition de Francis Perrin nous venons de perdre un de nos plus anciens membres, un de nos Présidents d'honneur et, surtout, un homme dont le rôle a été particulièrement marquant dans la recherche et la politique scientifique françaises.

Fils de Jean Perrin, Francis Perrin était un des membres de l'exceptionnel clan scientifique, lié par une forte amitié, qui réunissait les Curie, Perrin, Auger, Langevin, Lapicque... Tous se retrouvaient en vacances à l'Arcouest, et chacun des enfants de ces familles bénéficia aussi de l'enseignement scientifique de tous. Je ne sais si, comme on l'a écrit, Francis Perrin manipulait des intégrales dès l'âge de douze ans, mais sa carrière scientifique fut brillante et précoce.

Il fit des travaux remarquables sur la fluorescence dès les années 1920, et garda toujours un vif intérêt pour ces phénomènes. Mais il s'orienta dès la trentaine vers la physique nucléaire, qui devait marquer l'essentiel de sa carrière.

Quand le C.E.A. fut créé par Frédéric Joliot, Francis Perrin fut à ses côtés un des trois Commissaires à l'Energie atomique, en compagnie d'Irène Joliot-Curie et de Pierre Auger. Lorsque Joliot fut écarté du C.E.A. il lui succéda, et fut Haut-Commissaire à l'Energie atomique de 1951 à 1971. C'est sous sa direction que le C.E.A. connut l'extraordinaire développement qui plaça la France au premier rang dans la recherche et le développement nucléaires. On sait à quel point ce développement a fait du C.E.A., non seulement le pôle de toutes les recherches nucléaires, mais un centre de recherches, fondamentales et appliquées, qui constituent pour la science française un atout et un vivier scientifiques inestimables.

Le nom de Francis Perrin est à l'évidence inséparable des avancées de la recherche et de l'industrie nucléaires en France. Comme tous les atomistes de la génération qui contribua à la mise au point de l'arme nucléaire, Perrin était extrêmement soucieux du rôle des scientifiques dans les développements militaires ; il s'efforça avec vigueur de maintenir la France dans le cadre des développements non militaires de l'énergie nucléaire. Il dut constater que le gouvernement ne partageait pas ses vues, mais vit toujours avec tristesse la course nucléaire que le monde a connue depuis 1945.

C'est pourquoi, tandis qu'il menait avec succès la croissance du C.E.A., qu'il ne ménagea pas sa sympathie au groupe Pugwash, qui réunissait des atomistes puis des scientifiques de tous bords du monde entier, pour maintenir un pont entre l'Ouest et l'Est, et contribuer à la détente nucléaire. C'est l'activité du groupe Pugwash qui amena les grandes puissances à conclure

l'accord de 1963 qui mit fin aux essais nucléaires aériens. Francis Perrin resta toujours associé aux activités de "Pugwash", dont il était un membre assidu et évidemment très écouté.

Francis Perrin était par ailleurs un athée convaincu, et un membre ardent de l'Union rationaliste, qu'il présida plusieurs années.

Longtemps professeur au Collège de France, Francis Perrin était comme son père membre de l'Académie des sciences. Il y retrouvait son beau-frère Pierre Auger, fils de Victor Auger, et Pierre Joliot, fils de Frédéric et Irène Joliot, petit-fils de Pierre et Marie Curie. Le groupe des amis de 1900 a aussi été à l'origine de dynasties scientifiques.

Pour la Société de Chimie physique, Francis Perrin était le dernier survivant des participants à notre première réunion internationale (1928), que Jean Perrin avait organisé sur le thème "Activation et structure des molécules". Cette réunion rassembla tout ce que la chimie physique mondiale comptait de marquant : les colloques étaient plus rares qu'aujourd'hui.

