

l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

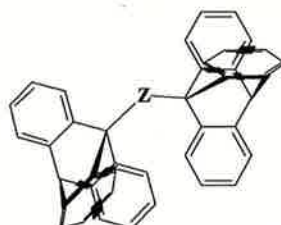
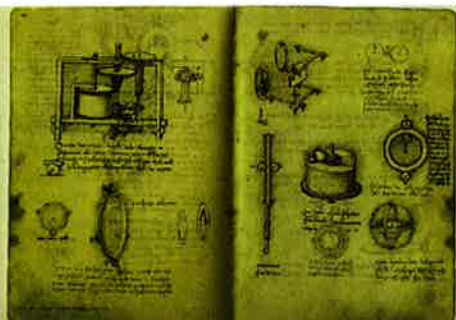
Mensuel

Mars
2000

n° 3

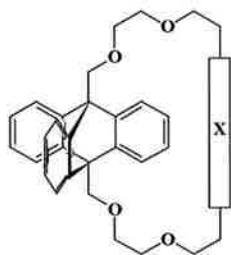


■ Chimie
et machines
moléculaires



Z = O, CH₃

■ Chimie
des sucres
et stéréochimie



■ Chimie et
optoélectronique

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

sfc
société
française
de chimie

SFC 2000

Université de Rennes I
18-22 septembre

du rêve à la réalité

A vos marques, prêts, analysez. Lorsque vous êtes responsable des essais sur des milliers de composants chimiques ou de produits pharmaceutiques, la vitesse, l'agilité et l'accessibilité sont essentielles. C'est la raison pour laquelle tous les produits d'Agilent Technologies sont conçus pour augmenter la productivité et diminuer les temps morts. Nos systèmes d'analyse chimique vous apportent les résultats lorsque vous en avez besoin... sur le champ. Les décisions, tout comme les découvertes, sont ainsi plus rapides. Alors, pourquoi attendre ?

AGILANT TECHNOLOGIES



Agilent Technologies
Innovating the HP Way™

SOMMAIRE



É D I T O R I A L	
• Chimie et ingénierie moléculaire, par B. Sillion	2
C O U R R I E R D E S L E C T E U R S	3
T R I B U N E L I B R E	
• Un chimiste en Serbie, par J.-P. Djukic	4
R E C H E R C H E	
• Des machines moléculaires, par Z. Asfari, J. Vicens	5
• Apport des matériaux organiques en optoélectronique. Illustration au moyen d'une nouvelle famille de composés « multifonctionnels » à base de 3,3'-bipyridine, par A.-J. Attias	12
• L'apport de la chimie des sucres à la stéréochimie contemporaine, de 1939 à nos jours, par S. David	25
• Seuils d'absorption des rayons X. Un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination, par V. Briois, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer	31
E N S E I G N E M E N T	
• Les surfaces minimales périodiques. Un nouvel outil pour l'enseignement de la chimie structurale, par M. Jacob, A. Mosset	41
• Participation des ingénieurs des grandes écoles de chimie et de génie chimique à la 13 ^e enquête du CNISF, par J.-C. Champossin	46
• Recommandations pour la formation des chimistes pour l'industrie alimentaire : From the food chemist in Europe to the European food chemist. A proposal by the Food Chemistry Division of the Federation of European Chemical Societies, par R. Battaglia	51
P R I X D E L A S F C	
• Nouveaux développements de composés sulfurés chiraux en synthèse asymétrique, par P. Metzner, C. Alayrac, K. Julienne, S. Nowaczyk	54
• Nouvelle synthèse diastéreo- et énantiosélective d'hétérocycles par voie anionique, par E. Lorthiois, J.-F. Normant, I. Marek	60
• Réarrangement thermique d' α -hydroxyimines : synthèse formelle de la (-)-perhydro-histricinocoxine. Synthèse de γ -butyrolactones catalysée par des sels de palladium(II), par P. Compain	62
• Nouvelles réactions domino anioniques utilisant la réactivité d'anions stabilisés, par J. Rodriguez	64
• Une méthode de synthèse de pipéridines stéréosélective, par I. Ripoché	68
N O U V E A U T É S	70
I N F O R M A T I O N S G É N É R A L E S	71
M A N I F E S T A T I O N S	
• 5 ^e Conférence européenne sur la recherche concernant l'enseignement de la chimie, 21-25 septembre 1999, université de Ioannina (Grèce) par J. Carelto	72
• Calendrier	74
A C T I V I T É S D E L A S F C	76
B O U R S E D E L ' E M P L O I	79

sfc
société
française
de chimie

L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61.

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), J.-M. Schmuck (club de jeunes), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire.), D. Vivien (div. Chim. solide).

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

Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : Marc Julia, ancien président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

Publicité : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.
Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

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

Tarifs 2000

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 100 FF
Étranger 1 325 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 660 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

Prix de vente au numéro : 120 FF

© SFC, 2000 - Tous droits réservés - Dépôt légal : mars 2000

Index des annonceurs

Agilent Ile de couv
Edif p. 51

SFC Ile de couv
Wiley Ile de couv.

Chimie et ingénierie moléculaire

Ce numéro est en partie consacré à l'ingénierie moléculaire, c'est-à-dire à la conception de molécules dont l'architecture doit permettre de remplir une fonction.

C'est un domaine en pleine expansion. Pendant longtemps, l'ingénierie moléculaire a été destinée à l'élaboration de molécules à vocation médicamenteuse, mais, déjà depuis plusieurs années, la chimie organique, avec les molécules thermochromes et photochromes par exemple, entre dans le domaine de la technologie.

La chimie organique dans l'optoélectronique n'a pas encore réalisé une réelle percée pour plusieurs raisons : dans le domaine de l'optique non linéaire, à cause de l'organisation supramoléculaire des chromophores qu'il est difficile de contrôler dans un large intervalle de température ; dans le domaine de l'électroluminescence, à cause de la stabilité à long terme des molécules considérées.

Les travaux sur les machines moléculaires, dont l'architecture mime des objets de la mécanique classique, sont encore à un stade très fondamental, mais de leurs assemblages naîtront peut-être des matériaux adaptatifs, capables de gérer une énergie reçue.

Les matériaux organiques sont relativement en retard par rapport aux matériaux minéraux dans le domaine des applications où à une sollicitation d'une nature correspond une réponse d'une autre nature, par exemple les matériaux piézoélectriques, électro- ou magnétostrictifs, matériaux à mémoire de forme, etc. Cependant, les possibilités infinies de synthèse (associées au développement de l'outil analytique), et les travaux en vue de gouverner l'organisation supramoléculaire ouvrent sans conteste la voie à des applications nouvelles, issues de recherches pluridisciplinaires.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Démenti de Firmenich

Nous avons reçu de la société Firmenich un courrier accompagnant un démenti en ce qui concerne la responsabilité de l'accident de Seveso évoqué dans l'article de P. Laszlo : « 50 ans de chimie - Rose ou noir ? », publié en novembre dans le numéro « Chimie et vie quotidienne ».

Nous sommes navrés de cette erreur et nous publions la lettre et le démenti en présentant toutes nos excuses à la société Firmenich.

La Rédaction de L'Actualité Chimique

Cher Monsieur,

Suite à notre conversation téléphonique du 9 février, je vous envoie comme convenu un démenti que je vous prie de faire paraître dans le prochain numéro de L'Actualité Chimique de mars 2000, dans un encadré d'une demi-page. Je vous serais reconnaissante de me faire envoyer un exemplaire immédiatement après la parution.

J'envoie le même document à Madame Laurence Mordenti, rédacteur en chef de la Lettre des Sciences Chimiques du CNRS.

Viveca C. Ott
Directeur

Corporate Communication

Démenti

Contrairement à ce qui a été publié par M. Pierre Laszlo dans son article « 50 ans de chimie - Rose ou noir ? » (ad tableau synoptique, page 149), numéro spécial de novembre 1999 « Chimie et vie quotidienne » publié en commun par les revues *L'Actualité Chimique* et *Lettre des Sciences Chimiques du CNRS*, la société Firmenich n'est aucunement responsable de l'accident survenu en 1976 à Seveso lors duquel 2 kg de 2,3,7,8-tétrachlorodibenzoparadioxine ont été dispersés par une usine de la société ICMESA, avec les conséquences que les lecteurs connaissent. La société ICMESA n'a aucun lien avec notre société et n'a jamais fait partie du groupe Firmenich.

M. Laszlo indique avoir fait preuve d'une très grande subjectivité dans la présentation de son bilan, ce qui ne justifie en rien une telle allégation fallacieuse avec toutes les incidences dommageables qu'elle peut avoir. M. Laszlo a manifestement omis d'effectuer les vérifications élémentaires, a fortiori sur un sujet aussi sensible qu'un accident écologique.

Le grand sens éthique de notre société lui a valu la confiance de ses clients depuis plus de 100 ans. Nous tenons à relever que les activités de Firmenich sont strictement liées à l'industrie des arômes alimentaires et des parfums. Notre Groupe consacre plus de 10 % de son chiffre d'affaires - qui équivaut actuellement à FF 5,6 milliards - à la recherche. Depuis sa fondation, en 1895, Firmenich a toujours fait figure de pionnière et ses contributions à la chimie des parfums et des arômes lui ont valu une trentaine de prix et de distinctions internationales durant ces seules 50 dernières années.

Pour chaque nouveau produit chimique utilisé par nos parfumeurs et aromaticiens, une série de tests est systématiquement effectuée pour assurer leur conformité aux lois locales et internationales. D'autre part, un grand effort est fait depuis de nombreuses années pour que les produits que nous fabriquons soient totalement biodégradables et ne s'accumulent donc pas dans la nature. Firmenich a entre autres développé et breveté une série de muscs macrocycliques biodégradables.

Pierre-Yves Firmenich
Président de la Direction Générale

Un chimiste en Serbie

Jean-Pierre Djukic*, chargé de recherche CNRS

Qu'allait me réserver, en tant que chimiste, mon voyage en Yougoslavie au mois de novembre 1999 ? Sur invitation de la faculté des sciences de l'université de Kragujevac (Serbie), l'opportunité m'a été offerte de rencontrer les nombreux acteurs locaux de la recherche en sciences chimiques et de constater sans surprise les conditions précaires dans lesquelles leur travail continue tant bien que mal à se faire aujourd'hui. La « chimie serbe » est organisée autour de la Société Serbe de Chimie, l'une des plus anciennes sociétés savantes européennes ; elle se développe aujourd'hui, principalement, dans trois universités : à Belgrade, Novi Sad et Kragujevac. L'Université yougoslave subit les sanctions imposées depuis 8 ans, qui se traduisent, pour les sciences chimiques, par une régression importante de la production scientifique. Les causes de cette dégradation du tissu scientifique yougoslave semblent a priori résider dans :

- les sanctions commerciales qui prohibent l'importation de marchandises à but scienti-

* Institut Le Bel, Laboratoire de chimie des métaux de transition et catalyse.
Tél. : 03.88.41.61.62. Fax : 03.88.60.75.50.
E-mail : djukic@chimie.strasbg.fr

fique (l'hélium liquide qui sert en spectrométrie de RMN et en IRM est rationné depuis avril 1999),

- la pénurie de moyens financiers pour les sujets à vocation fondamentale,

- l'exode des jeunes scientifiques talentueux vers l'étranger stimulé par les bas salaires alloués aux enseignants des universités (150-200 DM par mois),

- le manque de débouchés régionaux pour les recherches fondamentale et appliquée civiles après la destruction récente de l'industrie chimique et le gel subséquent de l'activité R & D des principales compagnies pharmaceutiques locales,

- le gel des programmes de grands équipements scientifiques,

- l'isolement académique des chimistes yougoslaves pour lesquels des liens officiels avec les institutions internationales, les missions à l'étranger et l'accès à l'information scientifique sont pratiquement impossibles.

Toutefois, les chercheurs yougoslaves m'ont donné l'impression de ne pas avoir renoncé à poursuivre leurs missions grâce à un courage à toute épreuve doublé d'une volonté obstinée, et surtout grâce à une ouverture d'esprit qui l'emporte sur le ressentiment.

Note

L'auteur de cette « tribune libre », un jeune chimiste strasbourgeois d'origine serbe, m'avait donné la primeur de ses impressions, à son retour d'une visite en Serbie. Je l'ai encouragé à écrire ce texte : les événements récents et les horreurs récentes liées à la guerre du Kosovo ne doivent pas nous faire oublier l'amitié traditionnelle entre la France et la Serbie, et surtout, en ce qui nous concerne, les relations fraternelles que nous avons ou avons eues avec des chimistes serbes ; je rappellerai simplement le souvenir de notre ami le professeur Misa Mihailovic, lauréat de l'Institut de France. Je rappellerai aussi, évidemment, le rôle regrettable qu'a eu, avant la phase aiguë de l'explosion de la Yougoslavie, l'Académie serbe des sciences - quand elle a proné la serbisation totale du Kosovo, et a même exclu de son sein ses membres kosovars malgré les protestations de ses membres étrangers.

Guy Ourisson

Membre étranger

de l'Académie serbe des sciences

Numéro spécial : Chimie et vie quotidienne

Dans le cadre de l'Année internationale de la chimie, le CNRS et la Société Française de Chimie ont publié, en novembre 1999, un numéro spécial commun *L'Actualité Chimique/Lettre des Sciences Chimiques*, sur le thème : chimie et vie quotidienne (santé, transport, environnement, communication, hygiène et soins, alimentation, textiles, revêtements, patrimoine, 50 ans de chimie).

Nous comptons sur nos membres pour faire connaître ce numéro spécial, qui bénéficie d'une large diffusion.

Il est possible de commander des exemplaires de ce numéro au service abonnements de la SFC. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61. E.mail : sfc@sfc.fr

Des machines moléculaires

Zouhair Asfari* docteur, Jacques Vicens* docteur, directeur de recherche CNRS

Il est vrai que le monde n'est pas un composé d'un nombre fini d'atomes mais plutôt comme une machine composée dans chacune de ses parties d'un nombre véritablement infini de ressorts.

G. W. Leibnitz : *Système nouveau de la Nature*

Il suffit de créer de nouveaux noms, des appréciations, des vraisemblances pour créer à la longue de nouvelles choses.

F. Nietzsche : *Le gai savoir*

The rate of development of science is not the rate at which you make observations alone but, much more important, the rate at which you create new things to test.

R. P. Feynman : *The Meaning of It All*

We commonly accept the feasibility of new devices without formal proof, where analogies to existing systems are close enough.

K. Eric Drexler : *Proc. Natl. Acad. Sci., États-Unis, 1981, 78, p. 5275.*

The designer and the inventor, who bring elements together in new combinations, are each able to assemble and manipulate in their minds devices that as yet do not exist.

E.S. Ferguson : *Science, 1977, 197, p. 827.*

Summary : **Molecular machines**

Molecular machines are in vogue but there is no definition of what they are, nor what they are directed to. In the present survey, we report examples from the literature of molecular-sized systems exhibiting mechanical properties interpretable in terms of classical mechanics. They are assemblages of parts design to transmit or modify the application of power, forces, or motions to others in a predetermined manner. In this respect, synthetic chemists have elaborated such machines presenting the properties of classical mechanics. As their parent molecules described by biology : the enzymes, they are directed to transform external energy into energy which can further be used.

Mots clés : *Machines miniaturisées, chimie supramoléculaire, édifices moléculaires, transformation de l'énergie.*

Key-words : *Molecular-sized machines, supramolecular chemistry, molecular architectures, transformation of energy.*

Les machines moléculaires sont à la mode. On ne peut pas leur donner une définition claire qui indiquerait à quoi elles servent ou à quoi elles pourraient servir. Cependant elles ont une connotation bien précise, par référence à la mécanique classique, de constructions mobiles qui transmettent des forces, du mouvement et de l'énergie. Dans ce sens, les chimistes de synthèse ont mis en œuvre la construction de molécules qui vont être la réplique de machines physiques miniaturisées à l'échelle moléculaire et vont présenter les mêmes caractéristiques. L'élaboration de ces machines doit ouvrir de nouveaux espaces de recherche. Comme leurs molécules parentes de la biologie : les enzymes, les machines moléculaires sont principalement dirigées vers la transformation d'une énergie apportée de l'extérieur en une énergie qui pourra être utilisée ultérieurement.

Dans une communication intitulée « *There's plenty of room at the bottom* », Richard P. Feynman, prix Nobel de physique, émet pour la première fois l'idée d'une chimie basée sur la construction de machines miniaturisées semblables aux machines mécaniques et construites *atome par atome* à l'échelle moléculaire [1]. Ces machines devraient plus particulièrement avoir des fonctions, au

niveau moléculaire, bien précises, utiles pour les besoins du chimiste.

Cette idée émise il y a trois décennies est appliquée de nos jours dans certains travaux effectués à l'échelle moléculaire.

Trois publications récentes montrent la volonté des chimistes pour l'élaboration et la construction précise d'assemblages moléculaires et pour leur besoin de *toucher du doigt* un atome. Kelly et collaborateurs [2] ont montré comment l'organisation de molécules identifiées et individualisées conduit à l'élaboration d'un vernier moléculaire. Ce vernier

* ECPM, Groupe de chimie des interactions moléculaires spécifiques, UMR 7512 du CNRS, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg.
Tél. : 03.88.13.69.02. Fax : 03.88.13.69.32.
E-mail : vicens@chimie.u-strasbg.fr

Encadré 1 - Rotaxanes, caténands

Le développement de la chimie supramoléculaire et de la nanotechnologie a conduit à la réalisation de dispositifs moléculaires ou de microcommutateurs impliqués dans l'ingénierie moléculaire. Les rotaxanes et les caténands ont pris une place primordiale dans ces disciplines, car ce sont des entités moléculaires très bien définies dans l'enchaînement des atomes et dont les fonctions réactionnelles peuvent être excitées par impulsion d'un signal extérieur. Les énergies employées dans ces systèmes sont très variées : un faisceau lumineux, une impulsion chimique ou électrochimique pouvant arrêter ou provoquer un mouvement mécanique ouvrant ainsi la voie pour transmettre une information au niveau moléculaire. Ces nombreux travaux ont fait l'objet d'un nombre important de publications. Nous en présentons quelques-unes.

- [1] Sauvage J.P., Interlacing molecular threads on transition metals : catenands, catenates, and knots, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, p. 319-327.
- [2] Collin J.P., Gavina P., Heitz V., Sauvage J.P., Construction of one-dimensional multicomponent molecular arrays : control of electronic and molecular motions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, p. 1-14.
- [3] Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Boyd S.E., Credi A., Gandolfi M.T., Gomez-Lopez M., Iqbal S., Philp D., Preece Jon A., Prodi L., Ricketts H.G., Stoddart J.F., Tolley M.S., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J., Simple mechanical molecular and supramolecular machines : photochemical and electrochemical control of switching process, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, p. 152-170.
- [4] Philp D., Stoddart J.F., Self-assembly in natural and unnatural systems, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 1154-1196.

est un oligomère combinant trois molécules d'un composé dicarboxylique et deux molécules de guanidinium pour donner un pentamère. Dans un autre domaine, l'utilisation du microscope à balayage a permis à Gimzewki et collaborateurs de déplacer des molécules une par une sur la surface d'un solide [3] et de visualiser dans les mêmes conditions la rotation d'une molécule aromatique [4]. Cette dernière référence [4] nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de cet article puisqu'elle montre le mouvement physique (une rotation) d'une molécule sous l'effet de l'énergie d'agitation thermique naturelle.

La construction d'un système moléculaire à la demande provient en grande partie du développement de la chimie supramoléculaire [5]. Une branche de la chimie supramoléculaire met au point des stratégies de synthèse afin de construire des systèmes artificiels devant présenter une fonction voulue. La fonction demandée est dans la plupart des cas de pouvoir créer des interactions moléculaires avec une molécule ou avec une partie d'une molécule.

Depuis lors, de nombreux chimistes se sont intéressés aux processus d'assemblage moléculaire, non seulement pour comprendre les interactions non covalentes dans de simples systèmes artificiels, mais aussi pour utiliser ces modèles pour mieux connaître les systèmes biologiques. Par-delà la compréhension des événements de reconnaissance moléculaire contrôlant la formation des assemblages moléculaires, la compréhension des processus d'assemblage permet la création de nouveaux objets moléculaires synthétiques ou bien des organismes synthétiques conçus pour une opération choisie. Ces objets deviennent alors des machines molé-

Encadré 2 - Lumière et information : machines moléculaires, systèmes moléculaires électroniques, logique moléculaire

La photochimie développe entre autres des systèmes photochimiques transformant l'énergie de la lumière en énergie mécanique au niveau moléculaire. Ces machines moléculaires marchant à la lumière sont des modèles de futures recherches dans la nanotechnologie, l'électronique moléculaire et la logique d'ordinateurs moléculaires. Les concepts et les notions relatives à l'implication de la photochimie dans les processus de l'information moléculaire ont été décrits dans un certain nombre de revues et d'articles dont nous donnons quelques références :

- [1] Balzani Vincenzo, Credi Alberto, Scandola Franco, Chemistry and Light. Part 4. Light and Information : Molecular Machines, Molecular Electronics, and Molecular Logic, *RICHMAC Magazine*, Luglio/Agosto **1997**, p. 751-759.
- [2] Molecular Machines, Balzani Vincenzo, Gomez-Lopez Marcos, Fraser Stoddart J., *Acc. of Chem. Res.*, **1998**, 31, p. 405-414.
- [3] Credi Alberto, Balzani Vincenzo, Langford Steven, Fraser Stoddart J., Logic Operations at the Molecular Level. An XOR Gate Based on a Molecular Machine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 2679-2681.

lares construites par les chimistes pour utiliser cette opération et imposer de nouvelles propriétés aux molécules.

Le terme de « machine moléculaire » est employé par différents (bio)chimistes pour décrire un *engin moléculaire* ayant pour but de transformer de l'énergie. Par exemple, une molécule photosensible recevra de l'énergie sous la forme d'un rayon lumineux pour la rendre sous forme d'une énergie mécanique ou toute autre.

Dans cet article, nous nous sommes attachés à regrouper les machines moléculaires, trouvées dans la littérature, présentant des propriétés de mécanique semblables aux machines physiques décrites habituellement par la mécanique classique. Comme les machines mécaniques, elles sont des constructions mobiles transmettant des forces, du mouvement et de l'énergie. Le vocabulaire utilisé en est tiré de la mécanique classique.

Hélices, pales, pignons, roues dentées, engrenages

En 1976, Mislow publie un article sur les conséquences stéréochimiques de la rotation assistée ou avec entraînement dans des hélices moléculaires [6]. Lorsque deux ou plusieurs cycles aromatiques (Ar) sont reliés à un atome central (Z), la rotation de la liaison C-Z d'un des noyaux aromatiques dans

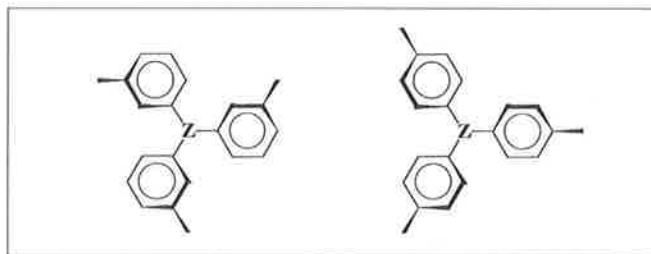


Figure 1 - Hélices moléculaires du type Ar_2Z .

la structure moléculaire Ar_nZ est influencée par la présence des $n-1$ autres cycles. La *figure 1* montre un modèle Ar_3Z . La rotation des noyaux aromatiques ne se fait pas indépendamment de la rotation des autres cycles.

La molécule de triptycène (Tp) représentée dans la *figure 2* est formée de trois cycles aromatiques reliés entre eux par des carbones sp_3 servant de tête de pont. Cette géométrie particulière lui donne une découpe moléculaire comparable à un *engrenage tridenté*. Cette particularité a été utilisée à de nombreuses reprises pour inclure cet *engrenage moléculaire* dans des édifices moléculaires considérés comme des machines moléculaires.

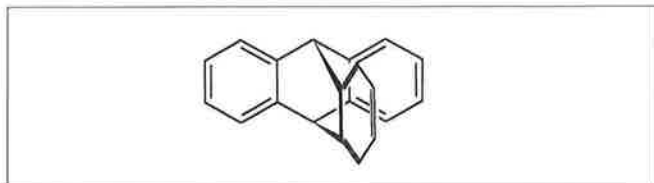


Figure 2 - Molécule de triptycène.

Mislow et collaborateurs [7, 8] et Iwamura et collaborateurs [9, 10] ont décrit des systèmes du type Tp_2Z (voir la *figure 3*) dans lesquels deux triptycènes sont reliés à un atome d'oxygène O ou un groupement méthylène CH_2 . La molécule présente un effet de rotation induite, un triptycène entraînant l'autre comme le ferait un *pignon*. Les premiers auteurs observent une vitesse étonnamment rapide de rotation des triptycènes autour des liaisons C-O pour une molécule aussi encombrée. En effet, en utilisant la RMN du proton et du carbone, la rotation de ces liaisons est observable à -94 °C avec une barrière de rotation ne dépassant pas 8 kcal mol^{-1} . Par introduction de substituants Cl ou CH_3 sur les unités triptycènes, les seconds ont montré d'une façon sûre qu'il y a effectivement un effet d'entraînement et non pas un simple glissement des triptycènes.

Les systèmes Tp_2Z sont limités à l'assemblage de roues tridentées. Stevens et Richards [11] ont construit la molécule de la *figure 4* dans laquelle un pont cobaltocénique relie un triptycène à un cyclobutadiène substitué par quatre phényles représentant un *engrenage à quatre dents*. Dans ce cas là encore, les auteurs observent par RMN une simplicité des signaux des groupements phényles en relation avec une rotation rapide du triptycène.

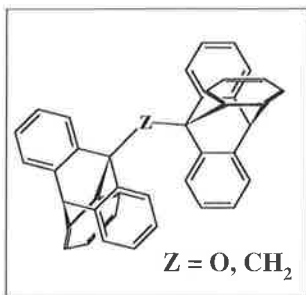


Figure 3 - Pignons moléculaires.

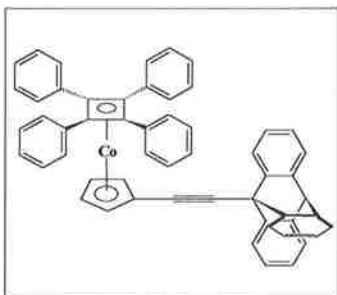


Figure 4 - Joint cobaltocénique.

Profitant de la structure rigide des macrocycles, Sachleben et collaborateurs [12] ont préparé des éther couronnes contenant un triptycène dans la structure du macrocycle (voir la *figure 5*). Les études de RMN du proton montrent que la chaîne glycolique tourne autour du triptycène

Encadré 3 - Nanotechnologie, machines moléculaires

Cette idée a été développée en 1981 par Eric Drexler qui introduit le mot de « nanotechnologie », ainsi que tout un nanoglossaire, dans le langage des chimistes moléculaires et supramoléculaires. Ses idées clés sont pour la plupart des idées pour la chimie du futur et n'ont aucune application évidente pour le présent. Elles ont donné lieu à deux ouvrages importants :

- [1] Drexler K.E., *Engines of creation : the coming era of nanotechnology*, New York, Anchor Press/Double Day, 1986.
- [2] Drexler K.E., *Nanosystems : Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, John Wiley & Sons, New York, États-Unis, 1992.

par un mouvement rappelant celui d'une corde à sauter (*figure 5* gauche). L'addition de sel de thallium réduit la vitesse de rotation du fait de la complexation du métal par la couronne polyéthérée (*figure 5* droite). La structure cristalline du complexe 1:1 indique que le thallium est effectivement dans la chaîne glycolique et gêne la rotation du triptycène en se logeant entre deux *pales aromatiques*.

Les mêmes auteurs ont inclus [13] deux unités triptycènes au sein d'un éther couronne (voir *figure 6*).

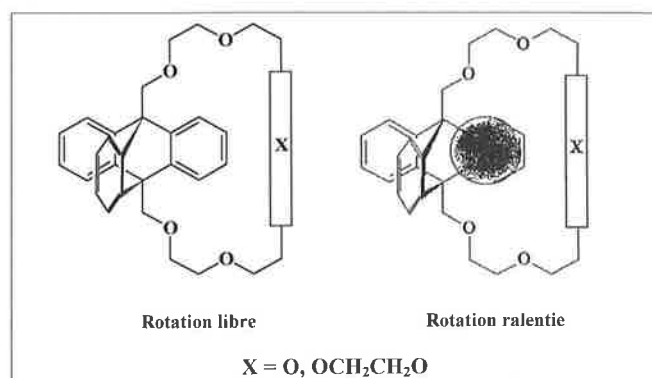


Figure 5 - Triptycène inclus dans un éther-couronne.

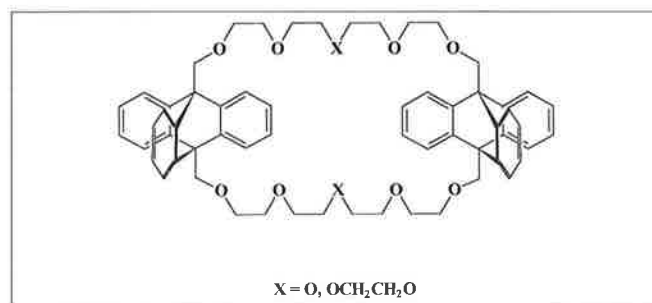


Figure 6 - Deux triptycènes imbriqués dans un éther couronne.

La détermination de la structure moléculaire à l'état cristallin montre que les *pales* des triptycène s'interpénètrent, suivant la longueur des chaînes glycoliques en accord avec l'observation d'une rotation avec entraînement.

Freins, cliquets, tourniquets

Les exemples précédents décrivent des rotations libres autour de liaisons simples. Cette rotation est due à l'agitation thermique. Dans le but d'arrêter cette libre rotation comme dans un exemple précédent, Kelly et collaborateurs

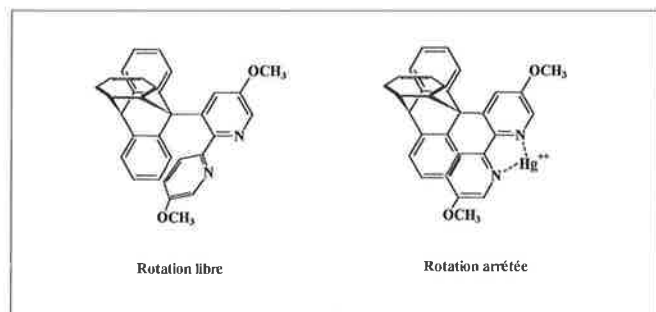


Figure 7 - Un frein moléculaire.

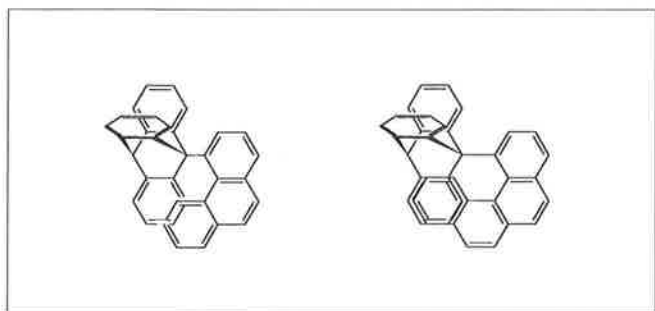


Figure 8 - Cliquet moléculaire.

ont fabriqué un *frein moléculaire* [14]. Ce frein est constitué d'un triptycène relié en tête de pont à une unité bipyridyle (voir la *figure 7* gauche). Lorsque le bipyridyl est libre, la rotation se fait sans gêne autour de la liaison C-C. L'addition de sel de mercure conduit à la formation d'un complexe bipyridyle-Hg²⁺. La complexation rigidifie l'unité bipyridyle qui agit alors comme un frein (*figure 7* droite). Cet effet a été montré par RMN. A - 30 °C, le spectre du ligand libre est bien résolu. L'addition de Hg(O₂CCF₃)₂ dans le milieu conduit à une coalescence du spectre que l'on peut attribuer au phénomène de coordination du métal et des atomes d'azote des pyridines. Il y a rigidification du bipyridyle et à - 30 °C, les trois groupements aromatiques du triptycène ne sont plus équivalents du fait de l'arrêt de la libre rotation autour de la liaison C-C sur l'échelle de temps de la RMN. Inversement, le traitement par l'EDTA enlève l'ion mercure et libère ainsi le frein restaurant la libre rotation.

La même équipe a décrit une molécule construite sur le même modèle dans laquelle la bipyridine est remplacée par les [3]- et [4]-héliènes. L'héliène étant un arrangement d'atomes chiral, la rotation autour de la liaison C-C triptycène-héliène devrait se faire plus rapidement dans un sens que dans l'autre à l'image d'un *cliquet* (voir *figure 8*). Dans une première publication [15], les auteurs ont observé que la rotation du triptycène est la plus lente pour le [3]-héliène moins encombrant. Dans la publication qui suit [16], la RMN montre que les molécules présentent bien un manque de symétrie, mais des travaux de transfert par polarisation de spin indiquent que le triptycène tourne d'une façon égale dans les deux sens.

Bedard et Moore [17] ont publié la synthèse d'un *tourniquet moléculaire*. L'architecture de la molécule consiste en un macrocycle d'hexaphénylacétylène diamétralement ponté par un pont diéthynylarène (voir la *figure 9*).

Le pontage rectiligne sert d'*axe* de rotation au noyau aromatique. L'architecture présente deux points de stabilité conformationnelle correspondant à deux positions du noyau

Encadré 4

Les progrès récents de la chimie et de la technologie des fullerènes laissent à penser qu'il sera bientôt possible de construire atome par atome des machines moléculaires programmables composées de fullerènes fonctionnalisés de grandes dimensions. Les nanotubes en carbone sont très solides et très flexibles. Des chercheurs ont imaginé de préparer des nanotubes imbriqués l'un dans l'autre pour donner des machines moléculaires semblables à des embrayages. La rotation de ces machines moléculaires est contrôlable par la température. Certains travaux peuvent être trouvés dans l'ouvrage de K.E. Drexler (voir le cartouche Nanotechnologie) et dans :

- [1] Tuzun R.E., Noid D.W., Sumpter B.G., The dynamics of molecular bearings, *Nanotechnology*, **1995**, 6, p. 64-74.
- [2] Chico L., Crespi V.H., Benedict L.X., Louie S.G., Cohen M.L., Pure carbon nanoscale devices : nanotubes heterojunctions, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, p. 971-974.

aromatique lorsqu'il est perpendiculaire au plan du macrocycle. Un empêchement à la rotation autour de l'axe du pont conduit à deux dérivés achiraux qui sont des rotamères homomériques. La combinaison de la chiralité de la molécule avec un certain degré de bipolarité devrait conduire à la conception de matériaux électro-magnétiques.

Pendules, balanciers, horloges et sablier

Les calixarènes sont des molécules cycliques formées d'unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthyléniques. Ils peuvent adopter différentes conformations dont la géométrie est dirigée par l'intervention de liaisons-hydrogène internes. Le passage d'une conformation à une autre se fait par inversion d'une unité phénolique à travers la boucle du macrocycle. Yamato et collaborateurs [18] ont préparé un hydroxy[3.1.1]métacyclophane ayant une conformation non symétrique du fait de la présence d'un pontage propyl au lieu d'un pont méthylénique (voir la *figure 10*). Le composé diméthoxy est fixé dans une conformation *cône partiel* à température ordinaire : un des méthoxy pointe d'un côté du macrocycle tandis que l'autre méthoxy se trouve de l'autre côté. Un accroissement de la température provoque un *balancement* simultané des deux méthoxy d'un côté à l'autre de la structure macrocyclique. La force motrice de ce balancement étant la formation d'une liaison hydrogène entre la fonction OH et le méthoxy le plus proche.

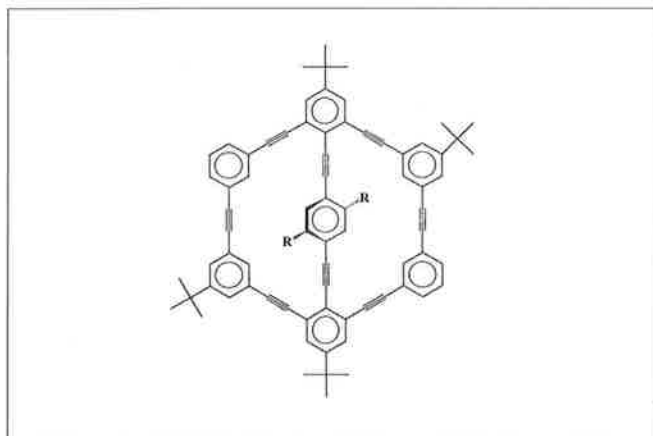


Figure 9 - Tourniquet moléculaire.

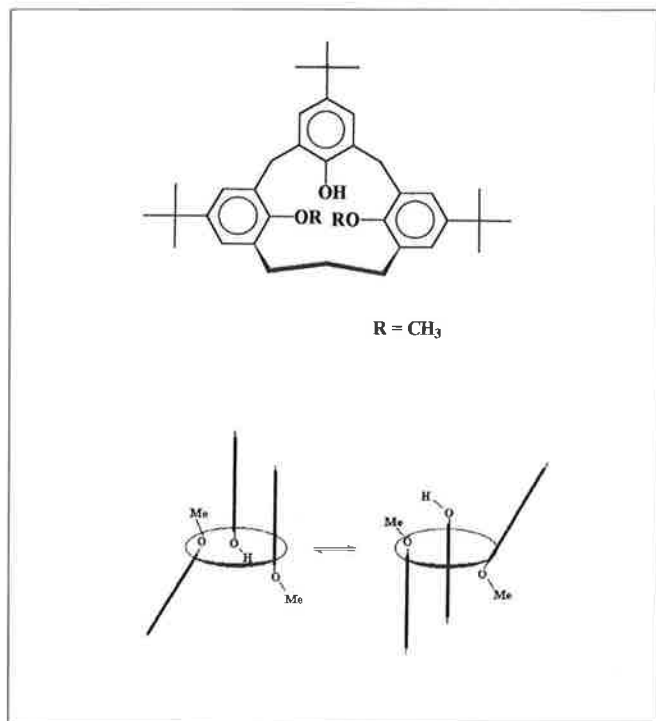


Figure 10 - Balancier moléculaire.

Encadré 5 - Organismes vivants : biomachines

La nature s'appuie sur tout un ensemble moléculaire pour effectuer des opérations chimiques très minutieuses telles que la catalyse, le piégeage spécifique d'entités chimiques, les transferts d'électrons ou la cristallisation induite de composés minéraux. Les machines moléculaires sont un exemple de ce qui se passe dans les systèmes biologiques où le mouvement d'une partie d'une molécule ou le relargage d'un cation peut décider de sa fonction. Certaines enzymes fonctionnent comme des machines et sont équipées de roulements, de leviers, de joints de rotation. D'autres ont été qualifiées de moteurs moléculaires, d'horloges moléculaires pour la régulation dans les gènes, etc. Toute une biotechnique s'est développée pour étudier les systèmes biologiques. Tout un glossaire de mots dérivant de la mécanique a été créé. Le nombre de publications faisant état de biomachines est impossible à recenser. Nous donnons quelques exemples au hasard :

- [1] Schibler Uell, New cogwheels in the clockworks, *Nature*, **1998**, 393, p. 620-621.
- [2] Howard Joe, Molecular motors : structural adaptations to cellular functions, *Nature*, **1997**, 389, p. 561-567.
- [3] Pollard Thomas D., Protein as machines, *Nature*, **1992**, 355, p. 17-18.
- [4] Schneider Thomas D, Theory of molecular machines, *J. Theor. Biol.*, **1991**, 148, p. 83-137.
- [5] Jacob François, Evolution and tinkering, *Science*, **1977**, 196, p. 1161-1166.
- [6] McClare C.W.F., Chemical machines, Maxwell's demon and living systems, *J. Theor. Biol.*, **1971**, 30, p. 1-34.

Shinkai, Vicens et collaborateurs [19] ont rapporté la synthèse et les propriétés complexantes du 1,3-calix[4]-bis-couronne-5 (voir la figure 11). Ce récepteur moléculaire est composé d'un calix[4]arène maintenu dans la conformation 1,3-alternée par un double pontage par des chaînes glycoliques des oxygènes phénoliques. Dans cette géométrie très symétrique, ce récepteur est ditopique et présente deux sites

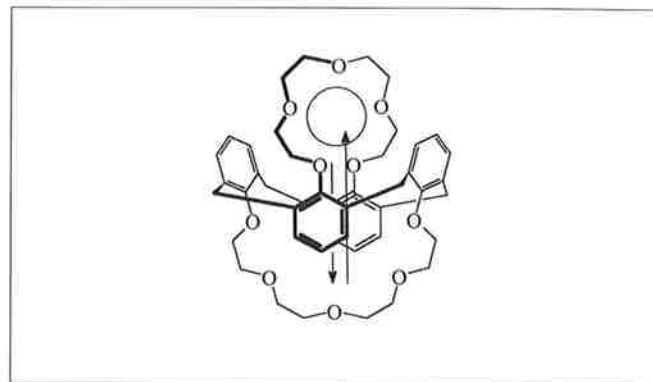


Figure 11 - Sablier moléculaire.

de complexation métallique équivalents. Ces deux sites sont en communication par un tunnel π -basique délimité par les quatre noyaux phénoliques du calix[4]arène. Le passage de cations alcalins et de l'ammonium à travers ce tunnel, comme du sable dans les deux hémisphères d'un sablier, a été mis en évidence par spectrométrie de RMN du proton. Une particularité dans la démonstration de ce phénomène est que le passage est *indépendant de la concentration* de l'échantillon étudié.

Globes, gyroscopes, rotors et laminoirs

Asfari et collaborateurs [20, 21] ont décrit la synthèse de *mappemondes* ou de *gyroscopes moléculaires* (voir la figure 12 haut) et de *laminoirs moléculaires* (figure 12 bas) en partant de la structure globulaire des 1,3-calix[4]-bis-couronnes. Le concept de ces *gyroscopes* ressemble beaucoup aux machines précédemment décrites par Sachleben et collaborateurs. Suivant la longueur de la chaîne glycolique qui va relier les globe-calixarènes, on isole les produits de condensation 1 + 1 (figure 12 haut) ou 2 + 2 (figure 12 bas). La rotation des globes est mise en évidence par spectrométrie de RMN du proton et un ralentissement et/ou un arrêt de cette rotation est observée par formation de complexes multinucléaires avec le picrate d'ammonium.

Rotaxanes, navettes, gares

Toute une chimie s'est développée qui décrit des ensembles multi-moléculaires formés de molécules entrelacées maintenues entre elles par des liaisons covalentes. C'est la chimie des caténands et des rotaxanes. Le terme de *rotaxanes* a été introduit par Schill et Zollenkopf [22] pour désigner des systèmes moléculaires où deux molécules sont entrelacées d'une façon *mécanique*. Les rotaxanes sont schématisés par un *anneau* (un macrocycle) courant librement le long d'une *corde* (une molécule linéaire). Cet anneau ne peut s'échapper de la corde du fait de la présence à chaque bout d'un *stoppeur* (un groupe stériquement encombrant). L'anneau court d'un bout à l'autre de la corde par agitation thermique et a reçu le nom de *navette*. Le positionnement de la navette le long de la corde a lieu au niveau de *gares* ou de *stations* (voir la figure 13). L'arrêt de la navette dans une station donnée se fait le plus souvent à l'aide des interactions moléculaires habituelles.

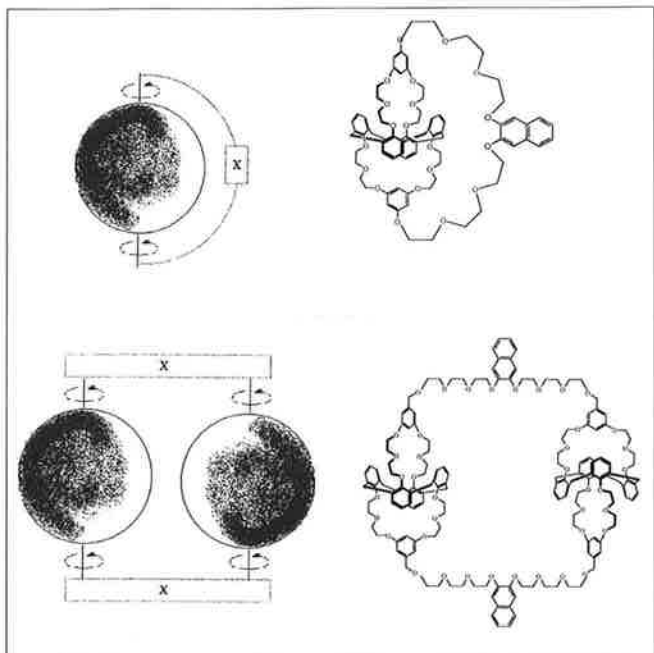


Figure 12 - Globes et laminoirs moléculaires.

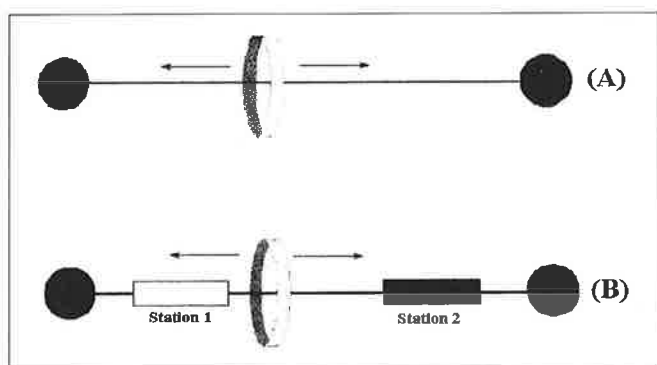


Figure 13 - Rotaxanes et navettes moléculaires.

De tels systèmes ont été largement décrits par Stoddart et Sauvage [23, 24]. Nous donnons un exemple des plus récents publié par Leigh et collaborateurs (voir la figure 14) [25].

La navette consiste en un macrocycle du type isophthaloyl benzamide. La corde est une chaîne polyéthérée terminée par deux unités glycyglycine qui servent en même temps de stoppeurs et de gares. A température ordinaire dans CDCl_3 , le macrocycle navigue entre les deux stations du fait de l'existence de liaisons hydrogène entre le macrocycle et les unités peptidiques. Par un abaissement de température, la navette arrête son mouvement et reste dans une station. Par addition de $\text{DMSO-}d_6$, qui détruit les liaisons hydrogène, la navette vient se positionner au milieu de la corde au niveau de la chaîne glycolique maintenue par des interactions lipophiles.

Transmission de forces ou d'énergie. Molécule levier

Nous avons précédemment donné des exemples de machines moléculaires en mouvement. Nous présentons maintenant une machine transmettant une force ou une éner-

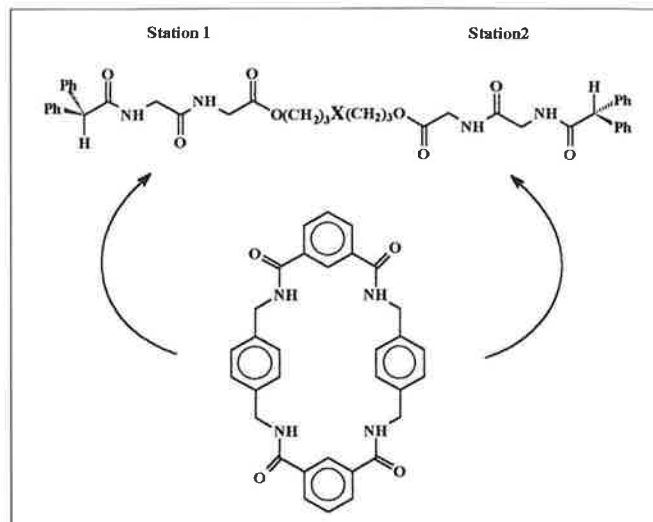


Figure 14 - Navette moléculaire.

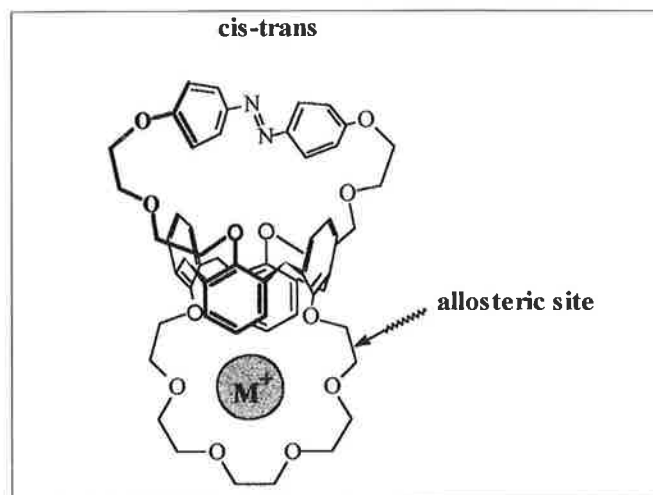


Figure 15 - Levier moléculaire.

gie appliquées. Ce type de comportement est connu en biologie sous le nom d'*effet allostérique* [26]. Comme pour les enzymes allostériques, les chimistes ont inventé des systèmes moléculaires artificiels dans lesquels un site réactionnel communique avec un autre à travers un enchaînement rigide de plusieurs liaisons. Un récent exemple [27] fait intervenir un calix[4]arène en conformation 1,3-alternée substitué par deux chaînes glycoliques (voir figure 15) Une chaîne glycolique contient une fonction azobenzène existant sous deux formes isomères: *cis* et *trans*. Le rapport *trans/cis* égal à 70/30 dans le ligand libre. Ce rapport varie avec l'identité du cation complexé dans la chaîne glycolique opposée dans le récepteur. Il acquiert les valeurs 80/20, 80/20, 85/15 pour le Rb^+ , Cs^+ et NH_4^+ . Les variations les plus importantes sont observées pour les complexations les plus fortes. La transformation de l'énergie de complexation en changement conformationnel se fait par l'intermédiaire de l'unité calixarénique utilisée comme un *levier moléculaire*.

Conclusions

La biologie est une source intarissable de machines moléculaires. Schneider [28, 29] a proposé une théorie des

machines moléculaires en présentant quelques unes de leur caractéristiques. Bien que ses publications relèvent de la thermodynamique appliquée à différents mécanismes biologiques, on peut utiliser les concepts et les définitions qui en découlent pour les besoins de la mécanique des machines moléculaires :

1. Une machine moléculaire est une molécule *seule* (hélices, engrenage, etc.), un ensemble *multi-moléculaire* (navettes moléculaires), une *supermolécule* ou un complexe *supramoléculaire* (frein moléculaire, sablier...).

2. Une machine moléculaire est une entité *individuelle*. Elle travaille en tant qu'individu et n'est pas en relation avec le milieu environnant (horloge moléculaire).

3. La source d'énergie d'une machine moléculaire est l'agitation thermique naturelle bien qu'il existe d'autres types de machines marchant avec d'autres sources d'énergie.

4. Une machine moléculaire transforme l'énergie reçue en un autre type d'énergie utilisable ultérieurement. De ce fait, elle effectue une *opération spécifique*. Elle est créée pour réaliser une *opération précise et unique*.

5. L'opération peut consister en l'occupation de deux positions thermodynamiquement équivalentes comme le fait un *balancier*.

6. Une machine moléculaire peut effectuer une *opération chirale* ou asymétrique comme les cliquets moléculaires présentant une bistabilité.

7. Une opération est définie par *deux états limites* : par exemple, un premier état existe pour le triptycène du frein moléculaire *avant* l'opération pendant que le triptycène tourne et un état *après* l'opération quand la rotation est stoppée.

8. Les machines moléculaires peuvent *transmettre* des forces et des énergies qui pourront être utilisées par la suite.

L'histoire des machines moléculaires est juste à son début. Pour la développer comme un champ à part de la chimie il est nécessaire de donner naissance à un *alphabet* de machines moléculaires singulières en définissant le travail de chacune, en quantifiant l'information transmise par la machine. Le travail ultérieur serait d'associer les différentes machines moléculaires pour atteindre de nouveaux dispositifs moléculaires utiles à l'homme.