Il était aussi, pour notre société, un membre et un ami de longue date. Notre groupement a toujours eu avec le C.E.A. des liens multiples de coopération et d'amitié. En outre, le Haut-Commissaire prenait toujours intérêt à nos colloques internationaux. Il prit part à plusieurs d'entre eux, même après sa retraite, et ne nous ménagea jamais un appui qui nous fut précieux. Malgré les charges si lourdes qui furent les siennes, il accepta plus d'une fois d'examiner des travaux soumis au "Journal de Chimie physique". Il avait appartenu à notre Conseil, et était un de nos Présidents d'honneur.

Les responsabilités et les honneurs n'avaient jamais changé un caractère d'une grande affabilité, et Francis Perrin garda toujours des contacts faciles avec ses collègues plus jeunes. Il était de ceux qu'habite le sens du service et, scientifique de premier rang et grand commis, il resta toujours particulièrement soucieux de ses devoirs et de ses engagements de citoyen. Avec lui disparaît un de ceux dont l'œuvre marque une génération, un de ces hommes chez qui les charges publiques vont de front avec le sens civique le plus attentif. Il nous a en quelque sorte légué le C.E.A., et sa vie a tout entière été consacrée à la science et à l'intérêt général.

Madame Colette Perrin et les siens peuvent être assurés que nous sommes légion, anciens collaborateurs, collègues et amis, qui garderons le souvenir de Francis Perrin.

Clément Troyanowsky

Rhône-Poulenc inaugure une unité de phénol à Roussillon (projet Phèdre)

Dans le cadre du projet Phèdre, Rhône-Poulenc a inauguré en juin dernier une unité de production de phénol à Roussillon, Isère (démarrage en mars), portant la capacité annuelle du groupe sur ce site à 15 000 t/an de phénol.

Le secteur IOM (Intermédiaires Organiques et Minéraux) de Rhône-Poulenc a, dès juin 1989, lancé les grandes étapes du projet Phèdre (PHÉnol, Développement de capacité, Rénovation de l'Ensemble des unités) dans le but de suivre l'évolution interne du groupe pour le phénol au niveau mondial, de maintenir les parts de marché en Europe et de conserver la première place sur le continent sud-américain (RP est le seul producteur en Amérique du Sud, au Brésil).

Cet investissement de 500 MF avait également comme objectif de moderniser, de rationaliser l'ensemble de la chaîne de production, dont certains maillons dataient de 1954, et d'amener la qualité du phénol au niveau requis pour les applications les plus exigeantes, en particulier celles de la santé. Avec cette nouvelle production, Rhône-Poulenc deviendra, à terme, vendeur de phénol (entre 30 000 et 40 000 t). Notons, cependant, que la tendance est vers une diminution du prix du phénol, car la demande, ces derniers temps, était plus faible.

La consommation mondiale de phénol dépasse actuellement les 4,5 Mt (34 % aux États-Unis, 28 % en Europe de l'Ouest), avec un taux de croissance de 1,9 % pour l'Europe de l'Ouest, 2,1 % pour les États-Unis et de 6,8 % pour le Japon (pays qui connaît une forte évolution des capacités). M. François Guinot, directeur général du secteur IOM de Rhône-Poulenc Chimie prévoit, pour 1995, une surcapacité de 10 %, sur un marché estimé à 500 000 t, « ce qui signifie que les usines tourneront à 90 % de leur capacité ».

Actuellement, Rhône-Poulenc est le 8^e producteur mondial et le 3^e producteur européen pour le phénol. La production est en majorité utilisée pour les besoins internes du groupe. Les 90 % de la production de Roussillon sont utilisés dans un rayon de 100 km autour du site. Basé sur l'oxydation du cumène, donnant du phénol et de l'acétone, la technologie utilisée est celle d'Allied-UOP avec des améliorations apportées par le Centre d'industrialisation de Décines (CID) de Rhône-Poulenc. L'acétone coproduit est vendu sur le marché libre (92 000 t, dont les principales applications sont dans le domaine des solvants et des matières plastiques). Le cumène est fabriqué par RP à partir de propylène et de benzène, ces deux produits étant achetés sur le marché libre.