Références

- [1] Feynman R.P., *Eng. and Sci.*, **1960**, *23*, p. 22-36.
- [2] Kelly T.M., Xie R.L., Weinreb C.K., Bregant T., *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, p. 3675-3678.
- [3] Jung T.A., Schlitter R.R., Gimzewski J.K., Tang H., Joachim C., *Science*, **1996**, *271*, p. 181-184.
- [4] Gimzewski J.K., Joachim C., Schlitter R.R., Langlais V., Tang H., Johannsen I., *Science*, **1998**, *281*, p. 531-533.
- [5] Lehn J.M., *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [6] Mislow K., *Acc. Chem. Res.*, **1976**, *9*, p. 26-33.
- [7] Hounshell W.D., Johnson C.A., Guenzi A., Cozzi F., Mislow K., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1980**, *77*, p. 6961-6964.
- [8] Cozzi F., Guenzi A., Johnson C.A., Mislow K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 957-958.
- [9] Kawada Y., Iwamura H., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, p. 2547-2548.
- [10] Kawada Y., Iwamura H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 958-960.
- [11] Stevens A.M., Richards C.J., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, p. 7805-7808.
- [12] Gakh A.A., Sachleben R.A., Bryan J.C., Moyer B.A., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, p. 8163-8166.
- [13] Gakh A.A., Sachleben R.A., Bryan J.C., *ChemTech.*, November **1997**, p. 26-33.
- [14] Kelly T.R., Bowyer M.C., Bhasar K.V., Bebbington D., Garcia A., Lang F., Kim M.H., Jette M.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 3657-3658.
- [15] Kelly T.R., Tellilu I., Sestelo J.P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, p. 1866-1867.
- [16] Kelly T.R., Sestelo J.P., Tellilu I., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, p. 3655-3665.
- [17] Bedard T.C., J.S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 10662-10671.
- [18] Yamato T., Doamekapor L.K., Tsuzuki H., Tashiro M., *Chem. Lett.*, **1995**, p. 89-90.
- [19] Koh K.N., Araki K., Shinkai S., Asfari Z., Vicens J., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, p. 6095-6098.
- [20] Asfari Z., Naumann C., Kaufmann G., Vicens J., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, p. 3325-3328.
- [21] Asfari Z., Naumann C., Kaufmann G., Vicens J., *Tetrahedron Lett.*, à paraître.
- [22] Le mot *rotaxane* vient du latin (latin : *rota* = une roue et *axis* = un axe), Schill G., Zollenkopf H., *Liebigs Ann. Chem.*, **1969**, *721*, p. 53-74.
- [23] Sauvage J.-P., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, p. 319.
- [24] Amabilino D.B., Stoddart J.F., *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, p. 2725.
- [25] Lane A.S., Leigh D.A., Murphy A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 11092-11093.
- [26] Monod J., Changeux J.-P., Jacob F., *J. Mol. Biol.*, **1963**, *6*, p. 306-329.
- [27] Saadioui M., Asfari Z., Vicens J., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, p. 1187-1190.
- [28] Schneider T.D., *J. theor. Biol.*, **1991**, *148*, p. 83-123.
- [29] Schneider T.D., *J. theor. Biol.*, **1991**, *148*, p. 125-137.

Apport des matériaux organiques en optoélectronique

Illustration au moyen d'une nouvelle famille de composés « multifonctionnels » à base de 3,3'-bipyridine

André-Jean Attias* ingénieur de recherche, professeur associé**

Summary : *Organic materials for optoelectronics. A new family of compounds based on 3,3'-bipyridine derivatives as an example*

We present a brief overview of the development of conjugated molecules and polymers in optoelectronics (non-linear optics and light-emitting devices).

We present a series of new 6,6'-distyryl-3,3'-bipyridine derivatives synthesized via a Knoevenagel condensation reaction between 6,6'-dimethyl-3,3'-bipyridine with aromatic aldehydes. The high degree of conjugation and the mesogenic character of these molecules can lead to nonlinear optical (NLO) applications. Absorption in the UV range and high fluorescence are other characteristics of some members of this group. The latter property, associated with high electron affinity, opens up light emitting diodes (LEDs) applications.

Mots clés : *Optoélectronique, structures conjuguées, mésomorphie, 3,3'-bipyridine.*

Key-words : *Optoelectronics, conjugated materials, liquid crystals, 3,3'-bipyridine derivatives.*

Introduction

Les composés organiques π -conjugués représentent une classe de matériaux prometteurs dans le domaine de l'optoélectronique, en raison de leurs propriétés optiques non linéaires (ONL) quadratiques ou cubiques, de leurs propriétés semi-conductrices exploitées dans les diodes électroluminescentes (DEL), voire de leur photoconductivité mise à profit dans les matériaux photoréfractifs. Ces propriétés trouvent leur origine dans la délocalisation du système d'électrons π , qui permet au composé d'accommoder toute perturbation de ce système (déplacement de charge sous l'effet d'un champ électrique, défaut de charge créé par oxydo-réduction) par une modification de la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de la structure, relaxant les contraintes ainsi créées. C'est ce couplage structure électronique-géométrie qui est à la base des phénomènes observés [1]. Par exemple, dans le cas des molécules actives en ONL quadratique, le transfert de charge intramoléculaire sous l'effet d'un champ électrique intense se manifeste par

l'adoption d'une nouvelle topologie. Dans le cas des polymères conjugués (*encadré 1*), l'injection d'une charge, positive ou négative, crée un « défaut » chargé et associé à une déformation locale de la chaîne – ion radical pour le chimiste, polaron pour le physicien –, apte à se propager le long de la chaîne conjuguée ou de chaîne à chaîne, sous l'effet d'un champ électrique ; c'est ce processus qui intervient préalablement à la formation des espèces excitées donnant lieu à l'électroluminescence.

Optique non linéaire [2,3]

Généralités

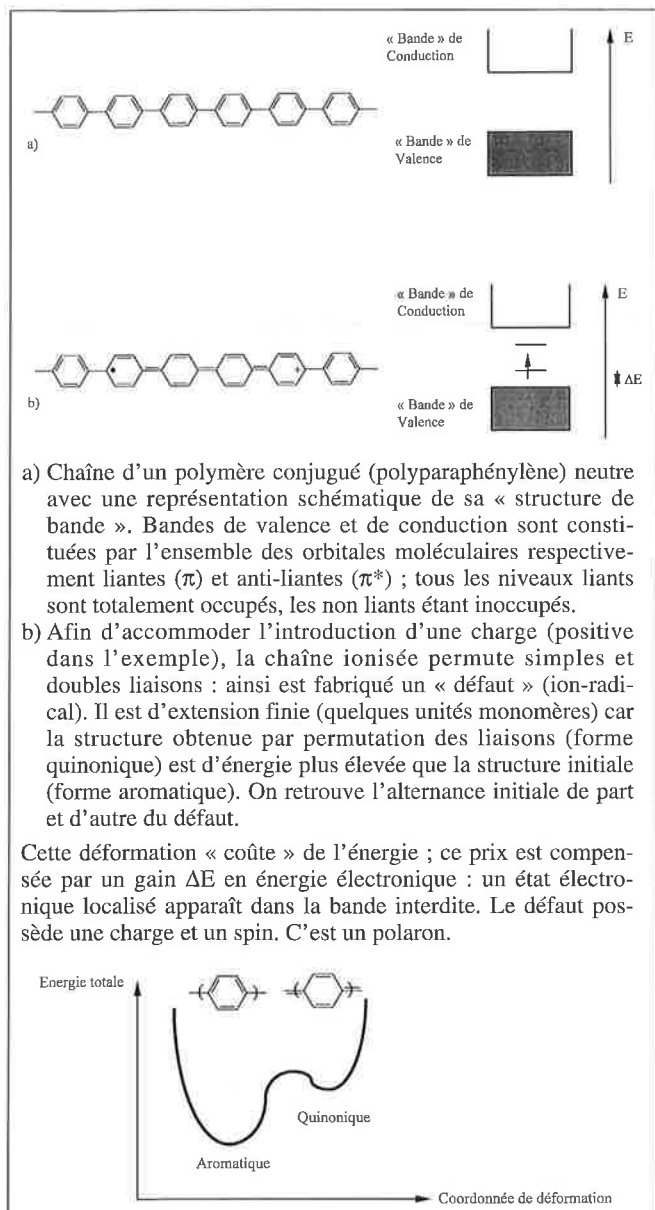
Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu diélectrique transparent, le champ électrique oscillant associé, \mathbf{E} , modifie la distribution des charges des molécules. Plus particulièrement, la déformation du nuage électronique, qui en résulte, induit une polarisation électronique se superposant au moment dipolaire permanent, quand il existe. De façon générale, la relation entre la polarisation induite μ_1 et le champ électrique local \mathbf{E}_1 , auquel est réellement soumise la molécule dans son environnement, peut s'exprimer par le développement en série suivant :

$$\mu_1 = \mu - \mu_0 = \alpha \cdot \mathbf{E}_1 + \beta \cdot \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_1 + \gamma \cdot \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_1 + \dots \quad (1)$$

où μ et μ_0 sont respectivement les moments dipolaires total et permanent, α est le tenseur de polarisabilité linéaire, β et γ sont respectivement les tenseurs des hyperpolarisabilités

* ONERA-DMSC, 29, avenue de la division Leclerc, 92322 Châtillon Cedex. Tél. : 01.46.73.45.72. Fax : 01.46.73.41.42.
E-mail : attias@onera.fr

** Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie macromoléculaire, UMR 7610 du CNRS, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.53.02. Fax : 01.44.27.70.89.
E-mail : attias@ccr.jussieu.fr



Encadré 1 - Défauts chargés dans les polymères conducteurs ; déformation locale associée de la chaîne.

quadratiques et cubiques ; β est non nul pour les molécules non centrosymétriques uniquement.

La polarisation microscopique se traduit, au niveau macroscopique, par une polarisation \mathbf{P} qui s'écrit, par analogie :

$$\mathbf{P} - \mathbf{P}_0 = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (2)$$

où \mathbf{P}_0 est la polarisation intrinsèque et $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les tenseurs des susceptibilités linéaires, quadratiques et cubiques respectivement ; $\chi^{(2)}$ est non nul pour un milieu non centrosymétrique uniquement.

Tant que le champ électrique reste faible, seuls les termes en α et $\chi^{(1)}$, dans les équations (1) et (2) respectivement, sont significatifs. La polarisation est proportionnelle au champ appliqué : c'est le domaine de l'optique linéaire. L'indice de réfraction du matériau est relié à $\chi^{(1)}$, et est indépendant du module ou de l'intensité du faisceau lumineux.

Dans le cas d'une onde lumineuse intense (faisceau laser), l'approximation linéaire n'est plus valable. Le champ électrique n'est plus négligeable vis-à-vis des forces de cohésion des charges dans la matière, et la polarisation

induite devient une fonction non linéaire du champ électrique par les termes associés à β et γ ; il en va de même pour la polarisation macroscopique par les termes associés à $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$.

La polarisation non linéaire du matériau est à l'origine d'effets « inhabituels » : génération d'harmoniques et mélange de fréquences, modulation de l'indice de réfraction par des champs électriques ou optiques.

A titre d'exemple, la génération d'harmoniques trouve son origine dans le développement de l'équation (2), qui, dans le cas de la propagation d'une onde plane de la forme $E_0 \cos(\omega t - kz)$ s'écrit :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos \alpha + (1/2) \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos 2\alpha] + \chi^{(3)} E_0^3 [3/4 \cos \alpha + 1/4 \cos 3\alpha] + \dots \quad (3)$$

où $\alpha = (\omega t - kz)$. Du fait de la non linéarité de la polarisation, sont présentes, dans l'équation (3), de nouvelles composantes aux fréquences 2α et 3α . La génération de seconde harmonique est due au terme en $\chi^{(2)}$, celle de troisième harmonique au terme en $\chi^{(3)}$. De façon plus générale, dans le cas de faisceaux incidents de fréquences différentes des processus d'addition ou de différence de ces dernières sont possibles.

Quant aux effets électro-optiques, ils peuvent être de natures diverses. Dans l'effet Pockels, l'application d'un champ électrique statique induit la modulation en phase ou en amplitude de la lumière incidente, l'indice de réfraction du milieu étant alors proportionnel au module du champ électrique ; il s'agit d'un effet du second ordre. Dans l'effet Kerr optique, effet du troisième ordre, c'est la lumière elle-même qui est à l'origine de cette variation de l'indice, proportionnelle à l'intensité du champ associé au faisceau incident. Cet effet est mis à profit pour réaliser des dispositifs laissant ou non passer le faisceau incident suivant son intensité (portes optiques).

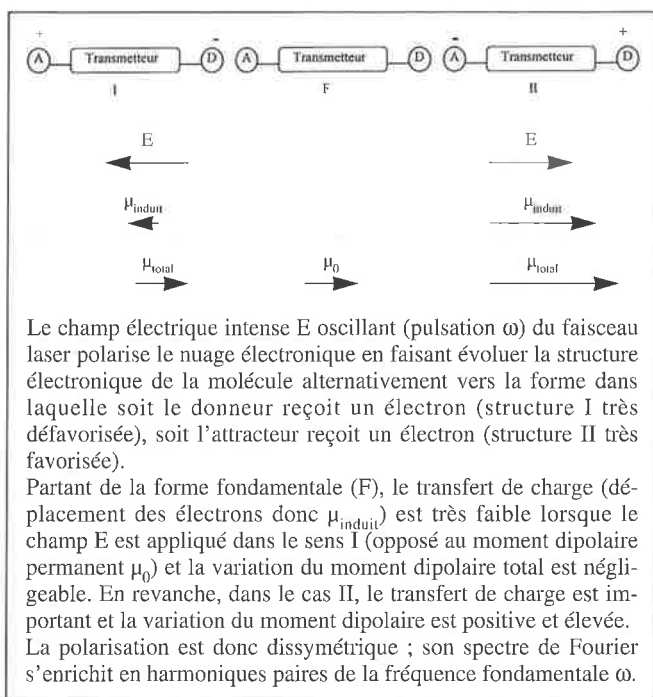
Les cristaux inorganiques tels le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 plus communément appelé KDP), le titanate de baryum (BaTiO_3) ou le niobate de lithium (LiNbO_3) sont déjà intégrés au sein de composants optoélectroniques. Toutefois, de nombreuses études théoriques et expérimentales [4] ont montré que, comparés aux matériaux inorganiques, les matériaux organiques conjugués (molécules ou polymères) pouvaient présenter des effets relativement importants en optique non linéaire (ONL), pour les raisons rappelées en introduction. En effet, l'origine purement électronique de ces effets induit des temps de réponse très courts à des niveaux élevés. De plus, la démarche d'ingénierie moléculaire associée aux possibilités de la synthèse organique permet d'élaborer des composés définis « sur mesure » à partir des propriétés physiques requises.

Molécules pour l'optique non linéaire quadratique

Dans le cas de l'optique non linéaire quadratique, les molécules doivent être non centrosymétriques pour posséder une hyperpolarisabilité β non nulle. Un type de composés correspondant à cette définition sont les molécules à transfert de charge intramoléculaire, dénommées « push-pull », car constituées d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur d'électrons placés en positions conjuguées aux extrémités d'un système « transmetteur » :

Donneur —[— système conjugué à électrons π délocalisables —]— Accepteur

Cette géométrie trouve sa justification dans le cadre du schéma reporté dans l'encadré 2.



Encadré 2 - Évolution de la structure électronique lorsqu'une molécule est perturbée par un champ électromagnétique optique.

Pour ces molécules unidimensionnelles, l'hyperpolarisabilité β est assimilable à un scalaire β_{CT}. Dans ce cas, Oudar et Chemla [5] ont montré que, dans le cadre d'un modèle dit « à deux niveaux », l'hyperpolarisabilité β_{CT} s'écrit :

$$\beta_{CT} = \beta(0) \cdot F(\omega) \quad (4)$$

$$\text{avec } \beta(0) \propto \mu_{ge}^2 (\mu_{ce} - \mu_{gg}) / E_{ge}^2$$

$$\text{et } F(\omega) = \{ (1 - (\omega/\omega_{max})^2)^{-2} \cdot (1 - (2\omega/\omega_{max})^2)^{-1} \}$$

où ω_{max}, ω, μ_{ge}, E_{ge} et (μ_{ce} - μ_{gg}) sont la fréquence de résonance de la molécule, la fréquence du faisceau laser incident, le moment de transition (force d'oscillateur), l'énergie de transition et la variation de moments dipolaires entre l'état fondamental et l'état excité à transfert de charge.

Dans l'expression (4), le premier terme β(0) – hyperpolarisabilité quadratique statique – reflète l'activité non linéaire intrinsèque de la molécule. Afin d'obtenir des valeurs élevées de β(0), c'est-à-dire de μ_{ge} et (μ_{ce} - μ_{gg}), les chimistes ont joué sur les paramètres tels que la force du caractère donneur-accepteur des groupes terminaux, la structure conjuguée du transmetteur et sa longueur de conjugaison. Le tableau I donne quelques exemples de molécules représentatives ((a) à (d)). Sont également reportées les valeurs du produit μ₀·β(0) – figure de mérite – où μ₀ est le moment dipolaire permanent du chromophore.

Au cours de cette décennie, Marder et ses collaborateurs [6] ont montré théoriquement, et vérifié expérimentalement, que l'hyperpolarisabilité β passe par un maximum, à système transmetteur conjugué donné, pour un couple donneur-accepteur spécifique. Cette optimisation repose sur le fait que l'hyperpolarisabilité est corrélée au degré de séparation de charge à l'état fondamental, c'est-à-dire à la contribution relative des formes limites (neutre et zwitterionique) à la structure de l'état fondamental. Le paramètre structural qui

Tableau I - Formules des composés (a) - (h) et valeurs de μβ(0) associées.

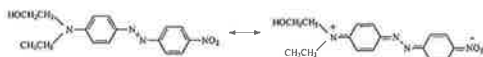
		μ·β(0) (x 10 ⁻⁴⁸ ues)
(a)		< 100
(b)		350
(c)		500
(d)		1000
(e)		2500
(f)		3500
(g)		8000
(h)		15000

traduit cette notion est la mesure de la différence des longueurs moyennes des doubles et simples liaisons C-C du transmetteur (en anglais : *Bond-Length Alternation*, ou *BLA*). Cette valeur est accessible expérimentalement, dans le cas des polyènes, par RMN du proton ou analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X. Les auteurs ont déterminé les courbes de variations de μ_{ge}, E_{ge} et (μ_{ce} - μ_{gg}) en fonction de ce paramètre, et montré que β présente un maximum et un minimum pour des valeurs de BLA de - 0,04 et + 0,04 Å respectivement. Ce paramètre dépend de la structure chimique de la molécule (topologie, force des groupements donneur et attracteur) et de l'environnement de la molécule (polarité du milieu). Par exemple, concernant la topologie, dans les composés stilbéniques ou les polyènes à groupements terminaux benzéniques, la forme à transfert de charge contribue peu à la configuration de la molécule à l'état fondamental du fait de l'énergie de résonance élevée du cycle benzénique. Sur la base de ces considérations, il est possible d'optimiser la géométrie des molécules et d'accéder à des réponses très élevées (encadré 3). C'est ce qui a été démontré [6, 7] comme l'attestent les valeurs de μ·β(0) reportées dans le tableau I, en accroissant la force du groupement attracteur et/ou donneur, en remplaçant les cycles benzéniques terminaux fortement aromatiques par des hétérocycles de plus faible énergie de résonance (thiophène), ou en introduisant un groupement terminal gagnant en aromaticité lors du transfert de charge (composés (e) à (h)).

Les états électroniques réels sont des combinaisons des formes mésomères limites I, II, III (cf. encadré 2). En général, l'état fondamental est proche de II, le premier état excité proche de III, avec transfert d'une charge électronique partielle.

Dans les composés de type donneur/attracteur, à système transmetteur classique de type stilbène, azobenzène ou α,ω -diphénylpolypolènes, la forme de résonance à transfert de charge contribue peu à la configuration de la molécule à l'état fondamental. La valeur du paramètre BLA est élevée (0,1 Å) et très éloignée de celle requise (0,04 Å dans les polyènes) pour optimiser l'hyperpolarisabilité β [6].

Ceci résulte de la perte de stabilisation aromatique dans la forme à transfert de charge (structure du type quinonique).



$\mu\beta_0$ (10^{48} ues) : 500

formules plus efficaces :

- issues du remplacement du cycle benzénique par un hétérocycle aromatique de plus faible énergie de résonance [7] :

36 kcal./mol.



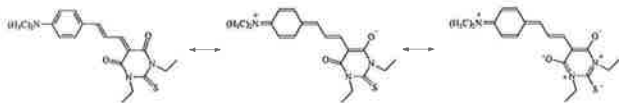
$\mu\beta_0$ (10^{48} ues) : 350

28 kcal./mol.



700

- pour lesquelles la perte d'aromaticité d'une extrémité est compensée par un gain d'aromaticité à l'autre extrémité [6] :



La comparaison des deux molécules suivantes permet d'apprécier l'approche d'ingénierie moléculaire prenant en compte le paramètre de BLA :



$\mu\beta$ (10^{48} ues) :

900	$n = 1$	→ 70
2100	$n = 2$	
5100	$n = 3$	

Pour $n = 2$ il y a autant de carbones conjugués entre l'azote et le carbonyle dans les deux composés.

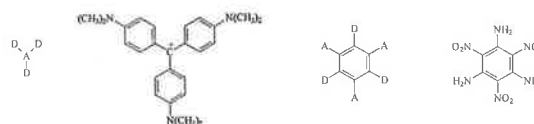
Encadré 3 - Du petit β au grand β !

Le second terme de l'expression (4), $F(\omega)$, dénommé facteur dispersif, montre que lorsque ω tend vers ω_{\max} ou $\omega_{\max}/2$ (seconde harmonique), β_{CT} devient très grand et est dit résonnant. Or les modifications structurales décrites précédemment, qui tendent à augmenter $\beta(0)$, ont également pour effet d'augmenter la longueur d'onde d'absorption des molécules (rouge) et de la rapprocher des longueurs d'onde des sources lasers commerciales. Il s'avère donc nécessaire d'optimiser le compromis entre transparence dans le visible et non linéarité élevée. Ce choix de la transparence dépend des longueurs d'onde utilisées dans l'application concernée. Pour le doublement de fréquence, l'absorption doit être nulle à la fréquence fondamentale et harmonique, sans quoi le matériau s'échauffe par absorption du rayonnement et s'endommage. Pour la modulation électro-optique, le maté-

riau doit être transparent à la longueur d'onde de transmission (1,3 ou 1,55 μm) et la molécule peut donc être absorbante dans le visible ; ceci n'est plus vrai pour des diodes laser opérant à 820 nm.

Il est à noter qu'à côté de ces composés unidimensionnels, ont été développés des complexes de métaux de transition, ainsi que des systèmes multipolaires bi- et tridimensionnels [8]. Plus particulièrement, Zyss et ses collaborateurs [8a] ont introduit, dans les années 90, le concept de systèmes octupolaires, sur la base de considérations relevant de la théorie des groupes. Ils ont montré que le caractère tensoriel de la non linéarité quadratique permet d'envisager la conception de molécules présentant une symétrie plus élevée (systèmes trigonaux ou tétraédriques) que la symétrie dipolaire. Il s'agit d'exploiter des termes non diagonaux du tenseur β . Les molécules octupolaires sont non polaires mais non centrosymétriques ; de telles structures peuvent être bi- ou tridimensionnelles, comme le montrent quelques exemples reportés dans l'encadré 4. Les avantages de telles structures seraient liés à l'absence de moment dipolaire, donc d'interactions dipolaires : aptitude à cristalliser dans

Molécules bidimensionnelles



Molécule constituée d'un atome central électrodonneur ou électroaccepteur, lié par un pont conjugué à 3 substituants respectivement électroaccepteurs ou électrodonneurs.

(Cristal Violet :
 $\beta(0) = 50 \cdot 10^{-30}$ ues)

Molécule constituée d'une entité centrale conjuguée substituée par des groupes électroaccepteurs et/ou électrodonneurs.

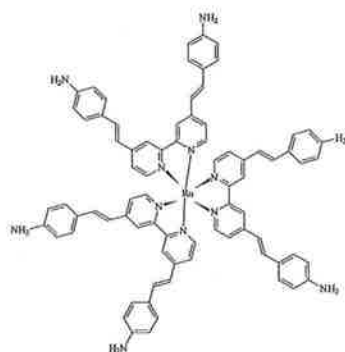
(trinitro-triaminobenzène :
 $\beta(0) = 10 \cdot 10^{-30}$ ues)

Les charges positives et négatives sont situées alternativement aux sommets d'un hexagone.

Molécules tridimensionnelles

La distribution des charges à 3 dimensions serait celle pour laquelle les charges alternativement positives et négatives seraient placées aux huit sommets d'un cube, situation peu fréquente.

La molécule suivante (hélice à trois pales) présente, quant à elle, un transfert de charge métal-ligands tridimensionnel qui conduit à une hyperpolarisabilité élevée. Ce complexe est chiral.



(Complexe de ruthénium-tris-bipyridine :
 $\beta(0) = 800 \cdot 10^{-30}$ ues) [8b]

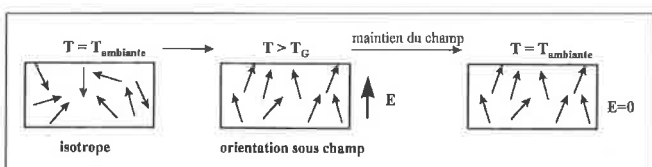
Encadré 4 - Exemples de structures octupolaires.

des systèmes cristallins non centrosymétriques, tendance à l'agrégation réduite. La recherche de règles d'ingénierie moléculaire octupolaire fait l'objet de recherches intensives.

En conclusion, si des valeurs de l'hyperpolarisabilité β « géantes » semblent accessibles, il n'en demeure pas moins que les molécules qui seront utilisées pour réaliser des matériaux doivent présenter un bon compromis entre non linéarité, transparence, solubilité et stabilité (chimique et thermique).

Polymères pour l'optique non linéaire quadratique

Afin de réaliser des dispositifs optiques, il est nécessaire de disposer d'un matériau non centrosymétrique incluant les molécules actives. Ceci peut être réalisé avec des cristaux moléculaires, la principale difficulté consistant à favoriser une disposition non centrosymétrique des entités actives dans la maille cristalline. Une autre stratégie consiste à incorporer les molécules actives au sein d'une matrice hôte, de type polymère par exemple. Le milieu résultant étant isotrope, la non-centrosymétrie sera obtenue par orientation des chromophores sous champ électrique externe à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, puis refroidissement, toujours sous champ, afin de figer l'ordre précédemment établi (encadré 5).



Encadré 5 - Principe d'orientation sous champ d'un film d'un polymère greffé.

Dans le cas des polymères greffés orientés incluant des molécules unidimensionnelles, seule la composante de β le long de l'axe de transfert de charge de la molécule (β_{zzz}) est non nulle, et les relations entre les propriétés ONL quadratiques moléculaires et macroscopiques sont données par les deux expressions suivantes :

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N \cdot F \cdot \beta_{zzz} \cdot \langle \cos^3 \theta \rangle$$

$$\chi_{zzx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zyz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$$

$$= N \cdot F \cdot \beta_{zzz} \cdot \langle \cos \theta \cdot \sin^2 \theta \rangle / 2$$

où N , F , et θ sont respectivement la densité volumique de chromophores, le facteur correctif de champ local, et l'angle entre l'axe du chromophore z et la direction Z d'orientation, les indices XYZ et xyz étant relatifs au repère lié au laboratoire et à la molécule respectivement. Les valeurs entre crochets décrivent le taux d'orientation obtenu lors du processus d'orientation. La susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ est donc gouvernée par la concentration en molécules actives, le niveau de performances intrinsèques du chromophore et le degré d'orientation. Dans le cas général des polymères amorphes orientés sous champ, on montre que la composante $\chi_{zzz}^{(2)}$ est proportionnelle à $\mu \cdot \beta / 5kT$ où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue à laquelle l'orientation a été réalisée.

Les propriétés optiques non linéaires quadratiques macroscopiques du polymère orienté sont évaluées au travers des paramètres suivants : d_{33} (coefficient de génération de

second harmonique) et/ou r_{33} (coefficient électro-optique), avec $d_{33} = \chi_{zzz}^{(2)}/2$ et $r_{33} = 2 \cdot \chi_{zzz}^{(2)}/n^4$ où n est l'indice de réfraction du matériau.

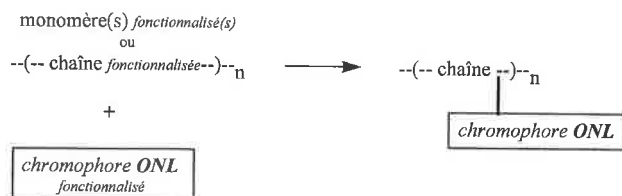
La pertinence d'une stratégie d'incorporation et l'efficacité de ces polymères s'apprécient non seulement par la mesure des propriétés macroscopiques en ONL du matériau orienté, mais également par la stabilité temporelle de l'orientation. En effet, les relaxations qui se produisent, ultérieurement, dans le polymère orienté, tendent à détruire l'anisotropie introduite précédemment et donc à diminuer les performances.

Trois stratégies d'incorporation, présentées ci-dessous, ont été développées. La plus simple consiste à disperser un chromophore très fortement non linéaire au sein d'une matrice hôte. Par exemple, le chromophore (f), dont la valeur de $\mu \cdot \beta(0)$ est de l'ordre de $3 \cdot 500 \cdot 10^{-48}$ ues, a été incorporé à un taux de 20 % dans le polycarbonate. La valeur du coefficient électro-optique, après orientation, est de l'ordre de 55 pm/V. Il s'agit d'une des meilleures valeurs obtenues à ce jour avec un polymère orienté, et elle est supérieure à celle du niobate de lithium (30 pm/V), matériau inorganique de référence. En revanche, la stabilité de l'orientation dans le temps est médiocre. Ce désavantage associé au difficile compromis entre valeur d'hyperpolarisabilité β élevée et solubilité du chromophore dans le polymère rend cette voie peu usitée.

Afin d'accroître la stabilité temporelle de l'orientation, une autre démarche, la plus couramment décrite, consiste à « lier », de façon covalente à un polymère rigide amorphe et ayant une T_g élevée, des molécules actives à fort β . Le chromophore peut être inclus dans la chaîne principale, ou greffé sur celle-ci ; il doit en plus être suffisamment stable chimiquement à la haute température nécessitée par la mise en œuvre. Ceci conduit d'une part à fonctionnaliser l'entité non linéaire par l'une de ses extrémités (en général le groupement donneur pour des raisons chimiques), d'autre part à recourir à des molécules incluant des structures aromatiques qui confèrent un gain en terme de stabilité thermique, mais au détriment des propriétés ONL (cf. précédemment ONL quadratique). La chaîne du polymère est préférentiellement de type polyimide, lorsqu'une T_g élevée est recherchée. Afin de pallier les contraintes, tant sur le choix du chromophore que sur les processus d'orientation, imposés par les températures de transition vitreuse élevées, ont été développées des méthodes permettant d'incorporer le chromophore au sein d'un réseau polymère tridimensionnel. Toutefois, quel que soit le mode d'incorporation choisi, il semble que les valeurs du coefficient électro-optique, après orientation, soient au mieux de l'ordre de 30 pm/V ; en revanche, la stabilité temporelle de l'orientation est meilleure que dans le cas de la simple dispersion.

La troisième voie consiste à accroître le taux d'orientation en favorisant, lors du processus d'orientation, la formation, au sein du polymère, d'une phase particulièrement ordonnée et apte à conserver cet ordre. Ceci est réalisé principalement en greffant des molécules à la fois actives en ONL et mésomorphes (encadré 6) de façon à obtenir un polymère cristal liquide à chaînes latérales. Les chaînes principales sont le plus souvent de type polyacrylate, méthac-

Le schéma de principe d'obtention des polymères à chaînes latérales (dénommés également polymères greffés ou en peigne) est le suivant :



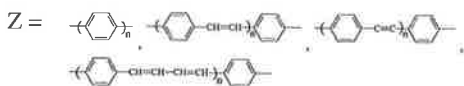
Dans le cas des polymères cristaux liquides en peigne le chromophore mésomorphe a la structure suivante [10e]:



- X et W sont des groupements respectivement donneurs et attracteurs ; en général X est un groupe fonctionnel permettant la réaction du chromophore soit avec un monomère fonctionnalisé, la polymérisation étant effectuée ultérieurement, soit avec la chaîne principale.

- Y-Z est un système transmetteur π -conjugué avec :

Y = -CH=CH-, -N=N-, -CH=N-



avec n entier et compris entre 0 et 2.

Encadré 6 - Polymères cristaux liquides en peigne : structures chimiques des chromophores mésogènes les plus couramment utilisés.

crylate, styrène, siloxane, éther... L'orientation sous champ électrique est alors effectuée au-dessus de T_g , dans le domaine de température d'existence des mésophases, c'est-à-dire lorsque le polymère présente des directions préférentielles d'orientation. Il en résulte un gain au niveau du paramètre d'ordre qui, d'après le calcul au moyen de modèles statistiques [9], doit induire une augmentation de la composante $\chi^{(2)}_{ZZZ}$ de la susceptibilité non linéaire : celle-ci serait alors proportionnelle à $\mu\beta/\alpha kT$ avec α compris entre 1 et 5 au lieu de $\mu\beta/5kT$ dans le cas isotrope. C'est ce qui a été démontré expérimentalement [10], le caractère cristallin du polymère conférant un gain de performances pouvant atteindre un facteur 3. Ainsi, malgré des valeurs modestes de l'hyperpolarisabilité β des chromophores utilisés, il a été montré qu'il est possible, en greffant par exemple le 4-cyano-4'-hydroxybiphényle ($\mu\beta$: $30 \cdot 10^{-48}$ ues) sur un copolymaléimide, d'obtenir des valeurs de d_{33} supérieures à celles du niobate de lithium [10f]. L'autre avantage des polymères cristaux liquides à chaîne latérale, mis en évidence expérimentalement, est la stabilité dans le temps de leurs propriétés optiques non linéaires quadratiques. Il apparaît donc que cette voie, peu explorée, est très prometteuse, à condition de disposer de nouveaux chromophores mésomorphes possédant des valeurs de l'hyperpolarisabilité β élevées.

Concernant les composés octupolaires, l'organisation macroscopique en un matériau non centrosymétrique n'est pas possible par la méthode d'orientation décrite ci-dessus : en effet les structures octupolaires ne possèdent pas de moment dipolaire permanent.. Il faut avoir recours à une méthode d'orientation optique [8c], en irradiant le matériau par deux faisceaux laser.

Il est à noter qu'à l'instar de ce qui est réalisé dans les polymères, il est possible d'introduire au sein de matrices tridimensionnelles hybrides organiques-inorganiques, lors de leur élaboration par procédé sol-gel, des molécules actives préalablement fonctionnalisées à une extrémité par un groupe trialkoxysilane [11]. Des résultats prometteurs ont été obtenus en terme de performances ONL et de stabilité temporelle.

Matériaux pour l'optique non linéaire cubique

Contrairement au cas de l'optique non linéaire quadratique, il n'existe pas de critère simple tel que l'exigence de la non-centrosymétrie pour guider à la synthèse de matériaux efficaces en optique non linéaire cubique.

Au niveau moléculaire il a été montré expérimentalement [12] à partir d'oligomères de thiophène et de benzène, que la longueur de conjugaison et l'hyperpolarisabilité γ ont le même sens de variation, le cycle thiophénique étant plus efficace que le cycle benzénique. De la comparaison de composés modèles dérivés du benzothiazole et du N-phénylbenzimidazole, les auteurs ont mis en évidence empiriquement l'influence sur γ de paramètres tels que la présence d'hétéroatomes, l'augmentation de la longueur de conjugaison, l'effet de la substitution des extrémités, etc. A titre d'exemples sont reportées dans le tableau II quelques structures de composés ((aa) à (ee)) et les valeurs de l'hyperpolarisabilité γ associées.

Du point de vue de l'ingénierie moléculaire, notons que dans le cas des polyènes de type « push-pull », le modèle développé par Marder et ses collaborateurs, et présenté pré-

Tableau II - Formules des composés (aa) - (gg) et valeurs de γ associées.

	γ ($\times 10^{-36}$ ues)
(aa)	16
(bb)	43
(cc)	210
(dd)	3400
(ee)	4700
(ff)	14000
(gg)	350000

cédemment [6], permet également d'optimiser l'hyperpolarisabilité γ . Ainsi des valeurs de γ élevées ont été obtenues [13] à partir de polyènes disubstitués par des groupements donneurs et/ou attracteurs (composés (ff) à (gg)).

À côté des molécules conjuguées précédentes et des polymères les incluant, les polymères conjugués (polydi-acétylène, polythiophène, polyparaphénylène, etc. et leurs dérivés) sont également de bons candidats pour élaborer des matériaux actifs en optique non linéaire cubique [3].

Électroluminescence organique [14, 15]

Dans un article récent paru dans *L'Actualité chimique* [14], ont été présentés le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques à base de composés conjugués photoluminescents, et les architectures des principaux polymères et copolymères photoluminescents utilisés dans ces dispositifs. L'encadré 7 rappelle les phénomènes mis en jeu au sein d'un dispositif électroluminescent organique.

L'intérêt des polymères conjugués a été démontré par les travaux réalisés depuis 1990 [15a]. Ces composés, lorsqu'ils sont photoluminescents, peuvent servir de matériaux électroluminescents dans les diodes, à condition de savoir contrôler [15b] :

- le potentiel d'ionisation (HOMO) et l'affinité électronique (LUMO) du polymère qui conditionnent le choix des électrodes permettant l'injection des trous et des électrons respectivement. En particulier, augmenter l'affinité électronique permet d'éviter l'emploi d'électrodes injectrices d'électrons trop aisément oxydables à l'air (calcium ou magnésium par exemple),
- l'énergie de la bande interdite E_g du polymère, qui correspond en première approximation à la longueur d'onde de la lumière émise.

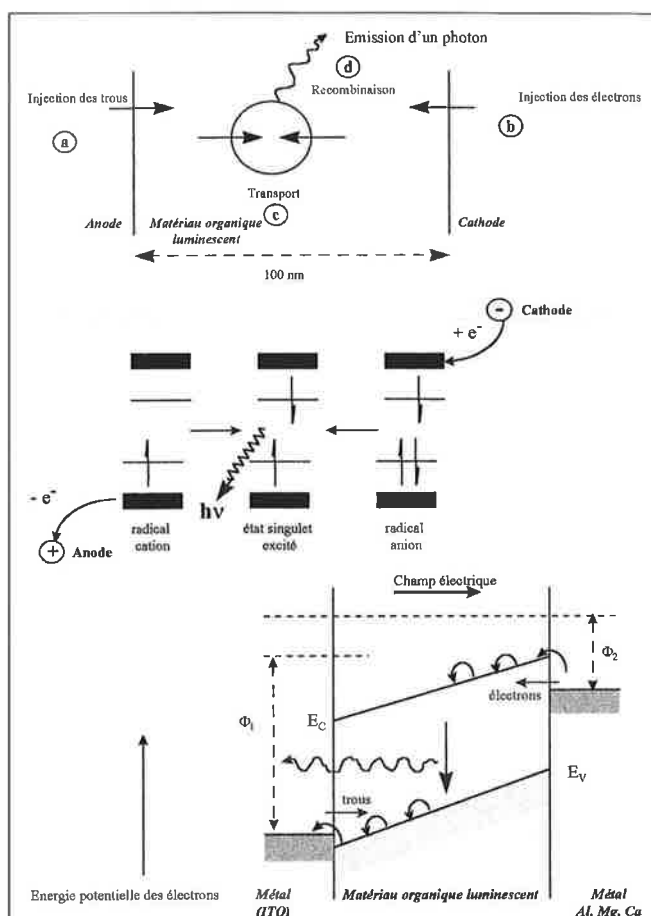
Ce contrôle des propriétés électroniques est réalisé principalement soit en variant la nature de la chaîne conjuguée – principalement poly(*p*-phénylène vinylène), poly(*p*-phénylène, poly(vinylcarbazole) et variations sur ces structures –, soit en la substituant par des groupements donneurs et/ou attracteurs, soit en réalisant des copolymères incluant des séquences conjuguées de taille limitée. L'intérêt des polymères par rapport aux molécules réside dans l'absence de cristallisation qui nuit au transport des espèces chargées du fait des joints de grains d'une part, altère les contacts interfaciaux entre la couche organique et les électrodes métalliques d'autre part.

Travaux effectués à l'ONERA

Définition et synthèse d'une nouvelle famille de chromophores

À titre d'exemple sont présentés les travaux poursuivis à l'ONERA en vue de synthétiser de nouvelles molécules pour l'optoélectronique [16]. L'intérêt de cette famille de composés, à base de 3,3'-bipyridine, est fondé sur les considérations suivantes :

- du point de vue des propriétés électroniques, la présence d'un hétéroatome – azote en l'occurrence – dans un cycle



Le principe de fonctionnement de la diode électroluminescente organique est le suivant :

- étapes (a) et (b) : des électrons et des trous sont injectés respectivement dans :
 - la bande de conduction (en fait dans la plus basse orbitale moléculaire non occupée, LUMO, de niveau d'énergie E_c),
 - la bande de valence (en fait la plus haute orbitale moléculaire occupée, HOMO, de niveau d'énergie E_v) ;
- étape (c) : il y a transport des espèces formées (radical anion et radical cation), recombinaison de ces dernières, formation d'espèces excitées (états singulets, états triplets) ;
- étape (d) : à partir d'ici tout se passe comme dans le cas de la photoluminescence : il y a désexcitation radiative de l'espèce excitée à l'état singulet. La longueur d'onde de la lumière émise est directement reliée à la largeur du gap.

Pour que l'injection des électrons, par effet tunnel, soit efficace, il faut que la différence d'énergie entre E_c et le travail de sortie (Φ_2) du métal de la cathode ne soit pas trop importante (idem pour les trous à l'anode).

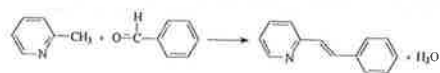
Encadré 7 - Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente organique.

de type benzénique appartenant à une structure conjuguée doit conduire à une augmentation de l'affinité électronique, ainsi que, d'après les calculs [17], à une stabilisation des niveaux HOMO et LUMO de la molécule. Ces caractéristiques sont recherchées pour les applications en électroluminescence ;

- d'un point de vue structural, même s'il est difficile a priori de prévoir la mésogénie d'une structure, il demeure qu'une forte anisotropie géométrique, associée à la présence d'un cœur rigide, favorisent les mésophases calamitiques. De telles structures sont favorables à l'obtention de maté-

riaux efficaces en ONL quadratique, comme il a été mentionné précédemment ;

– du point de vue de la synthèse, la réaction de Knoevenagel, lorsqu'elle est appliquée à des dérivés de la pyridine possédant un groupe méthyle activé en α de l'azote, conduit directement, par condensation avec des aldéhydes aromatiques, à des enchaînements hétéroarylène-vinylène-arylène pouvant constituer les éléments structuraux de base de molécules π -conjuguées :



A la différence des réactions de Wittig ou de Heck, qui conduisent à des structures similaires, la réaction de Knoevenagel, qui est une condensation purement thermique, présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre car ne nécessitant ni réactifs ni intermédiaires de synthèse de préparation délicate, et ne produisant que de l'eau comme produit secondaire.

Le principe que nous avons défini d'élaboration de molécules mésogènes linéaires, hétérocycliques, à grande longueur de conjugaison, repose sur la condensation de type Knoevenagel, de la 6,6'-diméthyl-3,3'-bipyridine avec des (di)aldéhydes aromatiques ou de type hétérocycliques. La 3,3'-bipyridine, élément de base de cette famille, représente une structure assez peu courante, bien moins répandue que son isomère 2,2'. Elle a donc dû être préalablement synthétisée par homocouplage d'une pyridine halogénée en position β par rapport à l'azote en présence d'un complexe de nickel (0) généré *in situ* suivant le schéma 1.

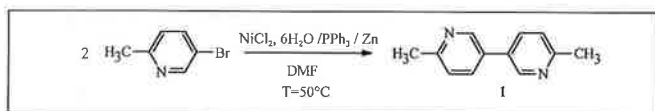
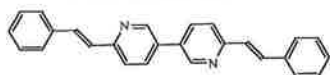


Schéma 1.

Dans le but de tester cette stratégie de synthèse, le composé modèle suivant a été synthétisé :



Cette molécule est de type cristal liquide et présente deux mésophases (smectique A, nématique) ; elle absorbe dans l'UV et émet dans le bleu avec un rendement de fluorescence de 75 %.

La possibilité d'orientation (dans la phase cristal liquide nématique), l'émission dans le bleu, et l'absence d'absorption dans le visible sont des propriétés recherchées (simultanément ou indépendamment) dans le domaine de l'optoélectronique comme il a été rappelé précédemment. Ces résultats justifient l'extension de cette famille de composés. Le schéma 2 rapporte les molécules synthétisées (série A) en jouant sur la nature des radicaux aromatiques terminaux. Ces substituants ont été choisis en raison, soit de leur fonctionnalité chimique afin de permettre un greffage ultérieur sur une chaîne polymère, soit de leur caractère donneur ou accepteur afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur la nature des mésophases et les propriétés d'absorption ou d'émission des composés.

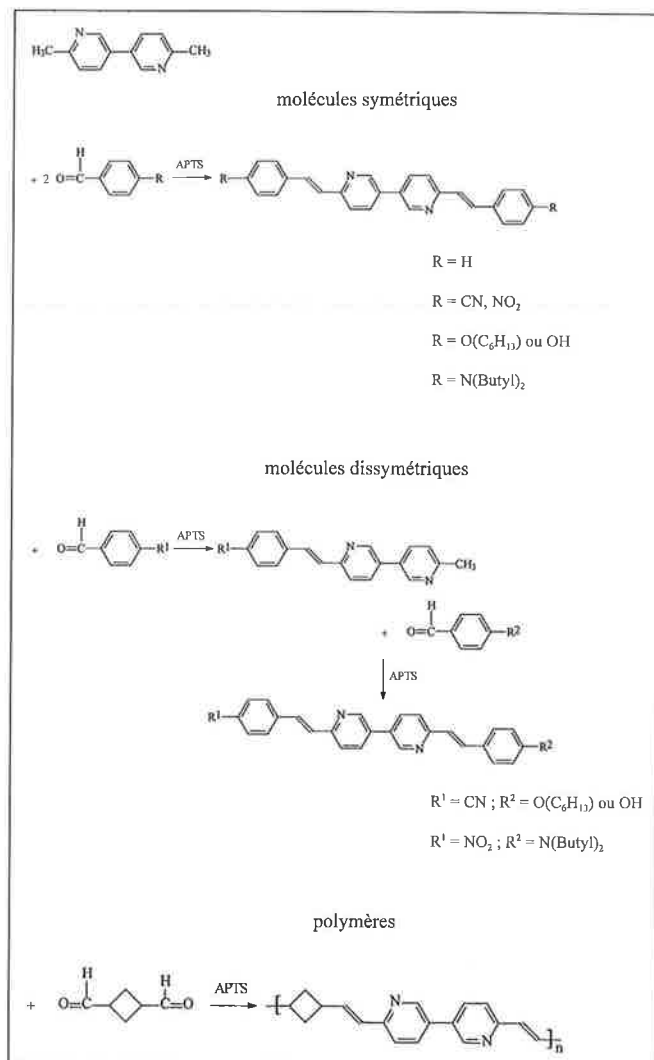
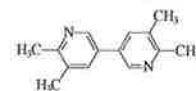


Schéma 2.

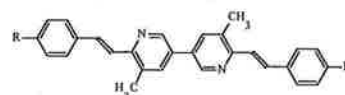
Par ailleurs, l'emploi de dialdéhydes permet l'incorporation de telles structures à base de 3,3'-bipyridine au sein de chaînes polymères. Suivant la structure, conjuguée ou non, du dialdéhyde, la délocalisation s'étend sur l'ensemble de la macromolécule, ou bien est interrompue et reste limitée au chromophore.

A titre de comparaison, les mêmes condensations ont été réalisées à partir de :

- la 5,5',6,6'-tétraméthyl-3,3'-bipyridine (série B),

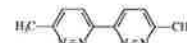


conduisant à des composés du type :



Il s'agit dans ce cas de déstabiliser les mésophases par l'introduction des groupements méthyle latéraux ;

- la 6,6'-diméthyl-bipyridazine :



La présence des 2 azotes supplémentaires en α de la liaison intercycles permet la complexation d'ions de métaux

lourds, et ouvre la voie à une modification des propriétés électroniques par association avec une gamme de cations métalliques.

Propriétés des molécules

Les résultats présentés [16 c, d] concernent d'une part la caractérisation (mésomorphie, propriétés optiques et électrochimiques) des composés précédemment définis, d'autre part leurs domaines potentiels d'application en optoélectronique répertoriés à l'heure actuelle (optique non linéaire quadratique et cubique, électroluminescence).

Mésomorphie

Comme le montrent les résultats reportés dans le *tableau III*, le caractère mésogène thermotrope est mis en évidence pour l'ensemble des composés de la série A ; pour les composés de la série B, on constate un abaissement de la température d'isotropisation et d'apparition de la phase nématique, ainsi que la perte des phases smectiques, voire l'absence de mésomorphie pour les composés B1 et B2. Il est à noter que l'orientation des chromophores greffés sur une chaîne polymère nécessite que cette opération soit réalisée dans l'état

nématique ; en conséquence, abaisser la température d'apparition de la phase nématique du chromophore est un facteur favorable à l'abaissement de celle du polymère, induisant par là-même une facilité de mise en œuvre : cet avantage sera démontré ultérieurement dans le cas d'un composé dérivé de B5.

Propriétés optiques

Les résultats obtenus en solution sont reportés dans le *tableau IV*. Il ressort que les composés absorbent dans l'UV, émettent dans le bleu et possèdent des rendements de fluorescence élevés. L'introduction du groupe méthyle latéral (série B) n'introduit pas de différence significative, au niveau des propriétés optiques, par rapport aux composés de la série A. De plus, les composés A5 et A7 sont bien des molécules à transfert de charge intramoléculaire comme le montre le déplacement important du maximum d'émission en fonction de la polarité des solvants.

Concernant l'optique non linéaire, les caractérisations en cours montrent qu'il est possible d'accéder à des valeurs de $\mu\beta(0)$ pouvant atteindre $1\ 000 \cdot 10^{-48}$ ues, suivant les groupements donneurs et attracteurs, tout en conservant ou non le caractère mésomorphe des chromophores (composés A5, 7 et 8).

Tableau III - Propriétés mésomorphes des composés A1-5, B1-5.

K : cristal ; Si : phase smectique de type i ; N : phase nématique ; I : liquide isotrope.

Composé	Température de transition (°C)						
	Cristal	Smectique				Nématique	Isotrope
		K	S _F	S _B	S _C		
A1 	•				240 •	283 •	315 •
B1 	•						211 •
A2 	•					263 •	291 •
B2 	•						175 •
A4 	•	164 •		204 •	251 •		> 315 ^{a)} •
B4 	•					130 •	174 •
A5 	•		121 •		185-205 •	234 •	302 •
B5 	•					176 •	232 •

Tableau IV - Propriétés optiques, en solution, des composés A1, A3-8 et B1.

Composé	Absorption		Émission	
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	θ_f (%)
A1		355	405	62
B1		364	415	58
A3		365	416	72
A4		373	434	27
A6		417	520	90
A5		371	513 solvatochromie	50
A7		409	632 solvatochromie	80
A8		430		0

Propriétés électrochimiques

En vue d'une utilisation des molécules fluorescentes comme couche émissive au sein d'une diode électroluminescente, les potentiels d'oxydation (E°_{ox}) et de réduction (E°_{red}) de ces composés ont été mesurés. En effet, ces grandeurs sont corrélées au potentiel d'ionisation (PI) et à l'affinité électronique (ΔE) respectivement : dans le cas d'une électrode au calomel, $\text{PI} = -4,8 - E^{\circ}_{\text{ox}}$ et $\Delta E = -4,8 - E^{\circ}_{\text{red}}$. La détermination de l'affinité électronique permet donc de valider l'hypothèse à l'origine du choix des composés hétérocycliques azotés d'une part, et de choisir la nature de l'électrode injectrice des électrons d'autre part. De plus, ces données, corrélables aux mesures d'optique linéaire, permettent également d'accéder à la valeur du gap électronique (ΔE_g) : $\Delta E_g = E^{\circ}_{\text{ox}} - E^{\circ}_{\text{red}}$.

Les voltammogrammes typiques reportés sur la figure 1a montrent que les molécules présentent deux vagues réversibles en réduction, permettant de mesurer E°_{red1} et E°_{red2} . Ces mesures démontrent que les molécules présentent une affinité électronique élevée (de l'ordre de $-3,1$ eV). Cela permet d'utiliser des électrodes à travail de sortie suffisamment élevé pour être stables à l'air, comme l'aluminium ($-4,2$ eV). De plus, dans le cas des molécules symétriques, il est possible de mettre en évidence l'influence des substitutions (terminales et/ou latérales) sur l'affinité électronique (figure 1b). La corrélation obtenue devrait permettre d'aider au choix des

substituants en vue de régler l'affinité électronique.

De la molécule aux matériaux et à leurs applications

ONL quadratique

Notre but consiste à démontrer l'intérêt pour l'optique non linéaire quadratique de polymères incluant des chromophores de type cristal liquide, en suivant une démarche originale et complémentaire par rapport à celle décrite dans la littérature [10b]. Dans ce dernier cas, l'apport du caractère cristal liquide avait été démontré en comparant les propriétés en ONL quadratique d'un polymère cristal liquide et d'un polymère isotrope de structure chimique comparable, porteurs du même chromophore.

Dans notre cas, la démonstration est réalisée en greffant sur une chaîne polymère fonctionnelle à température de transition vitreuse (T_g) peu élevée (poly-épichlorohydrine par exemple) :

– d'une part, un chromophore « push-pull » et mésomorphe, afin d'obtenir un polymère cristal liquide,

– d'autre part, un chromophore dérivé du précédent, et modifié judicieusement de façon à conserver les propriétés en ONL tout en supprimant la mésomorphie, afin d'obtenir un polymère non cristal liquide.