L'objectif du projet Phèdre était d'augmenter, sur le site de Roussillon, la production de 100 000 t/an à 150 000 t/an avec une nouvelle ligne de

production de 80 000 t/an (70 000 t/an pour l'autre unité) et avec une unité de purification de 150 000 t/an, la salle de contrôle étant commune et les rejets diminuant de 30 %.

Le phénol est un intermédiaire de nombreux produits fabriqués par Rhône-Poulenc, notamment :

- le bisphénol A destiné à la fabrication des résines polycarbonates et époxy,
- les intermédiaires organiques de la pharmacie (aspirine, paracétamol), des produits photographiques (hydroquinone), des arômes (vanilline), de l'agrochimie (catéchol, acide 2,4 D),
- les alkylphénols pour l'élaboration de tensioactifs, d'additifs pour résines phénoliques, matières plastiques et huiles.

Des résultats satisfaisants pour Roussel Uclaf en 1991

Roussel Uclaf a réalisé un chiffre d'affaires consolidé de 14,39 GF en 1991, avec une répartition de 59 % pour la division santé, 5 % pour la division parapharmacie, 12 % pour la division chimie et 24 % pour la division agrovétérinaire. Ce chiffre est en progression de 9,9 % par rapport à l'exercice précédent. Notons que l'augmentation est de 25 % pour la division chimie et que 64 % du chiffre d'affaires ont été réalisés à l'étranger. La marge brute d'autofinancement s'élève à 1,154 GF et le poste recherche et développement a atteint 1,558 GF.

La stratégie du groupe est de renforcer sa présence en santé, de se focaliser sur les insecticides, d'améliorer les synthèses industrielles, de se désengager des activités ou des pays non clés ou peu rentables et d'adapter les structures aux objectifs et aux moyens. Également dans les projets, le docteur Sakiz a annoncé le transfert du siège de Roussel Uclaf, de Paris à Romainville, dans les années à venir.

L'unité de polyéthylène linéaire de Notre-Dame-de-Gravenchon

La Compagnie industrielle des polyéthylènes de Normandie (CIPEN), le GIE de Shell Chimie et d'Exxon Chemical, a démarré sa production de polyéthylène linéaire basse densité à Notre-Dame-de-Gravenchon. L'unité fonctionne sous procédé Unipol en utilisant le plus gros réacteur du monde (220 000 t/an). La production sera répartie, à parts égales, entre Shell et Exxon.

Cet investissement confirme l'intérêt stratégique des sociétés Shell dans la production et la vente des polyéthylènes, avec des usines en France (Berre et Fos), en Angleterre (Carrington) et en Allemagne, en association avec la BASF.

ICI Resins à Waalwijk (Pays-Bas)

Le groupe ICI Resins va établir son quartier général européen à son centre de Waalwijk aux Pays-Bas. Dans les deux ans à venir, le transfert d'une série d'activités techniques et commerciales sera effectué à partir de Runcorn en An-

gleterre. Notons, cependant, que le groupe maintiendra ses principales activités de recherche à son centre de Runcorn.

La résolution de 1,5 Å atteinte au microscope électronique

Dans le cadre du projet de recherche européen BRITE EURAM sur la recherche des matériaux mettant en jeu la microscopie électronique à transmission à haute résolution pour obtenir une résolution inférieure à l'angström, des équipes des universités de Thubigen (RFA), d'Anvers (Belgique), de Delft (Pays-Bas) associées à des scientifiques américains et à deux partenaires industriels : Philips Electron Optics (microscopie électronique) aux Pays-bas et TVIPS GmbH en Allemagne, coopèrent. La meilleure résolution couramment atteinte à ce jour se situe juste en dessous de 2 Å, résolution qui permet de visualiser directement la structure atomique de quelques matériaux.

Philips vient de développer deux microscopes électroniques à transmission à haute résolution, les CM 20 et CM 30 FEG (200 kV et 300 kV à émission de champ) équipés d'une nouvelle lentille Ultra Twin à refroidissement isoradial permettant une stabilité de l'échantillon jamais atteinte à ce jour. Les premiers résultats obtenus sur le microscope CM 20 FEG Super Twin (résolution par point 2,4 Å) montrent des informations de structures en dessous de 1,5 Å. Ces résultats sont très prometteurs dans la perspectives d'atteindre l'angström d'ici deux ans.