Des polymères ont été synthétisés suivant le schéma 3, pour différents taux de greffage (20 à 80 %) :

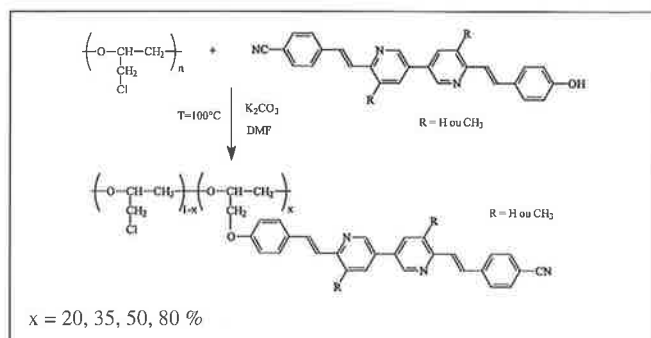


Schéma 3.

De l'analyse des structures par rayons-X et de l'examen des textures, il ressort que les polymères incluant le chromophore issu de la série A sont smectiques, ceux incluant le chromophore issu de la série B sont nématiques. Cette mésophase apparaît à plus basse température et est plus fluide. Ces facteurs doivent favoriser l'orientation ultérieure sous champ électrique des matériaux incluant les chromophores de type B (travail en cours).

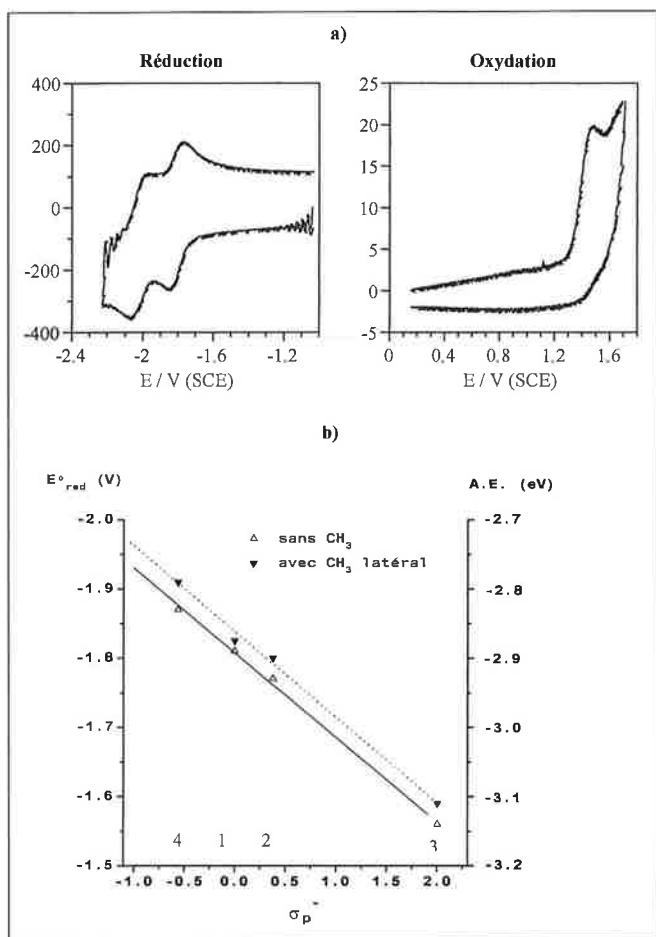


Figure 1 - a) Voltammogrammes du composé A1 dans une solution toluène/acétonitrile (50/50 v/v) ; b) Variation du potentiel de réduction (E°_{red}) et de l'affinité électronique (ΔE) en fonction du paramètre de Hammett σ_p, pour les composés symétriques des séries A et B. Les chiffres 1 à 4 correspondent aux substituants terminaux (cf. tableaux III et IV).

ONL cubique ; effet Kerr

La principale application visée ici est la réalisation de portes optiques pour des dispositifs de commutation tout optique (encadré 8). Dans cette partie a été testée l'application potentielle de nos composés pour l'effet Kerr optique ultra-rapide. Il s'agit d'un effet non linéaire du troisième ordre : un faisceau optique intense modifie l'indice n du milieu qu'il traverse, suivant une loi du type :

$$n = n_0 + n_2 I$$

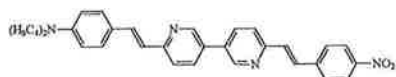
où I est l'intensité de l'impulsion laser, n₀ et n₂ les indices linéaires et non linéaires du milieu respectivement. L'expression de l'indice de réfraction non linéaire est :

$$n_2 = \frac{3}{4\epsilon_0 c n_0^2} \sum \{ \chi^3(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \}$$

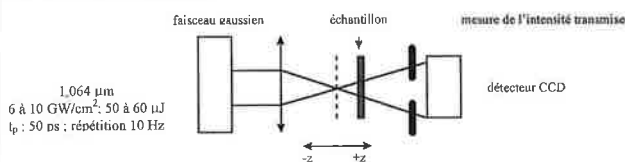
où χ³ est la susceptibilité du troisième ordre. Le signe et la valeur de n₂ sont obtenus par la méthode de Z-scan [18].

En l'absence de modèles bien établis permettant de prévoir la structure des molécules actives pour ce processus, nous avons testé, entre autres, les composés suivants :

A8



(a) le schéma du dispositif expérimental de la mesure dite Z-scan est le suivant :



L'échantillon dont on fait varier la position, suivant l'axe z, de part et d'autre du foyer de la lentille, est assimilable lui-même à une lentille mince :

- n₂ < 0 ⇒ lentille divergente
- n₂ > 0 ⇒ lentille convergente

L'étude des variations de l'énergie transmise en champ lointain permet de déterminer la valeur et le signe de l'indice Kerr du composé.

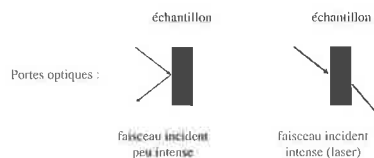
Les composés testés sont caractérisés par leur figure de mérite, dont les expressions valent :

$$W = n_2 I / \alpha \lambda$$

$$T = \lambda \beta / n_2$$

où α et β sont respectivement les absorptions à 1 et 2 photons.

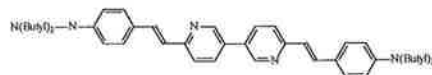
(b) Pour l'application visée – portes optiques –,



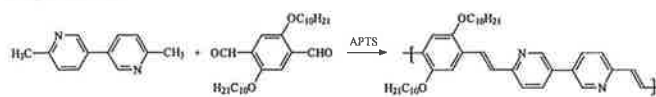
on recherche des valeurs de n₂ et β telles que : W >> 1 et T << 1

Encadré 8 - Optique non linéaire du troisième ordre : a) principe de la mesure Z-scan et grandeurs accessibles ; b) application aux portes optiques.

A6



oligomères



Les résultats, obtenus en solution, sont reportés dans le tableau V, le sulfure de carbone étant la référence. Il ressort que le composé de type « push-pull » (A8) présente une absorption à deux photons trop importante qui est défavorable pour l'application envisagée. En revanche, les oligomères et la molécule symétrique semblent être particulièrement intéressants.

Tableau V - Longueur d'onde d'absorption (λ), indice non linéaire (n₂), coefficient d'absorption à deux photons (β) et figures de mérite déterminées par Z-scan, en solution.

Composés	λ _{max} (nm)	n ₂ relatif (%)	β (10 ⁻¹⁴ m/W)	T (10 ⁻²)
CS ₂	...	100	négligeable	< 0.2
A8	430	12	1 000	2 500
A6	435	10	négligeable	< 2,4
oligomères	425	17	négligeable	< 1,4

Le travail actuellement en cours porte sur :
 – la compréhension des relations structure/propriétés électroniques,
 – la réalisation et la caractérisation de films élaborés soit à partir des oligomères, soit à partir de polymères (linéaires ou greffés) incluant une molécule fonctionnalisée dérivée du composé symétrique.

Diodes électroluminescentes

Sur la base des informations acquises précédemment en électrochimie (potentiels d'oxydation et de réduction), la réalisation de diodes a pu être envisagée.

Une première diode a été élaborée à partir de molécules parmi celles décrites précédemment, la couche active étant déposée par évaporation. A titre d'exemple, la molécule A3 a été utilisée. Compte tenu de problèmes liés à la recristallisation, une couche de protection à chaque interface a été introduite, comme indiqué sur le schéma 4 :

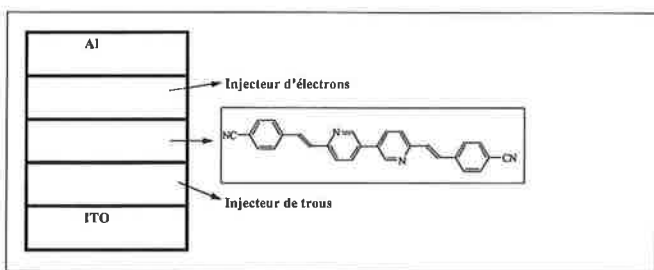


Schéma 4 - Architecture de la DEL réalisée à partir du composé A3.

La longueur d'onde d'émission est de l'ordre de 500 nm ; les caractéristiques courant-tension obtenues sont satisfaisantes comme le démontrent les courbes reportées dans la figure 2, et le rendement correct.

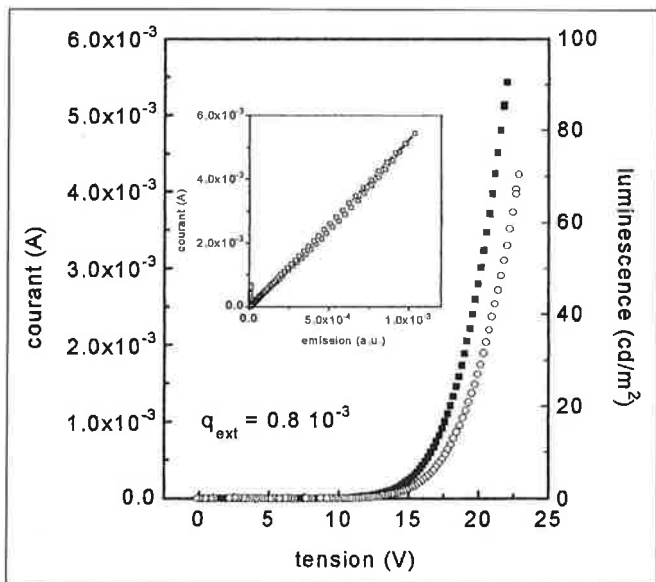


Figure 2 - Caractéristique courant-tension de la diode réalisée avec le composé A3.

Toutefois, afin de pallier les inconvénients liés à la recristallisation et s'affranchir des couches intermédiaires, une diode a été réalisée à partir d'un oligomère selon l'architecture reportée sur le schéma 5 :

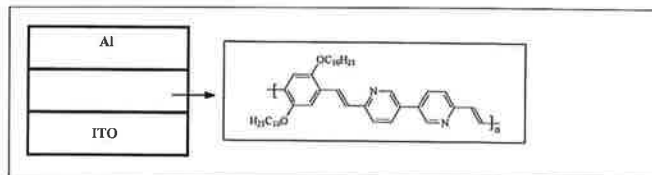
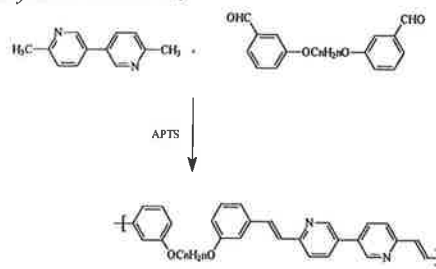


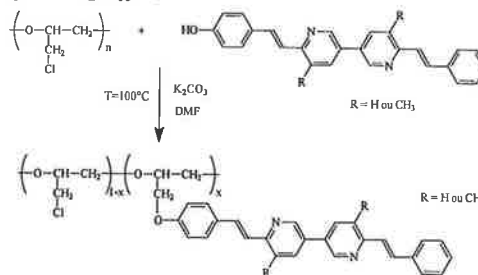
Schéma 5 - Architecture de la DEL réalisée à partir des oligomères.

Le dialdéhyde utilisé contribuant à l'extension de la longueur de conjugaison, la longueur d'onde d'émission est déplacée vers le rouge ; pour revenir à une émission plus proche du bleu, les polymères suivants ont été synthétisés à partir de dialdéhydes non conjugués, limitant ainsi la longueur de conjugaison à celle du chromophore :

polymère linéaire :



polymère greffé :



On constate expérimentalement que les spectres d'émission sont bien décalés vers les faibles longueurs d'onde ; les dispositifs restent, à ce jour, à élaborer et à tester.

Conclusions et perspectives

La stratégie de synthèse suivie, conçue à partir du précurseur 6,6'-diméthyl-3,3'-bipyridine (ou de composés analogues), conduit à une famille de chromophores originaux par le fait qu'ils allient :

- structure conjuguée,
- mésomorphie,
- photoluminescence,
- affinité électronique élevée,

et ouvrent par là-même, la voie à une large gamme d'applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Outre la compréhension de l'origine de ces propriétés, les travaux actuels portent sur la réalisation de dispositifs qui exploitent séparément ou simultanément ces caractéristiques :

- optique non linéaire du deuxième ordre,
- optique non linéaire du troisième ordre,
- électroluminescence.

Enfin, la fonctionnalisation de ces composés en vue de la réalisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques est en cours.

Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement pour leurs conseils et leur aide C. Noël (ESPCI), B. Bloch et C. Cavalli (ONERA). Je remercie pour sa contribution N. Lemaître (doctorant ONERA).

J'exprime également toute ma reconnaissance aux personnes avec lesquelles il m'a été donné de coopérer au cours de ce travail : P. Hapiot (université D. Diderot ; électrochimie), N. Guillou (université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines ; diffraction des RX), P. Vallat et V. Wintgens (CNRS Thiais ; fluorescence), J. Zyss et I. Ledoux (ENS Cachan ; caractérisations ONL quadratique), F. Chérioux et H. Maillotte (université de Besançon ; caractérisations ONL cubique), L. Zuppiroli et W. Bacsá (EPF Lausanne ; électroluminescence).

Références

- [1] Brédas J.L., *Science*, **1994**, 263, p. 487.
- [2] Prasad P.N., Williams D.J., *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley, New York, **1991**.
- [3] Nalwa H.S., Miyata S., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, C.R.C. Press, **1997**.
- [4] (a) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Eds. D. S. Chemla, J. Zyss, Academic Press, New York **1987** ; (b) *Molecular Non Linear Optics : Materials, Physics and Devices*, Ed. J. Zyss, Academic Press, Boston **1993**.
- [5] Oudar J.L., Chemla D.S., *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, p. 2664.
- [6] (a) Marder S.R., Beratan D.N., Cheng L.T., *Science*, **1991**, p. 103 ; (b) Gorman C.B., Marder S.R., *Proc. Natl. Acad. Sci., États-Unis*, **1993**, 90, p. 11297 ; (c) Marder S.R., Cheng L.-T., Tiemann B.G., Friedli A.C., Blanchard-Desce M., Perry J.W., Skindhoj J., *Science*, **1994**, 263, p. 511 ; (d) Marder S.R., Kippelen B., Jen A.K.Y., Peyghambarian N., *Science*, **1997**, 388, p. 845.
- [7] Rao V.P., Jen A.K.Y., Wong K.Y., Drost K.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, p. 1118.
- [8] (a) Zyss J., Ledoux I., *Chem. Rev.*, **1994**, 97, p. 77 ; (b) Dhenaut C., Ledoux I., Samuel D. W., Zyss J., Bourgault M., Le Bozec H., *Nature*, **1995**, 374, p. 339 ; (c) Fiorini C., Charra F., Nunzi J.-M., Samuel D.W., Zyss J., *Opt. Lett.*, **1995**, 20, p. 2469.
- [9] (a) Meredith G.R., Van Dusen J.G., Williams D.J., *Macromolecules*, **1982**, 15, p.1385 ; (b) Singer K.D., Kuzyk M.G., Sohn J.E., *J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys.*, **1987**, 4, p. 968 ; (c) Van der Vorst C.P.J.M., Picken S.J., *Proc. SPIE*, **1987**, 866, p. 99 ; (d) Van der Vorst C.P.J.M., Picken S.J., *J. Opt. Soc. Am.*, **1990**, B7, p. 320.
- [10] (a) Gonin D., Noël C., Le Borgne A., Gadret G., Kajzar F., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1992**, 13, p. 537 ; (b) Gonin D., thèse de l'Université Paris VI, **1994** ; (c) Gonin D., Guichard B., Noël C., Kajzar F., in *Polymers and Other Advanced Materials : Emerging Technologies and Business Opportunities*, ed. Prasad, P.N. et al., Plenum Press, New York, **1995**, p. 465-483 ; (d) Gonin D., Guichard B., Large M., Dantas De Moraes T., Noël C., Kajzar F., *J. of Nonlinear Optical Physics and Materials*, **1996**, 5, p. 735 ; (e) Dubois J.C., Le Baray P., Mauzac M., Noël C., *Acta Polymer.*, **1997**, 48, p. 47 ; (f) Gangadhara S.P., Noël C., Reyx D., Kajzar F., *J. Pol. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **1999**, 73, p. 513.
- [11] Lebeau B., Brasselet S., Zyss J., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, p. 1012.
- [12] Prasad P.N., Reinhardt B.A., *Chem. Mater.*, **1990**, 2, p. 660.
- [13] Marder S.R., Torruellas W.E., Blanchard-Desce M., Ricci V., Stegeman G.I., Gilmour S., Brédas J.L., Li J., Bublitiz G.U., Boxer S.G., *Science*, **1997**, 276, p. 1233.
- [14] François B., *L'Actualité Chimique*, juin **1999**, p. 5.
- [15] (a) Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 402 ; (b) Brédas J.L., Heeger A.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 217, p. 507.
- [16] (a) Attias A.-J., Cavalli C., Bloch B., *Brevet 96 12 066*, **1996**, Composés organiques conjugués, procédé de préparation, matériaux en dérivant, utilisation dans des dispositifs électroniques, optoélectroniques, optiques non linéaires et électro-optiques ; (b) Attias A.-J., Cavalli C., Bloch B., *J. Chim. Phys.*, **1998**, 95 (6), p. 1319 ; (c) Attias A.-J., Cavalli C., Bloch B., Noël, C., Guillou N., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, p. 2057 ; (d) Attias A.-J., Hapiot P., Valat P., Wintgens V., *Chem. Mater.*, **2000**, sous presse.
- [17] Brédas J.L., communication personnelle.
- [18] Marciano A.O., Maillotte H., Gindre D., Métin D., *Optics Letters*, **1996**, 21, p. 101.

L'apport de la chimie des sucres à la stéréochimie contemporaine, de 1939 à nos jours

Serge David* professeur émérite à l'Université de Paris-Sud

Summary : *The contribution of sugar chemistry to modern stereochemistry from 1939 up to now*

The essentials of conformational analysis had been already formulated by carbohydrate chemists in 1949. Experimental approaches to the determination of the relation of vicinal coupling constants to conformation began in 1957 and still go on. The so-called « anomeric effect », first observed on sugars is in fact a general conformational property. The first helical structure reported was that of cellulose in 1937, many others have been discovered since.

Mots clés : *Analyse conformationnelle, couplage de spins, effet anomérique, hélices.*

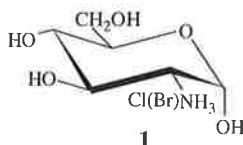
Key-words : *Conformational analysis, spin coupling, anomeric effect, helices.*

Sans doute, jusqu'à une date récente, beaucoup de chimistes ont jugé que la chimie des sucres ne pouvait rien leur apporter : tous les carbones sont fonctionnalisés, la solubilité dans l'eau contraint à des protocoles expérimentaux inhabituels, la nomenclature paraît rébarbative (alors qu'elle est admirablement adaptée à ces molécules riches en centres chiraux). Il y a donc un fossé que l'on cherche d'autant moins à franchir que l'enseignement universitaire a donné l'impression qu'Emile Fischer a tout dit il y a plus de cent ans, et fermé la porte derrière lui. Nous allons voir ici que, bien au contraire, les progrès ultérieurs ont introduit des nouveautés très importantes en stéréochimie générale.

Conformation chaise

En 1939, juste avant la dernière guerre mondiale, les cristallographes Cox et Jeffrey ont publié la structure du chlorhydrate de glucosamine **1** [1]. C'est un sucre de grande importance dans le monde vivant, dont la relation au glucose, au demeurant très simple, ne pouvait être démontrée par des corrélations chimiques, en particulier à cause des transpositions incertaines qui accompagnent la désamination nitreuse. Ce qui intéressait avant tout les auteurs, c'était donc la configuration. La structure de Cox et Jeffrey donne la réponse à quelques problèmes généraux, mais je ne retiendrai que ce qui nous concerne :

« ... The pyranose ring is definitely not Sachse cis (boat-shaped), but is either Sachse trans or some partially flattened form of it... ».

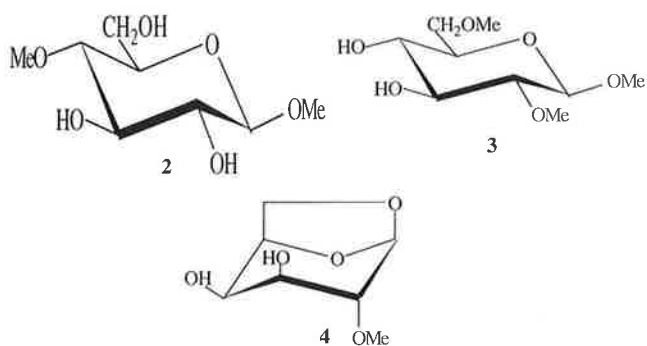


A ma connaissance, c'est la première démonstration qu'une molécule cyclique à six atomes peut exister sous une des conformations de Sachse. En 1944, deux nouvelles structures étaient publiées, celle du saccharose [2] et celle de la cellulose [3] où on reconnaissait la conformation chaise des résidus α - et β -D-glucopyranosyle dans un dérivé solide.

Que se passait-il en solution ? En 1949, une série d'articles de niveau exceptionnel publiés au *Journal of the American Chemical Society* [4] donnait, avec preuves à l'appui, les conformations en solution aqueuse d'un certain nombre de dérivés pyranosiques. L'auteur était un chimiste américain, R.E. Reeves, un non-universitaire qui était probablement inconnu des non-spécialistes de sucres, et qui n'avait fait d'ailleurs qu'une carrière discrète dans ce domaine. La démonstration de Reeves repose sur la complexation des glycols vicinaux avec l'hydroxyde de cuprammonium. Dans le cas d'un dérivé pyranosique, cette complexation n'est possible que si l'angle dièdre O-C-C-O (θ) est voisin de 60° en valeur absolue, donc pour deux hydroxyles en relation *trans*-diéquatoriale ou *cis*-équatoriale-axiale. Elle entraîne une augmentation spectaculaire du pouvoir rotatoire, dont le signe est lié à celui de l'angle dièdre. Ainsi, pour le glycoside **2** (θ voisin de -60°) la variation du pouvoir rotatoire moléculaire, Δ ($\alpha_M/100$) est égale à -2020° , tan-

* Laboratoire de chimie organique multifonctionnelle, Université de Paris-Sud, bât. 420, 91405 Orsay Cedex.
Tél. : 01.69.15.52.69. Fax : 01.69.15.47.15.
E-mail : Serdavid@icmo.psud.fr

dis que pour le glycoside **3** (θ voisin de $+60^\circ$), on mesure $\Delta(\alpha_M/100) = +2190^\circ$. Reeves a examiné une série de dérivés de la configuration D-*gluco*. Ceci lui a permis d'écarter toute autre conformation que celle représentée sur les formules **2** et **3**, que nous appelons en terminologie actuelle D- 4C_1 . Il donne aussi la conformation des D- et L-galactopyranosides. Enfin, Reeves a examiné le cas de dix anhydro-sucres, acétals mixtes internes, faisant intervenir les fonctions alcool en 5 et 6 de l'hexose, comme par exemple le 1,6-anhydro-2-O-méthyl- β -D-galactopyranose **4**. Dans tous les cas, l'étude de la complexation par l'hydroxyde de cuprammonium démontre que la conformation est D- 4C_4 , celle qui est représentée par la formule **4**, dont le complexe est dextrogyre. Les résultats sont définitivement incompatibles avec une conformation bateau.



L'auteur s'est livré à la prédiction théorique de la conformation d'un certain nombre de pyranoses à partir des facteurs d'empêchement stérique, les seuls connus à cette époque. Il ne faut pas attacher d'importance à cette partie de son travail, car on sait maintenant que ces facteurs ont souvent une influence négligeable sur la conformation des sucres, qui est imposée par d'autres facteurs beaucoup plus puissants qui ne seront connus qu'en 1955. La concordance de certaines prédictions avec l'expérience est donc accidentelle. On peut d'ailleurs en dire autant d'une discussion purement théorique de Hassel et Ottar [5]. Ce ne sont pas ces discussions, qui devaient être révisées plus tard, qui méritent notre attention, mais l'exposé en termes définitifs dans les deux articles, de la notion d'équilibre conformationnel, qui a un caractère général, lorsque deux conformations ont des énergies comparables, ou lorsqu'une conformation minoritaire réagit préférentiellement.

Finalement, Reeves a abordé le problème de l'influence de la conformation sur la réactivité chimique à propos de la formation des dérivés *anhydro* en solution aqueuse acidifiée. Il y a inversion de conformation, on peut imaginer une réaction par étapes (schéma 1). Reeves a fait remarquer que le rendement augmente régulièrement avec le nombre de substituants équatoriaux dans l'état intermédiaire. Insignifiant

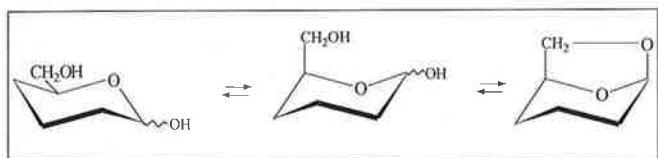


Schéma 1 - L'inversion de configuration dans la formation d'un anhydro-pyranose.

(0,2 %) à partir du glucose, pour lequel l'intermédiaire est tétraaxial, il s'élève jusqu'à 85 % à partir de l'idose, l'intermédiaire étant alors triéquatorial.

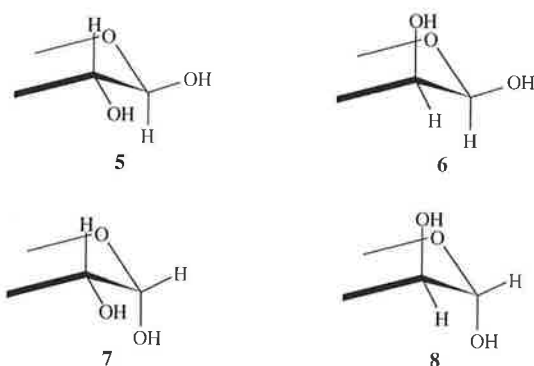
On est tenté de voir dans ces expériences, publiées en 1949, le dernier épisode, d'ailleurs remarquable, de l'époque héroïque de la chimie organique, pendant laquelle on a acquis un grand nombre de renseignements exacts sur la géométrie ou la topologie des molécules, objets, dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-7} mm, et alors invisibles, grâce à l'interprétation pénétrante d'expériences simples, avec un thermomètre à points de fusion, une balance et un polarimètre pour tout matériel.

Donc, les principes de l'analyse conformationnelle - l'existence de l'équilibre de conformation, et d'une conformation éventuellement dominante, et son influence sur la réactivité - avaient déjà été clairement formulés dès 1949 avec les sucres comme modèle. Cependant, c'est l'article de Barton dans *Experientia* [6] en 1950 qui a été rapidement salué par une majorité de chimistes comme le texte fondateur de l'analyse de conformation. Les conséquences de l'équilibre conformationnel sur les propriétés physiques et chimiques y sont explicitées de façon concise mais définitive. Suit la rationalisation d'observations dispersées dont l'auteur dégage les principes généraux de la méthode. Celle-ci permet de prédire la conformation majoritaire et certains aspects de la réactivité des dérivés cyclohexaniques, et culmine dans l'élucidation de la conformation des stéroïdes. Il y avait apparemment une cloison étanche entre la chimie alicyclique et les carbohydrates, peut-être parce que l'on considérait ceux-ci comme un monde à part dont les propriétés n'étaient pas généralisables à l'ensemble de la chimie. En fait, l'article de Barton a été suivi par une pléthore d'articles décrivant des conformations en série alicyclique, tandis que les chimistes de sucres ont vite reconnu que la conformation du squelette oxane des hexopyranoses était quasi invariable, et ont utilisé la technique RMN pour déterminer des configurations. Notons que l'article de synthèse de ses travaux publié par Reeves en 1950 a été aussi souvent cité de 1955 à 1964 que celui de Barton.

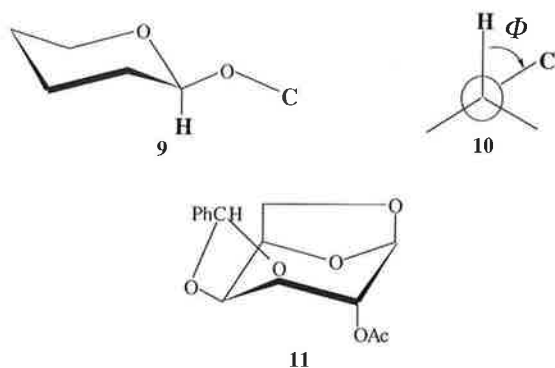
Le couplage vicinal de spins entre protons ou carbone et proton

Au milieu des années 50, on ne savait rien sur sa relation avec l'angle dièdre H-C-C-H ou H-C-O-C. Les dérivés d'hexopyranoses se présentaient comme un modèle idéal pour découvrir cette dépendance. En effet, sauf pour quelques composés *ido*, l'oxane a la même conformation pour tous les sucres de la série D (et la conformation énantiomère pour ceux de la série L). Comme les configurations sont connues depuis longtemps, on connaît les angles dièdres, au moins en première approximation. De plus, même avec le matériel de l'époque, les signaux de certains protons cycliques se détachent nettement de la masse. Aussi, dès 1956, Lemieux et ses collaborateurs notent-ils dans un travail préliminaire que lorsque deux protons sont en relation *trans* diaxiale, le couplage des spins est « deux à trois fois plus grand que pour tout autre disposition » [7].

L'article définitif [8] est plus précis et donne la valeur numérique des couplages entre le proton anomérique et le proton voisin, dans les quatre cas de figure (axial-axial, axial-équatorial, équatorial-axial, équatorial-équatorial) représentés par les formules partielles 5-8. Il trouve que le couplage axial-axial est le plus souvent égal à 8 Hz et que les autres sont égaux à 3 Hz. L'année suivante, Karplus [9] publiait sa célèbre formule et se préoccupait naturellement de la confronter aux rares données expérimentales pertinentes disponibles. On connaissait un jeu de valeurs relatives à des éthanes substitués, mais les couplages mesurés étaient des moyennes, et Karplus a dû se livrer à une pondération quelque peu incertaine de ses valeurs théoriques. La vérification était loin d'être satisfaisante. Par contre, en se reportant aux mesures de Lemieux, il observa un bon accord semi-quantitatif.



Récemment, on a construit expérimentalement la courbe donnant la dépendance entre $^3J_{CH}$ et l'angle dièdre $\Phi = \text{H-C-O-C}$. L'idée est donc la même que dans les mesures de Lemieux, mais mise en œuvre avec toutes les ressources de la technique actuelle [10]. Cette courbe est nécessaire pour déterminer la conformation des chaînes d'oligosaccharides en solution. On peut se représenter les résidus comme des plaques semi-rigides réunies par des ponts oxygène. Y-a-t-il alors libre rotation ou une conformation privilégiée autour des liaisons simples carbone-oxygène de la jonction ? Ce problème intéresse les spécialistes qui pensent en général que la conformation de la chaîne joue un certain rôle dans sa reconnaissance par les récepteurs cellulaires (anticorps, lectines, etc.). La jonction entre le carbone anomérique d'un hexose et le carbone C solidaire du squelette carboné du résidu suivant est représentée en 9 et l'angle Φ en 10, en projection de Newmann. On a établi la relation $^3J_{CH} = f(\Phi)$ en mesurant la constante de couplage sur des séquences



H-C-O-C présentes dans des dérivés d'hexoses présumés très rigides d'après leur configuration, par exemple 11, et pris comme valeur de Φ celle du cristal. On voit sur la figure 1 le bel alignement des points expérimentaux. L'interpolation donne la relation (1) :

$$^3J_{CH}/\text{Hz} = 5,7 \cos^2\Phi - 0,6 \cos\Phi + 0,5 \quad (1)$$

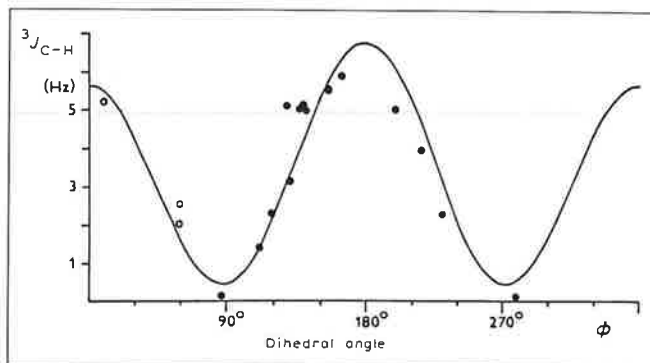


Figure 1 - Relation entre le couplage vicinal CH et l'angle dièdre dans l'élément de structure H-C-O-C (reproduit de Carbohydrate Research, 189. Tvaroska I., Hricovini M., Petrakova E. : An attempt to derive a new Karplus-type equation of vicinal proton-carbon coupling constants for C-O-C-H segments of bonded atoms, 359-362, copyright 1989 avec la permission de Elsevier Sciences).

Effet anomérique et effet de coplanarité

En 1955, J.T. Edward publiait un article fondamental [11] où il démontrait qu'un substituant électro-négatif sur le carbone anomérique d'un pyranose était plus stable en conformation axiale, en contradiction avec un dogme fondamental de l'analyse conformationnelle. L'auteur, qui était à ce moment-là en Angleterre, revint en 1956 au Canada où Lemieux lui apprit qu'il était arrivé indépendamment à la même conclusion, ce qu'il ne publia qu'en 1958 [12]. Cette propriété se traduit par des effets configurationnels et conformationnels. Lorsque le milieu est favorable à l'isomérisation, un substituant anomérique équatorial bascule à la position axiale. Dans le cas d'un pentopyranose, la conformation qui permet à un tel substituant électro-négatif d'être axial est fortement stabilisée.

L'interprétation de l'effet proposée au début ne s'est pas maintenue, et c'est à un domaine tout différent que nous devons l'explication, la spectroscopie de résonance quadripolaire. On peut mesurer sur les dérivés chlorés ou bromés une résonance particulière, fonction de l'état de la liaison carbone-halogène. Ce qui rend cette grandeur particulièrement intéressante, c'est qu'une formule, due à Townes et Dailey, relie simplement sa valeur à la population orbitale $3p_z$ ou $4p_z$ de l'orbitale $3p$ ou $4p$ dans la direction de la liaison. Ainsi, on a pour l'isotope ^{35}Cl , en appelant a la population orbitale $3p$ dans la direction de la liaison carbone-chlore, la relation (2) :

$$\nu/\text{MHz} = 55 (2-a) \quad (2)$$

Plus la population orbitale est élevée, plus la fréquence de résonance ν est basse. Or, le physicien anglais Lucken a fait remarquer en 1959 que les fréquences de résonance des éthers α -chlorés sont anormalement basses [13] et a donné dans le même article l'explication maintenant universellement acceptée : le recouvrement de l'orbitale de la paire libre $2p$ de l'oxygène avec l'anti-liante σ^*_{CCl} de la liaison

carbone-chlore augmente la population électronique $3p$ du chlore selon le schéma 2. Ce recouvrement implique le parallélisme entre l'axe de l'orbitale $2p$ de l'oxygène et la liaison carbone-chlore. Or, les dérivés halogénés des pyranoses, tels **12** et **13**, sont en fait des éthers α -chlorés particuliers. Le recouvrement est maximum dans le dérivé à chlore axial **12** et nul dans l'isomère à chlore équatorial **13**. Notre groupe a mesuré les fréquences de résonance d'une collection d'hexoses chlorés isomères de **12** et **13**. Elles se séparent en deux groupes bien distincts, les dérivés à chlore axial présentant la plus basse fréquence [14]. Mais l'effet n'est pas lié à la présence d'un halogène : il suffit que l'orbitale anti-liante de la liaison avec le substituant anomérique soit bien développée vers l'arrière, condition réalisée avec un substituant électronégatif.

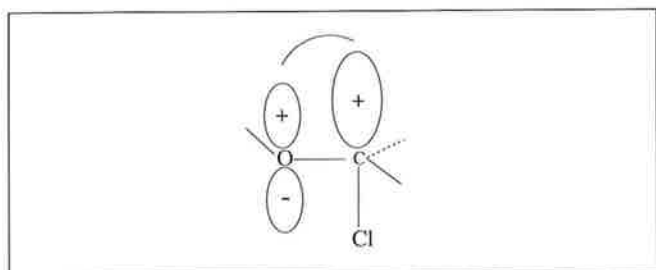
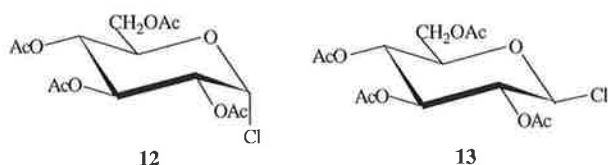


Schéma 2 - Interaction entre la paire $2p$ de l'oxygène et l'antiliante de la liaison σ carbone-chlore.

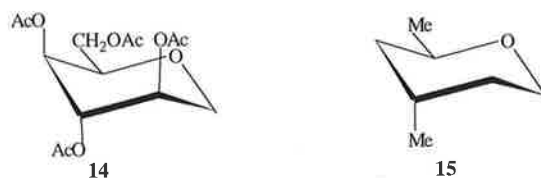
Le mécanisme de Lucken explique aussi les propriétés des longueurs de liaison : la liaison carbone-oxygène, partiellement double, doit être plus courte que la moyenne, et la liaison carbone-chlore, contenant des électrons antiliants, plus longue. Ceci a été observé par le cristallographe Altona dans l'étude des dichlorodioxanes [15]. Au cours des années suivantes, on a déterminé un grand nombre de structures solides de dérivés halogénés analogues de **12** et **13**. Uniformément, dans les dérivés à chlore axial, les liaisons carbone-chlore et carbone-oxygène sont respectivement plus grandes et plus petites que la moyenne, tandis qu'elles sont normales dans les dérivés à chlore équatorial. Enfin, le couplage de spin direct CH au niveau du carbone anomérique est plus faible quand le substituant anomérique est axial, conformément au caractère s plus faible d'un carbone partiellement doublement lié.



Il est évident que l'effet anomérique a un caractère absolument général, qui dépasse le cadre de la chimie des sucres. Ainsi, la détermination de la structure du méthyl chlorométhyl éther par diffraction d'électrons confirme totalement les propositions de Lucken, en conformation et longueurs de liaison. L'American Chemical Society a organisé deux symposiums sur l'effet anomérique, en 1977 et en 1993. Dans le second, six contributions sur quatorze seulement concernent la chimie des sucres.

L'exposé de ce que j'ai appelé faute de mieux « l'effet de coplanarité » nécessite un rappel préalable : on calcule

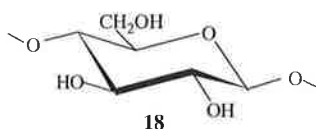
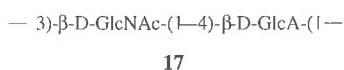
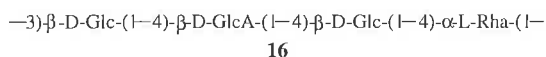
approximativement l'excès d'énergie de la conformation la moins stable d'un cycle comme somme d'incrément, les énergies libres de conformation (ELC), qui caractérisent pour un substituant déterminé, sa tendance à imposer la conformation du cycle où il est équatorial. Or, en 1977, nous avons préparé un oxane substitué qui adoptait la conformation triaxiale **14**. Ceci suggérait que l'ELC d'un substituant non électronégatif en 5 était anormalement élevée. En 1982, Eliel donnait la préparation du *trans*-2,4-diméthylloxane, et observait la conformation **15** pour ce produit. De fait, une série de mesures indique que l'ELC d'une chaîne carbonée en 2 d'un oxane (en 1 ou 5 en nomenclature des sucres) était presque le double de sa valeur habituelle. Ceci confirmait un calcul de Jorgensen [18] : dans le méthoxyéthane, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$, au cours de la rotation autour de la liaison $\text{O}-\text{CH}_2$, ce calcul prédisait que l'excès de stabilité de la conformation *anti* sur la conformation gauche était nettement plus élevé que dans le classique butane. La conformation *anti* du méthoxyéthane correspond atome par atome à la séquence $\text{C}(1)-\text{O}-\text{C}(5)-\text{C}(6)$ d'un hexopyranose, avec la chaîne latérale dans le plan $\text{C}(1)-\text{O}-\text{C}(5)$. Ceci est possible soit dans la conformation chaise telle qu'on la voit sur les formules **1**, **2**, **3**, **12-15**, soit dans une conformation croisée particulière. Le premier cas correspond à la quasi-totalité des configurations d'hexopyranoses, et le calcul semi-quantitatif montre alors que la stabilité de cette conformation est bien plus grande que prévu et que les structures sont relativement rigides. On observe un équilibre entre la conformation traditionnelle et une forme croisée sur la configuration β -D(L)-*ido*. Ceci a peut-être une signification biologique. Par exemple, la biosynthèse de l'héparine commence par l'élaboration d'un polysaccharide régulier, constitué d'hexopyranoses à conformation chaise rigide, mais, à l'étape suivante, la Nature prend soin de transformer certains résidus en dérivés de configuration β -L-*ido* (exactement β -L-iduroniques). Il s'agit peut-être là d'introduire des éléments de flexibilité dans une chaîne autrement trop rigide pour remplir son rôle.



Hélices, simples, doubles et triples

La découverte de la configuration en double hélice de l'ADN se passe évidemment de commentaires. Quelques années auparavant, Pauling avait construit un modèle en hélice des polypeptides, qui a été généralement confirmé depuis avec les progrès de la cristallographie aux rayons X. Cependant, dès 1937, Meyer et Misch publiaient la conformation en hélice de la cellulose, et les spécialistes nous disent que, en ce qui concerne la partie moléculaire de ce travail, la démonstration est définitive. Mais bien qu'il s'agisse d'une hélice au sens géométrique exact, cette hélice, avec deux résidus par tour, est tellement étirée que sa forme n'est pas très excitante pour le chimiste organicien.

Aujourd'hui, les rayons X ont permis de découvrir des hélices dans 47 polysaccharides cristallisés en fibres orientées [19]. Les unités de base sont des mono-, di-, tri-, et tétrasaccharides, ceux-ci parfois ramifiés. Le nombre d'unités par tour varie de 2 à 6. Notons que si cette unité est un oligosaccharide, on peut avoir plus de 6 unités pyranose par tour. Par exemple, dans l'hélice du *gellane* dont l'unité de base est le résidu tétrasaccharidique **16**, il y a 12 unités hexopyranosyle par tour. Les doubles hélices d'axe commun sont en général enroulées dans le même sens, mais il existe un exemple de double hélice avec enroulement antiparallèle, comme dans l'ADN. Il s'agit du sel de potassium de l'acide hyaluronique, polysaccharide présent dans les tissus conjonctifs, dont l'unité de base est le disaccharide **17**.



La structure des polysaccharides fondée sur l'unité α -D-glucopyranosyle liée en 1 et 4, **18**, est particulièrement intéressante. Les amyloses A et B cristallisent en double hélice à six résidus par tour. Ce sont deux hélices à gauche parallèles d'axe commun [20, 21]. Cette disposition ne laisse pas de cavité notable sur l'axe de l'hélice. Mais on sait préparer une famille d'amyloses, les amyloses V qui cristallisent sous la forme d'une hélice à gauche unique et aplatie. Cette hélice est stabilisée par des liaisons hydrogène entre tours consécutifs, comme celle des polypeptides. Le plus intéressant est que l'intérieur de l'hélice forme un canal assez large, de 4,5 Å de diamètre. Toutes les liaisons C-H sont dirigées vers l'intérieur de la cavité, ce qui assure un environnement hydrophobe pour les molécules incluses. De fait, ce canal se remplit d'iode quand l'amylose V est dans la vapeur d'iode, et la couleur bleue intense correspond à celle de l'iode dans les solvants non hydroxylés. On a pu cristalliser ce complexe et donner sa structure [22]. Les atomes d'iode sont alignés sur un axe rectiligne, ou presque, avec une distance entre atomes uniforme de 2,95 Å. Le polysaccharide s'enroule autour de cet axe en hélice avec six résidus glucopyranosyle par tour. L'élévation de chaque tour

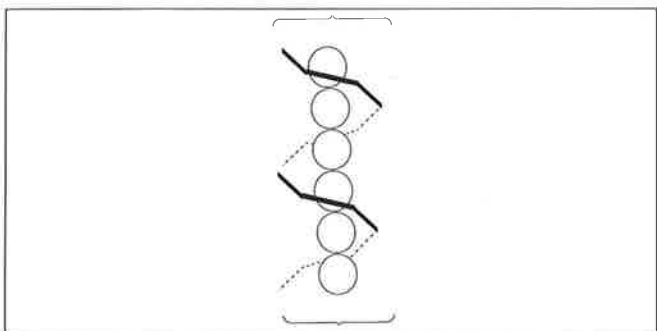


Schéma 3 - Conformation liseron du dérivé iodé de l'amylose V. Chaque résidu pyranosyle est représenté par un segment de droite.

correspond à trois atomes d'iode (schéma 3). On pourrait appeler cette disposition conformation liseron.

L'hélice persiste sans doute en partie dans les solutions d'amylose, et expliquerait la conversion enzymatique facile en composés macrocycliques, les cyclodextrines. Je ne m'étendrai pas sur ces composés en général bien connus. Le dernier exemple concerne la structure d'un composé de ce type, mais non macromoléculaire, le complexe du maltohexaoside **19** avec le triiodure de baryum, (para-nitrophényl- α -maltohexaoside)₂.Ba(I₃)₂. 27 H₂O, qui a été déterminée dans tous ses détails. La maille élémentaire contient 4 anions I₃⁻ qui forment une ligne brisée. Deux molécules du maltohexaoside s'enroulent en hélice sur chaque triiodure, chacune à gauche, mais en relation antiparallèle. La superposition de ces deux hélices donne une cavité cylindrique infinie, déterminée par les hélices, et remplie par les anions triiodure en disposition zig-zag (schéma 4).

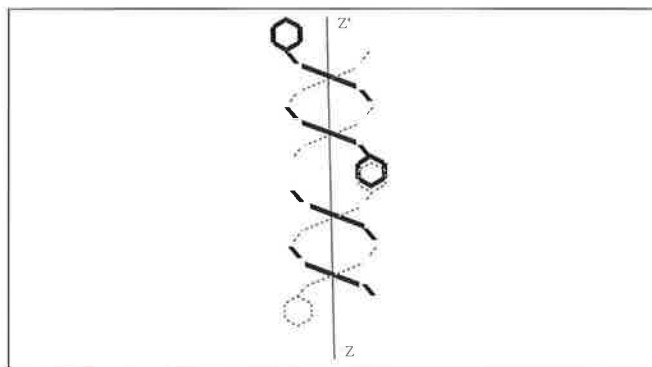
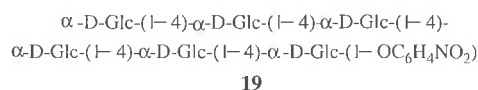


Schéma 4 - Le complexe (paranitrophényl- α -maltohexaoside)₂.Ba(I₃)₂. 27 H₂O. La double hélice schématisée s'enroule sur la chaîne d'atomes d'iode, en ligne brisée, approximativement alignée sur l'axe de l'hélice ZZ', à raison de deux anions I₃ par tour d'hélice.

Conclusion

Tous les effets conformationnels propres aux sucres semblent maintenant connus et leur intégration dans les programmes de modélisation moléculaire [24] doit permettre une analyse de conformation plus sûre et plus rapide des séquences d'oligosaccharides. Il faut cependant rester vigilant, puisque l'expérience des années écoulées a montré qu'il y avait dans cette famille des effets insoupçonnés.

La structure du complexe du maltohexaoside avec l'anion triiodure (schéma 4) fait évidemment penser aux complexes en double hélice décrits par Jean-Marie Lehn quelques années auparavant [25] : dans les complexes de Lehn, des ligands contenant deux ou trois sous-unités bipyridine s'entourent en double hélice autour de deux ou trois cations cuivreux.

Toujours à propos des hélices, après tant de faits solides, je me permettrai d'introduire, à la fin de cette revue, une note spéculative, mais bien de nature à alimenter l'imagination des chimistes et immunochimistes. L'épitope est la séquence d'une macromolécule reconnue par un anticorps, et, pour un polysaccharide, correspond à 5-6 unités mono-

saccharidiques. Or, l'immunisation du cheval ou de la souris par l'acide polysialique de *Neisseria meningitidis*, groupe B, donne un anticorps qui a l'air de correspondre à une séquence de 10 unités. Une interprétation est qu'il s'agit d'un *épitope conformationnel* : l'antigène polysialique aurait la forme d'une hélice à 8-12 unités par tour, et l'anticorps reconnaîtrait des unités appartenant à des tours différents, éloignées sur la chaîne, mais proches dans l'espace [26].

Références

- [1] Cox E.G., Jeffrey G.A., *Nature*, **1939**, *143*, p. 8945.
 [2] Beevers C.A., Cochran W., *Nature*, **1946**, *157*, p. 872.
 [3] Astbury W.T., Davies M.M., *Nature*, **1944**, *154*, p. 84.
 [4] Reeves R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, p. 215, 1737, 2116 ; **1950**, *72*, p. 1499.
 [5] Hassel O., Ottar B., *Acta Chem. Scand.*, **1947**, *1*, p. 929.
 [6] Barton D.H.R., *Experientia*, **1950**, *6*, p. 316.
 [7] Lemieux R.U., Kulling R.K., Bernstein H.J., Schneider W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, p. 1005.
 [8] Lemieux R.U., Kulling R.K., Bernstein H.J., Schneider W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, p. 6098.
 [9] Karplus M., *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, p. 11.
 [10] Tvarovska I., Hricovini M., Petrakova E., *Carbohydr. Res.*, **1989**, *189*, p. 359.
 [11] Edward J.T., *Chem. Ind. (London)*, **1955**, p. 1102.
 [12] Lemieux R.U., Chu N.J., American Chemical Society 1309 Meeting, **1958**.
 [13] Lucken E.A.C., *J. Chem. Soc.* **1959**, p. 2954.
 [14] Guibé L., Augé J., David S., Eisenstein O.J., *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, p. 5579.
 [15] Altona C., *Thesis*, Université de Leydes, **1964**.
 [16] Augé J., David S., *Carbohydr. Res.*, **1977**, *59*, p. 255 ; *Tetrahedron*, **1984**, *40*, p. 2101.
 [17] Eliel E.L., Hargrave K.D., Pietrusiewicz K.M., Manoharan, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, p. 3635.
 [18] Jorgensen W.L., Binning Jr R.C., Bigot B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 4393.
 [19] Chandrasekaran R., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1977**, *52*, p. 311.
 [20] Imberty A., Chanzy H., Perez S., Buléon A., Tran V., *J. Mol. Biol.*, **1988**, *201*, p. 365.
 [21] Imberty A., Perez S., *Biopolymers*, **1988**, *27*, p. 1205.
 [22] Blum T.L., Zugenmaier P., *Carbohydr. Res.*, **1981**, *89*, p. 1.
 [23] Hinrichs W., Sängler W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 2789.
 [24] Pérez S. *et al.*, *Carbohydr. Res.*, **1998**, *314*, p.141.
 [25] Lehn J.-M., Rigault A., Siegel J., Harrowfield J., Chevrier B., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **1987**, *84*, p. 2565.
 [26] Roth J., Rutishauser U., Troy, II F.A., *Polysialic acid, from microbes to men*, Birkhäuser, Bâle, **1993**, p. 3.

Seuils d'absorption des rayons X

Un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination

Valérie Briois* chargée de recherche CNRS,
Christophe Cartier dit Moulin* et ****** chargé de recherche CNRS,
Michel Verdaguer** professeur, directeur du Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires

Summary : *X-ray absorption edge structures : a powerful tool in coordination chemistry*

Synchrotron radiation allows to perform spectroscopic experiments in an energy range from infrared to hard X-rays. The paper shows, through particular examples (role of the geometry, of the oxidation and spin state of the absorber...), how it is possible to extract unique informations from X-ray absorption edges to characterize the electronic structure of the absorbing elements whatever the state of the sample (crystalline, amorphous, liquid, solution, gaseous). The interpretation of the data is proposed at a double level : qualitative, thanks to symmetry theory and more quantitative, thanks to quantum calculations.

Mots clés : *Rayonnement synchrotron, spectroscopie d'absorption des rayons X, seuils d'absorption, éléments de transition.*

Key-words : *Synchrotron radiation, X-ray absorption spectroscopy, edges, transition elements.*

L'obtention de matériaux à propriétés nouvelles mais précises nécessite une connaissance de plus en plus précise de leur structure et de leur structure électronique. Les instruments utilisés quotidiennement et commodément au laboratoire n'y suffisent pas toujours et de grands instruments, regroupés dans des laboratoires nationaux ou internationaux sont nécessaires pour des expériences plus lourdes : sources de rayonnement synchrotron, de neutrons, de muons...