LabVIEW sous Windows et sur Sun

National Instruments annonce que le logiciel de programmation graphique LabVIEW pour l'acquisition et l'analyse de données par la rédaction de MacUser, et qui permet la construction de modules logiciels appelés instruments virtuels (VIs) sans avoir besoin d'écrire de programmes « textuels », est maintenant disponible sur deux autres standards de l'informatique : les PC équipés de Microsoft Windows et les SPARCstations de Sun Microsystems équipées d'Open Windows ou de X Windows System de MIT

LabVIEW est un logiciel à caractère universel particulièrement bien adapté aux applications de mesure et de test grâce à des bibliothèques complètes de fonctions spécifiques à l'acquisition de données, au contrôle d'instruments, à l'analyse de données. Applications : l'automatisation de laboratoire, tests automatisés...

Les deux nouvelles versions intègrent une vaste bibliothèque d'éléments de contrôle qui permet de construire des interfaces utilisateurs personnalisées à l'aide de boutons, de curseurs, de graphes.

Produits et appareils

• Un matériau adsorbant

Rhodia Sorb est un matériau adsorbant, flottant et très actif pour les huiles et les liquides orga-

niques, mis au point par Rhône-Poulenc. Fabriqué à partir de propylène, cet agent adsorbant non tissé, qui est également hydrophobe, peut être incinéré sans danger.

• Une fibre optique polymère

Hoechst AG et Celanese lancent Infolite, une nouvelle classe de fibres optiques polymères (FOP) pour les systèmes de communication optoélectroniques.

• Un test pour le dosage du Cd

Merck a conçu le Spectroquant Cadmium, un test en tube pour le dosage de ions Cd²⁺ dans les eaux résiduaires, les boues d'épuration et les sols. Le domaine de mesure s'étend de 0,025 à 1 mg/L de cadmium. Principales applications dans le domaine du traitement de surface et en chimie fine.

• Un analyseur d'azote

Le modèle PE 2410 série II de Perkin-Elmer, basé sur la méthode de combustion, permet la détermination rapide de l'azote et/ou des protéines. Le gaz vecteur est le CO₂. Un passeur d'échantillons à 60 positions permet des opérations totalement automatiques.

• Un spectromètre ICP combinant la masse et l'émission

Thermo Jarrell Ash a introduit un spectromètre ICP d'émission construit pour être associé à un spectromètre de masse. Le POEMS (Plasma Optical Emission Mass Spectrometer) est équipé d'un spectromètre de masse quadripolaire ; le détecteur utilisé pour l'émission optique est une mosaïque de photodiodes à injection de charge. Le séparateur de masse utilisé est un quadripole de grande longueur d'onde permettant d'atteindre des limites de détection inférieures à la partie par milliard.

• Une cellule à microfibres pour l'échantillonnage en IR

Cette cellule de Nicolet, basée sur la spectroscopie infrarouge en réflexion interne, est en polypropylène et utilise une fibre en chalcogénure pour analyser les échantillons et produire un spectre infrarouge. L'accessoire est recommandé pour les composés organiques inconnus, les environnements inconnus et les solutions aqueuses. 80 à 100 µL peuvent être mesurés, habituellement, à 750-4 500 cm⁻¹.

• Un injecteur automatique préparateur d'échantillons

La division Analytical de Spectra-Physics propose un microrobot pour la préparation d'échantillons travaillant avec des quantités de l'ordre du µL. C'est également un injecteur automatique capable de travailler en ligne avec un système CLHP. L'injecteur, d'une capacité de 120 échantillons (ou 105 avec refroidissement) a une reproductibilité meilleure que 0,5 % en standard.

Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition

Jean-Marie Brégeault

Masson, Paris 1992

Le livre de J.-M. Brégeault vient combler une lacune puisque les ouvrages en français traitant de ce domaine très important de la chimie sont rares !