Un article récent de *L'Actualité Chimique* a fait le point sur les apports irremplaçables du rayonnement synchrotron en science des matériaux [1]. Nous abordons dans notre article l'intérêt de cette source de lumière pour l'étude de la structure électronique des éléments de transition qui entrent dans la composition de très nombreux matériaux, à partir de notre expérience en chimie moléculaire des éléments de transition. Il est maintenant bien connu d'un public de plus en plus large que l'EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) permet la détermination de la structure locale (distances, distribution radiale, nombre de voisins) autour d'un atome absorbant, quel que soit l'état du matériau (solide cristallin ou amorphe, solution, gaz...). Il est moins bien connu que les seuils d'absorption sont riches d'informations complémentaires sur la structure électronique de l'élément absorbant. C'est ce que nous essayons de montrer dans la

contribution qui suit, à un double niveau : qualitativement, à l'aide d'arguments relativement simples reposant sur la théorie de la symétrie et des orbitales ; quantitativement, à l'aide de calculs quantiques qui confortent les démonstrations précédentes.

Le seuil d'absorption

La spectroscopie d'absorption des rayons X est connue depuis le début du siècle mais son développement a été relativement lent en raison de difficultés théoriques et expérimentales.

Elle présente cependant bien des atouts. Nous montrons que :

- elle permet de caractériser l'ordre local dans tout matériau, quel que soit son état chimique. Le matériau ne doit pas nécessairement présenter d'ordre à longue distance. C'est une des seules techniques qui permet de caractériser la structure locale (distances interatomiques, nature et nombre de voisins autour de l'atome absorbant), autour de n'importe quel atome dans un matériau, quelle que soit sa mise en forme ;

- chaque atome du matériau peut être étudié séparément (sélectivité chimique ou élémentaire). Comparée à d'autres spectroscopies telles que la RMN, la RPE ou le Mössbauer, elle se distingue par le fait que toutes les espèces atomiques sont accessibles ;

- il est possible d'étudier des processus réactionnels, en concevant des dispositifs expérimentaux permettant de suivre *in situ* le matériau en évolution ;

* Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique, UMR CNRS 130, université Paris-Sud, BP 34, 91898 Orsay Cedex. Tél. : 01.64.46.80.20. Fax : 01.64.46.41.48. E-mail : briois@lure.u-psud.fr

** Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, unité CNRS 7071, université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.62. Fax : 01.44.27.38.41. E-mail : miv ou cartier@ccr.jussieu.fr

– étant donné les modes de détection variés du signal d'absorption, la concentration de l'élément étudié peut n'être que de quelques ppm ;

– la résolution expérimentale est supérieure à celle à laquelle on accède en spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis. Cependant, la résolution de la spectroscopie d'absorption des rayons X reste en grande partie imposée par la largeur intrinsèque du niveau de cœur liée à la durée de vie du trou créé au cours du processus d'absorption. La largeur du trou profond dépend de l'élément absorbant et de la nature du seuil. Pour donner un ordre de grandeur, la largeur des niveaux 1s et 2p de l'atome de chrome sont respectivement 1,2 eV et 0,25 eV.

La spectroscopie d'absorption X correspond à l'excitation d'électrons de niveau de cœur d'un atome donné par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. La règle d'or de Fermi donne une formulation générale de la probabilité de transition $\mu(E)$ d'un électron de l'état fondamental, décrit par une fonction d'onde $\Psi_{\text{fond.}}$, et d'énergie $E_{\text{fond.}}$ vers un état excité, décrit par une fonction d'onde $\Psi_{\text{exc.}}$ et d'énergie $E_{\text{exc.}}$, par absorption d'un photon X d'énergie $h\nu$. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique :

$$\mu(E) \propto \sum_{N_f} |\langle \Psi_{\text{exc.}} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \Psi_{\text{fond.}} \rangle|^2 \delta(h\nu - (E_{\text{exc.}} - E_{\text{fond.}})) \quad (1)$$

où \vec{e} est le vecteur champ électrique polarisation, \vec{r} la variable d'espace, $\vec{e} \cdot \vec{r}$ représente l'opérateur de transition dipolaire $|\hat{O}_{\text{dip.}}|$, l'élément de matrice $\langle \Psi_{\text{exc.}} | \hat{O}_{\text{dip.}} | \Psi_{\text{fond.}} \rangle$ est le moment de transition, \sum_{N_f} représente la somme sur tous les états vacants dans l'état excité et la fonction de Dirac δ indique que le processus d'absorption n'intervient que lorsque l'énergie du photon est égale à l'énergie de la transition.

Selon l'énergie du photon, différents processus physiques conduisent à différentes structures du spectre d'absorption X. Sur la *figure 1* est présenté le spectre d'absorption enregistré au seuil K du nickel d'un complexe moléculaire $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ et les différents processus mis en jeu. Le seuil K correspond à l'excitation d'un électron 1s.

Lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome absorbateur mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 , les transitions électroniques ont

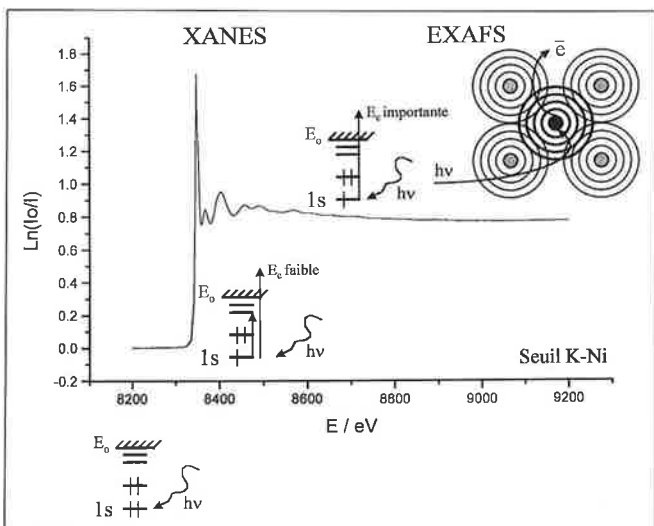


Figure 1 - Spectre d'absorption (seuil K du nickel) pour le solide moléculaire $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

lieu vers les premiers niveaux inoccupés. Dans notre exemple, ces transitions impliquent les premiers niveaux partiellement remplis, non liants ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales atomiques 3d du métal. Elles interviennent avant la rampe d'absorption : cette région est appelée préseuil. Lorsque l'énergie du photon augmente, sans dépasser l'énergie E_0 , on observe une augmentation rapide du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil. Lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure à E_0 surviennent les transitions vers les états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen important. Il est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants (diffusion à n corps). Cette partie du spectre d'absorption s'étend de quelques eV en-dessous du seuil à environ 50 eV au-delà. Elle est appelée spectre XANES (X-ray absorption near edge structure). Ces structures près du seuil contiennent donc des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbateur et sur sa structure électronique.

La partie EXAFS s'étend de 50 à 1 000 eV au-delà du seuil d'absorption et correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Le libre parcours moyen est alors plus faible. Le photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple ($n = 2$) avec les atomes entourant l'atome absorbateur. L'EXAFS permet de caractériser la nature des voisins de chaque espèce atomique, les distances absorbateur-voisins et le désordre au sein d'un matériau. Le formalisme de diffusion simple appliqué au traitement des données EXAFS est largement utilisé par les chimistes depuis une vingtaine d'années [2].

Plus complexes à analyser que l'EXAFS, les seuils sont moins couramment utilisés comme outil de caractérisation. Malgré cela, la compréhension des phénomènes qui les sous-tendent est à l'heure actuelle suffisante pour qu'ils soient utilisés par les chimistes de manière fiable pour caractériser les matériaux. Le propos de cet article est de montrer comment il est possible d'obtenir qualitativement, et dans certains cas quantitativement, des informations structurales et électroniques à partir de l'étude des structures de seuil. Plus précisément, nous montrons sur des systèmes simples et parfaitement caractérisés par ailleurs, l'influence qualitative qu'ont sur les seuils K et L des métaux de transition les paramètres structuraux (tels que la symétrie locale autour de l'absorbateur et les distances métal-ligand) et les paramètres électroniques (tels que l'occupation de la couche de valence, l'état d'oxydation formel du métal et l'état de spin). Nous présentons ensuite les formalismes qui permettent de simuler les seuils K des métaux de transition (dans une approche diffusion multiple) et L (dans une approche multiplet). Nous verrons comment ces simulations permettent d'extraire quantitativement les informations contenues dans les spectres.

Approche qualitative : orbitales et symétrie

Étant donnée la nature locale du phénomène, dans une approche monoélectronique, le moment de transition est gouverné par les règles de sélection atomiques.

En spectroscopie atomique, pour une transition dipolaire électrique, les transitions autorisées suivent les règles de sélection : $\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 1$ [ΔS représente la variation d'état de spin de l'atome absorbant durant la transition, ΔL représente la variation de moment orbital et ΔJ celle du moment total ($J = L + S$)]. Aux seuils K et L_1 , un électron s ($\ell = 0$) n'est donc excité que vers des orbitales atomiques de symétrie p ($\Delta\ell = +1$) (figure 2). Les transitions vers les niveaux atomiques d sont interdites car $\Delta\ell = +2$. Aux seuils $L_{2,3}$, un électron p ($\ell = 1$) est excité vers les premiers niveaux vacants de symétrie s ($\Delta\ell = -1$) (avec une faible probabilité) et de symétrie d ($\Delta\ell = +1$) avec une probabilité plus importante de plusieurs ordres de grandeur. La création d'un trou de symétrie 2p entraîne un couplage spin-orbite ($\ell = 1$ et $s = 1/2$) et conduit à des valeurs de $j = 3/2$ ou $1/2$. On a donc deux états finals : $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$. Aux seuils $L_{2,3}$ sont associées les transitions $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ (état $P_{3/2}$ pour le seuil L_3 et à plus haute énergie, état $P_{1/2}$ pour le seuil L_2).

La spectroscopie d'absorption X est donc une technique qui sonde sélectivement le moment orbital des états vacants de l'atome absorbant. Le choix de l'énergie permet une double sélectivité : celle de l'élément sondé et celle du niveau orbitalaire sondé.

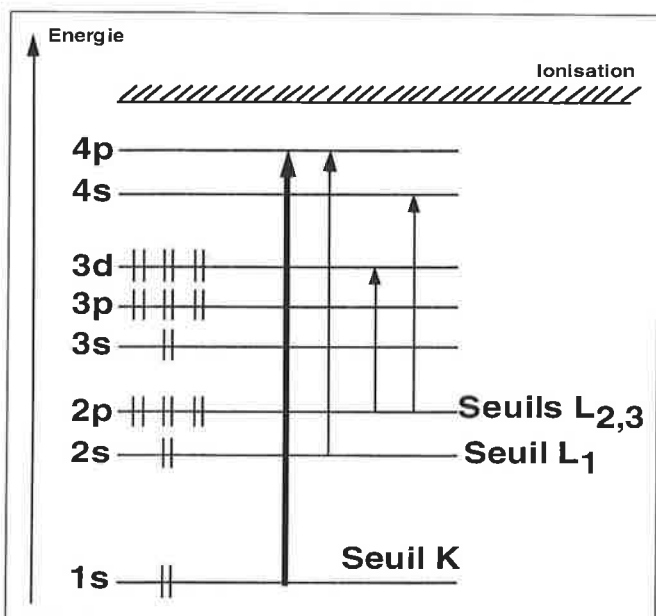


Figure 2 - Représentation schématique des transitions autorisées dans l'approximation dipolaire électrique pour différents seuils d'absorption.

Le seuil K : un outil pour prédire la symétrie des complexes moléculaires

Dans une molécule, les orbitales atomiques (OA) de l'absorbant construites avec celles des atomes de son environnement chimique les orbitales moléculaires (OM). L'énergie des transitions et leur intensité se trouvent modifiées par le changement de symétrie lié à la présence des voisins. Nous montrons dans cette partie l'influence de la symétrie locale de l'ion de transition sur l'intensité et la polarisation des transitions observées au seuil K.

Expérimentalement, les seuils K des complexes de métaux de symétrie T_d présentent un préseuil intense, contrairement aux complexes de symétrie O_h . Un exemple est donné sur la

figure 3. Ce résultat peut s'expliquer sur la base de considérations de théorie des groupes [3] permettant de prévoir la nullité ou non du moment de transition (relation (1)).

Le préseuil correspond à des transitions vers les premiers niveaux complètement ou partiellement vides auxquels participent les orbitales atomiques 3d du métal. La symétrie ponctuelle lève la dégénérescence des niveaux 3d et donne des OM t_{2g} et e_g^* dans un octaèdre, e et t_2^* pour un tétraèdre (figure 3). Dans l'octaèdre, les seules orbitales atomiques du métal qui participent aux niveaux moléculaires (t_{2g} , e_g^*) sont les orbitales 3d. Pour le tétraèdre, l'orbitale moléculaire $t_2^*(2)$ est composée d'orbitales du ligand et d'orbitales 3d et 4p du métal. Or, au seuil K, seules les transitions vers des niveaux de symétrie p sont autorisées. C'est pourquoi, un préseuil intense est observé pour le complexe tétraédrique du manganèse ; il est d'intensité beaucoup plus faible pour le complexe octaédrique (figure 3). Le poids des orbitales atomiques 4p dans l'orbitale moléculaire impliquée dans la transition du préseuil peut être corrélé à l'intensité intégrée du pic d'absorption [4].

Le résultat peut être généralisé : lorsque l'atome absorbant est dans un environnement centrosymétrique (O_h , D_{4h} ...), le préseuil est peu intense. Pour un environnement non centrosymétrique (T_d , C_{4v} , D_{2d} ...), il est plus intense. L'intensité de cette transition est donc une bonne signature de la symétrie du site de l'atome absorbant.

Bien que d'intensité théoriquement nulle pour les systèmes centrosymétriques, le préseuil est toujours observé. Il y a relaxation des règles de sélection ; par couplage vibronique [5] bien connu en spectroscopie UV-visible ou par l'existence de transitions quadripolaires électriques négligées dans l'approximation dipolaire [6-8]. Aux seuils K des métaux de transition, la contribution de ces deux phénomènes n'excède pas 3 à 4 % du maximum du signal d'absorption [9].

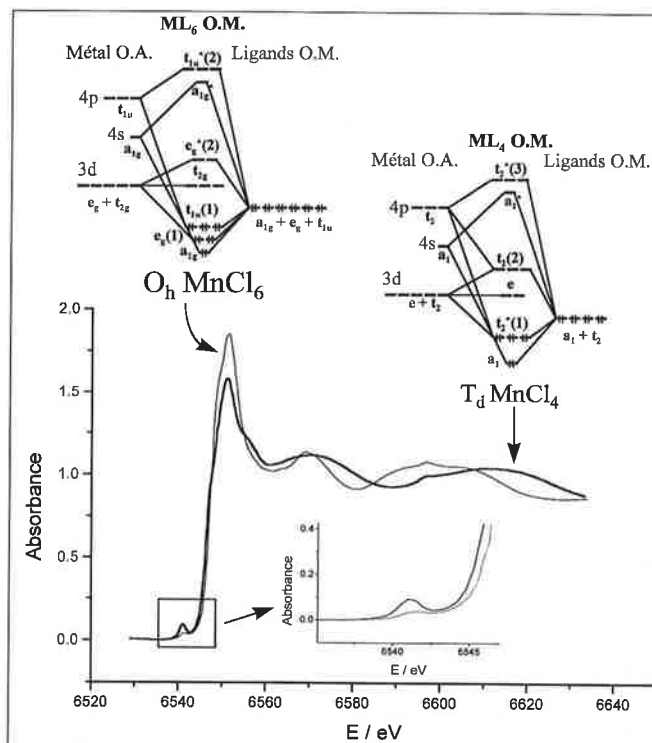


Figure 3 - Seuils K du manganèse et diagrammes d'orbitales moléculaires des complexes $MnCl_4$ (T_d) et $MnCl_6$ (O_h).

L'effet de la symétrie se manifeste également sur les transitions observées dans la montée du seuil et au maximum d'absorption [10]. Ces bandes peuvent être décrites en première approximation comme des transitions vers des états discrets de symétrie $4p$.

Les spectres de complexes de symétrie octaédrique se caractérisent par une transition particulièrement intense au sommet du seuil que l'on appelle raie blanche (*figure 3*). Cette appellation rappelle le temps lointain où les spectres d'absorption étaient enregistrés sur plaque photographique, où le maximum d'absorption correspondait à une raie blanche sur la plaque. La faible largeur de cette raie et sa grande intensité sont dues à la dégénérescence des niveaux $4p$ dans cette symétrie (*figure 4*).

Dans le cas des complexes de symétrie tétraédrique, on observe également un maximum d'absorption mais d'intensité plus faible que dans le cas de l'octaèdre (*figure 3*). La différence d'intensité entre les deux symétries résulte du fait que pour un tétraèdre le nombre d'états vacants $4p$ est partagée entre les deux niveaux de symétrie t_2^* (*figure 3*). Plus le préseuil est intense, moins le maximum d'absorption le sera.

Les niveaux antiliants $4p$ dégénérés en symétrie O_h ou T_d se séparent en niveaux d'énergie différents lorsque la symétrie autour du métal diminue (*figure 4*). Le seuil d'absorption est sensible à cette levée de dégénérescence des orbitales $4p$ (*figure 5*).

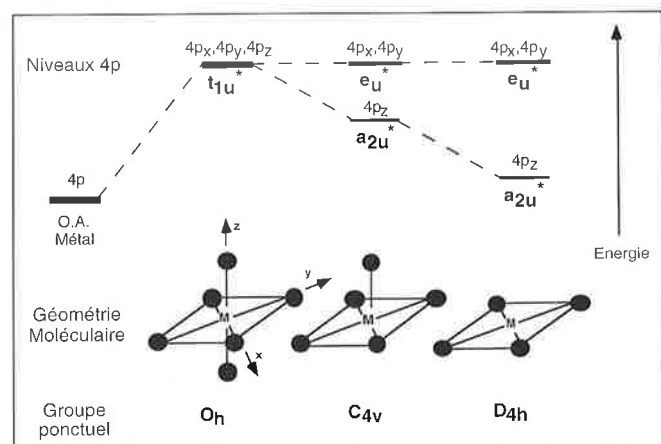


Figure 4 - Évolution qualitative des niveaux $4p$ du métal pour différentes géométries.

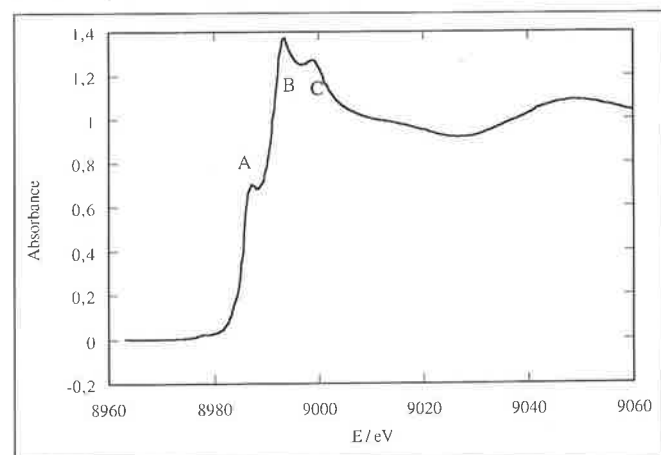


Figure 5 - Seuil K du cuivre du complexe plan carré de symétrie D_{4h} $Cu^{II}(\text{éthylènediamine})_2$.

En symétrie D_{4h} , les spectres sont toujours caractérisés par [11, 12] :

- i) un préseuil de très faible intensité (présence d'un centre d'inversion) ;
- ii) une bande bien définie dans la montée du seuil, (A), correspondant en première approximation à la transition $1s \rightarrow (OM (4p_z(a_{2u})))$ et un seuil correspondant à la transition $1s \rightarrow (OM (4p_x, 4p_y (e_u)))$.

Notre approche fondée sur la symétrie permet de prévoir la polarisation (z) de la bande (A), confirmée expérimentalement sur des monocristaux de complexes plan carré du cuivre(II) [13] ou du nickel(II) [14]. La structure (A) est toujours observée dans les spectres de complexes plans carrés. Néanmoins, la présence de deux transitions B et C au sommet du seuil de ces complexes (*figure 5*) – au lieu d'une unique transition vers les orbitales moléculaires dégénérées ($4p_x, 4p_y (e_u)$) prévue par notre approche simplifiée – montre que les choses sont plus complexes. Nous sommes à la limite de l'approche qualitative que nous venons d'exposer. Des formalismes plus complexes sont nécessaires pour extraire toute l'information contenue dans les spectres. On peut retenir cependant que les seuils K sont des signatures très lisibles de la symétrie d'un complexe de métal de transition.

Il n'en va pas de même aux seuils $L_{2,3}$ où les différences entre deux spectres de complexes de symétries différentes peuvent être très petites [15]. Ceci tient essentiellement à l'existence d'une multitude de transitions possibles liées aux interactions entre les couches incomplètes de moment orbital différent ($2p$ et $3d$). Les transitions (nombre et nature) vont certes dépendre très fortement de la symétrie locale, mais l'énergie moyenne de ces transitions n'est pas suffisamment différente pour que les spectres soient facilement utilisés pour identifier la symétrie d'un site. Les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition seront donc un outil moins puissant que les seuils K pour prédire la symétrie du site de l'atome absorbeur.

Influence de la distance métal-ligand

Dans un complexe moléculaire, toutes choses étant égales par ailleurs, un raccourcissement des distances métal-ligand entraîne une déstabilisation des niveaux moléculaires antiliants. On s'attend donc à observer un déplacement de l'ensemble des bandes du spectre à plus haute énergie. Ce phénomène est illustré de manière élégante en suivant l'évolution des seuils K au cours d'une transition de spin dans un complexe moléculaire. Sur la *figure 6* sont représentés les spectres, enregistrés au seuil K du fer, du complexe pseudo-octaédrique à transition de spin $Fe(o\text{-phénantroline})_2(NCS)_2$, de part et d'autre de la transition thermo-induite, soit à 300 K pour l'isomère haut spin et 77 K pour l'isomère bas spin [16].

Le dépeuplement des niveaux moléculaires antiliants à caractère $3d$ lorsqu'on passe de la forme haut spin ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) à la forme bas spin ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) s'accompagne d'une contraction de la première sphère de coordination autour du fer ($\Delta R(Fe-N) = 0,24 \text{ \AA}$). Cette contraction se traduit par le déplacement de plusieurs eV de l'ensemble des résonances impliquant les niveaux $4p$ antiliants.

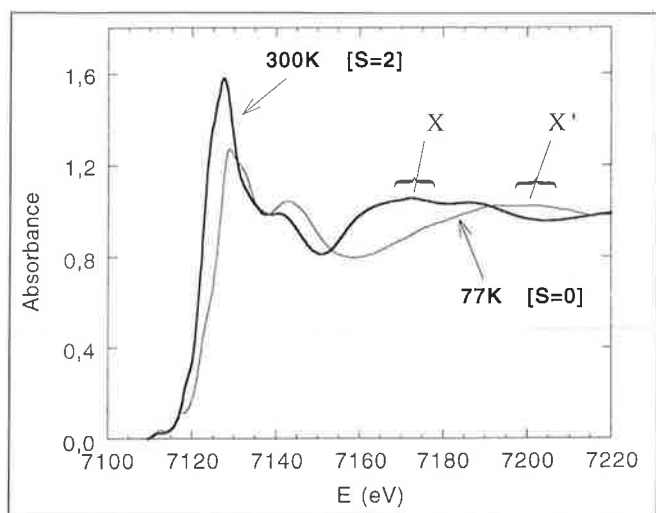


Figure 6 - Seuils K du fer du complexe à transition de spin $Fe(phen)_3(NCS)_2$ dans l'état haut spin ($S = 2$, $T = 300$ K) et bas spin ($S = 0$, $T = 77$ K).

La position en énergie des structures de seuils dépend donc des distances métal-ligand. Natoli a proposé une relation [17] entre la position en énergie des transitions vers le continuum E_x et la distance d (métal-ligand) :

$$E_x d^2 = cte \quad (2)$$

E_x est définie par rapport à un zéro en énergie qui peut être l'énergie d'une transition vers un état lié comme le préseuil. Dans notre exemple, pour les résonances X (≈ 7180 eV) et X' (≈ 7193 eV) avec origine des énergies celle de la transition vers le premier état inoccupé (≈ 7112 eV), le rapport des énergies est égal à 0,84 alors que le rapport du carré de la moyenne des distances Fe-N premiers voisins est 0,85 [16]. La « règle » de Natoli est vérifiée.

Lors de la comparaison de spectres appartenant à une série d'échantillons proches et présentant des résonances semblables mais décalées en énergie, cette règle peut donc apporter des informations précieuses sur la variation des distances dans la série.

Cet effet n'est pas observé aux seuils $L_{2,3}$ car les niveaux 3d impliqués dans les transitions ont essentiellement un caractère non liant et sont donc moins perturbés par une diminution des distances que les niveaux antiliants 4p. Ces seuils ne seront donc pas *a priori* utilisés pour mettre en évidence les variations de distances.

Structure électronique de l'atome absorbant

La spectroscopie d'absorption X est une sonde des niveaux vacants, non liants et antiliants. L'occupation électronique des niveaux de valence régit l'intensité des transitions, leur nombre et leur forme, car elle détermine dans la relation (1) le nombre d'états vacants dans l'état excité et/ou le moment de transition [8]. Dans le cas des complexes de métaux de transition, la couche de valence est constituée des orbitales atomiques nd du métal. On peut moduler l'occupation de ces niveaux en changeant l'ion métallique dans une série donnée, le degré d'oxydation du métal ou son état de spin. Nous commentons successivement ci-dessous l'influence de chacun des trois paramètres sur les structures de seuil.

Occupation électronique des couches de valence et intensité des transitions

Pour observer une transition vers un niveau orbitalaire donné, il faut que ce niveau soit (partiellement) vacant.

Les OA 3d des métaux de transitions sont majoritaires dans les OM impliquées dans les préseuils des seuils K. On s'attend donc à observer des variations d'intensité du préseuil quand on passe d'une configuration $3d^0$ à une configuration $3d^{10}$. Ce résultat est illustré sur la figure 7 avec la série de complexes quasi tétraédriques à ligands polypyrazolylborate $M(B(3\text{-isopropyl-pyrazol-1-yl})_4)_2$ pour $M = Co^{2+}$ à Zn^{2+} (soit de d^7 à d^{10}) [19]. L'intensité intégrée du préseuil est reliée quantitativement au nombre d'états vacants pour laquelle la transition est autorisée. Dans le cas de la symétrie T_d , la transition est autorisée vers les niveaux antiliants de symétrie t_2^* (2) (figure 3) ; c'est donc l'occupation de ces niveaux qui va régir l'intensité intégrée du préseuil. Le nombre d'états vacants de symétrie t_2^* est dans le même rapport que l'aire du préseuil : 3 (Co) : 2 (Ni) : 1 (Cu) : 0 (Zn).

L'analyse précédente est simplifiée puisqu'elle n'inclut pas les effets d'états multiplets du complexe dans l'état fondamental ($1s^2...3d^n$) et dans l'état excité ($1s^1...3d^{n+1}$) relaxé par le trou profond qui jouent sur la largeur du préseuil et sur sa forme [20]. L'intensité intégrée du préseuil aux seuils K des métaux de transition, toutes choses étant égales par ailleurs, est un bon indicateur de l'occupation des niveaux 3d.

Les seuils $L_{2,3}$ sondent, eux, directement les niveaux 3d. L'analyse des intensités intégrées des résonances aux seuils L_2 et L_3 donne accès aux taux d'occupation des niveaux d : il devient possible de quantifier le transfert de charge ligand

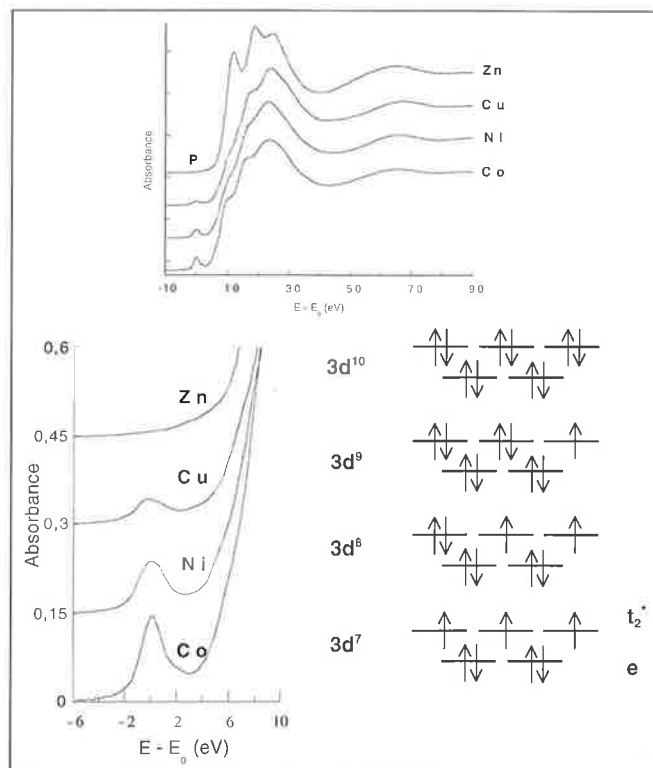


Figure 7 - Corrélation de l'intensité intégrée du préseuil aux états vacants t_2^* . Seuils et préseuils de complexes pseudo-tétraédriques $M(B(3\text{-isopropyl-pyrazol-1-yl})_4)_2$. Les spectres ont été recalés en énergie de manière à positionner arbitrairement les préseuils à 0 eV.

métal. George *et al.* [21] corrèlent l'intensité intégrée des 2 seuils ($L_2 + L_3$) de protéines au cuivre au transfert de charge sur le cuivre.

État d'oxydation formel du métal et énergie des transitions

L'augmentation du degré d'oxydation de l'ion métallique (et donc de sa charge réelle) s'accompagne de :

- la stabilisation des niveaux moléculaires occupés liants (en particulier des niveaux profonds) par diminution de l'effet d'écran ;

- la déstabilisation des niveaux antiliants par diminution des distances qui accompagne le plus souvent l'augmentation de la charge.

Ceci entraîne un déplacement de toutes les transitions vers les hautes énergies. Ce phénomène est illustré sur la *figure 8* pour des complexes tétraédriques $K_n(MnO_4^n)$ avec $n = 1, 2$ et 3 (configuration électronique $3d^0, 3d^1$ et $3d^2$) [18]. On voit que le préseuil se déplace vers les hautes énergies quand le degré d'oxydation du métal augmente (1,8 eV pour Mn(V), \rightarrow 3,2 eV pour Mn(VI) \rightarrow 4,0 eV pour Mn(VII)). Les calculs sur ce système [22] montrent que l'effet prépondérant est l'abaissement du niveau de cœur par diminution de l'effet d'écran car la diminution des distances Mn-O est faible (de l'ordre de 0,06 Å lorsque n varie de 1 à 3) et son effet sur la déstabilisation des niveaux de valence n'est pas observable.

Cet effet est observé sur le préseuil et sur les autres transitions. Cependant, il est délicat de tirer des conclusions relatives au degré d'oxydation basées, par exemple, sur la seule position de la rampe d'absorption. En effet, d'autres effets peuvent déplacer la rampe du seuil d'absorption : variation des distances, de la symétrie... La position du préseuil est, à géométrie constante, la seule indication fiable d'un degré d'oxydation.

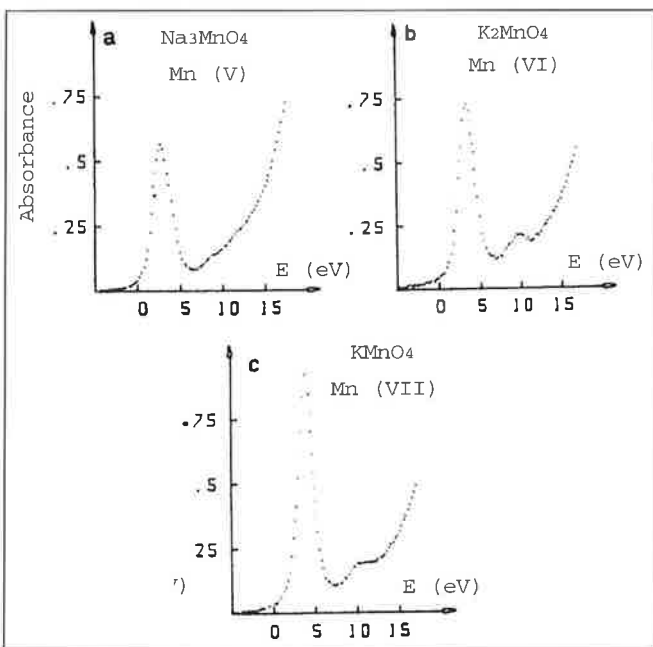


Figure 8 - Préseuil de manganates MnO_4^n à différents degrés d'oxydation du manganèse : a) Hypoman-ganate $Na_3Mn^V O_4$ ($3d^2$), solide ; b) $K_2Mn^{VI} O_4$ ($3d^1$), solution ; c) $KMn^{VII} O_4$ ($3d^0$), solution [22].

Aux seuils $L_{2,3}$ comme au seuil K, on observe un déplacement vers les hautes énergies de toutes les bandes du spectre quand le degré d'oxydation augmente, toutes choses étant égales par ailleurs. Le déplacement est dû à la stabilisation du niveau profond 2p [15].

Ces seuils sont utilisés de manière qualitative pour la caractérisation des minéraux connus pour leurs compositions chimiques à valence multiple [23].

État de spin

Reprenons l'exemple du complexe à transition de spin $Fe(phen)_2(NCS)_2$. L'état de spin n'influence pas de manière directe le seuil K d'un ion de transition (*figure 6*), excepté pour le préseuil qui met en jeu des transitions vers les niveaux 3d.

En effet, les transitions dipolaires autorisées ($\Delta\ell = \pm 1$) ont lieu vers des états de symétrie p, alors que le spin est porté par les orbitales d. Mais une transition de spin n'implique pas seulement un changement de configuration électronique.

Elle s'accompagne d'une contraction des distances métal-ligand quand on passe de la forme haut spin à bas spin. Les évolutions observées sur les seuils K, conséquences du changement d'état de spin, reflètent essentiellement le changement de l'ordre local autour du métal, comme le montre la modélisation des sections efficaces ci-après. Le seuil K est insuffisant pour assigner sans ambiguïté l'état de spin du métal.

Le développement très récent de techniques résolues en spin [24] ouvre néanmoins de nouvelles perspectives pour l'étude du spin au seuil K des métaux de transition. Fondée sur la dépendance en spin du spectre d'émission, cette technique nécessite un spectromètre haute résolution pour séparer et choisir sélectivement les différents états de spin polarisés de l'état final dans le spectre de fluorescence K_{β} .

La validité de cette technique est très joliment démontrée avec l'étude des composés MnO et MnF_2 au seuil K du manganèse [24].

Dans le solide haut spin MnF_2 par exemple, l'intensité du préseuil sur le spectre de spin majoritaire est nulle car la bande 3d de spin majoritaire est pleine, tandis qu'il existe un préseuil sur le spectre de poudre dû aux transitions 1s vers les états 3d de spin minoritaire.

Les seuils $L_{2,3}$ peuvent eux être utilisés comme une méthode de caractérisation précise du spin porté par l'ion de transition car les états finals des transitions impliquent les niveaux électroniques 3d porteurs de l'essentiel du spin. Les modifications de l'état de spin du métal s'accompagnent de variations importantes des formes de spectres (*figure 9*) et plus particulièrement du rapport de branchement (branching ratio) défini comme le rapport :

$$B = \frac{I(L_3)}{I(L_2) + I(L_3)}$$

où $I(L_3)$ et $I(L_2)$ sont les intensités intégrées des seuils L_3 et L_2 .

La valeur de B est caractéristique de l'état de spin du métal [25]. Les seuils L sont donc l'outil de choix pour la caractérisation du spin.

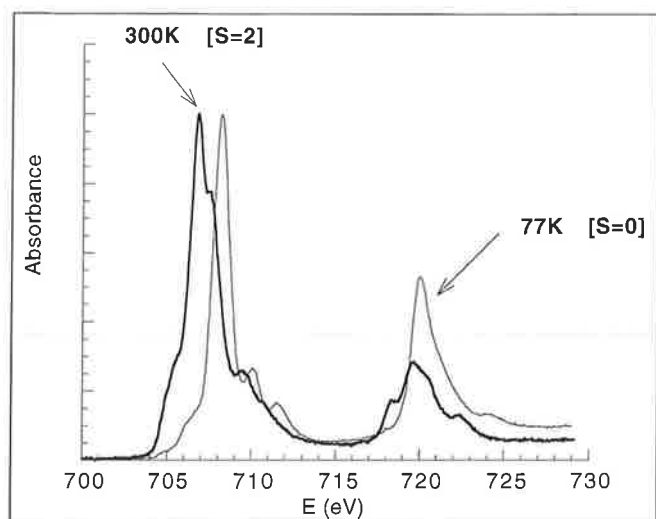


Figure 9 - Seuils $L_{2,3}$ du fer du complexe à transition de spin $Fe(phen)_2(NCS)_2$ dans l'état haut spin ($S = 2$, $T = 300$ K) et bas spin ($S = 0$, $T = 77$ K).

Conclusion

Cette approche qualitative en terme d'orbitales moléculaires est une première étape dans la compréhension des seuils d'absorption. Son point fort est l'obtention simple et rapide d'informations fiables sur la structure électronique d'un atome donné dans un matériau. La caractérisation de matériaux inconnus par cette approche nécessite toujours l'enregistrement parallèle de données pour des composés modèles. Les informations restent essentiellement qualitatives. Pour progresser dans la compréhension des seuils et pour faire de cette spectroscopie un outil puissant, il est indispensable de dépasser cette étape préliminaire. Depuis une quinzaine d'années, plusieurs formalismes de calcul des sections efficaces d'absorption se sont développés. Nous les présentons maintenant en essayant de dégager leurs forces et leurs limites.

Approche quantitative : calculs quantiques

Deux approches ont été développées pour rendre compte des structures observées dans les seuils : l'approche **diffusion multiple** [26] et l'**approche multiplet** [27, 28]. Les domaines de validité des deux formalismes sont distincts car les états excités qui interviennent dans le calcul sont de nature différente. On distingue en effet deux cas : soit il est possible de décrire simplement l'interaction entre le trou profond et le photoélectron lorsque la différence d'énergie entre le niveau profond et les premiers états excités du système est grande, soit l'interaction entre le trou et le photoélectron devient le phénomène majeur, quand la différence d'énergie entre l'état initial et les états finals de la transition est plus faible.

Ainsi, la technique de **diffusion multiple** convient au calcul des seuils d'absorption dans lesquels l'état final du photoélectron est faiblement perturbé par la présence du trou et délocalisé. C'est le cas des **seuils K** de pratiquement tous les éléments du tableau périodique et des seuils **L** des atomes lourds (à partir de l'argent). La technique d'interaction mul-

tiplet reproduit bien les seuils où les états sondés sont plutôt localisés voire atomiques et fortement perturbés par la présence du trou. C'est le cas des **seuils $L_{2,3}$** des métaux de transition (états sondés 3d, 4d ou 5d) et des **seuils M** des terres rares (états sondés 4f à caractère fortement atomique).

Approche de la diffusion multiple : calcul des seuils K

La diffusion multiple est une technique de résolution de l'équation de Schrödinger qui permet de calculer des fonctions d'onde pour l'état excité. L'approche du phénomène d'absorption est purement monoélectronique. La fonction d'onde ne décrit que l'électron éjecté dans l'approximation dipolaire électrique. L'influence du trou profond sur tous les niveaux est en général traitée dans l'approximation « $Z + 1$ », *i.e.* l'état excité est calculé avec les fonctions d'onde correspondant à l'élément $Z + 1$. Il s'agit évidemment d'une approximation importante qui ne prend pas en compte les phénomènes multiélectroniques.

Déroulement du calcul

On résout l'équation de Schrödinger pour un photoélectron évoluant dans un potentiel effectif monoélectronique décrivant l'action de tous les électrons du solide ou de la molécule sur ce dernier. Ce potentiel est construit dans l'approximation dite « muffin-tin ».

Les points les plus délicats de ces calculs sont les suivants :

1) La modélisation du potentiel et plus particulièrement le potentiel d'échange qui rend compte du principe d'exclusion de Pauli. Il faut, pour chaque nouveau calcul, tester plusieurs modélisations des potentiels d'échange avant de déterminer celui qui décrit le mieux la structure électronique du système.

2) La construction de l'amas d'atomes pour lequel on souhaite mener le calcul. Cette étape nécessite la connaissance des positions cristallographiques des atomes. Contrairement à l'EXAFS où les hypothèses sur la structure du composé sont affinées par ajustement au spectre expérimental, la simulation du seuil par diffusion multiple est pour l'instant une technique arbitraire d'essai/erreur manuelle. Le point de départ n'est pas l'expérience mais la structure qui permet de calculer les potentiels du système. A posteriori, on compare le spectre calculé et le spectre expérimental et on modifie soit le potentiel, soit la structure. On procède par itération successive, jusqu'à ce que l'accord entre le calcul et l'expérience soit bon. L'ajustement automatique ne peut être réalisé car trop de paramètres entrent en jeu pour obtenir des résultats physiquement significatifs. Le retour à la première étape du calcul, la structure, à chaque essai, nécessite souvent des dizaines, voire des centaines d'heures de calcul sur des ordinateurs performants pour l'étude complète d'un système.

Points forts et limites du calcul

Malgré la lourdeur des calculs, de nombreux systèmes chimiques ont été étudiés [29]. Le formalisme permet d'obtenir des informations sur l'arrangement atomique à

moyenne distance autour de l'élément absorbant complémentaires de celles obtenues en EXAFS. Elle est particulièrement adaptée à la description de problématiques chimiques mettant en jeu des variations de structure sous contrainte extérieure : matériau à transition de phase [30], à transition de spin, évolution sous pression [30] ou en température [16, 23].

Le formalisme diffusion multiple est également précieux pour prévoir la polarisation des bandes observées dans les seuils d'absorption car la section efficace d'absorption est calculée pour chaque composante du moment dipolaire électrique. On peut ainsi retrouver les résultats prévus dans l'approche qualitative précédente et comprendre ce que cette approche n'avait que partiellement expliqué [10, 18].

Approche interaction de multiplets : calcul des seuils $L_{2,3}$

Pour calculer les seuils $L_{2,3}$ de métaux de transition, on utilise une approche multiélectronique développée dans le formalisme du champ cristallin. Pour un atome, les transitions $2p^63d^n \rightarrow 2p^53d^{n+1}$ sont autorisées. Les paramètres qui fixent les transitions possibles et leurs énergies sont :

- le couplage spin-orbite des niveaux 2p (termes $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$) et des niveaux 3d ;

- la répulsion interélectronique dans la configuration $2p^53d^{n+1}$. L'interaction électron-électron détermine les termes spectroscopiques (^{2S+1}X) dans le couplage LS de Russell-Sanders. A la configuration électronique $2p^53d^{n+1}$ correspondent les termes déterminés par $L = \sum \ell_i$ et de $S = \sum s_i$. L'application du champ cristallin sur les niveaux 3d provoque l'éclatement des termes.

La répulsion entre les électrons de cœur p et les électrons de valence nécessite un modèle où les corrélations entre électrons sont traitées exactement pour reproduire les seuils expérimentaux.

Déroulement du calcul

Le principe du calcul des multiplets est de construire les fonctions avec un hamiltonien qui prend en compte :

- les interactions coulombiennes et d'échange 2p-3d et 3d-3d ;

- le couplage spin-orbite des niveaux 2p et 3d ;
- l'éclatement par le champ cristallin des niveaux 3d.

Le principe de la chaîne de programmes développée par Thole [27, 28] est de calculer *ab initio* les interactions coulombiennes d'échange et de couplage spin-orbite, dans l'état initial pour un ion libre $2p^63d^n$ et dans l'état final avec la configuration $2p^53d^{n+1}$. La symétrie sphérique est O_3 . On applique ensuite le champ cristallin qui réduit la symétrie O_3 à la symétrie réelle du complexe en utilisant les techniques classiques de la théorie des groupes.

Points forts et limites du calcul

Seule la symétrie de la première couche de voisins est introduite par le paramètre de champ cristallin 10Dq. C'est un point délicat du calcul. Selon la symétrie du champ cristallin, on introduit un nombre variable de paramètres :

- 1 pour les symétries O_h (10Dq) et T_d ,

- 3 pour la symétrie D_{4h} ,

- 8 pour la symétrie C_{2h} .

Le nombre rapidement croissant de paramètres explique qu'en pratique, les symétries plus basses que D_{4h} n'ont jamais été abordées dans ces calculs.

Le modèle est purement électrostatique. Il n'agit que sur les niveaux d métalliques. La nature des ligands, les distances métal ligands – donc la liaison chimique – ne sont pas directement prises en compte dans le calcul. Ces paramètres sont englobés dans la valeur ajustable du champ cristallin. Pour des systèmes peu covalents, la plupart des bandes des spectres d'absorption sont reproduites par le calcul. Dans d'autres cas, on essaie de tenir compte de la liaison chimique en utilisant un modèle d'hybridation où la covalence est introduite, dans l'état fondamental, par une interaction de configuration $\alpha|3d^n\rangle + \beta|3d^{n+1}\underline{L}\rangle$. \underline{L} représente un ligand qui a transféré un électron dans les orbitales d du métal ($3d^{n+1}$). $|3d^{n+1}\underline{L}\rangle$ est une configuration électronique de transfert de charge. L'état excité est traité de la même manière. En ajustant le spectre calculé au spectre expérimental, on obtient le pourcentage de chacune des configurations et une description de la délocalisation électronique résultant de la liaison chimique. Cette approche a été utilisée pour évaluer la délocalisation électronique dans des complexes moléculaires [31-34].

L'approche multiplet est un formalisme qui ouvre de grandes perspectives dans l'exploitation des seuils L. Les calculs permettent de caractériser l'état fondamental de l'ion dans le composé et de déterminer :

- la symétrie du site de l'absorbant ;

- le degré d'oxydation de l'ion ;

- l'état de spin de l'ion : on accède à la valeur moyenne S de l'état fondamental ;

- les constantes de couplage spin-orbite des niveaux 2p et 3d.

Le calcul utilisant l'hybridation donne une idée de la charge réelle portée par l'ion, en évaluant les transferts électroniques associés à la liaison chimique.

Complémentarité des études aux seuils K et $L_{2,3}$

On mesure à ce qui précède que les seuils K, sensibles à la géométrie et à la structure autour de l'absorbant et calculés par l'approche diffusion multiple et les seuils L, reflètent de la structure électronique de l'absorbant et calculés dans l'approche multiplet, sont deux sondes complémentaires, pour qui s'intéresse à la structure stéréochimique et électronique des complexes moléculaires des éléments de transition ou des solides cristallins.

Cette complémentarité apparaît particulièrement dans l'étude des systèmes à transition de spin où, au cours de la transition, **structure électronique** et **arrangement atomique** varient de manière corrélée. Nous illustrons cette complémentarité par l'étude des seuils K et $L_{2,3}$ du fer dans le complexe à transition de spin $Fe(phen)_2(NCS)_2$ pour les états haut et bas spin [16].

Pour le calcul des seuils K dans l'approche diffusion multiple, les positions cristallographiques des atomes d'une molécule de $Fe(phen)_2(NCS)_2$ déterminées par diffraction

des rayons X pour les états haut spin et bas spin sont utilisés pour construire le potentiel effectif vu par le photoélectron. Les configurations électroniques de l'absorbeur sont identiques pour les deux calculs et l'état de spin n'est pas pris en compte.

On voit sur la *figure 10* que l'accord entre la simulation et l'expérience est très bon. Le calcul permet de reproduire toutes les évolutions observées sur les seuils. Ces évolutions trouvent donc clairement leur origine dans les modifications structurales autour de l'absorbeur. Elles montrent que les calculs de diffusion multiple sont dans ce domaine d'énergie très sensibles aux niveaux 4p du métal :

- la diminution des distances Fe-N dans la forme bas spin induit une augmentation du mélange des orbitales 2p(N) avec les orbitales 4p(Fe). La densité d'états vacants 4p(Fe), à laquelle est liée l'intensité du pic principal, est plus faible dans la forme bas spin que dans la forme haut spin. On observe effectivement une diminution expérimentale de l'intensité de la raie blanche, reproduite par le calcul.

- le caractère antiliant des niveaux 4p augmente avec la diminution des distances Fe-N, d'où le déplacement expérimentalement observé du maximum d'absorption vers les hautes énergies, également reproduit par le calcul.

La simulation des seuils $L_{2,3}$ a été réalisée en modélisant la molécule par un octaèdre autour de l'ion fer(II). Le champ des ligands octaédrique induit un éclatement des orbitales 3d en sous-niveaux t_{2g} et e_g dont l'écartement et l'occupation sont déterminés par le champ cristallin 10 Dq, unique paramètre du calcul. La nature des voisins et les distances Fe-N de la première sphère de coordination ne sont pas pris explicitement en compte dans le calcul. La bonne reproduction des seuils $L_{2,3}$ (*figure 11*) donne le paramètre de champ cristallin pour les formes haut spin et bas spin [16].

Les évolutions observées sur les seuils $L_{2,3}$ lors de la transition de spin trouvent donc leur origine dans les modifica-

tions de l'occupation des orbitales moléculaires t_{2g} et e_g et donc dans la configuration électronique du complexe.

Par ailleurs, on extrait du calcul :

- la description de l'état fondamental de chacune des formes ;
- la variation du moment orbital $\langle L \rangle$ et du moment de spin $\langle S \rangle$ avec le champ cristallin ;
- la valeur du 10 Dq de transition pour un ion d^6 qui vaut 1,87 eV.

Cette étude montre de manière quantitative que dans un système à transition de spin, les modifications spectrales au seuil K du fer sont liées aux modifications structurales tandis que les évolutions observées aux seuils $L_{2,3}$ du fer, au contraire, sont liées aux modifications électroniques.

Conclusion

Les points importants de cette étude des seuils, d'abord qualitative puis quantitative, sont les suivants :

- qualitativement, le seuil K et notamment le préseuil sont des outils qui caractérisent simplement la symétrie locale et l'état d'oxydation de l'élément absorbant ;

- la forme des seuils K des métaux de transition est essentiellement conditionnée par la nature et la position des atomes voisins de l'absorbeur. Les calculs de section efficace d'absorption par la technique de diffusion multiple sont adaptés à leur simulation ;

- les calculs de multiplet sont adaptés à la simulation des seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition. Ils permettent d'accéder à la structure électronique de l'atome absorbant et d'obtenir les paramètres physiques qui décrivent l'état fondamental (10 Dq, $\langle L \rangle$, $\langle S \rangle$...);

- dans le modèle des multiplets, l'interaction de configuration permet de déterminer la délocalisation électronique ligand \rightarrow métal ou métal \rightarrow ligand.

D'une façon générale, l'étude au seuil L caractérise la structure électronique d'un matériau (état d'oxydation, de spin) tandis que l'étude au seuil K caractérise la structure locale.

Conclusion

Nous souhaitons avoir montré comment il est possible d'utiliser les possibilités offertes par la nature du rayonnement synchrotron pour obtenir des informations sur la structure électronique des matériaux, en étudiant et en simulant les structures fines présentes dans les seuils d'absorption des éléments dans le domaine des rayons X. Nous souhaitons également avoir convaincu le lecteur de l'importance, pour le chimiste, de disposer d'un tel outil pour la caractérisation des objets qu'il réalise. C'est un domaine pluridisciplinaire qui associe étroitement expérimentateurs et théoriciens, chimistes de synthèse, spectroscopistes et physiciens des matériaux. C'est un domaine en pleine expansion car il apporte des réponses inédites et complémentaires de celles fournies par les techniques utilisées quotidiennement au laboratoire. Le caractère « blanc » du faisceau, de l'infrarouge aux rayons X les plus durs, permet de multiplier la collecte

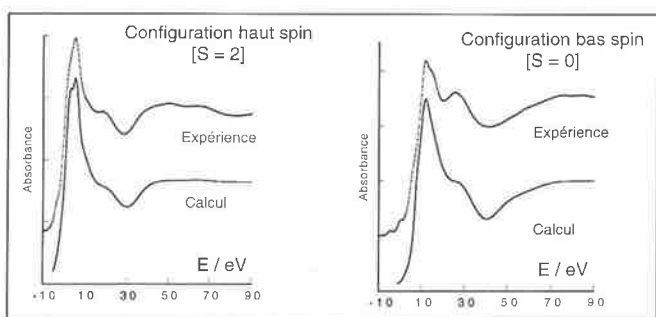


Figure 10 - Seuils K du fer expérimentaux et calculés pour les deux états de spin.