Dans son introduction (43 pages) l'auteur fait un bref rappel historique (notons cependant que $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui date de 1890 ne fut pas "le premier complexe d'un métal de transition avec le monoxyde de carbone" puisque $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]_2$ fut découvert en 1868 par P. Schützenberger, ancien directeur de l'école de chimie de Mulhouse et premier directeur, dès 1882, de l'École de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris), puis cite des notions fondamentales de la chimie moléculaire indispensables à quiconque utilise les métaux de transition. En particulier, les expressions et conventions courantes sont définies, avant d'être appliquées dans la suite de l'ouvrage à des réactions et mécanismes de la catalyse homogène.

Le deuxième chapitre (141 pages) traite de l'activation des alcènes et/ou du monoxyde de carbone. Sont ainsi examinées successivement l'isomérisation des alcènes, leur hydrogénation, l'hydrogénation catalytique des alcènes et des alcynes, leur hydrosilylation, l'hydratation "anti-Markovnikov" des alcènes, leur dimérisation et oligomérisation, la métathèse des alcènes et des alcynes, l'hydroformylation des alcènes et, enfin, la carbonylation du méthanol.

Le troisième chapitre (179 pages) porte sur l'activation de l'oxygène et les réactions d'oxydation. Sont rappelés et détaillés les différents processus d'oxydation (radicalaire, hétérolytique), l'époxydation et enfin le procédé Wacker et la cétonisation catalytique des oléfines.

Ces deux chapitres font l'originalité et le grand intérêt de l'ouvrage car ils sont centrés sur les procédés industriels correspondants, montrant bien leur évolution au cours du temps (les différentes "générations" de catalyseurs utilisés) et les caractéristiques des procédés concurrents et de ceux qui sont retenus actuellement. Il y a là un grand nombre d'informations utiles, regroupées par thèmes, que l'on peut approfondir grâce à la bibliographie donnée. La discussion des mécanismes catalytiques fait appel aux notions données dans l'introduction, de sorte que le lecteur saisit parfaitement bien leur importance conceptuelle et pratique.

Le contenu scientifique de cet ouvrage sera de la plus grande utilité aux élèves ingénieurs

et aux étudiants de chimie des deuxième et troisième cycles universitaires. Un certain nombre de "faiblesses" dans la forme lui enlèvent malheureusement l'attrait que possèdent des ouvrages tels que "Organometallics, A Concise Introduction" de Ch. Elschenbroich et A. Salzer, second, revised Edition, VCH Weinheim 1992. Pourquoi écrire en toutes lettres $\text{Pt}[\text{P}(\text{cyclohexyle})_3]_2$ (p. 42) etc. alors que l'abréviation classique Cy a été définie préalablement ? Des molécules différentes ne devraient jamais avoir le même numéro (p. ex. p. 62 et 74), surtout pas quand elles sont dans le même chapitre ! Beaucoup d'entorses sont faites dans les figures aux conventions de perspective, aux rapports entre distances de liaisons, aux angles de valence (beaucoup de "plans-carrés" ne sont ni plans ni carrés et des C sp^2 à angles de valence fantaisistes vont étonner l'étudiant de 1^{er} cycle...). Des caractères gras apparaissent parfois dans certains schémas et équations sans raison apparente. Il est certain que des dessins bien faits prennent du temps mais, à l'heure européenne en particulier, il faut se comparer aux produits de la concurrence (cf. l'ouvrage cité plus haut). Il est vrai qu'un auteur se voit confier de plus en plus de travail par les éditeurs (cf. le "camera-ready")... Enfin, les références bibliographiques devraient être données selon les normes : année, tome, page et être citées complètement (cf. réf. 3, p. 127 et réf. 7, p. 157).

Malgré ces légères critiques de forme qui pourront être prises en compte pour la deuxième édition, je recommande cet ouvrage aux étudiants et aux chercheurs qui y trouveront une mine de renseignements très utiles pour un prix raisonnable de 240 F.

P. Braunstein

Electroorganic Synthesis Festschrift for Manual M. Baizer

R.D. Little, N.L. Weinberg

M. Dekker, 1991

Ce volume est censé donner une compilation des conférences et communications présentées à Montréal en 1990 (Congrès de l'Electrochemical Society) et dédiées à la mémoire de M. M. Baizer. En fait, la participation est beaucoup plus étendue et de nombreux articles font le point sur les mécanismes, l'aspect industriel, les nouvelles réactions anodiques et cathodiques, l'utilisation des électrodes - modifiées et/ou consommables - ainsi que l'intérêt de former in situ des bases et des acides dits "électrogénérés".

A première vue, l'ouvrage peut présenter compte tenu de l'importance du domaine, un aspect quelque peu homogène, voire superficiel. Néanmoins, il apparaît qu'un certain nombre d'articles ont comme vocation de rester suffisamment généraux pour attirer l'intérêt d'enseignants et de chercheurs. Par exemple (mais attention, la liste n'est pas limitative !) le mécanisme de transfert d'électron en phase homogène, l'induction cathodique de substitutions nucléophiles radicalaires ($\text{S}_{\text{RN}}1$), le couplage électroréductif entre cétones et dérivés insaturés, la carboxylation cathodique ainsi que les électrodes à enzyme immobilisée font partie des sujets traités dans le livre. D'autres articles sont de toute évidence plus "pointus".

On peut donc s'intéresser à un tel ouvrage qui est beaucoup plus qu'un classique "proceeding" d'un congrès international. A noter que les royalties obtenues par la vente du recueil seront intégralement collectées pour constituer un capital - en principe bien placé - qui permettra (dans le cadre de l'Electrochemical Society aux États-Unis) de décerner un "Manuel M. Baizer Award" tous les deux ans.

J. Simonet

Compendium of Organic Synthetic Methods (vol. 7)

M. B. Smith

J. Wiley & Sons, 1992

Le septième volume de la collection "Compendium of Organic Synthetic Methods" présente de nouvelles méthodes d'aménagement fonctionnel et de formation de liaisons carbone-carbone parues dans la littérature dans les années 1987, 1988 et 1989.

En plus d'un index d'auteurs assez important, cet ouvrage comporte deux parties : la préparation de composés monofonctionnels qui constitue l'essentiel (15 chapitres) et la préparation de composés bifonctionnels.

L'organisation suit la même classification que dans les volumes précédents : chaque chapitre décrit la préparation d'une famille de composés et comporte plusieurs sections classées d'après la fonction du produit de départ. Quand il y a lieu, des revues traitant le sujet sont citées à la fin de chaque section.

Avec la croissance continue de la production scientifique, il est bien difficile de réunir les nouvelles méthodes de synthèse parues pendant trois années en un seul volume de 500 pages. Aussi l'éditeur présente ce

compendium comme une "revue hautement représentative de la littérature".

Cet ouvrage est indéniablement très utile aux organiciens de synthèse. Il est agréable à consulter et trouve sa bonne place aux côtés des collections bibliographiques du même genre.

I. Hanna

Livres parus

Toxicologie. Données générales, procédures d'évaluation, organes cibles, évaluation du risque, par F.C. Lu.

Broché, 376 p.
Masson, 1992.

Ammonia Plant Safety (vol. 31).
262 p.

The Institution of Chemical Engineers, 1991.

Thermodynamique générale, tome 1 : Thermodynamique générale, tome 2 : Le deuxième principe, par M. Thelliez, A. Bachellerie, J. Ben-Aïm.

Broché, 152 p. (tome 1), 144 p. (tome 2).
Armand Colin, 1992.

Education and Training in Chemistry in Europe, sous la direction de A.D. Ashmore, E.K. McEwan, M.J. Withers.

Broché, 189 p.
The Royal Society of Chemistry, 1991.