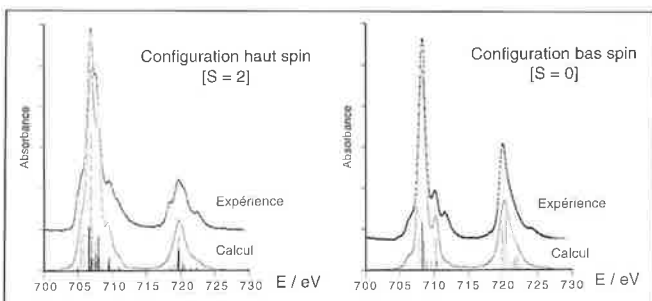


Figure 11 - Seuils $L_{2,3}$ du fer expérimentaux et calculés pour les deux états de spin.

d'informations indépendantes non seulement sur les divers éléments du matériau, mais sur les divers seuils de chaque élément. L'intensité et la focalisation du rayonnement permettent désormais de travailler sur des échantillons de plus en plus petits (à l'échelle micronique), dans la masse de l'échantillon ou en surface. La structure pulsée du faisceau – non évoquée ici – est disponible pour des expériences de cinétique et de dynamique à l'échelle de la picoseconde [1].

Références

- [1] Dexpert H., Raoux D., *L'Actualité Chimique*, **1997**, 6, p. 3-19.
- [2] Teo B., EXAFS : Basic Principles and Data Analysis, *Inorganic Chemistry Concepts*, **1986**, vol. 9, Springer Verlag.
- [3] Lever A.B.P., *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, The Netherland, **1984**.
- [4] Roe A.L., Schneider D.J., Mayer R.J., Pyrz J.W., Widom J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, p. 1676.
- [5] Durmeyer O. Kappler. J.P., Beaurepaire E., Heintz J.M., Drillon M., *J. Phys. Condens. Matter*, **1990**, 2, p. 6127.
- [6] Brouder Ch., *J. Phys. Condens. Matter*, **1990**, 2, p. 701.
- [7] Hahn J.E., Scott R.A., Hodgson K.O., Doniach S., Desjardins S.R., Solomon E.I., *Chem. Physics Lett.*, **1982**, 88, p. 595.
- [8] Pickering I.J., George G.N., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 3142.
- [9] Cartier dit Moulin Ch., *Synchrotron and Magnetism*, J.P. Kappler Ed., Editions de Physique, **1997**, p. 1.
- [10] Briois V., Cartier Ch., Momenteau M., Maillard Ph., Zarembowitch J., Dartyge E., Fontaine A., Tourillon G., Thuéry P., Verdaguer M., *J. Chim. Phys.*, **1989**, 86, p. 1623.
- [11] Cartier Ch., Momenteau M., Dartyge E., Fontaine A., Tourillon G., Michalowicz A., Verdaguer M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, p. 609.
- [12] Cartier Ch., Momenteau M., Dartyge E., Fontaine A., Tourillon G., Bianconi A., Verdaguer M., *Biochimica Biophysica Acta*, **1992**, 1119, p. 169.
- [13] Smith T.A., Penner-Hahn J.E., Berding M.A., Doniach S., Hodgson K.O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 5945.
- [14] Kosugi N., Yokoyama T., Kuroda H., *Chem. Physics*, **1986**, 104, p. 449.
- [15] Cartier Ch., Flank A.M., *X-ray Absorption Fine Structure*, Rome, York, Ed. S.S. Hasnain, Ellis, **1991**, p. 659.
- [16] Briois V., Cartier dit Moulin Ch., Sainctavit Ph., Brouder Ch., Flank A.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 1019.
- [17] Natoli C.R., *EXAFS and Near Edge Structure III*, Springer Proc. Phys., **1984**, 2, p. 38.
- [18] Cartier Ch., Verdaguer M., *J. Chim. Phys.*, **1989**, 86, p. 1607.
- [19] Hannay C., Thissen R., Briois V., Hubin-Franskin M.J., Grandjean F., Long G. J., Trofimenko S., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 5983.
- [20] Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G., Hedman B., Hodgson K.O., Solomon E.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 6297.
- [21] George S.J., Lowery M.D., Solomon E.I., Cramer S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 2968.
- [22] Mehadjji C., Nour S., Chermette H., Cartier Ch., Menage S., Verdaguer M., *Chem. Phys.*, **1990**, 148, p. 95.
- [23] Cressey C., Henderson C.M.B., van der Laan G., *Phys. Chem. Minerals*, **1993**, 20, p. 111.
- [24] Hämäläinen K., Kao C.C., Hastings J.B., Siddons D.P., Berman L.E., Stojanoff V., Cramer S.P., *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, p. 14274.
- [25] Cartier dit Moulin Ch., Rudolf P., Flank A.M., Chen C.T., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, p. 6196.
- [26] Natoli C.R., Misemer D.K., Doniach S., Kutzler F.W., *Phys. Rev. A*, **1980**, 22, p. 1104.
- [27] Thole B.T., Cowan R.D., Sawatzky G.A., Fink J., Fuggle J.C., *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, p. 6856.
- [28] Thole B.T., van der Laan G., Butler P.H., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 149, p. 295.
- [29] Kizler P., *Physics Lett.*, **1992**, A 172, p. 66.
- [30] Briois V., Brouder Ch., Sainctavit Ph., Itié J.P., Polian A., San Miguel A., *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, p. 5866.
- [31] Arrio M.A., Sainctavit Ph., Cartier dit Moulin Ch., Brouder Ch., de Groot F.M.F., Mallah T., Verdaguer M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, p. 4679.
- [32] Arrio M.A., Sainctavit Ph., Cartier dit Moulin Ch., Brouder Ch., de Groot F.M.F., Mallah T., Verdaguer M., *Physica B*, **1995**, 208 & 209, p. 775.
- [33] Arrio M.A., Sainctavit Ph., Cartier dit Moulin Ch., Brouder Ch., de F.M.F. Groot, Mallah T., Verdaguer M., *Nuc.r Inst. Meth. Phys. Res. B*, **1995**, 97, p. 453.
- [34] Arrio M.A., Sainctavit Ph., Cartier dit Moulin Ch., Mallah T., Verdaguer M., Pellegrin E., Chen C.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 6422.

Les surfaces minimales périodiques

Un nouvel outil pour l'enseignement de la chimie structurale

Michael Jacob* professeur assistant, Alain Mosset** professeur

Summary : *Periodic minimal surfaces : a new tool for teaching structural chemistry*

Using the method of the exponential scale, a number of fundamental crystal structures can be described as simple mathematical functions. The plotting of the equations gives a classical « ball » representation of the structures. In the case of intricate structures, the pedagogical interest lies in the possibility of describing the whole structure as the « sum » of very simple partial structures, each corresponding to a part of the equation. A « crystal structure dynamics » is described. Varying a constant in the equation, it is possible to modify the representation of the structure from small ball-shaped atoms to packing of interconnected polyhedra and finally to minimal-like surfaces. This last description gives a much deeper understanding of the actual structure in term of forces and open spaces. The final, and may be the main, interest of this concept of surfaces is the possibility to give a simple light on the difficult problems of structure-properties relationships.

Mots clés : *Chimie structurale, surfaces minimales.*

Key-words : *Structural chemistry, minimal surfaces.*

A tous les niveaux de l'enseignement de la chimie, la chimie structurale est la parente pauvre. Les origines de cette « discrimination » sont multiples : la difficulté de nombreux étudiants à « voir » dans l'espace, le manque de formation spécifique des enseignants, la rareté des livres sur le sujet, le manque d'aides informatiques à la visualisation, etc. Il en résulte un très grand conservatisme dans la matière enseignée. Sont décrits les empilements compacts monoatomiques, l'empilement cubique pseudo-compact, les structures simples comme celles des chlorures de césium et de sodium ou la structure du diamant ; les plus audacieux abordent la structure de la blende, la variété cubique du sulfure de zinc (mais pas la variété hexagonale !). Dans ces conditions, les étudiants perçoivent souvent la chimie structurale comme une sorte

de zoo où coexistent (pacifiquement) quelques entités de races différentes. Il est alors tout à fait illusoire de vouloir décrire des structures complexes, les filiations dans les grandes familles structurales ou encore de parler des relations entre les propriétés physiques ou chimiques et la structure d'un composé.

Pourtant, au cours des vingt dernières années, un très gros effort de description et de classement a été fait. En particulier, afin de fournir des descriptions simples et logiques des structures les plus compliquées [1]. La recherche de méthodes permettant d'unifier la chimie structurale a débouché récemment sur la reconnaissance de l'intérêt fondamental des surfaces comme outils mathématiques pour comprendre l'organisation des solides cristallins [2]. Les surfaces minimales périodiques ont été les premières surfaces utilisées pour la description de structures. Ces surfaces sont définies comme des surfaces de courbure moyenne nulle, c'est-à-dire que la somme des deux courbures principales est nulle ; elles correspondent aux surfaces d'énergie minimale adoptées par

des films de savon. D'autres surfaces comme les surfaces périodiques équipotentielles, les surfaces périodiques à potentiel nul [3] ou les surfaces nodales [4] ont également été utilisées comme outils de description. Même si ces surfaces ont des définitions mathématiques différentes, elles conduisent toutes au même résultat. Toutefois, les mathématiques employées pour les décrire sont très complexes et restent l'affaire de spécialistes.

Une nouvelle description mathématique de ces surfaces est développée depuis 1994 par S. Andersson et collaborateurs [5-8]. Elle est basée très simplement sur l'utilisation de sommes de fonctions exponentielles ; chaque structure est décrite par une fonction analytique. Outre sa simplicité, cette description permet de relier des structures partielles aux différentes parties de l'équation. Avantage inappréciable quand il s'agit de « démonter » une structure complexe ou de souligner des analogies et des filiations. L'objet de cet article est de montrer l'intérêt pédagogique de cette approche pour les descriptions de structures et pour la mise en évidence des relations structure-propriétés.

* Inorganic Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, S-10691 Stockholm, Suède.
Tél. : +48 (8) 16 36 98. Fax : +48 (8) 15 21 87.
Email : jacob@inorg.su.se

** Laboratoire de cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex.
Tél. : 04.76.88.10.45. Fax : 04.76.88.10.38.
E-mail : mosset@polycnrs-gre.fr

Pourquoi des fonctions exponentielles ?

Avant de préciser quelle est la relation entre ces fonctions et les structures, intéressons-nous au cas, plus simple, de la morphologie des cristaux. La construction de ces polyèdres permet de montrer le fonctionnement de ces mathématiques.

La fonction $x = 10$ correspond, dans l'espace à trois dimensions, à un plan parallèle au plan yz ; la fonction $y = 10$ à un plan parallèle au plan xz . Il est possible d'« additionner » ces deux plans pour construire un seul objet ne présentant ni intersections ni singularités en utilisant des fonctions exponentielles comme dans l'équation (1) :

$$e^x + e^y = C \quad (1)$$

La constante C est la valeur pour laquelle cette fonction est tracée. La figure 1 montre l'objet ainsi créé pour une valeur $C = e^{10}$. Il est possible d'ajouter un plus grand nombre de plans. Dans l'équation (2), six plans interviennent et permettent de dessiner un cube (figure 2).

$$e^x + e^y + e^z + e^{-x} + e^{-y} + e^{-z} = C \quad (2)$$

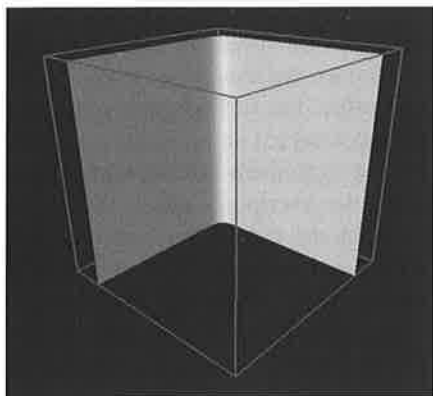


Figure 1 - Deux plans additionnés exponentiellement. $C = e^{10}$, $-15 < x, y, z < 15$. Dans toutes les figures, les limites représentées correspondent aux limites de calcul et non à une maille cristalline.

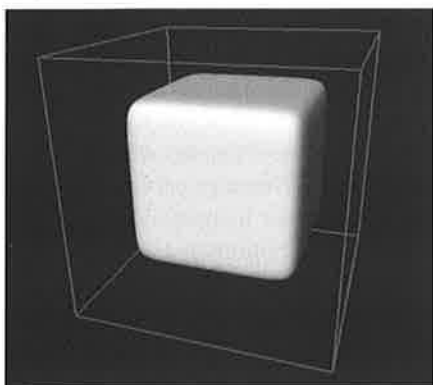


Figure 2 - Six plans additionnés formant un cube. $C = e^{10}$, $-15 < x, y, z < 15$.

Plus la valeur de la constante C est grande, plus les arêtes du cube sont aiguës. Pour une valeur faible de C , les plans interagissent fortement et l'objet créé devient sphérique (figure 3).

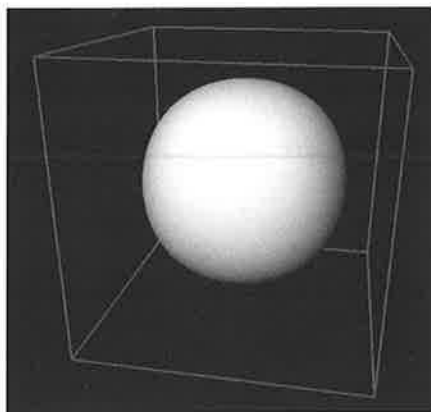


Figure 3 - Six plans additionnés formant une sphère. $C = e^2$, $-1,5 < x, y, z < 1,5$.

Avec ce type de fonctions, il est possible de construire toutes les morphologies cristallines, y compris reproduire la forme des cristaux naturels [8, 9]. Ce qui peut présenter un intérêt en minéralogie. Il devient possible de construire des objets de plus en plus complexes comme, par exemple, la molécule de fullerène (figure 4) [10]. La fonction exponentielle agit comme une sorte de « colle » mathématique.



Figure 4 - Une molécule de C60 (équation en référence [10]).

Structures cristallines

En répétant de façon périodique les plans constituant les polyèdres, il est possible de construire des structures cristallines. Pour cela, il faut faire appel aux fonctions trigonométriques. Dans ce paragraphe, nous voudrions montrer comment il est possible de visualiser les empilements atomiques à partir d'équations très simples et comment la combinaison de structures partielles, c'est-à-dire d'équations partielles, permet de

décrire des structures plus compliquées. Toutes les équations données dans ce paragraphe peuvent être tracées avec des logiciels mathématiques classiques comme Mathematica ou Maple.

Commençons par répéter périodiquement le cube, ou plutôt la sphère, en utilisant la fonction cosinus. En raison des propriétés de cette fonction, seuls les termes positifs sont nécessaires comme dans l'équation (3).

$$e^{\cos(2\pi x)} + e^{\cos(2\pi y)} + e^{\cos(2\pi z)} = C \quad (3)$$

Le résultat, illustré par la figure 5, est un empilement cubique simple (ou primitif cP) d'atomes. De façon à garder des équations aussi simples que possible, il est possible de tirer parti des relations trigonométriques et d'utiliser des produits plutôt que des sommes. Notre « brique de construction » sera donc : $e^{(\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))}$.

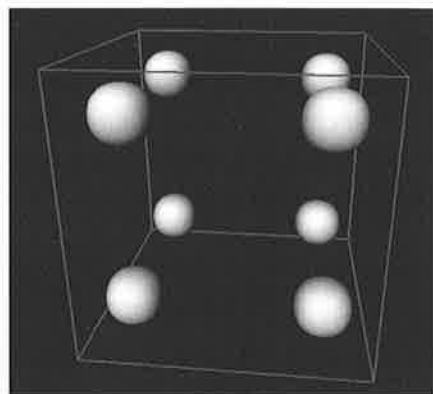


Figure 5 - L'empilement cubique simple cP. $C = 1,3$, $-0,75 < x, y, z < 0,75$.

Si l'on trace la fonction (4)

$$e^{(\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} = C \quad (4)$$

le résultat est un empilement cubique à faces centrées (cF). Une maille élémentaire d'un tel empilement est visualisée sur la figure 6. Si l'on porte les fonctions trigonométriques au carré, la fonction (5)

$$e^{(\cos^2(2\pi x) \cos^2(2\pi y) \cos^2(2\pi z))} = C \quad (5)$$

conduit à un empilement cP analogue à celui obtenu avec la fonction (3).

Notons un point très important pour la suite de cette démonstration : un **changement de phase dans une équation se traduit par une translation de l'origine de la maille**. Par exemple dans l'équation (4), changer $\cos(2\pi x)$ en $-\cos(2\pi x)$ entraîne une translation de $1/2$ le long de l'axe x ; changer $\cos(2\pi x)$ en $\sin(2\pi x)$ se traduit par une translation de $1/4$ le long de l'axe x . Changer tous les cosinus de l'équation (4) en sinus translate l'origine du point $0, 0, 0$ au

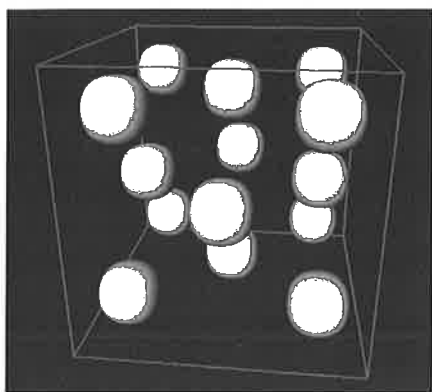


Figure 6 - L'empilement cubique à faces centrées cF. $C = 0,6, -0,75 < x, y, z < 0,75$.

point $1/4, 1/4, 1/4$. De même, dans l'équation (5), changer tous les cosinus en sinus translate l'origine du point $0, 0, 0$ au point $1/2, 1/2, 1/2$. **Chaque terme exponentiel constitue le générateur d'une structure partielle. L'addition de plusieurs termes permet donc de construire des structures plus complexes et de montrer les parentés existantes.**

Par exemple, l'empilement cP peut être décrit comme l'interpénétration de deux empilements cF décalés de $1/2$. Donc l'équation représentative sera :

$$e^{(\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} + e^{(-\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} = C \quad (6)$$

Ce qui est encore équivalent au résultat de l'équation (5). Dans la structure du chlorure de sodium, on trouve aussi l'interpénétration d'un empilement cF de cations et d'un empilement identique, mais décalé de $1/2$, d'anions. L'équation (7), dans laquelle le coefficient 1,5 permet de différencier les deux types d'ions, permet de rendre compte de cette structure visualisée sur la figure 7.

$$e^{(\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} + e^{(-1,5 \cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} = C \quad (7)$$

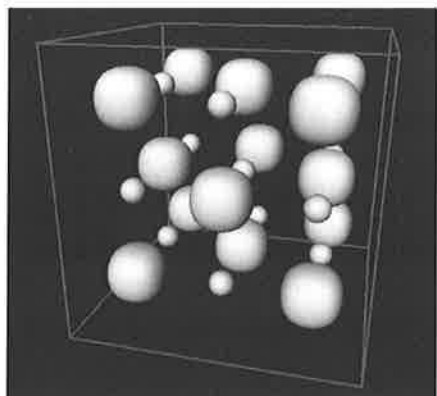


Figure 7 - La structure NaCl. $C = e, -0,8 < x, y, z < 0,8$.

Bien entendu, dans l'empilement cP, il n'y a qu'un seul type d'atomes alors qu'il y a deux espèces d'ions pour NaCl. Ce qui explique la différence de symétrie malgré la similitude des équations (6) et (7).

L'empilement pseudo compact cubique centré peut être décrit comme l'interpénétration de deux empilements cP décalés de $1/2, 1/2, 1/2$. En conséquence, il peut être décrit par une équation dérivant soit de l'équation (5)

$$e^{(\cos^2(2\pi x) \cos^2(2\pi y) \cos^2(2\pi z))} + e^{(\sin^2(2\pi x) \sin^2(2\pi y) \sin^2(2\pi z))} = C \quad (8)$$

soit de l'équation (6) :

$$e^{(\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} + e^{(-\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} + e^{(\sin(2\pi x) \sin(2\pi y) \sin(2\pi z))} + e^{(-\sin(2\pi x) \sin(2\pi y) \sin(2\pi z))} = C \quad (9)$$

Ce qui est évidemment moins simple. La figure 8 décrit cet empilement. Comme dans le cas de NaCl, il est possible de changer sélectivement la taille des atomes. En plaçant un coefficient 1,5 dans le second terme de l'équation (8), on obtient la structure bien connue du chlorure de césium.

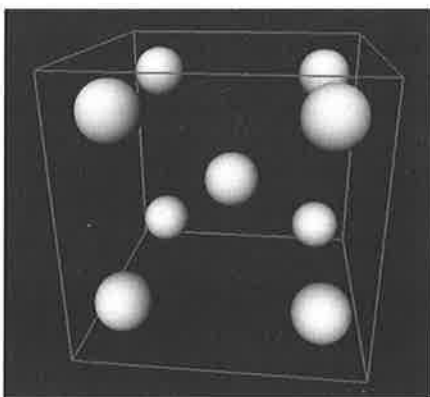


Figure 8 - L'empilement cubique centré cl. $C = 3,2, -0,36 < x, y, z < 0,36$.

Une des structures les plus importantes de la chimie du solide est celle du diamant. Elle peut être décrite comme l'interpénétration de deux empilements cF décalés de $1/4, 1/4, 1/4$. Son équation représentative est donc :

$$e^{(\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} + e^{(\sin(2\pi x) \sin(2\pi y) \sin(2\pi z))} = C \quad (10)$$

Cette structure est visualisée sur la figure 9. Là encore, un changement sélectif de taille d'atomes permet de visualiser la structure de la variété cubique de ZnS en plaçant un coefficient 1,5 dans le second terme. Par ailleurs, la structure du diamant est

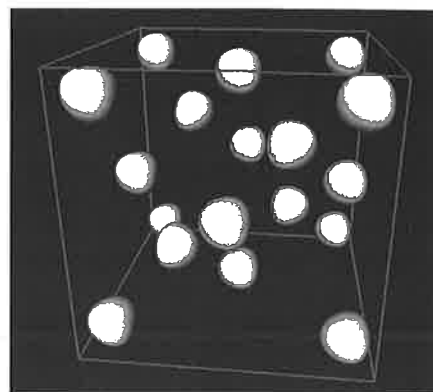


Figure 9 - La structure diamant. $C = 3,2, -0,87 < x, y, z < 0,87$.

adoptée par des composés semi-conducteurs comme le silicium et le germanium. Il est intéressant de noter que la structure de la variété de haute température de la silice, la cristobalite, peut se décrire à partir de la structure diamant. Les atomes d'oxygène se placent à mi-distance entre les atomes de silicium occupant les positions de la structure diamant. L'équation permettant de construire la structure de la cristobalite est :

$$e^{(1,2 \cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} + e^{(1,2 \sin(2\pi x) \sin(2\pi y) \sin(2\pi z))} + e^{(\cos^2(2\pi x) \cos^2(4\pi y) \cos^2(4\pi z))} + e^{(\sin^2(4\pi x) \sin^2(4\pi y) \sin^2(4\pi z))} = 3,8 \quad (11)$$

Un deuxième point important à noter concerne le paramètre de la maille élémentaire. La fonction $e^{(\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))}$ donne un paramètre double de la fonction $e^{(\cos^2(2\pi x) \cos^2(2\pi y) \cos^2(2\pi z))}$. Ce fait peut être utilisé pour construire une structure plus compliquée, celle du fluorure de calcium. La fluorine cristallise dans le système cubique et se décrit de la façon suivante : un empilement cF de cations Ca^{2+} avec un paramètre de maille a et un empilement cP décalé de $1/4, 1/4, 1/4$ d'anions F^- avec un paramètre

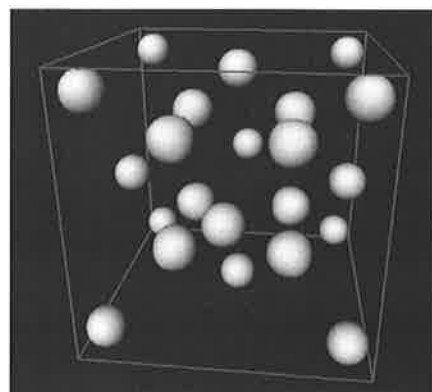


Figure 10 - La structure fluorine CaF_2 . $C = 2,9, -0,1 < x, y, z < 1,1$.

$a' = a/2$. L'équation (12) permet de rendre compte de cette structure visualisée sur la *figure 10* :

$$e^{(0,75 \cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z))} + e^{(\sin^2(2\pi x) \sin^2(2\pi y) \sin^2(2\pi z))} = C \quad (12)$$

Grâce aux mathématiques utilisées dans ce paragraphe, nous avons donc la possibilité unique de construire pas à pas les structures les plus compliquées à partir d'empilements très simples. De nombreuses autres structures, comme la très célèbre perovskite, sont décrites dans les références [8] et [11]. Il est bien évident que cette méthode ne se limite pas à la symétrie cubique que nous avons adoptée ici par souci de simplicité. Toutefois, pour les symétries non cubiques, il faut tenir compte des rapports de longueur entre les paramètres de maille. Par exemple, dans le cas de la symétrie hexagonale, le coefficient $2\sqrt{2} / \sqrt{3}$ correspondant au rapport idéal des paramètres doit être introduit dans les termes en z . Ces équations, qui restent toujours très simples, permettent à l'étudiant de progresser dans la complexité de la chimie structurale en prenant conscience des relations qui existent entre les structures fondamentales et les structures plus complexes. Une fois que les caractéristiques de chaque exponentielle (type d'empilement, translation de l'origine, changement du paramètre de maille) sont assimilées, il devient relativement aisé et très formateur, pour l'étudiant ou l'enseignant, de construire d'autres structures que celles présentées ici.

Description dynamique. Relations structure-propriétés

Les fonctions présentées dans le paragraphe précédent ont été tracées pour une valeur particulière de la constante C . Une variation systématique de cette

constante permet une vision plus large et une meilleure compréhension des structures. C représente une sorte de quatrième dimension des structures. En variant la valeur de C , il est possible de relier les structures représentées comme des empilements d'atomes et les surfaces minimales correspondantes. Ces surfaces présentent au moins trois intérêts pour l'enseignement de la chimie structurale. Elles constituent un outil puissant d'unification et permettent de comparer des structures de composés appartenant à des domaines très différents de la chimie (alliages métalliques, oxydes...). Elles offrent une vision simplifiée mais exacte des structures les plus compliquées et peuvent être utilisées pour expliquer les interactions atomiques. Enfin, elles sont un outil très efficace pour montrer les relations entre la structure et les propriétés physiques ou chimiques.

Avant de donner des exemples illustrant ces trois points, nous allons montrer sur un cas simple, l'empilement cP , la relation structure-atome-surface minimale. Reprenons l'équation (3). La *figure 11* représente la surface calculée pour différentes valeurs de la constante C . Dans cette figure, le cube représenté correspond à l'espace dans lequel la fonction est calculée et non à la maille élémentaire. En *11a*, la constante est égale à 1,5 et la surface correspond à une vision atomique classique. Quand la valeur de la constante augmente, la taille des atomes augmente jusqu'à se toucher pour $C = 3,5$. Pour une constante de 3,8, les atomes ont fusionné formant des caténoïdes (*figure 11b*). La structure forme alors une surface continue divisant l'espace en deux régions ; cette surface est l'analogue de la surface minimale périodique dite surface P . Pour $C = 5,7$, on obtient un empilement d'octaèdres liés par le sommet, une des

représentations possibles de la structure fondamentale ReO_3 (*figure 11c*). Enfin, pour $C = 7$, on retrouve l'empilement cP classique (*figure 11d*). Mais les atomes sont de l'autre côté de la surface P , comme on peut s'en convaincre en comparant les positions des atomes sur les *figures 11a* et *11d*. Ceci démontre une propriété générale des surfaces minimales. Elles partagent l'espace en deux domaines qui s'interpénètrent.

Un intérêt majeur de ce concept de surface réside dans la possibilité de comparer des structures appartenant à des domaines très différents de la chimie. Par exemple, la surface P que nous venons de décrire permet la description de $CsCl$ aussi bien que de $\alpha\text{-Mn}$, Na_xWO_3 ou encore la zéolithe Linde A. La surface D , qui correspond à la structure du diamant, permet de décrire également des alliages comme $MgCu_2$ et $Li_{21}Si_5$ ou bien la faujasite, zéolithe naturelle à structure très compliquée. Dans le cas de ces structures complexes, il est d'ailleurs souvent suffisant de s'intéresser à la topologie pour rendre compte des propriétés physiques ou chimiques.

Dans d'autres cas, la comparaison des deux descriptions, positions atomiques et surfaces, est extrêmement utile. Si l'on reprend le cas des zéolithes Linde A et faujasite, le positionnement des atomes par rapport à la surface montre que le squelette aluminosilicate se place « sur » la surface alors que les cations échangeables et les molécules d'eau se trouvent dans les tunnels ou les cages. De plus, les atomes d'oxygène du squelette sont coordonnés de telle façon que les doublets électroniques libres pointent, de chaque côté de la surface, vers les cations [3]. D'où une description très simple des forces en jeu dans ces structures compliquées.

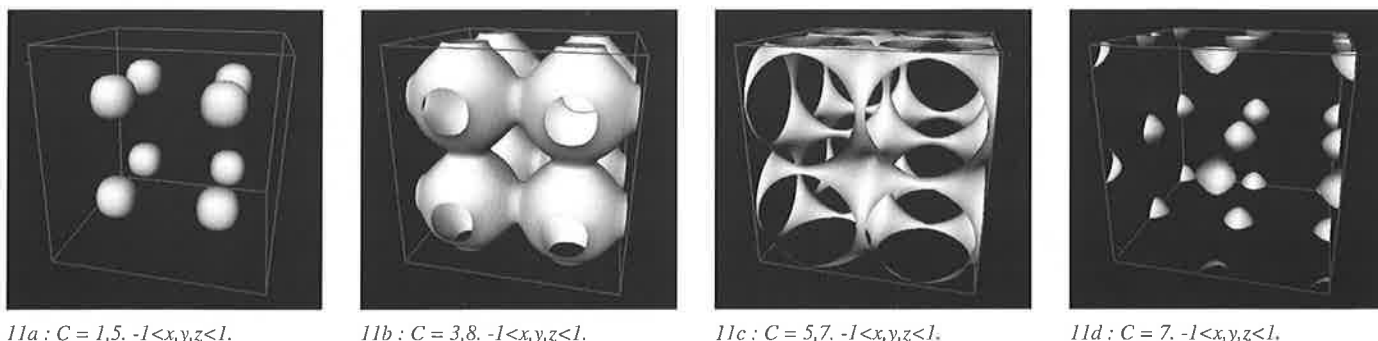


Figure 11 - La surface P pour différentes valeurs de la constante C .

Mais le concept de surface périodique minimale est encore plus puissant lorsqu'il s'agit de mettre en évidence les relations structure-propriétés. Un des meilleurs exemples est le problème des chemins de conduction dans les électrolytes solides [12-13]. La structure du très bon conducteur ionique α -AgI est formée d'un réseau cubique centré (cI) d'anions I⁻ « immobiles » et de cations Ag⁺ désordonnés. Les anions sont situés de part et d'autre de la surface minimale P. Les cations assurant la conductivité se déplacent sur des trajectoires situées sur la surface. Il s'agit du meilleur chemin possible si l'on considère la répartition des charges. En effet, par définition, il n'y a pas de gradient de potentiel le long d'une surface minimale. Les gradients les plus forts sont perpendiculaires à la surface.

Les transitions de phase peuvent aussi être traitées avec ce concept. Prenons le cas de la transformation martensitique dans les aciers ; il s'agit toujours d'un problème difficile à enseigner. La vision classique de cette transition est le mécanisme de Bain. D'un point de vue cristallographique, la transformation fait passer de la phase austénite cubique à faces centrées (cF) à la phase martensite cubique centrée (cI). Ceci suppose une contraction de 17 % le long d'un axe et une dilatation de 12 % le long des deux autres axes. La transformation est caractérisée par un réarrangement atomique drastique, un changement de forme macroscopique, une très grande vitesse et une relation d'orientation cristallographique entre l'austénite de départ et la martensite résultante. Ce mécanisme est universellement accepté car il explique parfaitement les résultats expérimentaux. Mais il est incapable d'expliquer quel est le mouvement réel des atomes pendant la transformation. Les structures de l'austénite et de la martensite peuvent être décrites avec des surfaces minimales, la surface D et une surface appelée gyroïde respectivement. Dans les deux cas, les atomes de fer sont situés sur des dépressions plates de la surface. La transformation martensitique peut se décrire comme une déformation continue de la surface D vers la surface gyroïde de telle sorte que les atomes de fer restent sur les dépressions plates et que toutes les surfaces intermédiaires soient elles-mêmes des surfaces mini-

males. On trouve une excellente illustration graphique de ce mécanisme dans la référence [14].

Conclusion et extensions

Les équations mathématiques proposées dans cet article, basées sur l'échelle exponentielle, constituent à notre avis un outil pédagogique très puissant pour construire les modèles structuraux, comprendre la notion de structure partielle ou de sous-réseau et prendre conscience des liens de parenté entre les structures de composés très différents sur le plan chimique. Le concept de surface et la variation de la constante d'isosurface fournit une vision dynamique des structures qui permet de relier des représentations traditionnelles habituellement séparées (représentation atomique, représentation polyédrique, réseau de liaisons, surfaces minimales...). De nombreux sites Web de groupes de recherche en mathématiques présentent ces surfaces minimales. Les plus remarquables sont ceux du Scientific Graphics Project à Berkeley (<http://www.msri.org/publications/sgp/SGP/>) et de l'Institut de Chimie Physique à Varsovie (<http://niut.ichf.edu.pl/WTGRH/surfaces.html>) qui présentent de superbes illustrations des surfaces les plus simples.

Les extensions de ce type de mathématiques sont très vastes. Elles ont déjà été utilisées dans le domaine des microémulsions, des tensioactifs, des copolymères ([15] et références sur le site Web de Varsovie). En biologie, les surfaces minimales ont été utilisées pour modéliser des surfaces de membranes [16-17]. Des fonctions périodiques finies, c'est-à-dire comportant dans leur équation des termes limitant la surface permettent de générer non plus des structures infinies mais des molécules.

La dernière équation de cet article permettra de montrer la puissance de cette approche mathématique. L'équation (13) permet de construire la double hélice de l'ADN.

$$xy \cos\left(\frac{\pi z}{10}\right) + \frac{1}{2}(x^2 - y^2) \sin\left(\frac{\pi z}{10}\right) - \cos\left(\frac{\pi z}{2}\right) + \frac{3}{5}e^{(x^2 + y^2)/10} = 0 \quad (13)$$

Cette équation génère une partie de la double hélice avec dix paires de bases

et les liaisons hydrogène les reliant (figure 12). Les deux premiers termes créent un double hélicoïde, le troisième engendre les liaisons entre bases et le dernier est un cylindre ajouté dans une exponentielle pour fermer la surface [18].



Figure 12 - La double hélice de l'ADN.

Références

- [1] Hyde B.G., Andersson S., *Inorganic Crystal Structures*, Wiley Interscience Pub., N.Y., 1989.
- [2] Andersson S., Hyde S.T., Von Schnering H.G., *Z. Kristallogr.*, 1984, 168, p. 1-17.
- [3] Nesper R., Von Schnering H.G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1986, 25, p. 110-112.
- [4] Von Schnering H.G., Nesper R., *Z. Phys. B - Condensed Matter*, 1991, 83, p. 407-412.
- [5] Andersson S., Lidin S., Jacob M., *Z. Kristallogr.*, 1995, 210, p. 826-831.
- [6] Jacob M., Andersson S., *Z. Kristallogr.*, 1997, 212, p. 486-492.
- [7] Jacob M., Andersson S., *Colloids and Surface*, 1997, 129-130, p. 227-237.
- [8] Andersson S., Jacob M., *The Mathematics of Structures*, Oldenbourg Verlag, München, 1997.
- [9] Andersson S., Jacob M., Lidin S., *Z. Kristallogr.*, 1995, 210, p. 3-4.
- [10] The C60 equation :

$$10(x+\tau^2 y)^2 + 10(x-\tau^2 y)^2 + 10(z+\tau^2 x)^2 + 10(z-\tau^2 x)^2 + 10(y+\tau^2 z)^2 + 10(y-\tau^2 z)^2 + 10(\tau x+\tau y+\tau z)^2 + 10(\tau x+\tau y-\tau z)^2 + 10(\tau x-\tau y+\tau z)^2 + 10(-\tau x+\tau y+\tau z)^2 + 10\frac{\tau^2(\tau x+y)^2}{2} + 10\frac{\tau^2(-\tau x+y)^2}{2} + 10\frac{\tau^2(\tau y+z)^2}{2} + 10\frac{\tau^2(-\tau y+z)^2}{2} + 10\frac{\tau^2(\tau z+x)^2}{2} + 10\frac{\tau^2(-\tau z+x)^2}{2} = 10^{15}$$

avec $\tau = 1,618$.
- [11] Mosset A., Jacob M., *J. Chem. Educ.*, 2000, sous presse.
- [12] Andersson S., Hyde S.T., Larsson K., Lidin S., *Chem. Rev.*, 1988, 88, p. 221-242.
- [13] Andersson S., Hyde S.T., Bovin J.O., *Z. Kristallogr.*, 1985, 173, p. 97-99.
- [14] Hyde S.T., Andersson S., *Z. Kristallogr.*, 1986, 174, p. 225-236.
- [15] Charvolin J., *J. Phys.*, 1985, 46, C3, p. 173-190.
- [16] Andersson S., Jacob M., Lidin S., Larsson K., *Z. Kristallogr.*, 1995, 210, p. 315-318.
- [17] Larsson K., Jacob M., Andersson S., *Z. Kristallogr.*, 1996, 211, p. 875-878.
- [18] Jacob M., *J. Phys. II France*, 1997, 7, p. 1035-1044.

Participation des ingénieurs des grandes écoles de chimie et de génie chimique à la 13^e enquête du CNISF

Jean-Claude Champossin vice-président de l'UNAFIC*

Summary : *Due to economic recover and their own adaptability, the situation of French chemical and chemical process engineers is improving in term of employment.*

In term of salary, the female gap is waning for the youngest-ones, who are a large majority. As far as the male revenues are concerned they are better positioned than the median of the total population of French engineers.

Mots clefs : *Répartition hommes-femmes, situation professionnelle, revenus par catégories, regroupement des écoles d'ingénieurs chimistes.*

Key-words : *Male and female population, employment, start up companies, revenus by sectors, critical size of chemical schools.*

Faisant suite à l'enquête sur la situation des ingénieurs menée par le Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France (CNISF**) en 1996, une nouvelle étude a été réalisée en 1999 avec pour thèmes principaux : la place des femmes dans le monde des ingénieurs et les niveaux des revenus. A partir de 170 000 questionnaires envoyés par 108 associations à leurs adhérents, 27 000 questionnaires valables ont pu être analysés avec l'INSEE et le Laboratoire d'économie et de sociologie du travail (LEST) d'Aix-en-Provence. L'ensemble a fait l'objet d'une présentation publique au Palais de la Découverte le mardi 21 septembre 1999 et d'un numéro spécial de la revue *ID*. Les résultats propres aux ingénieurs chimistes, objet du présent article, sont présentés par l'Union Nationale des Associations Françaises des Ingénieurs Chimistes (UNAFIC).

Les ingénieurs chimistes dans la 13^e enquête du CNISF sur les rémunérations des ingénieurs

L'enquête effectuée en janvier et février 1999 a connu un nombre record de réponses : plus de 2 400 questionnaires remplis par des ingénieurs chimistes (tableau I), contre 1 500 lors de la précédente enquête.

* Union Nationale des Associations Françaises d'Ingénieurs Chimistes (UNAFIC), 28, rue Saint-Dominique, 75005 Paris. Tél. : 01.53.59.02.10.

** Conseil des Ingénieurs et Scientifiques de France (CNISF), 7, rue Lamenais, 75008 Paris. Tél. : 01.44.13.66.88..

L'analyse des réponses montre que les femmes ont répondu en plus grande proportion que les hommes, de même que les ingénieurs de moins de 30 ans, vis-à-vis de leurs aînés. Une pondération était nécessaire pour éliminer les facteurs propres à l'enquête et donner une valeur statistique aux réponses. Cette tâche a été réalisée par le laboratoire LEST d'Aix en Provence et le résultat est représentatif des 22 000 ingénieurs chimistes membres des associations qui ont participé aux opérations.

A partir des tableaux spécifiques fournis par le CNISF et en bénéficiant des conseils de Madame Darsch du CEFI, l'UNAFIC a pu analyser les résultats propres à notre population.

Ce travail se divise en deux parties :

I : Fiche signalétique des ingénieurs chimistes.

II : Rémunération des ingénieurs chimistes salariés.

PS : Il faut préciser que les réponses permettant de déterminer la répartition en % des ingénieurs, par secteurs économiques, positions hiérarchiques, activités dominantes... n'ont pas été exploitées dans cette 13^e enquête et ne sont donc pas présentées dans l'analyse des résultats. Ces données n'évoluant que très lentement, le CNISF n'a pas jugé nécessaire de les traiter à cette occasion. Nous pensons, toutefois, qu'il faudra les mesurer dans une prochaine enquête.

Tableau I - Liste des associations membres de l'UNAFIC.

École	Ville	Année de Fondation	Diplômés en 1998	Diplômés 1927/1998	Réponses à l'enquête
ESCIL ¹	Lyon	1883	71	4 068	130
ICPI ¹	Lyon	1919	145	3 197	84
ENSIC	Nancy	1887	104	3 223	301
ENSCMu	Mulhouse	1822	50	1 997	116
ECPM	Strasbourg	1919	78	2492	203
ENSCT	Toulouse	1907	68	2 683	243
ENSCL	Lille	1894	85	2 442	116
ITECH	Lyon	1899	80	2 532	
ENSCP	Bordeaux	1891	64	1 981	153
ENSCM	Montpellier	1908	93	1 999	
ENSCCF	Clermont-Ferrand	1908	66	1 700	
INSA/CFI	Rouen	1918	65	1 241	
ENSCR	Rennes	1919	64	1 693	147
ESCOM	Paris-Cergy	1957	66	1 522	498
ENSCP	Paris	1896	75	3 721	466
ENSSPICAM	Marseille	1917	61	1 630	
ENSIGC	Toulouse	1949	69	1 427	
Totaux			1 304	39 548	2 457

¹ ESCIL et ICPI ont fusionné en 1994 pour constituer CPE Lyon.

Fiche signalétique des ingénieurs chimistes

Répartition des effectifs

Parmi les ingénieurs chimistes en activité ou en retraite, la part féminine s'élève à 24 %, contre 13 % pour l'ensemble des ingénieurs. Il s'agit d'une population jeune puisque 83 % des femmes ont moins de 40 ans, contre seulement 44 % dans le cas des hommes. Ce n'est pas encore la parité mais il faut savoir que dans de nombreuses écoles de chimie, celle-ci est atteinte et parfois dépassée dans les promotions récentes, ce qui va améliorer encore la représentation des femmes dans le corps des ingénieurs chimistes (figure 1).

Sur le plan de la formation, l'immense majorité (98 %) « femmes + hommes » a obtenu son diplôme à l'issue d'une formation initiale, avant toute activité sur le marché du travail. Une majorité (77 %) est entrée en école d'ingénieurs

à l'issue du concours préparé en classes préparatoires intégrées ou générales et 21 % ont intégré directement l'école au niveau bac + 2 (première année) ou bac + 4 (seconde année). Le reste est composé essentiellement de diplômés d'écoles étrangères.

La nécessité d'acquérir une formation complémentaire a touché 60 % des

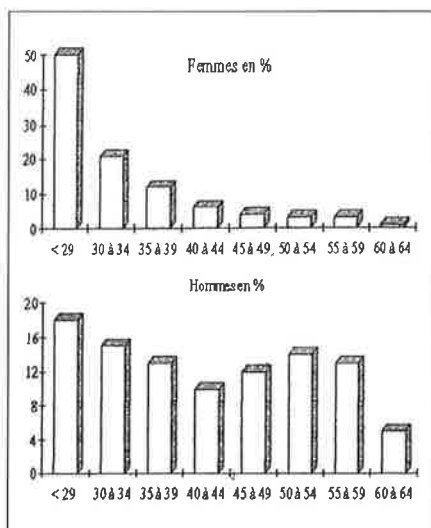


Figure 1 - Pourcentage des ingénieurs chimistes femmes et hommes selon leur âge.

ingénieurs qui ont entrepris une filière doctorante dans 51 % des cas (30 % des diplômés) ou de gestion dans 25 % des cas (15 % des diplômés).

Situation professionnelle

La première question est celle des « actifs sans emploi » et l'enquête montre une amélioration dans ce domaine, encore que le pourcentage (7 %) des « femmes sans emploi » ne soit pas satisfaisant (tableau II). Par ailleurs, on dénote une grande stabilité chez les « actifs en emploi » ; de plus, l'enquête révèle que 90 % des hommes et des femmes en activité ne souhaitent pas quitter leur situation actuelle.

Pour les « hommes sans emploi » (2 % de la population), une proportion notable de la population masculine a plus de cinquante ans (1/3 environ), alors que pour les « femmes sans emploi » (7 % de la population), une grande majorité (80 %) a moins de 29 ans ; ce que reflète les graphiques (figure 2).

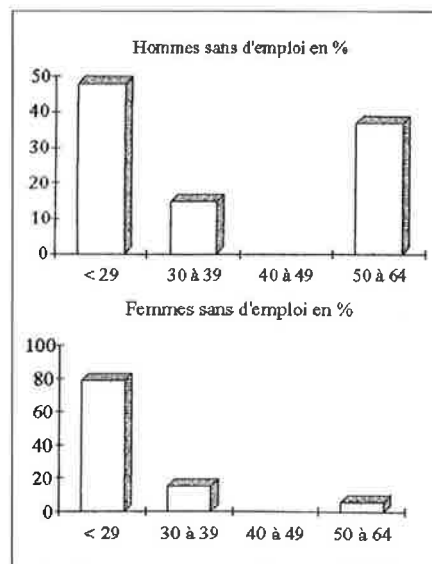


Figure 2 - Proportion des sans emploi hommes et femmes selon leur âge exprimée en %.

Parmi les ingénieurs indisponibles sur le marché du travail : « études, service national, enfants » (4 % d'hommes et 9 % de femmes), les hommes dans la quasi-totalité sont âgés de moins de 29 ans, en revanche une quantité non négligeable de femmes poursuit la formation ou interrompt son activité pour s'occuper de leurs enfants (figure 3).

Parallèlement, les différents services « emploi-carrière » des associations d'ingénieurs chimistes confirment une

Tableau II - Évolution de la situation professionnelle des ingénieurs chimistes hommes et femmes.

Situation professionnelle en %	1996	1999	Hommes	Femmes
Actifs sans emploi	4	3	2	7
Actifs en emploi	83	83	84	81
Études, service national, enfants	5	5	4	9
Retraite & préretraite	8	8	10	3

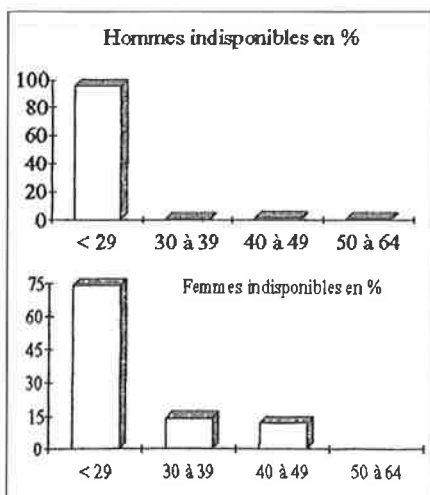


Figure 3 - Les ingénieurs chimistes hommes et femmes présents sur le marché de l'emploi (exprimé en %).

détente sur le marché du travail ; le nombre de jeunes diplômés en recherche d'emploi diminue de façon constante alors que croît le nombre d'offres d'emploi reçues.

L'analyse des embauches montre que, si les PME chimie de haute technologie constituent un gisement d'emploi que les services « emploi-carrière » des associations ont intérêt à exploiter le plus systématiquement possible, ce n'est plus l'industrie chimique en général qui recrute majoritairement du fait du grand nombre de fusions/restructurations en cours dans les grandes entreprises.

Ceci renforce l'importance de la formation de « généraliste » des ingénieurs chimistes qui est très appréciée par les entreprises en recherche de collaborateurs comme on a pu le constater à l'occasion des salons de l'ingénieur organisés par le CNISF en décembre 1998 ou en octobre 1999.

Revenus des ingénieurs chimistes

Il s'agit des ingénieurs salariés ayant travaillé en France métropolitaine, l'année entière. Les rémunérations prises en compte sont les traitements

bruts, en francs perçus en 1998 avec, le cas échéant, les avantages en nature ou autres. Les tableaux donnent des chiffres médians (point d'égalité répartition des réponses) plus représentatifs du point de vue statistique que les moyennes traditionnelles car moins sensibles à la présence de valeurs extrêmes. Nous disposons du nombre de réponses réelles, ce qui permet de justifier la valeur des résultats et de considérer comme non significatifs des résultats provenant d'un nombre insuffisant de réponses.

Salaires des ingénieurs chimistes

Pour les ingénieurs chimistes, la différence homme/femme d'environ 30 % s'explique par la jeunesse du groupe féminin (83 % des femmes ont moins de 40 ans contre 44 % des hommes) (tableau II).

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, il n'y a plus de différence importante de salaire pour les hommes

Tableau III - Salaire annuel moyen des ingénieurs toutes catégories confondues et des ingénieurs chimistes hommes et femmes.

Salaire médian	Tous	Hommes	Femmes
Ingénieurs chimistes	321 500	357 000	238 700
Ensemble des ingénieurs	330 000	340 000	242 900

Tableau IV - Salaire annuel moyen des ingénieurs chimistes hommes et femmes selon leur âge.

Salaire médian des ingénieurs chimistes	< 29 ans	30 à 34	35 à 39	40 à 44	45 à 49	50 à 54	55 à 59	60 à 64
Hommes	214 500	276 500	350 000	404 000	436 100	451 700	460 000	501 500
Femmes	205 300	244 700	315 000	NS	NS	NS	NS	

Tableau V - Salaire annuel moyen des ingénieurs toutes catégories confondues et des ingénieurs chimistes selon leur position hiérarchique.

Position hiérarchique	Ensemble des ingénieurs	Ingénieurs chimistes
Ingénieur	232 800	231 400
Chef de projet & équipe	300 000	310 000
Chef de service	390 000	399 000
Directeur	542 000	550 000
PDG/DG	700 000	717 300

et les femmes de moins de 40 ans. Par contre, le nombre insuffisant des réponses reçues pour les questionnaires provenant des femmes de plus de 40 ans leur enlève toute signification statistique (NS) (tableau IV).

L'évolution est identique pour « ingénieurs chimistes » et « ensemble des ingénieurs » : le revenu des professionnels expérimentés (de 40 à 49 ans) est le double de celui des ingénieurs débutant (< 29 ans).

Relation avec la position hiérarchique

Les ingénieurs chimistes ont des résultats équivalents, voire sensiblement supérieurs à ceux de l'ensemble des ingénieurs dans l'évolution de leur carrière hiérarchique (tableau V).

Relation avec activité dominante

La comparaison est favorable aux ingénieurs chimistes dans la totalité des activités où ils se trouvent en nombre significatif (tableau VI), ce qui rejoint les constatations faites précédemment.

Évolution des revenus avec l'expérience

Pour mesurer l'évolution des revenus en fonction de l'évolution de la carrière ne sont retenues que deux tranches d'âge significative : débutants (âge

Tableau VI - Salaire annuel moyen des ingénieurs toutes catégories confondues et des ingénieurs chimistes, selon leur activité.

Activité dominante	Ensemble des ingénieurs	Ingénieurs chimistes
Recherche fondamentale	281 800	296 500
Recherche et développement	290 000	304 700
Projet, ingénierie, études	291 500	305 000
Production	337 100	380 000
Approvisionnements, logistique, qualité	321 900	332 400
Commercial	420 000	432 000
Direction générale	600 000	595 000
Enseignement	224 700	224 700

< 29 ans) et professionnels expérimentés (âge de 40-49 ans). La progression entre ces deux tranches écartées de 15 ans est de l'ordre de 100 %, ce qui reflète l'augmentation des rémunérations avec l'expérience (tableau VII). Les domaines phares étant, à l'exception de « direction générale » non significative, « recherche et développement », « production », « approvisionnements, logistique, qualité » et « commercial » des métiers bien typés ; « enseignement » comme, dans les enquêtes précédentes, reste en arrière.

Relation avec les secteurs économiques

Ces secteurs économiques regroupent 78 % des réponses. Les ingénieurs chimistes sont en tête par rapport à l'ensemble des ingénieurs sauf pour « commerce » et « enseignement, recherche » (tableau VIII) : « industrie chimique » reste en bonne position ; « énergie » comme dans la précédente enquête occupe la première place.

Relation avec la nature de l'entreprise

Les ingénieurs chimistes exercent leur activité en majorité dans le secteur privé. Dans le secteur public, ils sont souvent dans l'enseignement, ce qui explique l'inversion des positions des salaires médians. Les salaires des travailleurs indépendants et du secteur nationalisé sont moins significatifs du fait d'une présence plus faible dans ces deux domaines (tableau IX).

Conclusion

On trouve plus de femmes ingénieurs en chimie que dans l'ensemble

des autres catégories. La composition des promotions actuelles indique que cette tendance va encore s'amplifier. Leur salaires sont alignés sur ceux des hommes pour les jeunes générations.

La situation de l'emploi s'est améliorée depuis 1996, seule la population

féminine très jeune dans son ensemble, a encore un pourcentage d'« actifs sans emploi » qui est préoccupant.