Phosphorus Chemistry. Developments in American Science (ACS Symposium Series n° 486), sous la direction de E.N. Walsh, E.J. Griffith, R.W. Parry, L.D. Quin.

Relié, 321 p.
American Chemical Society, 1992.

Chemistry of the Platinum Group Metals : Recent Developments (Studies in Inorganic Chemistry, vol. 11), sous la direction de F.R. Hartley.

624 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Chemistry and Technology of Silicon and Tin (1st Asian Network for Analytical and Inorganic Chemistry International Chemical Conference on Silicon and Tin), sous la direction de Kumar Das, Seik Weng Ng, Marcel Gielen.

Relié, 611 p.
Oxford Science Publications, 1992.

Structure and Chemistry, part B : Studies in Natural Products Chemistry, vol. 9, sous la direction de Atta-ur-Rahman.

732 p.
Elsevier Science Publishers, 1992.

Wood Structure and Composition, sous la direction de M. Lewin, I.S. Goldstein.

Relié, 504 p.
Marcel Dekker, 1991.

Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, vol. 76), par B.G. Cox.

430 p.
Elsevier Science Publishers, 1992.

Transport, Relaxation, and Kinetic Processes in Electrolyte Solutions, par P. Turq, J.M.G. Barthel, M. Chemla.

Broché, 220 p.
Springer-Verlag, 1992.

Cinétique Chimique (initiation des étudiants du 2^e cycle), par F. Mathis.

Broché, 248 p.
Teknea.

The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 2 : Reactions and Processes (part F), sous la direction de O. Hutzinger.

Relié, 266 p.
Springer-Verlag, 1991.

Fundamentals of Adsorption (Conférence en Allemagne, 1989), sous la direction de A.B. Mersmann, S.E. Scholl.

1 007 p.
American Institute of Chemical Engineers, 1991.

Molecular Design. Chemical Structure Generation from the Properties of Pure Organic Compounds (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, vol. 75), par A.L. Horvath.

1502 p.
Elsevier Science Publishers, 1992.

Directory of Chemistry Software 1992, sous la direction de W. Warr, P. Willett, G. Downs.

Broché, 204 p.
Cherwell Scientific Publishing et American Chemical Society, 1992.

Surface Science Investigations in Tribology. Experimental Approaches (ACS Symposium Series, n° 485), sous la direction de Yip-Wah Chung, A.M. Homola, G. Bryan Street.

Relié, 256 p.
American Chemical Society, 1992.

Trace Metal Analysis and Speciation (Journal of Chromatography Library, vol. 47), sous la direction de I.S. Krull.

318 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Supercritical Fluid technology. Theoretical and Applied Approaches in Analytical Chemistry (ACS Symposium Series n° 488), sous la direction de F.V. Bright, M.E.P. McNally.

Relié, 384 p.
American Chemical Society, 1992.

Biosensor and Chemical Sensors. Optimizing Performance Through Polymeric Materials (ACS Symposium Series n° 487), sous la direction de P.G. Edelman, J. Wang.

Relié, 340 p.
American Chemical Society, 1992.

Official Methods of Analysis of the AOAC, vol 1 : Agricultural Chemicals, contaminants, Drugs, vol. 2 : Food Composition, sous la direction de K. Helrich.

Relié, 1 200 p.
Association of Official Analytical Chemists.

Analytical Voltammetry (School of Chemical Sciences, Dublin), sous la direction de M.R. Smyth, J.G. Vos.

604 p.
Elsevier Science Publishers, 1992.

High Performance Liquid Chromatography. Analytical Chemistry by Open Learning, 2^e Edition, par S. Lindsay.

Broché, 350 p.
John Wiley & Sons, 1992.

Good Laboratory Practice Standards. Applications for Field and Laboratory Studies, sous la direction de W.Y. Garner, M.S. Barge, J.P. Ussary.

Relié, 571 p.
American Chemical Society, 1992.

Instrumentation in Analytical Chemistry 1988-1991, sous la direction de L. Voress.

Relié ou broché, 478 p.
American Chemical Society, 1992.