Malgré l'importance prise par les PME chimie de haute technologie, l'industrie chimique, débouché naturel bien que non exclusif des écoles de chimie, a un potentiel de recrutement insuffisant par rapport aux promotions diplômées chaque année. Les ingénieurs chimistes qui ne sont plus « une ressource rare » ont su s'adapter au nouveau marché du travail caractérisé par la création de nouveaux emplois dans le domaine des services, alors que les emplois traditionnels allaient décroissant. En conséquence, le placement des promotions sortant des écoles est facilité et le « back log » des diplômés en recherche d'emploi diminue progressivement.

Mis à part les femmes majoritairement en début de carrière, les revenus

Tableau VII - Répartition des ingénieurs chimistes par activité et selon leur âge.

Activité dominante	< 29 ans	40 à 49 ans
Recherche fondamentale	135 000	296 000
Recherche et développement	203 000	404 000
Projet, ingénierie, études	214 000	365 400
Production	222 000	410 000
Approvisionnements, logistique, qualité	231 500	420 000
Commercial	236 500	500 000
Direction générale		550 000
Enseignement	140 000	237 000

Tableau VIII - Répartition par secteurs économiques des ingénieurs toutes catégories confondues et des ingénieurs chimistes en particulier.

Secteurs économiques	Ensemble des ingénieurs	Ingénieurs chimistes
Énergie	380 000	400 800
Papier, carton, caoutchouc	340 000	400 000
Industrie chimique	368 000	380 000
Activité de services (non informatique)	340 000	346 500
Commerce	381 900	322 000
Enseignement, recherche	300 000	290 900

Tableau IX - Nature des entreprises employant des ingénieurs toutes catégories confondues et des ingénieurs chimistes.

Nature juridique de l'entreprise	Ensemble des ingénieurs	Ingénieurs chimistes
Secteur privé	330 000	335 000
Secteur public	299 300	258 000
Travailleur indépendant	260 000	290 000
Secteur nationalisé	353 000	329 300

des ingénieurs chimistes sont équivalents, voire supérieurs, à la médiane de l'ensemble des ingénieurs, ce qui devrait contribuer à attirer les meilleurs éléments vers les écoles d'ingénieurs chimistes.

Postface

L'ingénieur chimiste formé par nos écoles est un expert de la recherche et de l'innovation, sa connaissance de la matière et son sens de l'expérimentation sont irremplaçables dans bien des secteurs. Les enquêtes montrent qu'il exerce des fonctions bien en dehors de la chimie et que son profil est très recherché par les entreprises.

Mais quelle stratégie adopter pour affronter les problèmes du moment ?

« *Devant cette situation, écrivions nous dans la conclusion de la précédente enquête, les écoles de la Fédération Gay-Lussac, qui rassemble les 18 grandes écoles de chimie françaises, ont stabilisé leurs effectifs. Les contacts*

avec le monde industriel se multiplient à travers contrats de recherche, stages en France et à l'étranger, échanges d'étudiants. Tout en restant des généralistes de la chimie, elles affichent des spécialités dans des secteurs découlant de leur histoire et de leur implantation géographique. Réparties sur tout le pays, elles constituent sur le plan régional des pôles de recherche et d'innovation précieux pour l'animation et la régénération de l'espace économique national ».

Cette stratégie reste d'actualité, mais il faut aussi rechercher et atteindre une masse critique suffisante, combinant taille des équipes et richesse de l'offre de formation. Dans le monde de la globalisation, pour être pris en compte par un éventuel partenaire, il faut peser suffisamment et couvrir le plus large domaine des connaissances. Certains l'ont compris et la création de CPE (Chimie & Physique & Électronique) Lyon est un bon exemple. Il semble que d'autres initiatives soient en cours, à

Toulouse notamment. En effet la prospérité de l'enseignement de la chimie en France passe par la création de « pôles forts » véritables bastions de la chimie, dotés de moyens importants et capables d'offrir aux étudiants et donc aux futurs employeurs toute la palette des disciplines nécessaires à leur future carrière.

De jeunes ingénieurs aux compétences multiples aptes aux approches théoriques mais aussi capables de maîtriser les caprices des « process », à même d'affronter les vents et marées de la nouvelle ère, nos propres « quarantièmes rugissants ou cinquantièmes hurlants » en quelque sorte ! Puisse ce nouveau défi être relevé par les nouvelles générations, il est à la hauteur de notre passé !

Référence

- 13^e enquête socio-économique, *revue ID*, n° 61, septembre 1999, CNISF, 7 rue Lamennais, 75008 Paris (250 F).

Recommandations pour la formation des chimistes pour l'industrie alimentaire

La division « Chimie des aliments » de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS) a proposé des recommandations pour la formation des chimistes alimentaires en Europe. Nous présentons ici cette réflexion sur l'« Eurocurriculum in Food Chemistry ».

From the food chemist in Europe to the European food chemist

A proposal by the Food Chemistry Division of the Federation of European Chemical Societies

Reto Battaglia* *Chairman of the Food Chemistry Division of the Federation of European Chemical Societies (FECS)*

In every country across Europe and beyond scientists in industry, university and official laboratories are busy with the discipline they call food chemistry. A number of scientific publications and journals help to publish the findings in food chemistry. Almost the whole food industry across the world is busy with developing statutory analytical methods for a broad spectrum of constituents, additives and contaminants in food in order to guarantee its safety and compliance with the various legal systems. An international body, under the auspices of WHO and FAO, namely the Codex Alimentarius has been assigned a central function in the context of the GATT/WTO treaty for the discussion and decision on food chemical standards, applicable throughout the world.

In spite of these worldwide coordinated activities, there is no accepted standard for the education of the scientists playing such a central role in the food area. A food chemist is a different human being altogether almost in every country ! In some countries, food

chemistry is an university degree, in other countries it is equivalent to a chartered chemist and in other countries again it just simply does not exist. As a result of this situation, anyone declaring himself a food chemist can not be compared with any other scientist, also claiming to be a food chemist. The consequences can be quite severe in so far as the free mobility of food chemists is greatly hindered, because no one has an idea of what to expect of a person, introducing him or herself as a food chemist. The contrast to other professions, such as medical doctors, civil engineers, physicists, etc. is extraordinary.

In view of this heterogeneity on the one hand and the importance of the activity of food chemistry on a broad worldwide basis, emphasised by council directives such as n° 93/99 (additional measures), the Food Chemistry Division of the Federation of European Chemical Societies has decided to define a curriculum for food chemists to be recommended to all universities across Europe and, possibly, beyond. It is to be hoped, that these minimum requirements for an education in food chemistry will be taken up by universi-

ties, implemented and thus helping to raise the standard of university graduates in this discipline internationally. As a consequence, the implementation of the food standards and food control within the EC and beyond will be greatly facilitated.

The minimum requirements for a food chemist

The first two years - basic studies

1. A food chemist is a chemist

The basis of all food chemistry is chemistry. The Food Chemistry Division has the firm opinion that a food chemist must have a sound knowledge of the basic principals of organic and inorganic chemistry. A focus on the chemistry of natural products should help to understand the formation of natural plant and animal constituents and this knowledge is also the basis for the understanding of processes observed in nature. The understanding of these mechanisms is a fundamental prerequisite for all food chemical work in universities, industries and food control.

* Migros-Genossenschaftsbund, PO Box 266, CH-8031 Zürich, Suisse.
Phone : +41 (1) 277 3140.
Fax : +41 (1) 277 3170.
E-mail : reto.battaglia@mgb.migros.inet.ch

A prime requirement for any education in food chemistry is therefore, that the first two years in the studies of food chemistry will be shared with the curriculum for chemistry.

Years three and four

2. A food chemist is knowledgeable in agriculture and food technology

The understanding of the climatic influence on the possible occurrence and formation of insect-damage, mould growth and other pests in foodplant cultures may help, to design quality assurance systems sensibly and effectively. The biosynthesis and degradation of food constituents and the degradation and metabolism of pesticide residues and also natural toxins may depend greatly on the agricultural conditions and also again on the climate.

The processing technologies on the other hand may lead to the formation or degradation of compounds, which may be desired or undesirable. The knowledge of the technology may help the food chemist greatly in designing the control mechanisms for the resulting food. On the other hand he can help, by giving informed council to the agronomist and technologist to design the processes which help to obtain safe food.

3. A food chemist is knowledgeable in toxicology and nutrition

There are no chemicals, which do not exert a certain effect in the human body ! And again, every effect, in a certain intensity in certain organs may be positive, in other concentrations and in other organs it can be destructive or at least not beneficial at all. The intensity of the effects usually depends on the dose of the agent. Toxicological science teaches us to understand these processes and enables us to interpret and translate results of animal and in vitro experiments for their meaning for humans. The dialogue between food chemists and toxicologists is of utmost importance. The interpretation of toxicological knowledge on chronic and acute effects of certain compounds as to their importance in the nutrition of man is very often complex and involves the sciences of both disciplines. A sound

knowledge of nutritional science prevents for instance the banning of very important food constituents because of misinterpreted toxicological experiments. On the other hand, nutritional science will suggest to be prudent in recommending the consumption of compounds which seem to be beneficial in animal experiments. Very often, if not always, it is the food chemist who can efficiently amalgamate the information of toxicology and nutritional sciences in order to pass an informed opinion.

4. A food chemist is knowledgeable in microbiology

Without any doubt, most negative health effects for which food is made responsible can be traced back to microbiological spoilage of food. The knowledge of the behaviour and living conditions of microorganisms is a basic requirement for the production and control of safe food. The microbiologist is the closest partner of the food chemist in all questions concerning food safety.

5. The food chemist is knowledgeable in analytical chemistry and statistics

Chemical analysis of food leads to results giving information on concentrations of food constituents, based on which the food chemist may take decisions and implement measures. Very often analytical chemistry gives the answer to the question whether the food is safe, complies with the law or internal guidelines of a food processor. However, in order to take the right decisions, the food chemist must know about the uncertainties of analytical measurements. Detailed knowledge of the precision of the whole analytical system, starting from sampling and ending perhaps with the calibration of the employed measuring instruments will help to take the right measures and decisions. Wrong decisions may lead to the destruction of perfectly safe food or, worse, the consumption of unsafe food.

6. A food chemist is knowledgeable in the legislative mechanisms

The legislators have the job to define the safety of food. They obtain their

information mainly from the various mentioned specialists : toxicologists and nutritionists inform about exposure to and action of compounds, microbiologists about the occurrence and effect of microorganisms and the analysts give information about occurrence and concentration of compounds of all kinds, which in turn again form the objects of further toxicological research. Quite clearly, this is where the food chemist plays a decisive role as an integration figure. It is up to the food chemist to collect all these informations and synthesise them into such a context as to enable legislative action. The food chemist has the knowledge to translate this information into a message, which has food safety and health in its centre and enables the legislator to form an opinion which is free of economical and trade interests. The food chemist has the ability and knowledge to prepare legislators for the decision to set for instance a legal limit for a toxin. The central question, whether the risk for the population should be one case per million and year, or ten cases per million a year can only be answered with the help of an informed dialogue between the politician and the food chemist. And only the food chemist is able to estimate the consequences of such a decision ; whether it is at all possible to implement it, or whether there are certain risks, which one has to live with. He is also in a position to inform the politician on the economical and trade political consequences of such decisions.

The final half year of the studies

It is the opinion of the Food Chemistry Division, that after this four year basic course, a diploma or MSc degree should be obtained by carrying out a research project, lasting ca. 6 months. The research project should be in one of the special fields and disciplines, studied in the second half of the curriculum.

The overall curriculum is summarised as follows :

- Two years organic and inorganic chemistry
- Two years lectures and practical courses in
 - food chemistry, biochemistry,

analytical chemistry, sensory analysis...

- food microbiology
- food toxicology
- nutrition
- food technology
- food legislation

- **MSc thesis** in one of the above fields (6 months)

Perspectives

The Food Chemistry Division of FECS is convinced, that the uniform education of food chemists across Europe

and beyond along the curriculum outlined in this paper will greatly help to increase the reliability of food safety measures implemented all over Europe. It will enable legislators to harmonise food legislation much quicker than before and it will also help the food law enforcement agencies across Europe to reach a common standard and a comparable level of expertise. All these are requirements for a smooth implementation of the GATT/WTO agreements, resulting in free trade and safe food on an international level. The time for individual solutions for

every university is over. The free movement of goods and people is a prerequisite for the further growth of the economy. The international investments will only be encouraged if the right people maybe employed in or sent to the right place where they are needed. A common curriculum in food chemistry will help this greatly.

Literature

Ruiter A., Thier H.-P., Recommendations for higher education in food chemistry, *Z. Lebensm Unters Forsch A*, **1997**, 204, F3-F6.

Nouveaux développements de composés sulfurés chiraux en synthèse asymétrique

Patrick Metzner* directeur de recherche, **Carole Alayrac*** chargée de recherche,
Karine Julienne** maître de conférences, **Stéphanie Nowaczyk*** doctorant

Summary : *Asymmetric synthesis mediated by chiral sulfur compounds*

We have developed the first examples of an asymmetric [3,3] sigmatropic rearrangement stereocontrolled by a sulfinyl group. The Claisen rearrangement of racemic ketene dithioacetals proceeds with high diastereoselectivity (d.e. up to 98 %) to afford (2S,5S)- γ -unsaturated α -sulfinyl dithioesters. In the enantiopure series, we succeeded in the preparation of optically active thioamides and dithioesters, with high enantioselectivity starting from a readily available chiral source : diacetone-(D)-glucose.

We have designed a new chiral sulfide, (2R,5R)-dimethylthiolane, for the asymmetric ylide mediated epoxidation of carbonyl compounds. It was easily synthesised in two steps with 95 % yield. The epoxidation of aldehydes has been accomplished with an extremely simple one-pot procedure to afford oxiranes in excellent yields and high enantiomeric excesses (86-94 %).

Mots clés : *Synthèse asymétrique, réarrangement de Claisen, composés thiocarbonylés, sulfoxydes, époxydation, ylures sulfurés, sulfoniums.*

Key-words : *Asymmetric synthesis, Claisen rearrangement, thiocarbonyl compounds, sulfoxides, epoxidation, sulfur ylides, sulfonium salts.*

En synthèse organique, le recours à des hétéroéléments a conduit à des avancées considérables. L'exploration de la chimie du phosphore, du silicium, de l'étain, du bore, de l'iode... s'est traduite par la découverte de nouvelles réactions et par le développement de nouveaux outils pour la synthèse sélective. A Caen, nous avons abordé la chimie de composés sulfurés [1, 2] et avons utilisé les propriétés spécifiques de l'atome de soufre : forte polarisabi-

lité, réactivité des liaisons avec le carbone (C-S, ou C=S), chiralité des sulfoxydes et ions sulfonium... Un de nos objectifs est de rendre asymétrique des réactions classiques, en orientant notre choix vers des réactions qui restent sous-utilisées pour l'accès à des énantiomères purs, et ce face aux besoins récents pour l'étude et la production de nouveaux médicaments et de molécules actives en agrochimie. De plus, nous nous sommes attachés à « l'économie » de la chiralité : disponibilité des composés énantiopurs de départ, synthèse facile et rapide de l'auxiliaire de chiralité (2-3 étapes), et recherche d'un processus catalytique lorsque le coût de fabrication de l'auxiliaire sera élevé. Cet article traitera des tentatives d'application de ces principes à deux réactions : le réarrangement de Claisen acyclique en série sulfurée et l'époxydation d'aldéhydes avec des ylures sulfurés chiraux.

Réarrangement de Claisen asymétrique à l'aide d'un groupe sulfinyle

Cette transposition est un outil puissant pour la formation sélective de liaisons carbone-carbone, et elle est fréquemment utilisée [3] lors de la construction de molécules complexes (produits naturels ou d'intérêt biologique). L'immense majorité de ses applications au stéréocontrôle en série **acyclique** [4] fait appel à des éléments stéréochimiques présents sur le noyau péricyclique. Les réarrangements de Claisen, dont la diastéréosélectivité et l'énantiosélectivité en série acyclique sont contrôlées par un auxiliaire de chiralité, ne sont pas nombreux [5, 6], malgré leur intérêt synthétique.

Nous avons souhaité examiner le réarrangement de précurseurs, tels que celui du schéma 1, comportant un

Patrick Metzner est le lauréat 1998 du prix de la division Chimie organique de la SFC.

* Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (LCMT), UMR CNRS 6507, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement (ISMRA) et Université de Caen, 6, boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen.
Tél. : 02.31.45.28.85. Fax : 02.31.45.28.77.
E-mail : metzner@ismra.fr.
Serveur : <http://lcmt.ismra.fr/>

** Laboratoire de chimie organique et organométallique (LCOO), UMR CNRS 5802, Université de Bordeaux 1, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

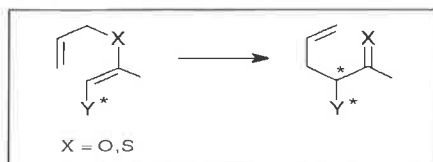


Schéma 1.

centre asymétrique **adjacent** au noyau péricyclique. Suivant la nature des groupes reliés à ce centre (effet stérique ou électronique), on peut espérer favoriser une des conformations de l'état de transition et préparer de façon prépondérante l'un des diastéréoisomères du produit. Peu de résultats dans ce domaine sont décrits dans la littérature. Le contrôle initial de la chiralité du groupe Y assurera l'énantiosélectivité.

Notre choix du groupe asymétrique Y* s'est porté vers la chiralité du soufre et le groupe sulfinyle. Nous avons ainsi à notre disposition le réservoir de connaissances et de méthodes de synthèse des sulfoxydes énantiomériquement enrichis [7-11]. Ces composés comportent quatre éléments très différenciés sur le soufre stéréogène, propices à l'induction asymétrique (schéma 2) : un groupe « *acteur* » R¹, sur lequel se déroulera la réaction clé, une liaison fortement pola-

risée avec l'atome d'oxygène, un doublet libre (richesse électronique, très faible encombrement stérique) et un groupe « *spectateur* » (généralement *p*-tolyle, par commodité d'accès à partir du *p*-toluènesulfinate de menthyle).

Une difficulté de ce projet était toutefois l'éventuelle instabilité thermique des produits formés (élimination d'acide sulfénique RSOH). En effet, le réarrangement de Claisen (schéma 3) est fréquemment réalisé par chauffage du substrat.

Nous avons dû aménager la version classique (réalisée dans le cas présent par l'équipe de Posner [12]) en réalisant plusieurs modifications : a) remplacement du groupe spectateur aromatique par un groupe aliphatique, b) afin de réaliser la transposition à température moins élevée, nous avons remplacé l'atome d'oxygène (X = O, schéma 1) du noyau péricyclique par un atome de soufre. En effet, la transposition sigmatropique [3,3] d'un sulfure insaturé présente l'avantage de se produire fréquemment dès la température ambiante (enthalpies d'activation plus basses de 5 à 7 kcal/mol par rapport à la série oxygénée [2]). La fragilité de la liaison simple C-S ($\Delta H^\circ \sim 65$ kcal/mol) rend

cette réaction bien plus facile thermiquement qu'en série oxygénée ($\Delta H^\circ \sim 85$ kcal/mol) et nous avons souhaité exploiter en synthèse cette observation cinétique simple.

En réalisant des processus spécifiques des dérivés sulfurés, nous avons préparé les substrats nécessaires au réarrangement, d'abord en série racémique afin d'évaluer la diastéréosélectivité. Des sulfoxydes d'alkyle et de méthyle (schéma 4) ont été déprotonés au méthyllithium, puis les anions formés traités par des trithiocarbonates (addition, suivie d'élimination de ArS⁻) et, après hydrolyse, nous avons isolé une variété de 2-sulfinyldithioesters (stables thermiquement à l'exception de R' = Me ou Ph). Ces derniers composés comportent des protons rendus très acides par les 2 fonctions électroattractrices : dithioesters (pKa ~ 12) et sulfoxydes (pKa ~ 35). Après déprotonation au LDA, les énethiolates résultants (nucléophiles mous) sont traités par des halogénures allyliques (électrophiles relativement mous) pour conduire aux dithioacétals de cétène souhaités, résultant d'une attaque électrophile de l'atome de soufre (centre mou) aux dépens du centre carboné (relativement dur).

La transposition des substrats obtenus se déroule à **température ambiante** pour conduire aux dithioesters allylés, sans élimination (schéma 5). La **diastéréosélectivité** est excellente : le rapport est supérieur ou égal à 93/7 et avec un groupe R² = Me, on observe un seul isomère ($\geq 99/1$). Une analyse cristallographique a permis d'établir la configuration relative (2S*,SS*) de l'isomère prépondérant [13].

Un modèle d'attaque a été élaboré pour rendre compte de cette sélectivité. Suite à une collaboration avec Nguyễn Trong Anh (École polytechnique), nous proposons le modèle suivant, par extension du modèle de Felkin-Anh. L'attaque d'un électrophile sur une double liaison carbone-carbone portant un centre asymétrique adjacent se déroulera préférentiellement de manière anti-périplanaire au groupe le plus donneur d'électrons porté par le centre stéréogène (schéma 6).

Dans le cas présent, nous proposons (schéma 7) un état de transition pseudo-cyclique chaise avec une attaque de la

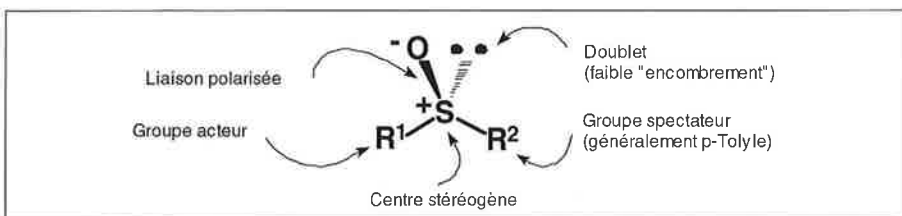


Schéma 2.

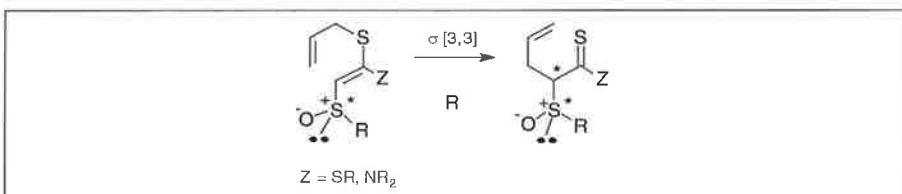


Schéma 3.

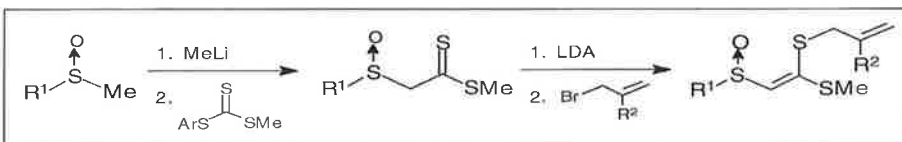


Schéma 4.

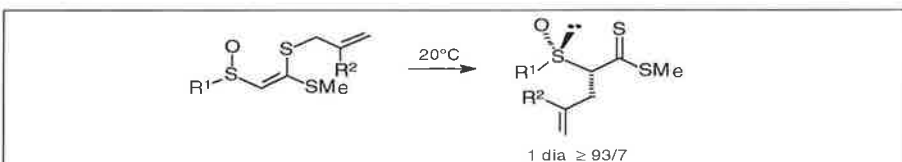


Schéma 5.

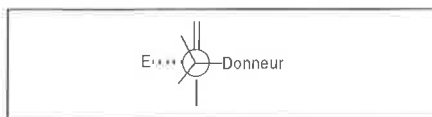


Schéma 6.

double liaison allylique (électrophile) vers la double liaison du dithioacétal de cétène (nucléophile) avec le substituant du soufre le plus donneur situé en position *anti*. Nous considérons que ce dernier groupe est la paire libre d'électrons, non engagée dans un processus liant. Nous plaçons enfin l'atome d'oxygène en position allylique interne, car il est sensiblement moins encombrant stériquement que le groupe alkyle (carbone sp^3 , forces de van der Waals).

Le contrôle relatif de la stéréochimie acyclique *via* cette transposition étant établi à un niveau élevé, nous avons souhaité l'étendre en série énantiopure. Notre choix exploité ci-dessus de sulfoxydes aliphatiques nous conduisait à une difficulté supplémentaire : la principale voie de synthèse des sulfoxydes énantiomères fait appel au *p*-toluènesulfinate de menthyle (introduit par Solladié et Mioskowski [14,15]) et conduit donc à des sulfoxydes aromatiques. Comparativement, les voies d'accès en série aliphatique sont bien moins développées. Nous avons utilisé des résultats récents et très originaux du groupe d'Alcudia [16] et nous avons introduit [17] un nouveau sulfinate en série aliphatique : le (*S*)-cyclohexanesulfinate de diacétone-*D*-glycosyle. Cet auxiliaire est très facile d'accès (schéma 8), à partir du chlorure de cyclohexanesulfonyle racémique et du diacétone-*D*-glucose (DAG) en utilisant une base encombrée. Avec la diisopropyléthylamine, nous obtenons, après cristallisation, le sulfinate (*S*) avec un rendement optimisé récemment de 90 % et un excès diastéréomérique de 100 % ! De plus, le sulfinate (*R*) est accessible avec le même auxiliaire (DAG) et une base aromatique non encombrée, la pyridine.

Ce sulfinate est une excellente source de sulfoxydes aliphatiques énantiomériques *via* la réaction d'Andersen, mettant en jeu l'attaque d'un nucléophile conduisant à une substitution du groupe ODAG avec inversion complète de la configuration du soufre. Après une patiente optimisation conduisant à

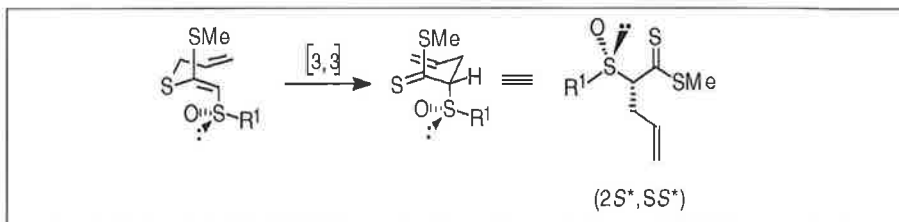


Schéma 7.

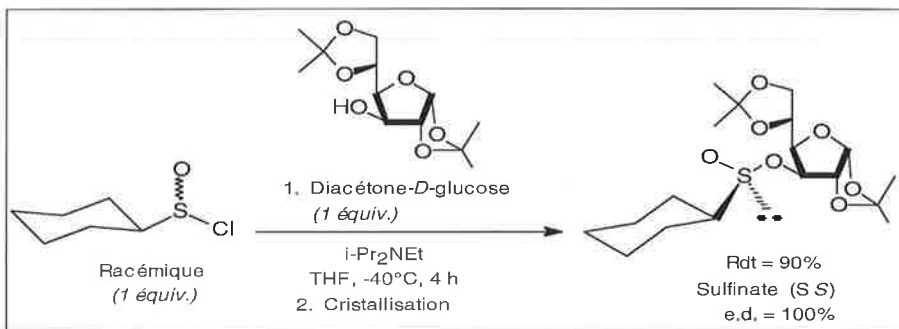


Schéma 8.

travailler en série thioamide et avec nucléophiles sodés, nous avons réussi à préparer le 2-cyclohexylsulfanyl thioacétamide (*R*) avec un rendement et un excès énantiomérique élevés (schéma 9). Il a ensuite été engagé dans un réarrangement de Claisen conduisant au composé d'allylation attendu avec de bons rendements et un très bon contrôle de la stéréochimie relative et absolue.

Ainsi, nous avons mis au point une version asymétrique nouvelle du réarrangement de Claisen. Elle fait appel à un auxiliaire de chiralité particulièrement disponible (le glucose, prix ~ 5 FF le kg, production = 5 millions de tonnes !) et les substrats sont obtenus avec

d'excellents rendements et un faible nombre d'étapes. Nous disposons à présent d'un synthon riche en fonctionnalité et en stéréochimie. Cette étude est activement poursuivie en vue d'applications à des cibles d'intérêt biologique.

Époxydation asymétrique à l'aide d'ylures sulfurés chiraux

Une seconde réaction classique a été abordée, dans une perspective d'application industrielle : l'époxydation d'aldéhydes *via* les ylures sulfurés [18]. Elle fait appel au caractère nucléophile d'un sulfure qui, traité par un halogé-

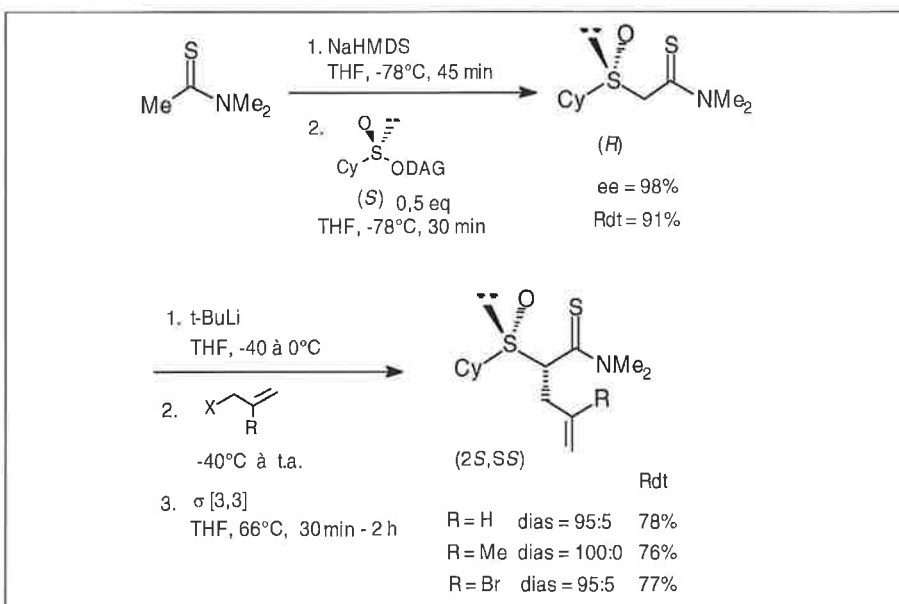


Schéma 9.

nure d'alkyle, conduira à un sel de sulfonium. L'acidité importante des hydrogènes sur le carbone en α du soufre ($pK_a \sim 18$) permet une déprotonation facile et la formation intermédiaire d'ylures sulfurés qui, soumis à l'action d'aldéhydes, conduisent à des oxiranes, après élimination du soufre initial. La nature de l'intermédiaire est généralement considérée comme étant une bétaine. Toutefois, des considérations récentes et l'analogie avec les oxaphosphétanes, intermédiaires de la réaction de Wittig, pourraient conduire à préférer des intermédiaires oxathiétanes hypervalents, dont un exemple (particulier, il est vrai) a été isolé récemment [19, 20]. Même si le mécanisme de ces 2 réactions (Wittig et ylures sulfurés) s'avérait similaire (addition de type [2+2], intermédiaire hypervalent et couplage de ligands), une différence de taille demeurera : la force des liaisons fait évoluer l'intermédiaire vers un alcène pour les oxaphosphétanes (liaison P=O forte) et vers un oxirane (schéma 10) dans le cas des ylures sulfurés (liaison S-O, de force moindre).

Les époxydes sont des intermédiaires très appréciés en synthèse, tant académique qu'industrielle. Ils sont très sensibles à l'ouverture du cycle à 3 chaînons par des nucléophiles variés. Ainsi, l'action d'une amine (schéma 11) conduit à des 1,2-aminoalcools, une fonctionnalité rencontrée dans les neuromédiateurs de la famille des catécholamines, avec l'exemple de l'adrénaline.

Afin de réguler les processus biologiques correspondants, de nombreux analogues synthétiques ont été testés biologiquement et commercialisés. Ainsi, de nombreux médicaments agissent comme agonistes ou antagonistes des récepteurs β -adrénergiques [21, 22] et sont utilisés pour le traitement d'affections telles que l'hypertension, l'asthme, l'angine de poitrine... D'autres 1,2-aminoalcools sont utilisés comme fongicides en raison de leur inhibition spécifique de la biosynthèse de l'ergostérol, nécessaire au développement des espèces correspondantes. Une partie de ces composés, médicaments ou produits agrochimiques, comporte au moins un centre d'asymétrie. Bien que le plus souvent les propriétés

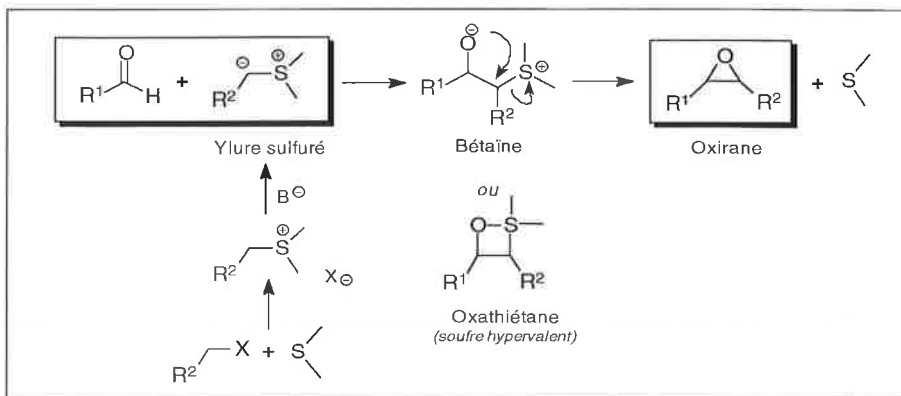


Schéma 10.

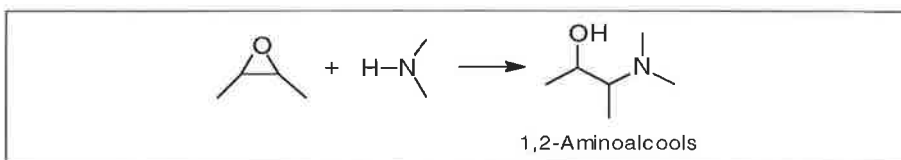


Schéma 11.

biologiques diffèrent d'un énantiomère à l'autre [23, 24], les produits sont généralement commercialisés sous forme racémique. Nous avons souhaité nous joindre aux efforts actuels entrepris [25] pour le développement de nouvelles méthodes de synthèse asymétrique, ne reposant pas sur le dédoublement (encore très largement majoritaire sur le plan industriel).

Dans le cas évoqué ci-dessus, le contrôle stéréochimique pourra reposer sur l'obtention sélective d'un oxirane énantiomère. Plusieurs méthodes sont actuellement disponibles, en particulier l'oxydation asymétrique d'un alcène. Chacune comporte des limites : la réaction de Sharpless [26] nécessite un alcool allylique et celle de Jacobsen ou Katsuki [27] fait appel à un alcène (*Z*). Ce dernier substrat est préparé par réaction de Wittig. Les substrats initiaux sont un aldéhyde et un halogénure d'alkyle, qui sont précisément les réactifs utilisés dans la chimie des ylures du soufre. Au lieu d'une synthèse en 2 étapes, la réaction de ces ylures avec les composés carbonylés conduit aux époxydes en 1 étape ! (schéma 12).

Cependant, relativement peu d'efforts semblent avoir été consacrés antérieurement à la réalisation de versions asymétriques de cette réaction d'époxydation [28], contrairement à de nombreuses autres grandes réactions de la synthèse organique. Hormis des travaux précurseurs de Furukawa [29] et Durst [30] à la fin des années 80, ce n'est que très récemment que trois autres groupes (Aggarwal [31], Solladié-Cavallo [32, 33] et Dai [34]) ont abordé la recherche de sulfures chiraux. En collaboration avec la société Rhône-Poulenc, nous avons cherché à réaliser une époxydation énantiosélective à partir de composés carbonylés et d'ylures, faisant intervenir un sulfure chiral.

Notre choix d'un auxiliaire chiral s'est porté vers un thiolane de symétrie C_2 , facilement préparé en deux étapes à partir d'un diol commercial [35, 36] (schéma 13). Nous avons imaginé que l'énantiosélectivité pourrait reposer sur la simple différenciation entre les substituants hydrogène et méthyle portés par le centre stéréogène.

Par un long travail d'optimisation et

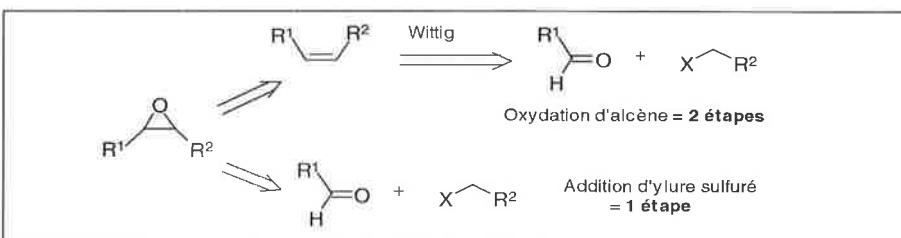


Schéma 12.

une étude cinétique des diverses étapes, nous avons mis au point [37] la conversion d'un aldéhyde en oxirane avec de très bons rendements chimiques et des excès énantiomériques de l'ordre de 90 %. Les conditions opératoires sont particulièrement simples et industrialisables. La réaction est réalisée en **un seul pot** : sulfure + halogénure + base + composé carbonylé sont introduits ensemble dès le début (schéma 14). Nous utilisons une base minérale et le *tert*-butanol comme solvant.

Le contrôle de la stéréochimie peut être expliqué par le modèle suivant, en retenant l'hypothèse d'un intermédiaire bétaine. Les éléments principaux sont (schéma 15) : a) formation d'un sel de sulfonium isomère unique en raison de la symétrie C_2 ; b) une configuration tétraédrique du soufre et un caractère sp^2 avec géométrie plane autour du carbone de l'ylure ; c) l'orthogonalité de la paire libre du soufre et du doublet de l'orbitale occupée du carbanion ; d) une conformation *trans* de l'ylure (doublet et phényle du même côté de la liaison C-S) ; e) attaque sur la face avant de l'ylure évitant la gêne stérique du méthyle arrière orienté vers le bas ; f) orientation *anti* des groupes phényles.

Par sa **simplicité**, notre méthode peut être comparée favorablement aux méthodes de la littérature (Solladié-

Cavallo, Aggarwal) : la préformation du sel de sulfonium n'est pas nécessaire, nous n'utilisons ni conditions anhydres, ni base forte ou réactif de forte électrophilie. L'auxiliaire chiral comporte seulement 6 atomes de carbone (un des plus légers actuellement connus ?) et s'avère **robuste** chimiquement (probablement supérieur aux oxathianes).

De plus, nous avons montré qu'en opérant avec des quantités de sulfures inférieures à la stœchiométrie, le processus peut fonctionner par voie catalytique. Ces travaux sont activement poursuivis au laboratoire pour étendre ces premiers exemples à une variété de composés carbonylés et d'halogénures. Un des enjeux est la préparation d'époxydes monosubstitués, dont plusieurs exemples sont actuellement recherchés comme intermédiaires par l'industrie pharmaceutique.

Conclusion

Nous avons rendu asymétriques deux réactions classiques de la synthèse organique : le réarrangement de Claisen et l'époxydation d'aldéhydes. Ces réactions illustrent les propriétés spécifiques des composés sulfurés : réaction facile cinétiquement pour la première, formation et déprotonation des sels de

sulfonium puis réaction avec des aldéhydes avec élimination d'un sulfure pour la seconde. Nous avons utilisé des auxiliaires chiraux préparés facilement en 2 ou 3 étapes : à partir du glucose ou à partir d'un diol commercial. Le contrôle de la stéréosélectivité est excellent dans les deux cas, en faisant appel à des principes simples : 4 substituants très différents autour du soufre d'un sulfoxyde, ou symétrie C_2 et simple différenciation entre un hydrogène et un méthyle dans le second cas.

Remerciements

Nous remercions vivement Nguyễn Trong Anh (École polytechnique) pour sa collaboration à la compréhension de la stéréochimie du réarrangement de Claisen, ainsi que Vivien Henryon et Alfred Greiner (Rhône Poulenc) pour leur collaboration et leur soutien à la mise au point de l'époxydation asymétrique d'aldéhydes. Comme lors de la remise du prix de la division Chimie organique de la SFC, Patrick Metzner souhaite étendre ses remerciements aux autres chercheurs et étudiants de talents du groupe pour leur contribution efficace et enthousiaste à ces travaux ou à d'autres projets : Margareth Lemarié, Vincent Reboul, Catherine Miniejew, Dimitri Aubert, Catherine Lerverend, Franck Nicolle, Florence Corbin, David Ach et Jacques Zanardi.

Références

- [1] Metzner P., Thuillier A., *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1994**.
- [2] Metzner P., *Synthesis*, **1992**, p. 1185-1199.
- [3] Wipf P., *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost B.M., Fleming I., Paquette L.A. Eds, Pergamon Press, Oxford, **1991**, vol. 5, p. 827-873.
- [4] Frauenrath H., *Stereoselective Synthesis (Houben-Weyl)*, Helmchen G., Hoffmann R.W., Mulzer J., Schaumann E. Eds, Georg Thieme, Stuttgart, **1996**, vol. E21, p. 3301-3756.
- [5] Enders D., Knopp M., Schiffers R., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1996**, 7, p. 1847-1882.
- [6] Ito H., Taguchi T., *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, p. 43-50.
- [7] Mikołajczyk M., Drabowicz J., Kielbasinski P., *Chiral Sulfur Reagents (Applications in Asymmetric and Stereoselective Synthesis)*, CRC Press, Boca Raton, **1997**.
- [8] Kagan H.B., Diter P., *Organosulfur Chemistry - Synthetic and Stereochemical*

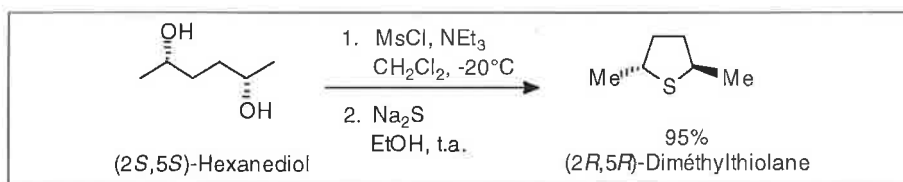


Schéma 13.

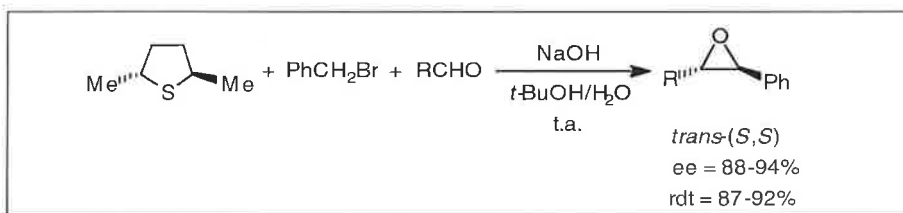


Schéma 14.

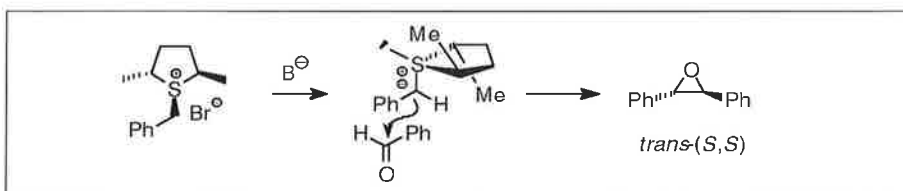


Schéma 15.

- Aspects, Page P.C.B. Ed., Academic Press, London, **1998**, vol. 2, p. 1-39.
- [9] Solladié G., *Advanced Asymmetric Synthesis*, Stephenson G.R. Ed., Chapman & Hall, London, **1996**, p. 61-92.
- [10] Allin S.M., Shuttleworth S.J., Page P.C.B., *Organosulfur Chemistry - Synthetic and Stereochemical Aspects*, Page P.C.B. Ed., Academic Press, London, **1998**, vol. 2, p. 97-155.
- [11] Carreno M.C., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p. 1717-1760.
- [12] Posner G.H., Crouch R.D., Kinter C.M., Carry J.-C., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, p. 6981-6987.
- [13] Alayrac C., Fromont C., Metzner P., Anh N.T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, p. 371-374.
- [14] Mioskowski C., Solladié G., *Tetrahedron*, **1980**, 36, p. 227-236.
- [15] Solladié G., *Synthesis*, **1981**, p. 185-196.
- [16] Fernandez I., Khiar N., Llera J.M., Alcudia F., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, p. 6789-6796.
- [17] Alayrac C., Nowaczyk S., Lemarié M., Metzner P., *Synthesis*, **1999**, p. 669-675.
- [18] Aubé J., *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost B.M., Fleming I., Schreiber S.L. Eds, Pergamon Press, Oxford, **1991**, vol. 1, p. 819-842.
- [19] Kawashima T., Ohno F., Okazaki R., Ikeda H., Inagaki S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 12455-12456.
- [20] Kawashima T., Okazaki R., *Synlett*, **1996**, p. 600-608.
- [21] Main B.G., *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Hansch C., Sammes P.G., Taylor J.B., Emmett J.C. Eds, Pergamon, Oxford, **1990**, vol. 3, p. 187-228.
- [22] Main B.G., Tucker H., *Medicinal Chemistry : The Role of Organic Chemistry in Drug Research*, Ganellin C.R., Roberts S.M. Eds, Academic Press, London, **1993**, p. 187-208.
- [23] Sheldon R.A., *Chirotechnology (Industrial Synthesis of Optically Active Compounds)*, Marcel Dekker, New York, **1993**, p. 39-72.
- [24] Ruffolo R.R., *Tetrahedron*, **1991**, 47, p. 9953-9980.
- [25] Collins A.N., Sheldrake G.N., Crosby J., *Chirality in Industry II - Developments in the Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [26] Katsuki T., Martin V.S., *Org. React.*, **1996**, 48, p. 1-299.
- [27] Jacobsen E.N., dans : *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima I. Ed., VCH, Weinheim, **1993**, p. 159-202.
- [28] Li A.-H., Dai L.-X., Aggarwal V.K., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 2341-2372.
- [29] Furukawa N., Sugihara Y., Fujihara H., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, p. 4222-4224.
- [30] Breau L., Ogilvie W.W., Durst T., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, p. 35-38.
- [31] Aggarwal V.K., *Synlett*, **1998**, p. 329-336.
- [32] Solladié-Cavallo A., Adib A., *Tetrahedron*, **1992**, 48, p. 2453-2464.
- [33] Solladié-Cavallo A., Diep-Vohuule A., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1996**, 7, p. 1783-1788.
- [34] Li A.-H., Dai L.-X., Hou X.-L., Huang Y.-Z., Li F.-W., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, p. 489-493.
- [35] Julienne K., Metzner P., Henryon V., Greiner A., *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, p. 4532-4534.
- [36] Otten S., Fröhlich R., Haufe G., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1998**, 9, p. 189-191.
- [37] Julienne K., Metzner P., Henryon V., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, p. 731-736.

Nouvelle synthèse diastéréo- et énantiosélective d'hétérocycles par voie anionique

Edwige Lorthiois* senior scientist, Jean-François Normant professeur, Ilane Marek chargé de recherche

Bien que la synthèse d'hétérocycles par cyclisation anionique ne soit que très peu répandue dans la littérature, elle offre, de par sa simplicité et sa grande diastéréosélectivité, une alternative intéressante aux stratégies déjà connues.

En effet, l'extension de la réaction de cyclisation de type zinc-ène-allène [1] (X = CH₂) aux éthers (X = O) et aux amines (X = NMe) propargyliques a permis la synthèse de tétrahydrofuranes et de pyrrolidines polysubstitués avec de bons rendements et une bonne diastéréosélectivité en une seule étape réactionnelle. La stéréochimie des produits obtenus pouvant être rationalisée par l'état de transition A (schéma 1).

Dans tous les cas de figure étudiés, un substituant sur la chaîne carbonée occupe préférentiellement une position pseudo-équatoriale dans l'état de transition. En revanche en série lithiée, et seulement dans certains cas, l'organolithien propargylique effectue une double réaction de carbométallation sur la double puis sur la triple liaison silylée [2] permettant d'accéder, après équilibration [3] de l'organométallique vinylique résultant, au dérivé bicyclique correspondant de façon hautement diastéréosélective (schéma 2).

Parallèlement à ces travaux, nous avons étudié une nouvelle réaction de cyclisation anionique, et nous avons pu montrer que les énoles de zinc α -aminés [1d, 4] permettent un nouvel accès à des analogues β -méthylés de la proline. L'introduction de substituants R₁ et R₂ sur la chaîne linéaire permet la synthèse diastéréosélective de pyrrolidines polysubstituées. L'utilisation d'une copule

chirale (R₃ = Me) sur l'atome d'azote conduit à la synthèse de pyrrolidines chirales (schéma 3).

Cette stratégie a été appliquée avec succès à la synthèse de pipéridines

[5]. L'étude de l'influence de substituants sur le déroulement stéréochimique de la réaction de cyclisation a révélé l'influence décisive d'un substituant en β de l'atome d'azote (schéma 4).

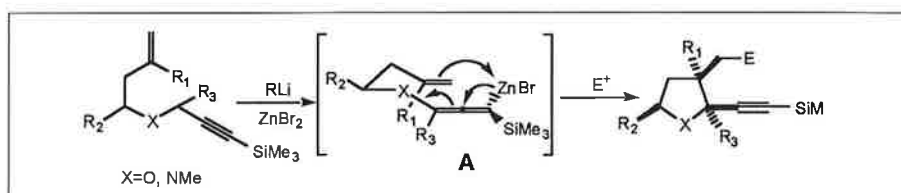


Schéma 1.

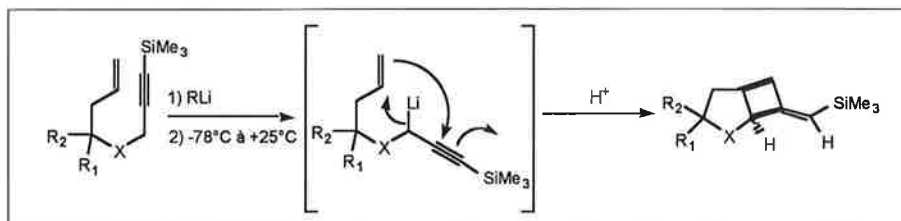


Schéma 2.

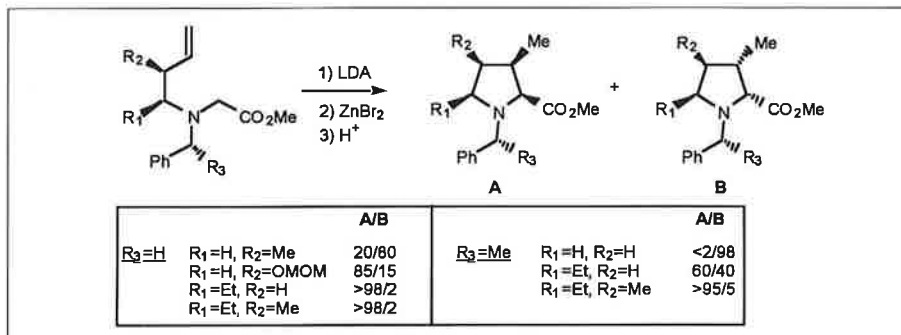


Schéma 3.

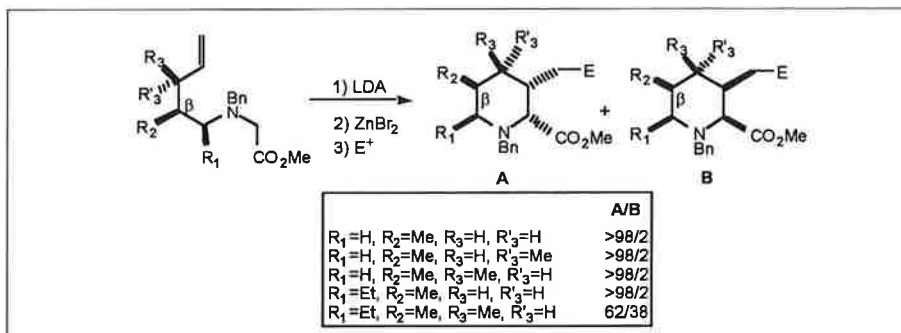


Schéma 4.

Edwige Lorthiois est la lauréate 1998 du prix de thèse de la division Chimie organique.

* Parke-Davis, 3-9, rue de la Loge,
94265 Fresnes.
Tél. : 01.40.96.77.91.

Ainsi, les réactions de cyclisation de type zinca-ène-allène et zinca-énolate offrent une nouvelle voie d'accès diastéréosélective aux tétrahydrofuranes, pyrrolidines et pipéridines polysubstitués en un nombre restreint d'étapes chimiques.

Références

[1] Meyer C., Marek I., Courtemanche, G., Normant J.F., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*,

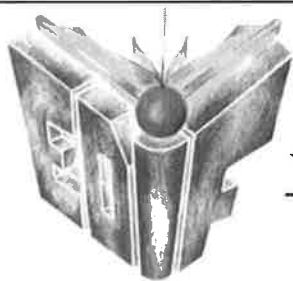
p. 863-871 ; b) Meyer C., Marek I., Normant J.F., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 857-860 ; c) Lorthiois E., Marek I., Meyer C., Normant J.F., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, p. 1263-1266 ; d) Lorthiois E., Marek I., Normant J.F., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 89-92.

[2] a) Harms A.E., Stille J.R., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, p. 6565-6568 ; b) Bailey W.F., Ovaska T.V., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, p. 627-630 ; c) Rigollier P., Young J.R., Fowley L.A., Stille J.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 9441-9442.

[3] a) Bailey W.F., Ovaska T.V., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 3080-3090 ; b) Negishi E.I., Takahashi T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, p. 3402-3404.

[4] a) Lorthiois E., Marek I., Normant J.F., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, p. 2442-2450 ; b) Karoyan P., Chassaing G., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *38*, p. 85-88 ; c) Karoyan P., Chassaing G., *Tetrahedron Asymmetry*, **1997**, *3*, p. 2025-2032.

[5] Lorthiois E., Marek I., Normant J.F., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, p. 566-574.



RÉGIE EXCLUSIVE PUBLICITAIRE

★★★★ LES ÉDITIONS D'ILE DE FRANCE ★★★★★

102, Avenue Georges Clemenceau
94700 MAISONS ALFORT - FRANCE

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

Réarrangement thermique d' α -hydroxyimines

Synthèse formelle de la (-)-perhydrohistrionicotoxine

Synthèse de γ -butyrolactones catalysée par des sels de palladium(II)

Philippe Compain* chargé de recherche CNRS

Summary : *Thermal rearrangement of α -hydroxy imines : formal synthesis of (-)-perhydrohistrionicotoxine. Synthesis of γ -butyrolactones catalyzed by palladium(II).*

In refluxing diglyme, rearrangement of scalemic α -hydroxyimines bearing diversely substituted allyl groups or 3-trimethylsilylpropargyl group on the α -carbon to the nitrogen afforded in good yield α -amino ketones with complete retention of stereogenicity. The synthetic value of the rearrangement was demonstrated by the formal synthesis of (-)-perhydrohistrionicotoxine. In the course of this study, we discovered a new access to γ -butyrolactones from 4-trimethylsilyl-3-alkyn-1-ols via Wacker type oxidation. A mechanism has been proposed for this transformation.

Mots clés : *Transfert de chiralité 1,2, réarrangement thermique, histrionicotoxine, γ -butyrolactones.*

Key-words : *1,2 chirality transfer, thermal rearrangement, histrionicotoxin, γ -butyrolactones.*

Les neurotoxines, de par leur grande spécificité d'action, sont utilisées par les biologistes pour élucider les mécanismes complexes de l'activité nerveuse. Les dendrobatidès, une famille de grenouilles d'Amérique du sud, comprenant quelque cent trente espèces, sont une source de neurotoxines uniques au monde. Parmi ces neurotoxines, on trouve les histrionicotoxines, découvertes et isolées par le groupe de B. Witkop en 1971, à partir des sécrétions d'une grenouille colombienne multicolore appelée *Dendrobates histrionicus*. Les propriétés biologiques uniques de l'histrionicotoxine, ainsi que de son analogue hydrogéné la perhydrohistrionicotoxine, en font des outils de choix pour l'étude des récepteurs cholinergiques du système neuromusculaire. La structure originale de ces alcaloïdes a également stimulé l'imagination de nombreuses équipes

de synthèse organique donnant lieu à pas moins d'une quarantaine d'approches synthétiques dont une seule, celle de G. Stork fut couronnée de succès en 1990 [1].

Afin de développer une voie de synthèse efficace et générale des histrionicotoxines, nous avons débuté une étude synthétique et mécanistique sur le réarrangement thermique d' α -hydroxyimines énantiomériquement enrichies **1** qui permet d'accéder aux α -aminocétones **2** par migration concertée 1,2 d'un groupement allylique ou propargylique (*figure 1*). Nous avons pu mettre ainsi en évidence un transfert total de chiralité en série cyclohexanique et générer le carbone quaternaire azaspiranique des histrionicotoxines de façon énantiopure. La détermination de la

configuration absolue du nouveau centre stéréogénique formé a confirmé que la transposition était suprafaciale [2].

L'utilisation du réarrangement thermique d' α -hydroxyimines permet donc la préparation efficace d' α -aminocyclohexanones α -substituées énantiopures, précurseurs potentiels du squelette 1-azaspiro[m,n]undécane, que l'on retrouve dans les histrionicotoxines, mais aussi dans de nombreux alcaloïdes naturels d'intérêt biologique comme la céphalotaxine.

A partir des α -aminocétones énantiopures **2** obtenues par réarrangement thermique, une stratégie générale de synthèse des (-)-histrionicotoxines a été imaginée et a permis, dans un premier temps, de réaliser une synthèse formelle

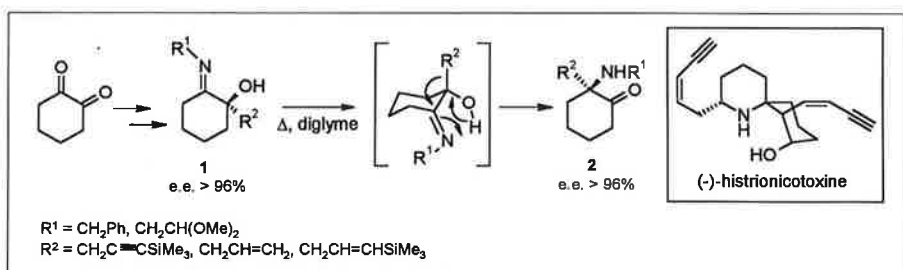


Figure 1 - Réarrangement thermique d' α -hydroxyimines chirales.

Philippe Compain est le lauréat 1998 du prix Dina Surdin attribué par la division Chimie organique de la SFC.

* Institut de Chimie organique et analytique, UPRES-A 6005 du CNRS, Université d'Orléans, BP 6759, 45067 Orléans. Tél. : 02.38.49.48.55. Fax : 02.38.41.72.81. E-mail : philippe.compain@univ-orleans.fr

de la (-)-perhydrohistrionicotoxine (figure 2). L'étape clé de cette séquence fait appel à une méthodologie d'Overman de construction d'hétérocycles utilisant une cyclisation électrophile de type Mannich qui donne la spiriopéridine **3** avec 77 % de rendement. Pour le besoin d'études modèles, un accès rapide en trois étapes au squelette 1-azaspiro[5,5]undécane-7-one a également été réalisé à partir de l'acide pipécolinique [3].

Lors de nos recherches d'une synthèse d' α -hydroxyimines énantiopures, nous avons mis en évidence, de façon inattendue, une nouvelle voie d'accès aux γ -butyrolactones catalysée par des sels de palladium(II) (figure 3). Les meilleurs rendements ont été obtenus dans le cas de la formation de γ -butyrolactones spiraniques. Un mécanisme rationnel permettant d'expliquer la réac-

tivité des 4-triméthylsilyl-3-alcyn-1-ols dans des conditions de type Wacker a pu être avancé et confirmé par une étude expérimentale [4]. Nous pensons que la première étape de ce processus est une réaction d'oxydation intramoléculaire de type *5 endo-dig* qui, après protonolyse de la liaison carbone palladium, conduit au dihydrofurane **4**. Une *trans* addition nucléophile de l'eau sur l'oléfine coordonnée de **4** donne l'espèce σ -palladique **5** qui par une *syn* élimination de $[\text{PdX}/\text{SiMe}_3]$ conduit à la γ -butyrolactone (figure 3). Il est à noter que la présence du groupe triméthylsilyle est capitale ; en son absence, la formation de lactones n'est pas observée.

L'intérêt synthétique de cette nouvelle méthodologie a été illustré par la synthèse rapide et efficace de la γ -spiro lactone bioactive **6** à partir de l'œstrone. D. Poirier et coll. ont montré récemment

que cette lactone était un inhibiteur puissant de la 17 β -hydroxystéroïde déshydrogénase, enzyme qui joue un rôle essentiel dans la biosynthèse des hormones sexuelles humaines [5].

L'extension de cette méthodologie pour la synthèse de γ -lactames a également été réalisée [6].

Remerciements

Je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude à Jacques Goré, ainsi qu'à Jean-Michel Vatèle pour leurs conseils avisés et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée. Je tiens également à remercier la fondation Dina Surdin ainsi que la Société Française de Chimie pour m'avoir fait l'honneur de récompenser ce travail de thèse.

Références et notes

- [1] Le groupe de Stork est le seul à ce jour à avoir réalisé la synthèse de la (-)-histrionicotoxine : Stork G., Zhao K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 5875 ; Pour une revue sur la synthèse du système 1-azaspiro[5,5]undécane, voir : Kotera M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, p. 370.
- [2] Compain P., Goré J., Vatèle J.M., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, p. 4059 ; Compain P., Goré J., Vatèle J.M., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, p. 4063 ; Compain P., Goré J., Vatèle J. M., *Tetrahedron*, **1996**, *52*, p. 6647.
- [3] Compain P., Goré J., Vatèle J.M., *Synth Commun.*, **1995**, *25*, p. 3075.
- [4] Compain P., Vatèle J.M., Goré J., *Synlett*, **1994**, p. 943 ; Compain P., Goré J., Vatèle J.M., *Tetrahedron*, **1996**, *52*, p. 10405.
- [5] Sam K.M., Auger S., Luu-The V., Poirier D., *J. Med. Chem.*, **1995**, *38*, p. 4518.
- [6] Il a été montré que, dans les conditions décrites de lactonisation (figure 3), en substituant la fonction alcool par un carbamate (NHCO_2Me), on parvenait avec de bons rendements à synthétiser des γ -lactames. (Doan D., Goré J., Vatèle J.M., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, p. 6765). La même réaction n'a donné aucun résultat avec une amine toxylée [4].

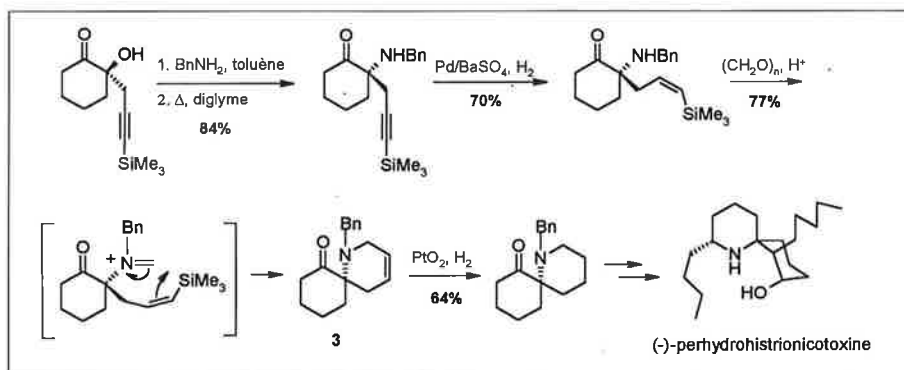


Figure 2 - Synthèse formelle de la (-)-perhydrohistrionicotoxine.

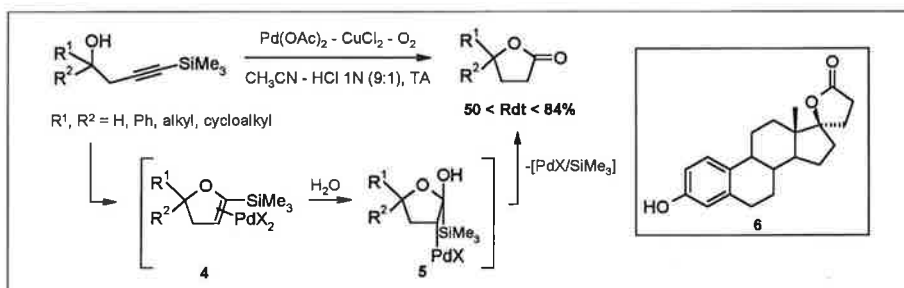


Figure 3 - Synthèse de γ -butyrolactones catalysée par des sels de Pd(II).

Nouvelles réactions domino anioniques utilisant la réactivité d'anions stabilisés

Jean Rodriguez* directeur de recherche

Summary : *New anionic domino reactions*

This account presents some recent contributions from our group to the field of anionic domino transformations involving combinations of nonidentical reactions. Our choice was to study the feasibility of processes initiated in the presence of very simple and user friendly bases such as potassium carbonate (K_2CO_3) or 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), involved in simple and well-known transformations such as Michael addition, aldolization, nucleophilic substitution, and retro-Dieckmann reaction. Sequential combinations of these different reactions have led to the proposal of new stereoselective one-pot methodologies, including up to five different steps, allowing the facile and efficient preparation of a variety of powerful synthetic intermediates such as bridged bicyclic compounds, functionalized seven- and eight-membered rings, and substituted vinyl- or allenyltetrahydrofurans.

Mots clés : *Réactions domino, addition de Michael, aldolisation, réaction de rétro-Dieckmann, C-O-cycloalkylation, cycloheptanes, cyclooctanes, vinyl- et allényltétrahydrofuranes.*

Key-words : *Domino reactions, Michael addition, aldolization, retro-Dieckmann fragmentation, C-O-cycloalkylation, cycloheptanes, cyclooctanes, vinyl- and allenyltetrahydrofurans.*

Notre équipe de recherche située au sein de l'UMR 6516 à l'université d'Aix Marseille III s'intéresse d'une manière générale à la synthèse stéréosélective de cibles bioactives d'origine naturelle ou non naturelle. Une partie de nos efforts consiste en la mise au point et au développement de nouvelles méthodologies efficaces, qui pourront être utilisées pour la construction de structures moléculaires complexes. Parmi les critères d'efficacité en synthèse organique, l'importance de la sélectivité sous toutes ses formes est largement reconnue aussi bien d'un point de vue purement académique qu'industriel comme en témoigne le nombre croissant de travaux à ce sujet. Outre ce facteur indispensable, nous avons défini deux autres critères qui

nous paraissent au moins aussi importants : d'une part, l'accessibilité des substrats et des réactifs en termes pratique et économique, d'autre part, la propreté des transformations mises en jeu de manière à limiter les problèmes de purification et la production de matières secondaires indésirables. Une manière efficace de regrouper ces trois critères fondamentaux consiste à utiliser des séquences réactionnelles en cascade encore appelées réactions domino [1]. Ces transformations qui sont en fait connues depuis longtemps [2] présentent un intérêt grandissant en chimie organique moderne. En effet, elles permettent d'assembler rapidement des substrats différents en répétant plusieurs opérations identiques, ou en enchaînant une série de réactions différentes qui utilisent les mêmes conditions opératoires et aboutissent à la formation de plusieurs liaisons chimiques en une seule opération sans avoir à isoler les différents intermédiaires réactionnels.

Les réactions domino constituent une famille particulièrement riche et

notre choix s'est porté sur l'étude de la faisabilité de nouvelles réactions domino anioniques initiées par une base facile à manipuler, d'accès aisé, et peu onéreuse qui pourrait intervenir dans des transformations simples et bien connues comme l'addition de Michael, l'aldolisation, la substitution nucléophile et la réaction de rétroDieckmann [3].

Pour illustrer cette thématique, nous avons centré nos recherches sur la construction stéréosélective de dérivés cycloheptaniques, cyclooctaniques et hydrofuraniques fonctionnalisés qui constituent les motifs structuraux de base de nombreuses cibles naturelles ou non naturelles d'intérêts biologiques. Dans ce but, nous avons développé de nouvelles méthodologies basées sur la réactivité d'énolates stabilisés vis-à-vis de divers électrophiles comme des aldéhydes α,β -insaturés et des composés 1,3- ou 1,4-dihalogénés. Nous avons ainsi pu proposer des approches originales pour réaliser soit une extension de cycle de deux et trois atomes de carbone, soit une réaction d'hétérocyclisation stéréosélective.

Jean Rodriguez est le lauréat 1998 du prix Acros attribué par la division Chimie organique de la SFC.

* Laboratoire RéSo, UMR-CNRS-6516, Université d'Aix-Marseille III, boîte D 12, 13397 Marseille Cedex 20.
Tél. : 04.91.28.89.33. Fax : 04.91.28.88.41.
E-mail : jean.Rodriguez@reso.u-3mrs.fr

Extensions de cycle stéréosélectives

Notre intérêt s'est d'abord porté sur la mise au point d'une réaction domino initiée par une addition de Michael entre une cyclopentanone α -activée et un aldéhyde α,β -insaturé dans le but d'obtenir sélectivement des dérivés cycloheptaniques fonctionnalisés que l'on retrouve dans une multitude de cibles bioactives. Notre approche utilise la réactivité des adduits 1,5-dicarbonylés issus de la réaction de Michael qui peuvent conduire, par une aldolisation intramoléculaire, à la formation d'un intermédiaire bicyclo[3.2.1]octane fonctionnalisé (*schéma 1*, Z = COR). Ce dernier incorpore le cycle à sept chaînons recherché qui pourra être restitué par une fragmentation de type rétroDieckmann conduisant à un cycloheptanol hautement fonctionnalisé [4].

Après une étude détaillée, en particulier sur la nature de la base et du solvant ainsi que sur la faisabilité des différentes réactions de la cascade, nous avons montré que le carbonate de potassium (K_2CO_3) ou le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) permettait de réaliser la réaction domino faisant intervenir une addition de Michael, une Aldolisation intramoléculaire et une réaction de RétroDieckmann que nous avons baptisée la cascade **MARDi** (*schéma 2*). La transformation se fait à température ambiante et s'est avérée générale dans des conditions standard utilisant 0,5 équivalent de K_2CO_3 , dans le méthanol (*schéma 2*). L'utilisation de β -cétoesters ou de la 2-acétylcyclopentan-1-one avec des aldéhydes de type crotonique, conduit à la formation totalement diastéréosélective de cycloheptanols possédant quatre centres stéréogènes. D'un point de vue mécanistique, une étude sur la réactivité comparée de dérivés bicycliques isomères ainsi que des expériences croisées ont montré que la diastéréosélectivité totale observée lors de la cascade MARDi résulte d'un contrôle thermodynamique au niveau de la réaction de fragmentation [5].

La même réaction dans le cas des dérivés de la méthacroléine a permis de mettre au point une séquence réactionnelle faisant intervenir cinq réactions différentes conduisant stéréosélective-

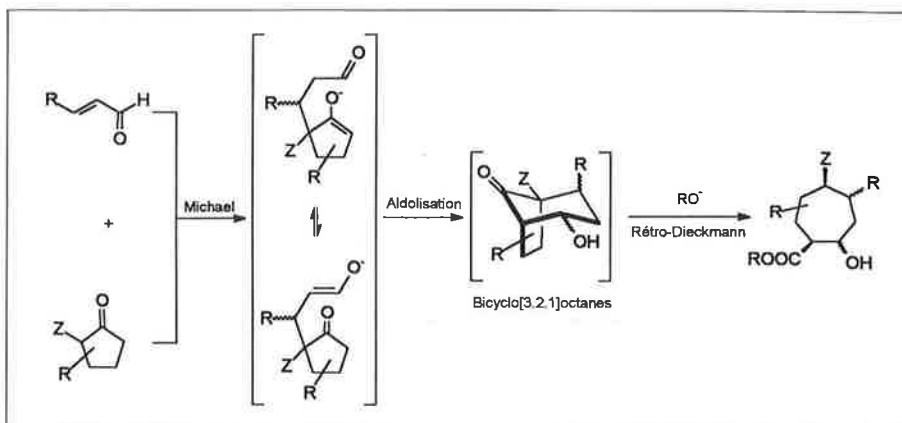


Schéma 1.

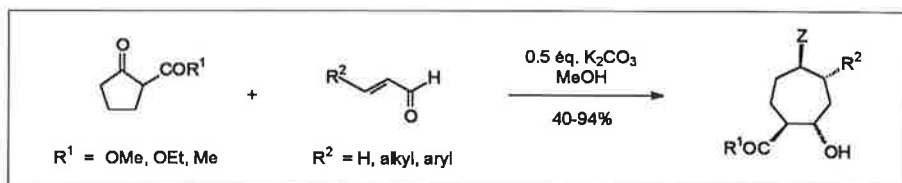


Schéma 2.

ment à des acides cyclohepténiques fonctionnalisés possédant deux centres stéréogènes [6]. Dans ce cas, la cascade MARDi est complétée par une déshydratation suivie d'une saponification de la fonction ester non conjuguée. Cette nouvelle réaction d'extension de cycle est générale et permet également d'accéder au squelette bicyclo[5.4.0]undécénique présent dans de nombreux produits naturels (*schéma 3*).

Parallèlement à cette étude, nous nous sommes intéressés à la mise au point d'une nouvelle réaction d'extension de cycle à trois atomes de carbone pour la construction sélective de dérivés cyclooctaniques qui sont également très répandus dans le milieu naturel [7]. La méthodologie que nous avons développée est basée sur la fragmentation d'intermédiaires bicyclo[4.2.1]nonaniques [8], convenablement fonctionnalisés, obtenus par α,α' -dialkylation chimiosélective d'une cyclopentanone 1,3-diactivée avec divers 1,4-dihalogénures. La même stratégie appliquée à des électrophiles de type 1,3-dihalogénures permet d'obtenir également les noyaux cycloheptaniques correspon-

dants par réaction de rétro-Dieckmann des intermédiaires bicyclo[3.2.1]octaniques (*schéma 4*).

Cette nouvelle méthodologie a été appliquée à divers dihalogénures allyliques ou benzyliques de configuration Z avec lesquels une totale chimiosélectivité en faveur de la C-C-dialkylation est observée.

On obtient directement les cyclooctanes ou cycloheptanes correspondants lorsque la réaction est menée dans le méthanol (*schéma 5*) [9].

Hétérocyclisation stéréosélective

La deuxième partie de notre travail a consisté à étudier la réactivité des anions dérivés de cétones α,α' -diactivées vis-à-vis de 1,4-dihalogénures éthyléniques de stéréochimie E et des dérivés acétyléniques correspondants. De part leur structure, ces électrophiles devraient introduire une contrainte stéréoelectronique qui favoriserait une C-O-cycloalkylation chimiosélective conduisant à la formation de squelettes vinyl- ou allényltétrahydrofuraniques

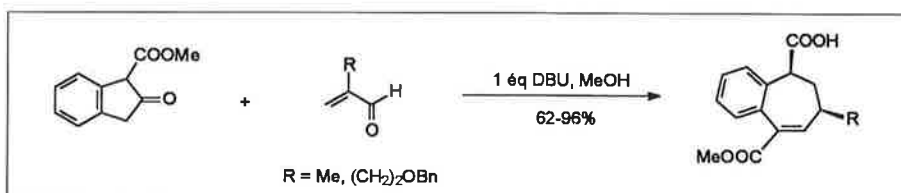


Schéma 3.

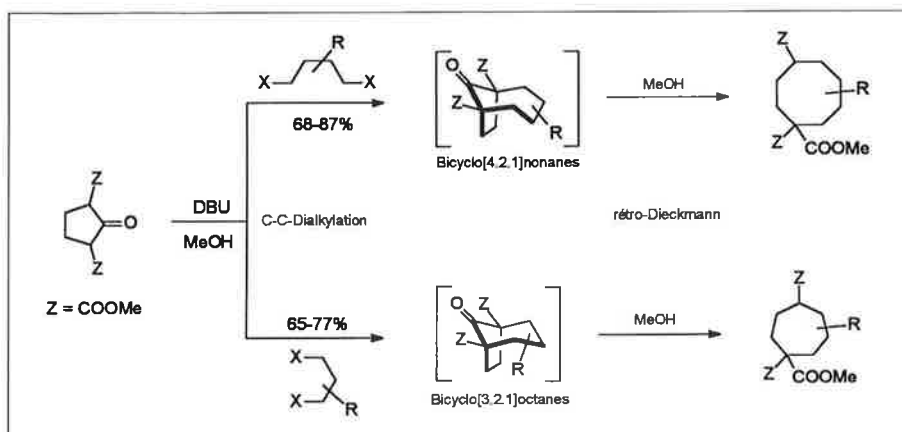


Schéma 4.

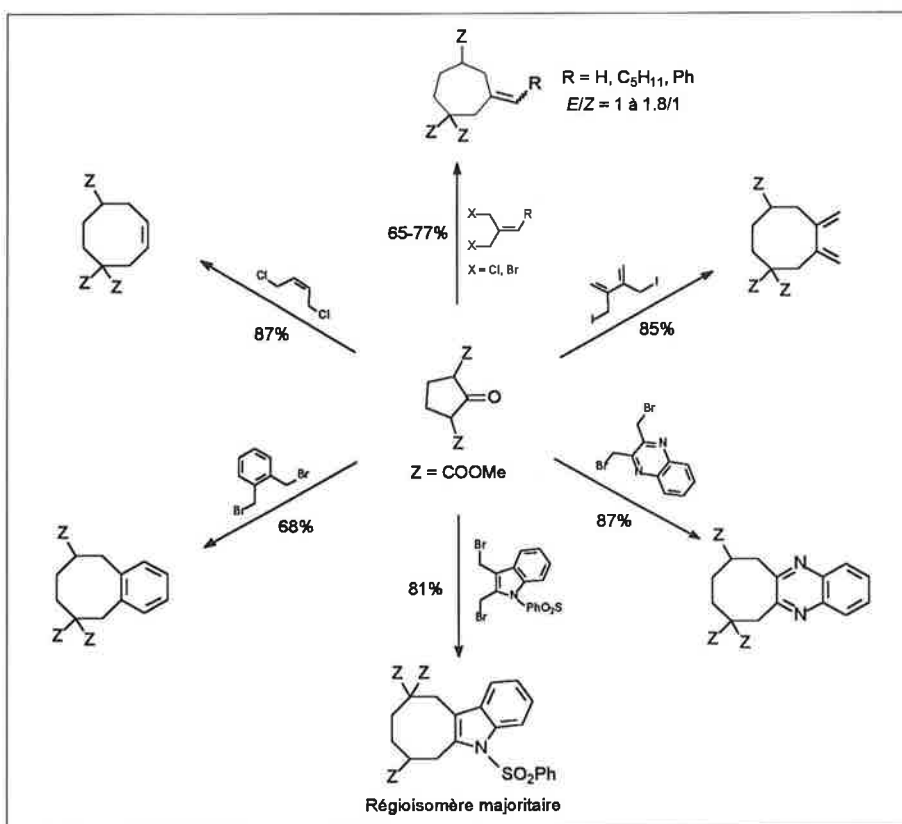


Schéma 5.

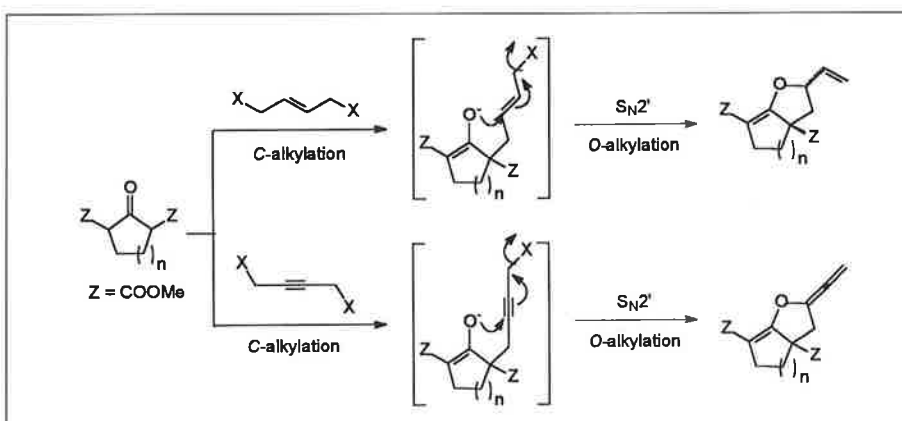


Schéma 6.

(schéma 6).

L'énolisation aisée des cétodiester en série cyclique et acyclique nous a permis d'utiliser K_2CO_3 pour observer la réaction domino anionique conduisant à des squelettes originaux de type vinyl- ou allényldihydrofuraniques polyfonctionnalisés qui possèdent des potentialités synthétiques intéressantes et variées (schéma 7) [10, 11]. La transformation est très générale avec des électrophiles éthyléniques ou acétyléniques et donne de très bons rendements chimiques dans des conditions douces et faciles à mettre en œuvre. En ce qui concerne le contrôle stéréochimique, dans le cas des éthers vinyliques, on observe une totale diastéréosélectivité-1,3 avec les cyclopentanones et cyclohexanones plaçant le substituant vinyle en *trans* par rapport à la fonction ester située à la jonction de cycle.

L'obtention des éthers d'énols alléniques en série cyclique constituait un défi dans la mesure où ces structures n'avaient jamais été isolées auparavant. Ces nouveaux composés hautement fonctionnalisés se sont avérés stables dans les conditions douces de la réaction domino et sont facilement isolés par simple filtration sur célite. Néanmoins, ces dérivés restent très réactifs notamment vis-à-vis des acides ou de la température qui provoquent des transformations difficiles à contrôler pour le moment. Toutefois, dans le cas du dérivé monocyclique, nous avons pu illustrer le potentiel synthétique de ces nouvelles structures 2-vinylidènedihydrofuranes par l'isomérisation en vinyl furane 2,3,5-trisubstitué correspondant en présence de silice (schéma 8) [11]. Ce noyau aromatique est présent dans la structure des macrolides naturels de la famille des cembranes et offre une grande variété de fonctions synthétiquement exploitables comme deux unités diéniques et deux fonctions esters chimiquement différenciables.

Conclusion

J'espère qu'à travers ce résumé, les lecteurs auront pu, si besoin en était, se convaincre que les réactions domino anioniques constituent des outils puissants qui allient la simplicité à l'effica-

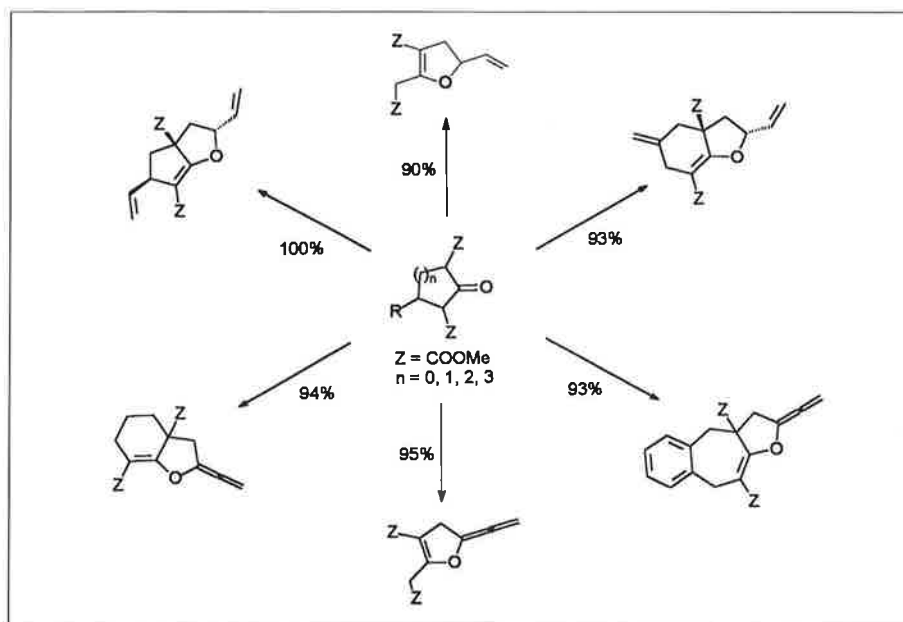


Schéma 7.

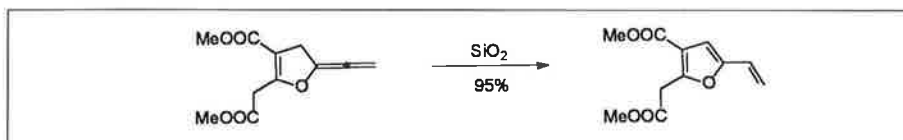


Schéma 8.

cité avec un coût très faible. Les transformations domino anioniques exposées dans cet article ne constituent qu'une petite étape dans la mise au point et le développement de nouvelles approches innovantes permettant d'accéder à un plus grand degré de complexité moléculaire exigée par la synthèse totale de cibles bioactives naturelles ou non naturelles. Notre prochain objectif sera de développer le potentiel synthétique de ces nouvelles cascades et de proposer de nouvelles

combinaisons respectant les critères de sélectivité, d'accessibilité et de propreté indispensables en synthèse organique.

Remerciements

Les travaux résumés dans cet article sont essentiellement tirés des thèses de Marie-Hélène Filippini et Tania Lavoisier-Gallo, avec la participation d'Emmanuelle Charonnet dans le cadre de son DEA. Je tiens à remercier ces collaboratrices enthousiastes et effi-

caces qui ont constitué un groupe charmant et talentueux envié par de nombreux collègues. Mes remerciements vont également à la division Chimie organique de la Société Française de Chimie et à la Société Acros pour l'attribution de leur prix en synthèse organique qui récompense le travail de notre groupe et m'a permis de présenter nos travaux dans le cadre de la journée de printemps de la SFC qui s'est tenue à l'ENSCP le 24 mars 1999.

Références

- [1] Tietze L. F., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 115.
- [2] Robinson R., *J. Chem. Soc.*, **1917**, 111, p. 762 et 876 ; Schöpf C., Lehmann G., Arnold W., *Angew. Chem.*, **1937**, 50, p. 779.
- [3] Rodriguez J., *Synlett*, **1999**, p. 505. Filippini M.H., Lavoisier-Gallo T., Charonnet E., Rodriguez J., *Acros Organics Acta*, **1999**, 6, p. 1.
- [4] Pour une mise au point récente sur la synthèse et la réactivité des dérivés bicyclo[3.2.1]octaniques, voir : Filippini M. H., Rodriguez J., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 27.
- [5] Filippini M.H., Faure R., Rodriguez J., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, p. 6872.
- [6] Filippini M.H., Rodriguez J., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, p. 3034.
- [7] Pour une mise au point sur les dérivés cyclooctaniques, voir : Petasis N.A., Patane M.A., *Tetrahedron*, **1992**, 48, p. 5757.
- [8] Pour une mise au point sur les bicyclo[4.2.1]nonanes, voir : Casanova J., Koukoua G., Waegell B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1990**, 127, p. 528.
- [9] Lavoisier-Gallo T., Charonnet E., Rodriguez J., *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, p. 900.
- [10] Lavoisier T., Rodriguez J., *Synlett*, **1996**, p. 339.
- [11] Lavoisier-Gallo T., Rodriguez J., *J. Org.*

Une méthode de synthèse de pipéridines stéréosélective

Isabelle Ripoché* maître de conférences

Les alcaloïdes pipéridiniques forment une classe de produits naturels possédant des structures et des propriétés biologiques variées. Cependant, compte tenu de leur faible abondance naturelle, il est intéressant de pouvoir les préparer par voie chimique. Notre projet de recherche a consisté à mettre au point une méthode de synthèse efficace de pipéridines diversement substituées et énantiomériquement pures.

La stratégie que nous avons développée pour créer le cycle pipéridinique est basée sur une réaction de cyclisation intramoléculaire de type Mannich. Dans cette réaction, l'induction asymétrique est obtenue par l'utilisation de complexes organométalliques chiraux : les complexes diéniques de fer tricarbonyle. Ces complexes, qui possèdent une chiralité plane, pourront donc être dédoublés et servir d'inducteurs chiraux.

La condensation de l'aldéhyde complexé (+)-1 et de l'amine 2 (schéma 1), suivie d'un traitement en milieu acide, conduit aux deux pipéridinones diastéréoisomères (+)-3 et 4 appelées respectivement ψ -endo et ψ -exo. La diastéréosélectivité de la réaction de cyclisation, due à la présence du groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3$ encombrant, permet d'obtenir majoritairement le composé ψ -endo avec un excès diastéréoisomérique de 80 %. La décomplexation du diastéréoisomère ψ -endo génère la pipéridinone (+)-5 énantiomériquement pure. La

pureté optique de ce composé a été confirmée par une méthode récente de visualisation d'énantiomères : l'électrophorèse capillaire chirale.

Ayant ainsi mis au point une méthode de synthèse de pipéridines énanti-

pures, nous l'avons appliquée à la préparation de trois produits naturels : l'alcaloïde SS20846A et son C-4 épimère, ainsi que la diénomycine C possédant trois centres asymétriques adjacents.

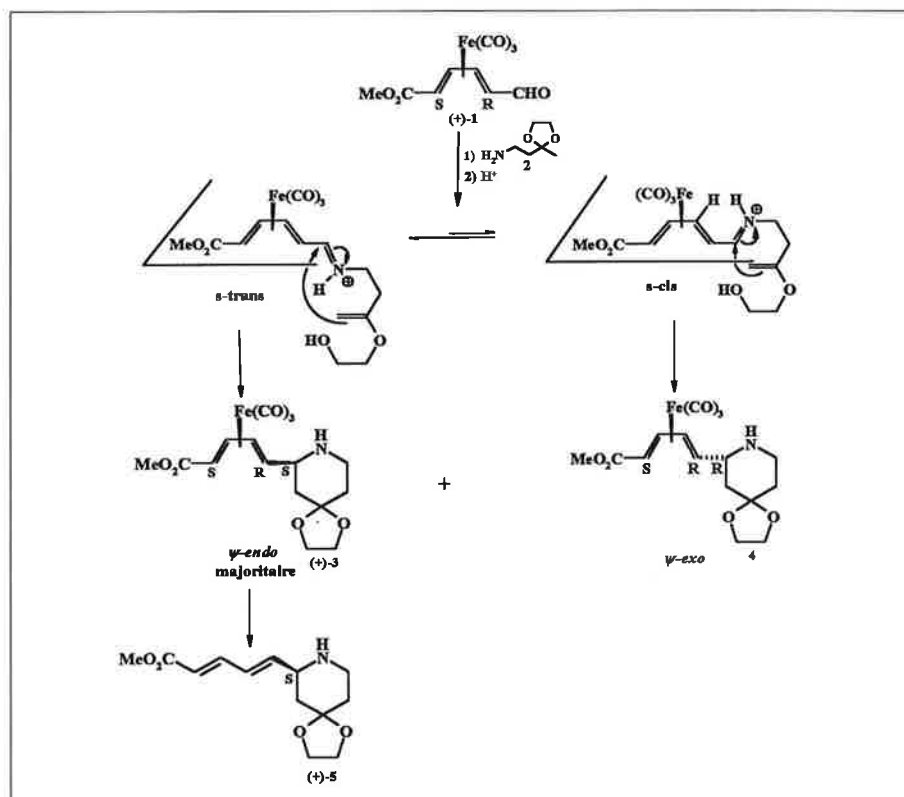


Schéma 1 - Synthèse d'une pipéridin-4-one énantiomériquement pure.

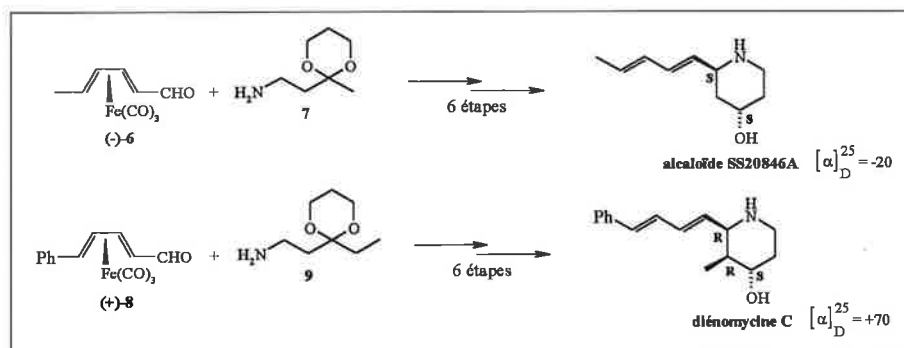


Schéma 2 - Synthèses de l'alcaloïde SS20846A et de la diénomycine C.

Isabelle Ripoché est la lauréate 1998 du prix de thèse Sigma-Fluka Aldrich attribué par la division Chimie organique de la SFC.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, Laboratoire de chimie des hétérocycles et des glucides, BP 187, 63174 Aubière Cedex.
Tél. : 04.73.40.71.34.
Fax : 04.73.40.70.08.
E-mail : ripoché@chimip.univ-bpcclermont.fr

La préparation de l'alcaloïde SS20846A a été réalisée en six étapes à partir de l'aldéhyde complexé optiquement pure (-)-**6** et de l'amine **7** (*schéma 2*). Cette synthèse nous a permis de confirmer notre mécanisme réactionnel, notamment la configuration du centre

asymétrique créé lors de la réaction de cyclisation. Appliquée à la préparation la diénomycine C (*schéma 2*), nous avons ainsi pu en déduire la configuration absolue des trois centres asymétriques adjacents.

Cette méthode efficace de prépa-

ration de pipéridines polysubstituées est actuellement développée au laboratoire pour la préparation de diverses pipéridines et par utilisation d'autres inducteurs chiraux. Les résultats obtenus à ce jour sont très satisfaisants.

Appareils

Analyseur des métaux précieux purs par spectrométrie d'émission optique

L'ARL 4460 utilise deux nouvelles techniques, à savoir la TRS (spectroscopie à résolution de temps) et la CCS (source contrôlée de courant), qui apportent une amélioration de toutes les performances analytiques (limites de détection, répétabilité, exactitude, durée d'analyse, etc.), grâce, en particulier, à l'optimisation des conditions d'excitation spécifiques à chaque base. D'excellents résultats ont été obtenus, particulièrement sur les plans de la sensibilité, de la répétabilité et de la stabilité. La somme de 25 éléments d'impuretés typiques, mesurée dans les quatre bases (or, argent, platine et palladium), n'a jamais dépassé 4 ppm, ce qui permet l'analyse de qualités ultrapures à 99,999 %.

- ARL Applied Research Laboratories SA, En Vallaire Ouest C, case postale, 1024 Ecublens (Suisse).

Un analyseur des gaz pour milieux industriels

Capable de mesurer jusqu'à 4 gaz, cet appareil, le Xentra 4200, a été conçu pour détecter la présence de CO, CO₂, CH₄, O₂, N₂O dans des échantillons de gaz inflammables et/ou toxiques comme, par exemple, l'hydrogène, le méthane...

Pour la mesure de l'oxygène contenu dans des échantillons enrichis d'hydrogène, le Xentra 4200 est muni d'une nouvelle cellule (modèle 1158 SI) de sécurité intrinsèque.

Pour chaque autre gaz, le Xentra 4200 fonctionne à partir d'un banc infrarouge GFX à corrélation de filtres gazeux qui confère à la mesure des basses teneurs (quelques ppm) une très grande précision. Peu d'encrassement, pas d'utilisation de gaz de référence, coût d'exploitation extrêmement réduit figurent également parmi les avantages découlant de cette technologie.

Pour les teneurs élevées (jusqu'à 100 %), Servomex équipe son Xentra 4200 de cellules infrarouges à source pulsée qui permettent à l'uti-

lisateur d'obtenir une grande flexibilité sur toute l'échelle de mesure sans perte de la précision recherchée.

- Pascal Laizet, Servomex France.
Tél. : 01.49.46.22.50.

Instrument for fully automated sample application in planar chromatography

Automatic sample application is a key factor for productivity of the TLC-laboratory. The requirements for an instrument serving this purpose, i.e. precision, robustness during routine use and convenient handling are fully met by the Camag Automatic TLC Sampler 4.

Samples can be applied spotwise by contact transfer or in the form of bands or rectangles by spraying.

The instrument can be IQ/OQ qualified and used in an GMP/GLP environment.

- Erwin Malzacher, Camag, CH-4132 Muttenz, Suisse. Tél. : +41 (61) 467 34 34.
Fax : +41 (61) 461 07 02.
E-mail : info@camag.ch
Serveur : www.camag.ch

Michrom Magic Bullets

Made from injection molded PEEK, the Michrom Magic Bullet, a HPLC column, has a continuously tapered bore over its 25 mm length from 2.0 mm ID at the inlet to 0.5 mm ID at the outlet. This patented, tapered design provides high sample loading capacity, low backpressure, and axial concentration of sample components for high speed, high resolution and high sensitivity isocratic or gradient separations. When packed with Magic packings or other high performance HPLC packing materials of the user's choice, the Michrom Magic Bullet can provide resolution of 10-30 components in 30-60 seconds, at flows from 0.1-1.0 mL/min for hundreds to thousands of assays per column.

- Michrom BioResources, Inc., 1945 Industrial Drive, Auburn CA 95603, États-Unis.

Tél. : +1 (530) 888-6498. Fax : +1 (530) 888-8295.
E-mail : michrommkt@psyber.com

Électrovanne à membrane de séparation pour les fluides agressifs

La micro-électrovanne Microsol à membrane de séparation a été élaborée afin de pouvoir véhiculer des fluides agressifs ou ultrapurs (seuls la membrane et le corps restent en contact avec les fluides, tout en garantissant un faible volume mort).

Ces micro-électrovannes sont employées dans des divers domaines nécessitant un faible encombrement et un poids réduit : technique d'analyse, dosage, biomédical, dentaire, et d'autres.

- Fluid automation systems sarl, 37, rue Jean-Mermoz, BP 213, 74304 Cluses Cedex.
Tél. : 04.50.98.40.99. Fax : 04.50.98.12.14.
E-mail : fas.sarl@wanadoo.fr
Serveur : http://www.fas.ch

Dessicateurs-indicateurs

Les dessicateurs-indicateurs Brownell sont destinés à être montés sur des baies et coffrets électroniques afin de les protéger contre l'humidité.

Ces appareils possèdent un indicateur coloré dont les deux zones sont bleues tant que le dessiccant est totalement actif et que l'humidité dans le volume protégé reste inférieure à 30 % H.R. ; lorsque le dessiccant commence à être saturé, et que l'humidité est remontée entre 30 et 50 % H.R., la zone 30 % vire au rose. Lorsque l'humidité aura dépassé 50 %, les deux zones auront viré au rose.

Ces dessicateurs utilisent soit du silicagel, qui peut être régénéré par étuvage et sert dans les applications générales, soit un tamis moléculaire plus actif et destiné à des niveaux de protection plus exigeants, entre 15 et 30 % H.R.

- Elcowa, 16, rue Jules Siegfried, BP 2476, 68057 Mulhouse Cedex.
Tél. : 03.89.43.54.58. Fax : 03.89.42.85.50.
E-mail : elowa.info@wanadoo.frdd

Produits

Esters dibasiques : alternatives écologiques aux solvants

DuPont de Nemours lance les solvants DBE (esters dibasiques), alternatives aux solvants chlorés et autres formulations soumises à des restrictions. Le DBE et ses fractions présentent en effet un faible impact sur l'environnement. Ce sont des liquides incolores, transparents, et biodégradables, qui combinent un fort pouvoir sol-

vant avec une bonne miscibilité avec les autres solvants, un point éclair et un point d'ébullition élevés, et une odeur douce. Le DBE est classé comme « non dangereux » suivant tous les critères UE, ce qui en facilite la manipulation.

Le DBE est produit à partir des acides dibasiques issus des usines d'acide adipique (un intermédiaire clé dans la production des polyamides). L'ester raffiné en premier est appelé DBE. Le DBE peut lui-même être fractionné en six autres produits : trois mélanges de deux composants et trois esters simples.

Le DBE et ses fractions sont complètement solubles dans les alcools, les cétones, les éthers et la plupart des hydrocarbonés, mais ne sont que modérément solubles dans l'eau et les solvants fortement paraffiniques.

Les solvants DBE sont distribués en France par la société SPCI.

- M. Christolhomme, SPCI,
3 rue de Bordeaux, Port Edouard Herriot,
69304 Lyon Cedex 07.
Tél. : 04.78.72.66.65.

Recherche

La recherche au Burkina Faso

Notre collègue, Mme Fournier, nous a fait parvenir un texte qui lui a été adressé par M. Roger Nébié du département des Sciences naturelles de l'Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologie.

Ce texte décrit le fonctionnement du Centre National de la Recherche Scientifique et Technologique au Burkina Faso.

Bref aperçu sur le Centre National de la Recherche Scientifique et Technologique (CNRST)

Le développement d'un système national de recherche traduit une perception de la nature stratégique de ce secteur d'activité et la volonté politique de l'État de maîtriser son développement. C'est dans cette optique que le CNRST a été créé. C'est un établissement public à caractère administratif spécifique du ministère des Enseignements secondaire, supérieur et de la Recherche scientifique. Outre sa mission de diffusion de l'information scientifique et technique et de formation, le CNRST a pour mission :

- d'aider à la formulation de la politique scientifique nationale,
- d'entreprendre et de développer des recherches se rapportant à ses domaines d'activités qui sont : agriculture et élevage, environnement et écologie, santé et substances naturelles, énergies renouvelables, sciences sociales et humaines, nutrition, alimentation et technologie de la transformation.

Le CNRST est animé par une délégation générale et une structure spécialisée pour chaque domaine d'activités qui sont :

- Institut de l'Environnement et de Recherches Agronomiques (INERA),
- Institut de Recherche des Sciences des Sociétés (INSS),
- Institut de Recherche en Sciences de la Santé (IRSS),
- Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies (IRSAT).

Dans le cadre du renforcement de ses capacités opérationnelles, le CNRST dispose, au niveau de la délégation générale, de l'appui de cinq directions centrales et deux services spécialisés :

- direction de la Coordination et du Contrôle scientifique,
- direction de la Coopération scientifique et des Relations publiques,
- direction des Affaires administratives financières et comptables,
- direction de l'Agence Nationale de Valorisation des Résultats de la Recherche,
- direction de l'Information scientifique et technique,
- service juridique et contentieux,
- service du contrôle de Gestion et d'Audit interne.

Un secrétariat permanent s'occupe de l'organisation et de la gestion du Forum de la recherche scientifique et des innovations technologiques qui a lieu tous les deux ans.

L'essentiel du budget financier du CNRST provient des subventions de l'État. Dans le cadre des conventions et protocoles d'accord, le CNRST bénéficie également de financement extérieurs.

Depuis 1993, le CNRST a engagé des séries de réflexions qui ont abouti à l'élaboration d'un plan stratégique de la recherche scientifique du Burkina Faso qui a été adopté en conseil des ministres le 18 octobre 1995. Mais, depuis, ce plan tarde à entrer réellement en application à cause de manque de ressources humaines et surtout financiers car, pour l'instant, les financements ne sont pas acquis.

L'IRSAT est subdivisé en quatre départements qui sont le département Énergie, le département Mécanisation agricole, le département Technologie alimentaire, le département Substances naturelles.

Le département Substances naturelles est chargé d'étudier et de proposer toute solution technique entrant dans le cadre de la valorisation des substances naturelles du pays. Cela, dans le but d'une exploitation rationnelle en vue d'un épanouissement socio-économique de la population. Compte tenu du manque de personnel, quelques programmes sont seulement développés dans divers domaines relatifs aux huiles essentielles des plantes aromatiques locales, à la recherche sur les biopesticides, à la recherche pour le développement des produits apicoles, à la recherche sur les tannins naturels, les huiles végétales alimentaires ou non, à l'impact des pesticides sur les produits de grande consommation.

Le département dispose d'un laboratoire d'environ 120 m² équipé d'une CPG et d'une CLHP. Il dispose également d'un minimum de verrerie. Le manque crucial de solvants et de réactifs divers ne permet pas toujours d'effectuer les analyses nécessaires. Le département compte quatre chercheurs (deux biologistes, un biochimiste et moi-même qui suis chimiste organicien), un ingénieur en biotechnologie et un technicien supérieur de laboratoire.

- Roger Nébié, BP 7047, Ouagadougou 03, Burkina Faso.

Industrie

PerkinElmer : nouvelle adresse

Après l'acquisition de la division Analytical Instruments de Perkin Elmer, EG&G France donne naissance au groupe PerkinElmer Instruments qui regroupe quatre domaines d'activités : optoélectronique, sciences de la vie, instrumentation analytique, marché aéronautique et spatial.

- Nouvelles coordonnées : PerkinElmer Instruments, 16, av. du Québec, bât. L1, 91961 Courtabœuf Cedex.
Tél. : 01.69.59.84.84. Fax : 01.69.59.84.00. Serveur : www.perkinelmer.fr

5e Conférence européenne sur la recherche concernant l'enseignement de la chimie

21-25 septembre 1999, université de Ioannina (Grèce)

Josette Carretto * maître de conférences

La 5e Conférence européenne sur la recherche concernant l'enseignement de la chimie (ECRICE : European Conference on Research in Chemical Education) a eu lieu, du 21 au 25 septembre 1999, à Ioannina, au nord-ouest de la Grèce, en Épire. Elle a été organisée, sous la présidence du professeur Giorgios Tsaparlis, par le Département de chimie de l'université, avec la collaboration de la division Enseignement de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS, en anglais). Cette manifestation a réuni 11 participants venant de 23 pays européens, d'Israël et du Venezuela. Pour la première fois dans cette conférence, les 113 présentations (orales et par affiches) ont été soumises à un comité de lecture qui a eu comme objectif, non pas l'élimination (seulement 8 ont été refusées), mais l'amélioration de leur qualité. La langue officielle était l'anglais, mais le grec, bien sûr, et aussi le français ont été acceptés dans les communications orales et par affiches.

Les 24 et 25 septembre, les enseignants grecs du Séminaire panhellénique sur l'Enseignement de la Chimie dans le secondaire ont pu se joindre aux travaux de la conférence.