Integrated Process Control and Automation (Process Measurement and Control, 2), par J.E. Rijnsdorp.

458 p.
Elsevier Science Publishers, 1991.

Table des annonceurs

CENTRE SCIENTIFIQUE D'ORSAY	302
CNRS	305
COMUTECH	305
JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH	3 ^e et 4 ^e de couv.
K'92 DÜSSELDORF	278
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE	2 ^e de couv.
UNIVERSITÉ MCGILL	310

Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425). Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

DO YOU NEED TO PUBLISH...

- * Quantities of numerical data
 - * Detailed descriptions of procedures
 - * Computer program listings

**...in a refereed primary
research journal?**

**JOURNAL OF
CHEMICAL
RESEARCH**

Offers a convenient means of publishing such material quickly, in the easily accessible **Synopsis + Microform** format. *Without the need for Databanks or Supplementary Data schemes!*

DO YOU NEED TO PUBLISH RAPIDLY...

- * Full details of an isolated but important observation?
 - * Full details of work supplementary to a published major project?

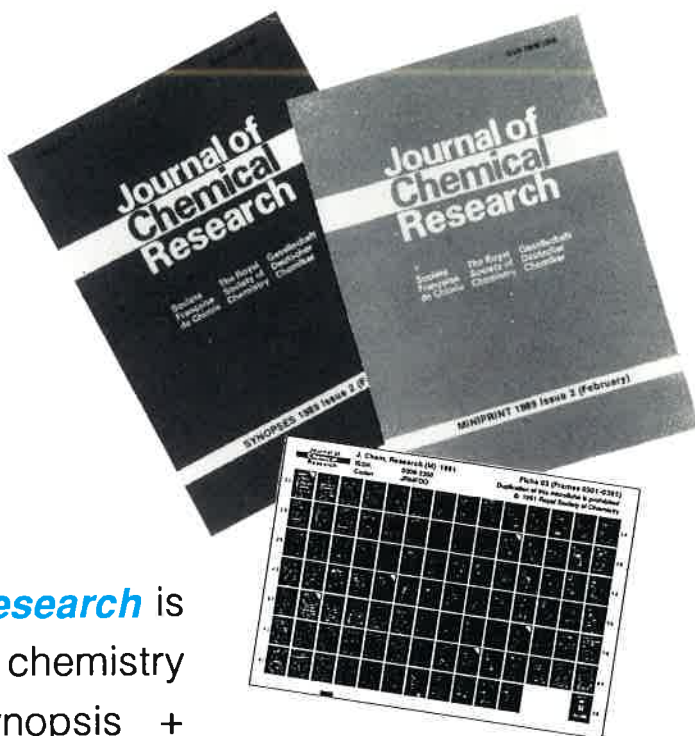
**JOURNAL OF
CHEMICAL
RESEARCH**

Offers an attractive means of publishing such material, within 3 months of acceptance, in its two-page Short Paper format.

Pour toute information, contacter :
la Société Française de Chimie,
co-éditeur du J.C.R.
250, rue Saint-Jacques
75005 Paris


SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH



The *Journal of Chemical Research* is unique. It is the only pure chemistry journal to employ the synopsis + microform concept. Launched in 1977, it is sponsored jointly by the Royal Society of Chemistry, the Gesellschaft Deutscher Chemiker, and the Société Française de Chimie. It covers all areas of chemistry, and appears in two parts: Part S and Part M.

Part S consists of synopses of research papers, or short self-contained papers, of one or two pages in length. **Part M** contains reproductions of the full texts corresponding to the synopses appearing in Part S, and is available either as microfiche or as miniprint (3:1 reduction of author's typescript). Libraries generally subscribe to both Parts S and M.

The journal is refereed and edited to the high standard associated with the sponsor Societies, and Part S is a high-quality typeset journal, the text of which is also available for computerised searching via the host STN (as part of Chemical Journals Online).

There are **no page charges**. As well as **50 free reprints** of each article published, an author receives **free copies** of the issue in which the article appears, and **a year's free subscription!**