Bien que cette ECRICE soit consacrée à la recherche, un nombre important de contributions ont porté sur la pratique de l'enseignement de la chimie. Les membres du comité de lecture ont donc dû essayer de distinguer recherche et pratique pour classer les sept conférences plénières prévues, les deux ateliers, les trois contributions du symposium,

les 51 communications orales et les 38 communications par affiches. Tous les textes des contributions acceptées seront publiés, à partir de janvier 2000, dans une « revue électronique » intitulée *CERAPIE : Chemistry Education : Research and Practice In Europe* ; elle sera disponible gratuitement sur Internet, à l'adresse suivante : <http://www.uoi.gr/conf-sem/cerapie>

Tous les congressistes ont pu suivre les conférences plénières et participer au symposium sur l'évaluation. Les communications orales ont été présentées en parallèle dans deux amphithéâtres.

Les conférences plénières

- Le premier conférencier a été Mansoor Niaz (Amérique latine) sur *Teaching chemistry as rhetoric of conclusions or heuristic principles. A history and philosophy of science perspective*. Beaucoup d'enseignants utilisent un manuel comme principale voire unique source d'information. Or, de nombreux manuels de chimie présentent aux élèves du secondaire un contenu qui ne nécessite pas une compréhension réfléchie des concepts. Il ne faut donc pas s'étonner que les étudiants n'aiment pas la chimie ; ils pensent qu'il n'y a rien à comprendre et qu'il leur suffit de mémoriser les différents concepts.

Il est important de distinguer entre les composantes méthodologiques (expérimentales) et les principes heuristiques d'une notion scientifique. Ne prenant pas en compte cette distinction, les manuels présentent des contenus dans lesquels les idées scientifiques, les hypothèses, les lois et les théories sont

conceptualisées en tant que conclusions, fondées sur des données expérimentales ; les étudiants considèrent alors que l'apprentissage de la chimie est un simple processus dans lequel ils cherchent et mémorisent la séquence suivante : expériences → hypothèses → lois → théories. De telles présentations sont contre-productives ; la science ne peut pas être enseignée comme une « rhétorique absolue de conclusions » dans laquelle les constructions provisoires du savoir scientifique sont transmises en tant que vérités empiriques, réelles et irréfutables. En enseignant la chimie, nous devons donc présenter des données expérimentales et, en même temps, insister sur les principes heuristiques importants.

- La seconde conférence a été prononcée par Uri Zoller, de l'université de Haïfa (Israël) : *Interdisciplinarity systemic HOCS development. The key for meaningful STES-oriented chemical education*. L'enseignement concernant l'environnement est vu comme un enseignement interdisciplinaire orienté vers la pensée critique, la résolution de problème et la prise de décision. C'est donc un apprentissage de compétences cognitives de haut niveau (HOCS : higher order cognitive skills), dans un contexte interdisciplinaire STES (science-technologie-environnement-société), qui conduit à la capacité de transfert à d'autres sujets ou à d'autres disciplines.

Il est vital, pour nos étudiants, de développer leurs « HOCS » plutôt que d'apprendre simplement à appliquer des algorithmes pour résoudre des séries d'exercices.

Professeurs et étudiants doivent être partenaires dans un processus d'ensei-

* 177 bis, av. Félix Faure, 69003 Lyon.
Tél. : 04.72.35.19.53.
Fax : 04.72.34.69.53.

gnement-apprentissage permis par une collaboration interactive et réflexive.

- C'est une spécialiste des sciences de l'éducation, Stella Vosniadou de l'université nationale d'Athènes, qui a prononcé la conférence sur *Research-based environments to promote conceptual change in science*. La recherche sur l'apprentissage scientifique a produit, ces dernières années, un corpus de résultats qui fournissent une base théorique à la mise au point de programmes d'études (curricula) et d'informations favorisant le changement conceptuel en science. Certains de ces résultats de recherche sont les suivants :

- les élèves ont élaboré des « explications initiales » de phénomènes physiques sur la base de leur expérience quotidienne, avant tout enseignement scientifique.

- l'apprentissage des sciences est un processus lent et progressif. Les nouvelles représentations apparaissent d'abord dans des contextes spécifiques pour interpréter des phénomènes limités. Leur domaine d'utilisation peut ensuite se généraliser localement en donnant naissance, selon les cas, à des modèles synthétiques ou des misconceptions. Bien mieux, elles peuvent dépasser le cadre explicatif précédent, ce qui correspond à un changement conceptuel radical.

Ces résultats de recherche ont des implications pour l'enseignement des sciences. Il est nécessaire que les étudiants prennent conscience des conceptions implicites de leur cadre explicatif initial et qu'ils apprennent à les traiter comme des hypothèses qui doivent être testées empiriquement. Une attention toute particulière doit être portée, d'une part, à la relation à établir entre l'enseignement des sciences et ce qui se passe hors de la classe et, d'autre part, à la création d'un environnement favorable au changement conceptuel.

- Dimitris Psillos, professeur à l'université de Thessalonique, a parlé du travail expérimental dans sa conférence intitulée *Approaching laboratory practice in science education*. De nombreuses innovations ont été mises en œuvre dans les classes et beaucoup d'investigations ont été menées au sujet du travail en laboratoire dans la formation scientifique. Ceci montre l'intérêt des enseignants en science pour le travail

expérimental ; les chercheurs, eux, s'interrogent sur l'efficacité du travail de laboratoire pour aider les étudiants à comprendre certains aspects de la recherche scientifique. L'auteur propose un modèle concernant le « type d'efficacité » qui est mis en jeu pendant le travail expérimental.

- Alex H. Johnstone n'ayant pas pu se rendre en Grèce, sa conférence n'a pas eu lieu.

- Le sujet de la conférence de Vasilis Koulaïdis, de l'université de Patras, est le suivant : *Towards a new frame of science education : pedagogy and communication*. Proclamer que les programmes d'études scientifiques ont besoin d'être réformés n'est ni nouveau ni réservé à quelques pays. Les tentatives faites pour introduire des changements ont dû, dans la plupart des cas, faire face à de sérieuses critiques. Il est possible de relier ces critiques aux problématiques générales suivantes : la construction du savoir scientifique ; la construction de la science à enseigner à l'école ; le discours pédagogique.

- La dernière conférence a été présentée par Hans-Jürgen Schmidt, de l'université de Dortmund, sur le thème *Should chemistry lessons be more intellectually challenging ?* Les élèves de lycée sont certainement plus intéressés que nous ne le pensons par des cours intellectuellement stimulants. Cette idée est fondée sur des observations tirées d'études empiriques sur certaines conceptions alternatives des étudiants. La majorité d'entre eux essaient de trouver des solutions raisonnables aux problèmes qui leur sont posés. Ils se trompent souvent, induits en erreur par leurs idées fausses. C'est, par exemple, le cas lorsque des étudiants rencontrent des difficultés dans une résolution de problème parce qu'il n'ont pas conscience du glissement de sens que certains termes chimiques ont subi au cours du temps. Ces termes sont ambigus car ils ont un sens ancien et un sens actuel. Les notions d'oxydation, de neutralisation et de réaction chimique en sont de bons exemples.

Rendre les cours de chimie plus attrayants exige que les enseignants prennent davantage en compte ce que les étudiants « ont dans la tête » et, sur ces bases, les aident à développer leur compréhension de la chimie.

Le symposium

Consacré à l'évaluation, le symposium a été perturbé en raison de l'absence de deux intervenants importants, les professeurs Richard Kempa et Alex H. Johnstone. Michael Gagan a lu le texte envoyé par M. Kempa, mais M. Johnstone n'a pas été remplacé. Uri Zoller a traité de modes d'évaluation alternatifs, dans le prolongement de sa conférence plénière.

Les ateliers

Ceux-ci ont porté sur :

- *Quality criteria for research papers on science education : how can they be used to improve manuscripts*. MM. Onno de Jong (université d'Utrecht), Hans-Jürgen Schmidt et Uri Zoller ont incité les nombreux participants, organisés en petits groupes, à proposer une liste de critères de qualité des articles de recherche, critères qui ont ensuite été jugés quant à leur efficacité supposée. Un essai d'application a été fait sur un article tiré du *Journal of Research in Science Teaching* ; la discussion a été animée entre participants et animateurs. Le temps consacré à cet atelier est passé très vite.

- *The presentation of chemistry logically driven or applications led ?*

Norman Reid, de l'université de Glasgow, a proposé aux participants de s'interroger sur ce problème. Plusieurs études suggèrent qu'il pourrait être utile de présenter la chimie à partir de ses applications plutôt que selon une approche qui, tout en étant logique pour les chimistes, ne l'est pas forcément pour les étudiants. Il est important que les applications considérées intéressent les apprenants ; selon les propositions faites, les questions concernant la vie réelle peuvent être introduites dès le début de l'enseignement. Les participants ont été très intéressés.

Communications orales

Parmi celles-ci :

- cinq ont été proposées par des chercheurs français, dont deux en français :
 - André Laugier et A. Dumon (IUFM d'Aquitaine) : *Travaux pra-*

tiques en chimie et représentation de la réaction chimique par l'équation-bilan dans les registres macroscopique et microscopique.

- Tiburce A.M. Aboki (Laboratoire J. Perrin, Paris) : *Le concept d'oxydation présenté dans un musée de science.*

- Vincente Viossat et H. Gaget (université Paris VI) : *A graphical presentation for basic organic nomenclature.*

- Vincente Viossat (université Paris VI) : *Periodic table software for high-school (second edition).*

- Dominique Davous (université Paris VI) : *Evaluation of activities in the experimental sciences : pedagogic tools, methodologies of observation and analysis (communication non présentée).*

• plusieurs ont été présentées par des chercheurs grecs ayant effectué une partie de leurs recherches dans des universités françaises, dont une en français :

- Kostas Ganaras (actuellement enseignant en Grèce) : *La conceptualisation des équilibres chimiques chez les futurs enseignants.*

- Vassilia Hatzinikita (actuellement à l'université Égéeenne) et coll. : *A project based approach for the teaching of science : recognition and realization rules.*

- Vassilia Hatzinikita (actuellement à l'université Égéeenne) et coll. : *A case for renewal of science teachers' education : methodologies in comparison, starting from the students' cognitive obstacles.*

- Christina Solomonidou (actuellement à l'université de Thessalie) : *Combustion of alcohol in the air : do students understand the chemical reaction during experimentation ?*

- Christina Solomonidou et Heleni Stavridou (actuellement à l'université de Thessalie) : *Major difficulties in students' learning of the chemical sub-*

stances concept and teaching promises.

- Heleni Stavridou : *Water and air pollution. Primary students' conceptions about substances' « itineraries » and interactions.*

L'après-midi du jeudi s'est terminé par la visite du site archéologique de Dodone, situé à une vingtaine de kilomètres de Ioannina. Nous avons été guidés par une collègue, professeur d'archéologie à l'université, qui dirige des fouilles sur le terrain. Nous avons pu admirer là le plus grand théâtre antique de Grèce dont les vestiges sont très impressionnants.

Cette visite passionnante n'est qu'une des manifestations de la chaleur de l'accueil que nous ont réservé Giorgios Tsaparis et son équipe.

La prochaine ECRICE/ECCE aura lieu à Aveiro (Portugal), en 2001.

Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

Mars-juin 2000

Séminaires de chimie organique

Caen

- 23, 24 et 31 mars.
- 6, 7 et 14 avril.
- 5 et 19 mai.
- 9 juin.

(*L'Act. Chim.*, février 2000, p. 63)

- M.-C Lasne. Tél. : 02.31.45.28.92.

E-mail : lasne@ismra.fr

22-24 mars 2000

RNJP 2000 – 1^{re} Rencontres nationales des jeunes polyméristes

Poitiers

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)

- RNJP 2000. Tél. : 02.43.83.33.30.

E-mail : rnjp2000@univ-lemans.fr

28 mars 2000

Journée de printemps de la division

Paris (ENSCP)

Division Chimie organique

(*L'Act. Chim.*, février 2000, p. 61)

- Éric Fouquet. Tél. : 05.56.84.28.29.

E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr

30 mars 2000

Journée Chimie du Grand Delta

Avignon

Sections Languedoc-Roussillon/
Provence-Alpes-Côte d'Azur

(*L'Act. Chim.*, février 2000, p. 62)

- B. Pucci. Tél. : 04.90.14.44.42.

E-mail : bernard.pucci@univ-avignon.fr

10-13 avril 2000

Journées de Chimie organique : JCO 2000

Hammamet (Tunisie)

(*L'Act. Chim.*, février 2000, p. 63)

- Société Chimique de Tunisie.

Tél. : +216 (1) 872600.

E-mail : hassan.amri@fst.mu.tn

9-11 mai 2000

7th Symposium of the ESB : separation and characterization of biological and synthetic macromolecules

Nantes

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)

- B. Sebillé. Tél. : 01.49.78.12.32.

E-mail : lrp@glvt-cnrs.fr

11-12 mai 2000

1^{re} Rencontres de chimie organique : réactivité et catalyse en synthèse organique

Marseille

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)

- D. Monti. Tél. : 04.91.28.86.64.

E-mail : Rcom@vmesa12.u-3mrs.fr

http://www.rcom.u-3mrs.fr

14-19 mai 2000

Gecom-Concord 2000

Beaune

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)

- Gecom-Concord 2000.

Tél. : 03.80.39.61.18.

E-mail :

gecomconcord2000@u-bourgogne.fr

http://www.u-bourgogne.fr/

gecomconcord2000

techniques

Montpellier

- D. A. Lerner. Tél. : 04.67.14.43.23.

E-mail : lerner@enscm.fr

18 mai 2000

Séminaire mensuel d'électrochimie

Bordeaux

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)

- Alexander Kuhn.

Tél. : 05.56.84.65.73.

E-mail : kuhn@enscpb.u-bordeaux.fr

http://

www.enscpb.u-bordeaux.fr/lacrem

23-26 mai 2000

17^e JIREC

Marne-la-Vallée

Commission interdivisions

Enseignement

(*L'Act. Chim.*, février 2000, p. 62)

- Mme Chambaud.

Tél. : 01.60.95.73.03.

E-mail : jirec@alpha.univ-mlv.fr

Serveur : http://

alpha.univ-mlv.fr:8080/~jirec

28-31 mars 2000

**Forum Labo 2000 :
Journées scientifiques**

CNIT-Paris La-Défense

- Renseignements : Manifestations & Communications Internationales, 19, rue d'Athènes, 75009 Paris. Tél. : 01.44.53.72.20. Fax : 01.44.53.72.22. E-mail : mci-salons@wanadoo.fr
- Serveur : <http://www.forumlabo.com>

29-30 mars 2000

**18^e Journées de l'AFSIA :
Lyophilisation et
congélation**

Villeurbanne

- Renseignements : P. Laurent, AFSIA/ESPCE, 43, bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69619 Villeurbanne Cedex. Tél./fax : 04.72.43.18.62. E-mail : laurent@lagep.univ-lyon1.fr

30 mars 2000

**Journée technique :
Installations classées en
2000, le point et les
évolutions**

Lyon

- Renseignements : Apora, La Cité des Entreprises, 60, avenue Jean Mermoz, 69373 Lyon Cedex 08. Tél. : 04.78.77.07.40. Fax : 04.78.77.07.29. E-mail : apora@dial.oleane.com

3-5 avril 2000

**Green-Tech 2000 -
International Conference
on sustainable and
renewable raw materials**

Utrecht (Pays-Bas)

- Renseignements : Europoint, PO Box 822, 3700 AV Zeist, (Pays-Bas). Tél. : + 31 (30) 6933489. Fax : +31 (30) 6917394. E-mail : ojansen@europoint-bv.com
- Serveur : www.europoint-bv.com

8- 20 avril 2000

**Séminaires de recherche
OTAN : Defects in SiO₂ and
related dielectrics : science
and technology**

Erice (Italie)

- Renseignements : G. Pacchioni, Univ. di Milano-Bicocca, Dip. Sc. dei Materiali, V. Cozzi 53, 20125 Milan (Italie). Fax : +39 (02) 6448 5403. E-mail : gianfranco.pacchioni@mater.unimi.it

10-11 avril 2000

2^e Forum nordique 2000

Stockholm (Suède)

En coopération avec les Ambassades de France et les associations bilatérales dans les pays nordiques, le service scientifique et technologique de l'Ambassade de France en Suède, organise à l'université de Stockholm ce 2^e Forum nordique de recrutement qui permettra la rencontre des scientifiques francophones des pays nordiques avec des industriels et des représentants des instituts de recherche français et nordiques.

- Renseignements : Serveur : <http://www.algonet.se/~frascien/>

18-20 avril 2000

**6th International
Conference adhesion and
surface analysis**

Loughborough (Royaume-Uni)

- Renseignements : G.W. Critchlow, Institute of Surface Science and Technology, Loughborough University, LE11 3TU Leicestershire, Royaume-Uni. Tél. : +44 (1509) 222949. Fax : +44 (1509) 234225. E-mail : g.w.critchlow@lboro.ac.uk

26 avril 2000

**Séminaire du Service des
Molécules Marquées**

Saclay (France)

- *Synthetic studies on glycoprotein structure motifs*, par Yukishige ITO (Riken Sairawa, Japon).
- Renseignements : Contacter le secrétariat SMM. Tél. : 01.69.08.52.55.

10- 12 mai 2000

**5^e JFJPC - Journées
francophones des jeunes
physico-chimistes**

Palaiseau (France)

Ces 5^e Journées se tiendront à l'École polytechnique. Le programme comporte six thèmes avec exposés d'introduction : de l'atome à l'agrégat ; physico-chimie du solide ; chimie théorique ; surfaces, interfaces et catalyse ; systèmes moléculaires organisés, la physico-chimie dans ses applications (environnement, art, santé...).

- Renseignements : G. Frison, Laboratoire de chimie théorique, UPMC, Case courrier 137, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.75.08. Fax : 01.44.27.55.26

E-mail : jfjpc@lct.jussieu.fr

Serveur :

<http://www.lct.jussieu.fr/jfjpc>

16 mai 2000

**Journée technique Ademe :
Biomasse et catalyse**

Paris (France)

- Renseignements : J. Barrault, ESIP. Tél. : 05.49.45.39.99. Fax : 05.49.45.33.49. E-mail : joel.barrault@esip.univ-poitiers.fr

17 mai 2000

**Journée technique
Ademe : Biomasse et
solvants**

Paris (France)

- Renseignements : A. Gaset, ENSCT. Tél. : 05.62.88.57.24. Fax : 05.61.17.57.30. E-mail : gaset@cict.fr

31 mai - 3 juin 2000

**10^e Festival des Sciences,
de la Terre et de ses
Hommes**

Chamonix-Mont-Blanc

- Renseignements : 10^e Festival des Sciences, Hôtel de Ville, BP 89, 74402 Chamonix-Mont-Blanc Cedex. Tél. : 04.50.53.38.24. Fax : 04.50.55.87.20. E-mail : chamonix@club-internet.fr

5- 17 juin 2000

**Cours d'été de l'OTAN :
Physical aspects of fracture**

Cargèse (Corse)

- Renseignements : E. Bouchaud, CEA/Saclay, SRSIM, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Fax : 01.69.08.84.46. E-mail : bouchaud@drecam.cea.fr

3- 28 juillet 2000

**Cours d'été de l'OTAN :
Atomic and molecular
clusters and nanoparticles**

Les Houches (France)

- Renseignements : C. Guet, CEN Grenoble, 17, rue des Martyrs, bât. 10 05, 38054 Grenoble Cedex 9. Fax : 04.76.88.52.23. E-mail : cguet@cea.fr

27 août - 1 septembre 2000

**GECO 41 (Groupe d'études
en Chimie Organique
XXXXI)**

Saint-Agnan-en-Morvan

- Renseignements : Christine Greck, Université de Versailles, Laboratoire SIRCOB, UPRES 8086, 45, avenue des États-Unis, 78035 Versailles. Tél. : 01.39.25.44.74. Fax : 01.39.25.44.52. E-mail : geco41@chimie.uvsq.fr

6-9 septembre 2000

Euro-Hydrures 2000

Dijon

Une subvention de la Commission européenne sera employée pour le soutien partiel de la participation de jeunes scientifiques (< 35 ans) membres d'un État de la Communauté européenne ou d'un État associé.

Programme scientifique : synthèse et réactivité, études mécanistiques, application des hydrures dans les procédés industriels, interactions agostiques et faibles, structure et dynamique, phénomènes quantomécaniques, méthodes de caractérisation, études électrochimiques, études théoriques.

- Renseignements : Rinaldo Poli, Euro-Hydrures 2000, Laboratoire de synthèse et d'électrosynthèse organométalliques, Université de Bourgogne, Faculté des Sciences Gabriel, 6, bd Gabriel, 21100 Dijon. Tél. : 03.80.39.60.98. E-mail : poli@u-bourgogne.fr
- Serveur : www.u-bourgogne.fr/EuroH-2000/

13-14 novembre 2000

**3^e Symposium
International
Environnement, catalyse
et génie des procédés**

Fès (Maroc)

- Renseignements : J. Barrault, ECGP'3, LACCO, ESI-Poitiers, 40, av. Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.35.04. Fax : 05.49.45.33.49. E-mail : joel.barrault@esip.univ-poitiers.fr

13- 15 décembre 2000

**1st French Meeting on
environmental chemistry**

Nancy (France)

- Renseignements : Éric Lichtfouse. E-mail : Eric.Lichtfouse@ensia.inpl-nancy.fr

Appel à candidature pour la présidence de la Société Française de Chimie

Le mandat de président de Philippe Desmarescaux venant à expiration, et en conformité avec les articles 5, 6 et 7 de nos statuts, nous informons nos adhérents, à jour de leur cotisation, qu'ils peuvent présenter leur candidature à la présidence de la Société.

Chaque candidat devra accompagner sa demande d'un curriculum vitae, rappelant sa formation et sa carrière, accompagné du programme qu'il souhaite mettre en œuvre au sein de la Société Française de Chimie.

La date limite de dépôt des candidatures, accompagnées des documents propres à chaque candidat, est fixée au 15 avril 2000.

DIVISIONS

Chimie analytique

Formation d'un groupe de chimie environnementale

Ces dernières années, les préoccupations de la société actuelle en matière d'environnement se sont amplifiées très rapidement. La chimie, dans sa diversité, permet l'identification, le contrôle et la remédiation de très nombreuses pollutions. Le perfectionnement des techniques analytiques offre la possibilité de détecter des traces de polluant issus de toutes les activités humaines. Cela ouvre le champ à de nombreux débats, et il devient important qu'une information scientifique, rigoureusement contrôlée sur les causes et les effets de toutes les substances détectées, soit assurée.

C'est pourquoi, notamment à un moment où les jeunes désertent les filières scientifiques, les chimistes doivent s'unir pour exprimer un avis scientifique sur les grandes questions en matière d'environnement. A cet effet, un groupe de chimie environnementale est en cours de constitution à la division Chimie analytique de la SFC. En étroite symbiose avec les autres divisions, ce groupe aura pour vocation de promouvoir toutes les thématiques chimiques liées à l'environnement : pesticides, dioxines, hydrocarbures, métaux lourds, radionucléides, gaz à effet de serre, contaminants alimentaires, réhabilitation, analyse de traces, écotoxicologie, énergies nouvelles, etc.

Les personnes intéressées par cette démarche sont cordialement invitées à se manifester auprès de la division Chimie analytique en présentant leurs thématiques, leurs souhaits et leurs propositions.

Il est rappelé que, lors des prochaines journées SFC 2000 à Rennes, la division Chimie analytique et la division Chimie organique organisent en commun une session « chimie verte et environnement », animée par Philippe Garrigues.

En fin d'année se tiendra, à Nancy, un colloque de chimie environnementale (contacter E. Lichtfouse).

Enfin, la division projette pour 2001 une manifestation avec la participation de grands organismes (CNRS/INRA/CEA/etc.)

- - **Président** : C. Mordini.
Tél. : 01.40.46.71.60. E-mail : sfc@sfc.fr
- **Secrétaire** : E. Lichtfouse.
Tél. : 03.83.59.58.99. E-mail : Eric.Lichtfouse@ensaia-inpl-nancy.fr
- **Philippe Garrigues**. Tél. : 05.56.84.63.05.
E-mail : p.garrigues@lptc.u-bordeaux.fr

Chimie du solide

Nouveau bureau

- **Président** : Michel Pouchard
- **Vice-président** : Bernard Raveau
- **Trésorier** : Jean-Marc Bassat
- **Responsables** :
 - Pascal Gressier (enseignement),
 - Daniel Vivien (*L'Actualité Chimique*),
- **Membres** : Marc Drillon, Jacques Livage, Patrick Maestro.

- **Renseignements** : Michel Pouchard, Université Bordeaux I, ICMCB, Château Brivazac, av. du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
Tél. : 05.56.84.83.74. Fax : 05.56.84.83.73.
E-mail : pouchard@icmb.u-bordeaux.fr

Commission Interdivisions Enseignement

Nouveau président : Gilberte Chambaud

Lors de sa prise de fonction en tant que responsable de la commission interdivisions Enseignement, à la suite du décès de notre regretté collègue Gérard Montel, Marc Laffitte avait précisé qu'il n'envisageait pas de voir son mandat dépasser son soixante-dixième anniversaire. Il a donc demandé à être remplacé lors de la dernière réunion du bureau de la commission.

Gilberte Chambaud, professeur à l'université de Marne-la-Vallée, a été choisie par un vote unanime comme président de la commission.

- **Gilberte Chambaud**, Université de Marne-la-Vallée Laboratoire de chimie théorique, bât M2, Cité Descartes, 5, bd Descartes Champs-sur-Marne 77454 Marne-la-Vallée Cedex 02.
Tél. : 01.60.95.73.03.
Fax : 01.60.95.73.20.
E-mail : g.chambaud@univ-mlv.fr

SECTIONS

Alsace-Mulhouse

Nouveau bureau

- **Président** : Philippe Dumas
- **Vice-président** : A. Simon
- **Trésorier** : Hélène Chaumeil
- **Secrétaire** : C. Labbé
- **Membres** : M. Xavier Allonas, Mme Delaite, M. Jean-Louis Paillaud.

- **Philippe Dumas**, ICSI, 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex.
Tél. : 03.89.33.68.51. Fax : 03.89.33.68.54.
E-mail : p.dumas@univ-mulhouse.fr

Champagne-Ardenne

30 mars 2000

Conférence de la section Reims

- *Réactivité de carbénoïdes engendrés par métallation d'époxydes*, par Luc Dechoux (université Paris VI).

- **Renseignements** : Danielle Guillerm, Laboratoire de chimie bioorganique, UMR 6519, UFR de Sciences, Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2.
Tél. : 03.26.91.32.38. Fax : 03.26.91.31.66.
E-mail : danielle.guillerm@univ-reims.fr

Ile-de-France

30 mars 2000

Conférence de la section

Paris

17 h à l'ENS Paris : *Le recyclage des déchets de matières plastiques : réalités et perspectives*, par J.J. Robin (ENS, Montpellier).

- **Renseignements** : J. Fraissard, Université P. et M. Curie, Laboratoire de chimie de surfaces.
Tél. : 01.44.27.55.29. Fax : 01.44.27.55.36.
E-mail : jfr@ccr.jussieu.fr

CLUBS DE JEUNES

PACA

11-13 octobre 2000

1er Symposium Sigma Aldrich Jeunes Chercheurs (SAJEC)

La Baume-les-Aix.

Ce congrès, en partenariat avec la société Sigma-Aldrich et la division Chimie organique de la SFC, est spécialement destiné aux étudiants de 3^e cycle et aux jeunes chercheurs. Il se tiendra à la Baume-les-Aix (à 30 km de Marseille).

A ce titre, il a été établi une tarification très avantageuse comprenant l'inscription au congrès et l'hébergement en pension complète.

Durant ces deux jours, il est prévu une table ronde sur les **métiers de la chimie** (dialogue avec des industriels), des conférences plénières, des communications orales, et des communications par affiche.

Date limite d'inscription : 15 juin (nombre de places limitées à 130).

- **Renseignements** : Xavier Fernandez, Laboratoire de Chimie des arômes, Faculté des sciences de Nice Sophia-Antipolis, Parc valrose, 06108 Nice Cedex 2.
Tél. : 04.92.07.61.36. Fax : 04.92.05.65.17.
E-mail : xfernand@unice.fr

GROUPES

Formulation

Compte rendu des 7e Journées de formulation

Les 7e Journées du groupe Formulation de la SFC se sont déroulées à Villeneuve d'Ascq les 27 et 28 octobre 1999. Le thème transversal retenu « formulation et modifications de surfaces » s'inscrivait bien dans l'esprit interdisciplinaire des journées précédentes : paramètres de solubilité (1993), rhéologie des fluides complexes (1994), génie de la formulation (1995), critères de choix des tensioactifs (1996), polymères en solution (1997), moussage et démoussage (1998).

La présence de plus de 300 participants venus

de toute la France, de Belgique, de Suisse et de Grande-Bretagne dont 93 chercheurs industriels provenant d'un grand nombre de secteurs d'activité, traduit l'intérêt des universitaires et des industriels pour cette approche raisonnée de la formulation.

Les possibilités offertes par le complexe de congrès de la cité scientifique de Villeneuve d'Ascq (amphithéâtre, salles dédiées aux affiches et aux fournisseurs de matériel, hébergement et restauration des congressistes) ont facilité le bon déroulement d'un programme relativement dense.

Comme les précédentes, les 7^e Journées se sont efforcées de respecter un subtil équilibre, qualité des bonnes formulations, entre approches théoriques et études de cas, entre recherche académique et recherche industrielle. Gilbert Schorsch (Union des Industries Chimiques) a prononcé la conférence introductive qui replaçait la thématique du colloque dans son contexte économique et proposait un certain nombre de défis à relever. Puis, Liliane Léger (Collège de France) posa le décor en décrivant la physico-chimie du mouillage d'une surface, les méthodes employées pour l'étudier et leurs limites. Heinz Geich (Wacker), Didier Juhé (Elf Atochem) et Marie-José Azzopardi (Saint Gobain) montrèrent comment des traitements de surface appropriés pouvaient rendre la surface des matériaux de construction et du verre soit hydrophobe ou oléophobe, soit, au contraire, parfaitement mouillable selon les applications envisagées.

L'après-midi du 27 octobre concernait plus particulièrement les revêtements : Brigitte Mutel (USTL) détailla les différentes techniques disponibles pour modifier chimiquement les surfaces par les traitements plasmas. Xavier Coqueret (ENSCL) exposa le principe de formation des revêtements macromoléculaires par réticulation sous UV ou faisceau d'électrons, tandis que Christine Pellegris (ENSCL) expliqua comment le procédé sol-gel pouvait servir à élaborer des revêtements anticorrosion très efficaces. Jean-Claude Sirost (Coates Lorilleux) indiqua de quelle façon les notions de mouillage et de tension interfaciale guidaient le formateur des encres pour imprimerie. Enfin, Jean-Marie Aubry (ENSCL) développa la démarche utilisée pour formuler des décapants peintures en distinguant les solvants vecteurs diffusant rapidement à travers des feuillets et les « actifs » favorisant leur décollement.

La soirée s'est poursuivie au Musée d'art moderne de Villeneuve d'Ascq où les congressistes avaient le choix entre visiter le musée ou assister à la conférence d'Alain Mavon (Pierre Fabre) sur l'intérêt des méthodes de caractérisation physico-chimiques de la peau dans la formulation des crèmes hydratantes.

La seconde journée était focalisée sur les surfaces complexes (souples, vivantes, rugueuses, fibreuses ou courbes). Elle débuta par une intervention de David Quéré (Collège de France) qui décrit le mouillage de ce type de surfaces et expliqua, en particulier, comment la présence de certaines microstructures naturelles ou artificielles pouvaient conférer aux surfaces des propriétés superhydrophobes. Le même thème fut ensuite illustré dans

plusieurs domaines d'application : en agrochimie par Anne-Claire Rouanet (Rhône-Poulenc Agro), dans les soins capillaires par Claude Dubief (L'Oréal), dans le traitement des fibres de laine par Claude Cazé (ENSAT).

L'après-midi, Louis Ho Tan Tai (ex Lever France) exposa les principaux mécanismes physico-chimiques intervenant dans le phénomène de détergence, puis Jacques Persello (université de Franche-Comté) aborda les traitements de surface des pigments et des charges. Les deux dernières interventions étaient consacrées aux techniques d'analyse des surfaces : Ahmida El Achari (ENSAIT) montra la complémentarité des techniques de microscopie à balayage et à force atomique pour mettre en évidence des modifications de surface des fibres textiles tandis que Jean Grimblot (ENSCL) illustra les capacités des techniques microscopiques XPS et SIMS dans la détection des atomes et des groupes fonctionnels présents sur les surfaces inorganiques et macromoléculaires.

Il est prévu de publier prochainement les textes complets des conférences sous forme d'un ouvrage susceptible d'intéresser tous les enseignants et les chercheurs concernés par les surfaces et la formulation.

Le succès croissant des « Journées de formulation » encourage le groupe à poursuivre son action et nous pouvons annoncer, dès à présent, que les 8^e journées se tiendront à Besançon sur le thème de la « **Dispensabilité des particules : charges, pigments, latex** » les 18 et 19 octobre 2000 (Renseignements : j.formulation@univ-fcomte.fr). D'autre part, le congrès Formula III qui sera l'occasion de faire le point sur tous les aspects théoriques et appliqués de la formulation, se déroulera à Marseille du 6 au 8 juin 2001. Enfin, la formulation aura sa place au congrès SFC 2000 de Rennes du 18 au 22 septembre 2000 qui constituera le grand rassemblement de l'ensemble de la communauté des chimistes français.

J.M. Aubry, A. Carette, C. Treiner

Photochimie

Nouveau bureau

- **Président** : Robert Pansu (Cachan)
- **Vice-président** : Thu-Hoa Tran-Thi (Saclay)
- **Membres** : E. Amouyal (Orsay), M. Blanchard-Desce (Rennes), P. Boule (Clermont-Ferrand), F. Fages (Bordeaux), H. Laguitton (Grenoble), M.-Th. Maurette (Toulouse), F. Morlet-Savary (Mulhouse), G. Vermersch (Lille), M.-L. Viriot (Nancy), et jusqu'au 1er juin 2000 : J. Kossanyi (Thiais) et J. Pouliquen (P. et M. Curie).

- **Renseignements** : Robert Pansu, ENS, département de chimie, Laboratoire de photophysique et photochimie macromoléculaire et supramoléculaire, 61, av. du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.
Tél. : 01.47.40.27.19/26. Fax : 01.47.40.24.54.
E-mail : pansu@ppsm.ens-cachan.fr
Serveur : www.ens-cachan.fr/recherche/ppsm/3/page1rp.html

27-28 avril 2000

Réunion du groupe

Cachan

Trois conférences sont au programme de cette réunion qui se tiendra à l'ENS de Cachan. Elles seront présentées par Casey Hynes (ENS Ulm), Martin Demuth (MPI fuer Strahlenchemie de Mülheim, Allemagne) et Gion Calzaferri (université de Berne, Suisse).

- **Renseignements** : Jean Kossanyi, CNRS, 2-8, rue H. Dunant, 94320 Thiais.
Tél. : 01.49.78.12.43. Fax : 01.49.78.13.23.
E-mail : kossanyi@glvt-cnrs.fr

PARRAINAGES

Réunions du Cercle des sciences analytiques

Paris

Club Chimométrie et assurance qualité

- 23 juin 2000 : Problèmes rencontrés pour l'application des concepts de la métrologie au laboratoire d'essai.

Club Méthodes séparatives

- 16 juin 2000 : Nouvelles méthodes chromatographiques en développement.

Club Spectrométrie atomique

- 23 mars 2000 : Compte rendu de la conférence de Pittsburgh, nouveautés instrumentales. Les nébuliseurs et micronébuliseurs.

- **Renseignements** : CSA, 16, rue Claude-Bernard, BP 429, 75233 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.47.07.18.99. Fax : 01.47.07.33.17.
E-mail : csa@formation-conseil.com

1-5 juillet 2000

Polyelectrolytes 2000

Les Diablerets (Suisse)

- **Renseignements** : M. Rinaudo, CERMAV-CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.
Fax : 04.76.54.72.03.
E-mail : marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr

24-25 novembre 2000

2^e Symposium franco-italien

Strasbourg

Ce 2^e Symposium, organisé sous les auspices des sociétés chimiques française et italienne (SFC et SCI), sera consacré à la chimie organique chirale. Au programme : facteurs déterminant le contrôle stéréochimique des réactions ; catalyse asymétrique homogène et hétérogène ; propriétés chiroptiques de molécules ; nouvelles méthodes de détermination de configurations absolues et de séparation d'isomères ; médicaments, produits naturels : synthèse et bioactivité ; simulation d'états de transition.

- **Renseignements** : A. Solladié-Cavallo, Laboratoire de stéréochimie organométallique, ECPM, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2.
Tél. : 03.88.13.69.79. Fax : 03.88.13.69.49.
E-mail : FI2000@chimie.u-strasbg.fr

ANALYSIS
European Journal
of Analytical Chemistry
(EurJAC)

Sommaire du n° 10

- Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy metals in soils. Comparison with atomic emission spectroscopy, by P. Gunkel, B. Fabre, G. Prado, J.-Y. Baliteau.

- Extraction preconcentration of platinum and ruthenium using high molecular weight amines prior to simultaneous determination by derivative spectrophotometry, by M. Balcerzak, E. Wyrzykowska.

- Fluorimetric nitrite analysis using 2,3-diaminonaphthalene : an improvement of the method, by M.-C. Carré, B. Mahieux, J.-C. André, M.-L. Viriot.

- Determination of silver in layered monocrytals of thermoelectric tellurides by graphite furnace atomic absorption spectrometry, by J. Sramkova, S. Kotrly, M. Peknicova.

- Incremental method for determination of

sequence distribution of polymethyl methacrylate by ¹³C NMR spectroscopy, by G. Nguyen, M. Matlengiewicz, D. Nicole.

- Using near-infrared spectroscopy for the non-invasive identification of five pharmaceutical active substances in sealed vials, by M. Ulmschneider, A. Wunenburger, E. Pénigault.

- Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically-induced fluorescence, by Bautista, J.-J. Aaron, M.C. Mahedero, A. Munoz de la Pena.

- Effect of a condenser on the analysis by dynamic headspace-GC-MS of the volatile fraction of a cheese, by D. Canac-Arteaga, C. Viallon, J.-L. Berdagué.

- Microwave-assisted determination of total mercury and methylmercury in sediment and pore-water, by S. Niessen, N. Mikac, J.-C. Fisher.

- Simultaneous quantification of free and esterified cholesterol extracted from plasma by ¹³C NMR spectroscopy, by E. Bague, T. Magot, K. Ouguerram, R. J. Robins, R.J. Wessie.

- Interest of indirect photometric detection in liquid chromatography of inorganic anions in natural waters, by S. Lazar, B. Herbreteau, M. El Haddad, M. Lafosse, M. Akssira, M. Dreux.

- Optical oxygen sensing based on triplet-triplet decay of platinum octaethylporphyrin-polystyrene film using time-resolved spectroscopy by laser flash photolysis, by Y. Amao, K. Asai, I. Okura.

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

- Le 20 janvier 2000, de Éric Fache (LPC/SF/00001-Rhodia Fiber and Resing Intermediates et Rhodia Recherches), enregistré sous le n° 347.

- Le 7 février 2000, de Mme I. Rico-Lattes, MM. E. Perez, S. Francheschi, D. Bonzon, enregistré sous le n° 348.

SFC 2000

Rennes

18-22 septembre 2000

Cette rubrique est consultable sur notre site Internet (<http://www.sfc.fr>, rubrique bourse de l'emploi). Vous y trouverez des offres que nous n'avons pu publier dans L'Actualité Chimique compte tenu des délais d'impression.

Le Laboratoire SEESIB - UMR 6504 de l'université Blaise Pascal, Clermont II (UFR Sciences exactes et naturelles), souhaite recruter pour la rentrée 2000-2001 un professeur et un maître de conférences en 32^e section :

97318 - Professeur en chimie bioorganique

Section du CNU : 32

N° du poste : PR 0570

- Enseignement :

Le professeur recruté participera aux enseignements de chimie organique de 1^{er}, 2^e et 3^e cycles. Il devra s'impliquer dans la création ou le développement de nouvelles filières et s'associer aux cours à finalité professionnelle.

- Recherche :

Le profil défini pour ce poste s'inscrit dans une dynamique qui prend particulièrement en compte les grandes orientations scientifiques définies récemment par le MENRT et le CNRS dans le secteur situé à l'interface entre la chimie et la biologie. En même temps, il entre pleinement dans l'un des axes du pôle chimie de l'université Blaise Pascal dont le projet est retenu dans le cadre du nouveau contrat de plan État-région.

Le nouveau professeur sera intégré dans l'UMR 6504 SEESIB dans laquelle il participera au développement de l'activité orientée vers la biocatalyse et les biomolécules. Il viendra renforcer, par son expertise, un secteur déjà actif. Le profil souhaité concerne le domaine général des mécanismes enzymatiques conduisant à un développement vers des applications, en liaison avec le secteur industriel.

En vue de la création d'une équipe efficace dès le recrutement de ce cadre A, un poste de maître de conférences (n° 0346) libéré par une mutation est demandé avec le même profil, il viendra apporter une synergie immédiate.

Un matériel récent dédié à la production enzymatique sera mis à la disposition de la personne recrutée ainsi que les appareils usuels et mi-lourds indispensables à un chimiste bioorganicien.

- Laboratoire d'accueil :

UMR 6504 « Synthèse, électrosynthèse et étude

de systèmes à intérêt biologique ». Directeur : G. Jeminet.

97319 - Maître de conférences en chimie bioorganique

Section du CNU : 32

N° du poste : MCF 0346

- Enseignement :

Le maître de conférences recruté participera aux enseignements de chimie organique de 1^{er} et 2^e cycles. Il sera amené à assurer des travaux pratiques et des travaux dirigés en 1^{re} ou 2^e année de DEUG, ainsi qu'en licence et maîtrise de chimie. Il s'impliquera dans la création ou le développement de nouvelles filières.

- Recherche :

Le profil défini pour ce poste s'inscrit dans une dynamique qui prend particulièrement en compte les grandes orientations scientifiques définies récemment par le MENRT et le CNRS dans le secteur situé à l'interface entre la chimie et la biologie, en même temps il entre pleinement dans l'un des axes du pôle chimie de l'université Blaise Pascal dont le projet est retenu dans le cadre du nouveau contrat de plan État-région.

Le nouveau maître de conférences sera intégré dans l'UMR 6504 SEESIB dans laquelle il participera au développement de l'activité orientée vers la biocatalyse et les biomolécules. Le profil souhaité concerne le domaine général des mécanismes enzymatiques conduisant à un développement vers des applications, en liaison avec le secteur industriel.

En vue de la création d'une équipe efficace dès sa création, le nouveau maître de conférences viendra épauler dans sa recherche le professeur nommé sur le poste n° 0570.

Un matériel récent dédié à la production enzymatique sera mis à la disposition de la nouvelle équipe ainsi que les appareils usuels et mi-lourds indispensables à une activité en chimie bioorganique.

- Laboratoire d'accueil :

UMR 6504 « Synthèse, électrosynthèse et étude de systèmes à intérêt biologique ». Directeur : G. Jeminet.

• Pour ces deux postes, contacter :

- M. G. Jeminet, directeur de l'UMR 6504.

Tél. : 04.73.40.71.20.

- M. J. Bolte, professeur. Tél. : 04.73.40.71.28.

97320 - Professeur de chimie organique

Un poste de professeur en 32^e section est susceptible d'être ouvert à l'Université de Rennes 1. Il devra être pourvu à la rentrée universitaire d'octobre 2000.

Le candidat retenu intégrera l'UMR 6510 « Synthèse et électrosynthèse organiques ».

- Enseignement :

Le titulaire du poste sera amené à participer à des enseignements en chimie générale, organique et organométallique.

- Recherche :

Le titulaire du poste devra avoir une très forte volonté de développer ses propres thèmes de recherche à l'interface chimie-biologie et, pour ce faire, devra posséder des compétences multiples (synthèse, méthodes spectroscopiques, biologie).

Le poste est largement ouvert à des candidats ayant une expérience scientifique reconnue par des publications de niveau international dans les domaines concernés. De plus, des compétences pédagogiques confirmées ainsi que des aptitudes à animer un groupe de recherche et à développer des collaborations seront très appréciées.

• Pour de plus amples renseignements, contacter :

M. Vaultier, SESO, Université de Rennes I, campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

Tél. : 02.99.28.62.74.

E-mail : Michel.Vaultier@univ-rennes1.fr

ou B. Carboni, SESO, Université de Rennes 1., campus de Beaulieu 35042 Rennes Cedex.

Tél. : 02.99.28.67.47.

E-mail : Bertrand.Carboni@univ-rennes1.fr

97322 - Pechiney recrute

Le département Aluminium Métal du groupe Pechiney, avec 12 MdF de Ca et 7 000 personnes, est le 3^e producteur mondial d'aluminium. Le projet de rapprochement avec les groupes canadien et suisse Alcan et Algroup lui apporte les moyens d'une ambition nouvelle. Pour la mettre en œuvre, le groupe compte sur le savoir-faire et le dynamisme de ses 30 000 salariés, et recherche des hommes de terrain :

- techniciens

- futurs managers

- managers confirmés.

Vous avez de l'énergie, le sens des initiatives et du résultat, l'envie d'évoluer dans un groupe international ?

De formation bac + 2 en physique ou chimie, vous possédez des connaissances en anglais ?

Débutants ou confirmés, le groupe Pechiney vous offre la possibilité de développer votre carrière en France ou à l'étranger.

Des postes seront à pourvoir dans toute la

France. Les sites concernés aujourd'hui sont :

- Saint Jean de Maurienne (73),
- Dunkerque (59).

Les entretiens auront lieu à Annecy ou à Lille.

- **Contacteur : R. Messal, SFC. Tél. : 01.40.46.71.64.**

97327 - Professeur de chimie organique

Un poste de professeur de chimie organique est susceptible d'être vacant à l'université de Caen, en octobre prochain, qui recherche des candidats jeunes, désireux de créer un nouveau groupe de recherche en chimie organique de synthèse, dans l'un ou plusieurs des domaines suivants : hétérochimie, organométalliques, synthèse asymétrique, synthèse de molécules à visée biologique, chimie supramoléculaire.

- **Enseignement** : le professeur s'intégrera dans une équipe d'enseignants de chimie organique et de chimie générale intervenant dans les différents cycles de l'université et de l'ENSI. Il pourra être amené à prendre des responsabilités liées à l'enseignement.

- **Recherche** : le candidat viendra renforcer le potentiel recherche du Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (UMR CNRS 6507) de l'ISMRA (ENSI Caen) et de l'université. Il devra créer un groupe dans l'un des thèmes mentionnés ci-dessus. Une volonté de collaboration avec au moins l'un des thèmes de notre UMR sera appréciée : synthèse organique en séries sulfurée et phosphorée, synthèse rapide et biomolécules, matériaux moléculaires et catalyse.

• **Contacts :**

- **Patrick Metzner, directeur du Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique LCMT (UMR CNRS 6507), ISMRA - Université, 14050 Caen.**
Tél. : 02.31.45.28.85. Fax : 02.31.45.28.77.
E-mail : metzner@ismra.fr
Serveur : <http://www.lcmt.ismra.fr/>
- **Pierre Beslin, professeur, président de la Commission de spécialistes (32e section).**
Tél. : 02.31.45.28.86. Fax : 02.31.45.28.77.
E-mail : beslin@ismra.fr

97330 - Post-doctoral position

At the Institute of Technical Chemistry and Macromolecular Chemistry, University of Technology Aachen, there is a post-doctoral position available (full BAT IIa employment, around 90 000 DM per year).

We are looking for a research chemist who will work in the project « homogeneous hydrogenations

of functionalized dienes » in cooperation with industry for one year.

The overall goal of the project is to prepare new ruthenium complexes that will be used as catalysts for homogeneous hydrogenations. This work is related to earlier publications from our group :

. B. Drießen-Hölscher, J. Heinen, *J. Organomet. Chem.*, 1998, 570, 141.

. S. Steines, U. Englert, B. Drießen-Hölscher, *Chem. Commun.*, 2000, 217.

- Experience and skill in practical organometallic synthesis are expected. Fluency in English is essential.

- **For further information and if you are interested in taking this position, please send your CV to Dr. Birgit Drießen-Hölscher, Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen, Worringerweg 1, 52074 Aachen, Germany.**
Tel. : +49 (241) 806484. Fax : +49 (241) 8888177.
E-mail : drihoel@itc.rwth-aachen.de

97331 - Research fellow/research assistant/senior technician in peptide synthesis

To work in the peptide synthesis core of the newly formed Institute of Biopharmaceutical Sciences (under the supervision of Dr Patrick Harriott).

1) Essential : expertise in organic chemistry preferably in peptide synthesis.

Desirable : broad knowledge of peptide synthesis, combinatorial library screening, antibody production, peptide/protein purification.

2) Essential : able to technically develop and manage a peptide core facility and to link into ongoing research projects within the Institute of Biopharmaceutical Science.

Desirable : able to integrate into a research team and willingness to interact constructively with peers.

The position is based at the Royal College of Surgeons in Ireland, St. Stephen's Green, Dublin 2.

- **Envoyer lettre de motivation et CV à R. Messal, SFC.**

97332 - Maître de conférence (64^e section) en biologie moléculaire végétale

Poste vacant à l'Université de Technologie de Compiègne, Laboratoire de Technologie Enzymatique, UPRES A 6022 du CNRS (n° 0058 classé n° 2).

- **Enseignement** :

Le titulaire du poste devra participer aux enseignements de chimie et biochimie en premier cycle (tronc commun). L'application des techniques de biologie moléculaire pour la transformation des plantes sera enseignée en second et troisième cycle.

- **Recherche** :

Les travaux de recherche devront s'intégrer dans l'unité CNRS : Génie enzymatique et cellulaire.

Le candidat devra participer aux recherches développées dans le cadre de la priorité régionale : « Alternatives végétales ».

Les projets de recherche viseront à modifier le métabolisme de la plante pour produire des molécules de substitution aux molécules fossiles ainsi que des molécules d'intérêt pharmaceutique et industriel.

- **Contacteur Mme Brigitte Thomasset, LTE, UPRES A 6022 du CNRS, Université de Technologie de Compiègne, BP 20 529, 33, rue Saint-Leu, 60205 Compiègne Cedex. Tél. : 03.44.23.44.17. Fax : 03.44.20.39.10. E-mail : Brigitte.Thomasset@utc.fr**

97333 - Adjoint au directeur du développement chimique

Une filiale française d'un groupe pharmaceutique international crée pour son laboratoire de développement chimique un poste d'adjoint au directeur du développement chimique (équipe de 30 personnes).

Intégré à la direction industrielle du groupe, vous animerez une équipe de développement chimique dans le but d'optimiser les voies de synthèses en tenant compte des exigences des clients (Recherche et Développement, production...).

En tant qu'adjoint, vous travaillerez en étroite relation avec le directeur dans le cadre de projets transversaux (groupes de projets, mise en place d'une nouvelle organisation, veille technologique...).

Ingénieur chimiste, ayant réalisé un doctorat si possible à l'étranger, vous justifiez d'une première expérience réussie du développement chimique de molécules. Vos capacités relationnelles et managériales, votre rigueur et votre maîtrise de l'anglais seront vos atouts pour réussir.

Le poste est basé à 150 km de Paris.

- **Envoyer lettre de motivation et CV à R. Messal, SFC.**

ESSENTIAL CHEMISTREE



WILEY-VCH
2000
12 issues per year
ISSN 1434-1948

The *European Journal of Inorganic Chemistry* publishes full papers, micro-reviews and short communications from the entire spectrum of inorganic and organometallic chemistry. The microreviews introduce you to a specific area of an author's research through a detailed overview of a selected topic.

It is owned and supported by the national chemical societies of Belgium, France, Germany, Greece, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain.

Senior Editor: Ivano Bertini (Italy)

The *European Journal of Inorganic Chemistry* is available online through Wiley InterScience. The new service EarlyView® means that the electronic version is available online several weeks before the printed edition lands on your desk. Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details.



ORDER YOUR FREE SAMPLE COPY NOW:

Just copy, fill in and fax to:
+49(0)6201/606-117

Please send me a free sample copy

Please enter our/my 2000 subscription to:
European Journal of Inorganic Chemistry
2000, ISSN 1434-1948

at the institutional rate:

€ 1598.- (Germany/Austria)

sFr 2798.- (Switzerland)

€ 1698.- (other countries within Europe)

US\$ 1998.- (all other countries)

at the personal* rate:

€ 208.- (Germany/Austria)

sFr 438.- (Switzerland)

€ 208.- (other countries within Europe)

US\$ 238.- (all other countries)

Prices include postage and handling charges.

*valid only for members of the owning societies from Belgium, France, Germany, Greece, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order to your local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria

and Switzerland:

WILEY-VCH Reader Service

P.O. Box 10 11 61,

D-69451 Weinheim, Germany

Phone: +49 (0) 6201-606 458

Fax: +49 (0) 6201-606 117

e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.

Journals Administration Department

1 Oldlands Way

Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,

England

Phone: +44 (0) 1243-779 777

Fax: +44 (0) 1243-843 232

e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 WILEY-VCH

18-22 septembre 2000

Université Rennes I
Campus de Beaulieu



INFORMATION / INSCRIPTIONS



Congrès Scientifiques Services (c2s)
SFC 2000 - Chantal IANNARELLI

2, rue des Villarmains - 92210 Saint-Cloud (France) - Tél. 33 (0)1 47 71 90 04 - Fax 33 (0)1 47 71 90 05

E-mail : c2s@club-internet.fr - Site web : <http://www.sfc.fr>