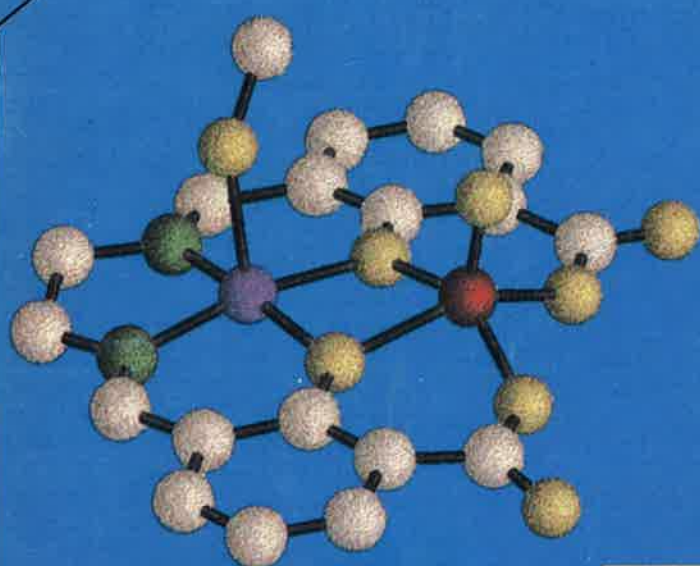


Mensuel
numéro

6

Juin 2001

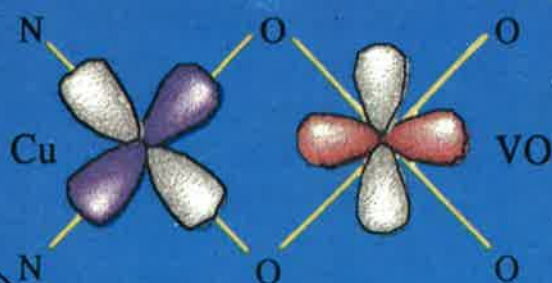
l'actualité chimique



$S=0$

$J = + 118 \text{ cm}^{-1}$

$S=1$



**Hommage
à Olivier Kahn**

**Magnétisme
moléculaire**

sfc
société
française
de chimie

NOUVEAUTÉS



9 782868 835253

ŒUVRE ET ENGAGEMENT DE FRÉDÉRIC JOLIOT-CURIE

M. Bordry, P. Radvanyi, Éd.s

Lors d'un colloque, pour le 100^e anniversaire de la naissance de F. Joliot-Curie, l'Association Curie et Joliot-Curie a fait revivre sa personnalité et montré combien elle était proche de nos préoccupations actuelles. L'ouvrage présente les exposés historiques et d'actualité sur les thèmes suivants : la radioactivité artificielle, l'énergie nucléaire, l'engagement social et politique du scientifique, l'organisation de la recherche.

2001 • 2-86883-525-2 • 228 p. • 196,78 F (30 €)

L'ÉNERGIE DANS LE MONDE Bilan et perspectives

J. L. Bobin, H. Nifenecker, C. Stéphan

L'énergie est au cœur des débats publics : hausses erratiques du prix de l'essence, réticences de la population vis-à-vis de l'industrie électronucléaire, inquiétudes face aux rejets de gaz à effet de serre sont à l'ordre du jour... Le présent document traite, de façon aussi objective que possible, de l'évolution prévisible de la demande énergétique en regard des réserves, des nuisances inhérentes aux modes de production choisis, du rôle éventuel et du coût du nucléaire et des formes variées d'énergies renouvelables. Ce document s'adresse à tout citoyen curieux de l'état actuel de l'énergie dans le monde, notamment aux décideurs politiques.

Collection Un dossier scientifique

2001 • 2-86883-503-1 • 104 p. • 78,80 FF (12 €)



9 782868 835031

EDP Sciences

7, av. du Hoggar • BP 112 • P.A. de Courtabœuf
F-91944 Les Ulis cedex A (France)
Phone +33 (0)1 69 18 75 75
Fax +33 (0)1 69 86 06 78
e-mail: customers@edpsciences.org
www.edpsciences.org

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau

Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmaster :
Évelyne Girard

Secrétaire de rédaction, activités de la SFC, BDE :
Roselyne Messal

Chargés de rubrique : Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

Comité de rédaction : P. Arpino (div. Chim. anal.), B. Badet (ICSN), X. Bataille (club Histoire), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-Cl. Daniel (GFP), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), Y. Gaudel (div. Chim. phys.), J.-S. Girardon (club de jeunes), J.-F. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide).

A collaboré à ce numéro : E. Champion (journaliste stagiaire)

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

Édition

Société Française de Chimie

E-mail : ac@sfc.fr - <http://www.sfc.fr>

Directeur de la publication : François Mathey, président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquettage articles : e-Press, 197, Bd Zerkoutni 20000 Casablanca (Maroc)

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

Diffusion

EDP Sciences S.A.

7, avenue du Hoggar, PA de Courtaboeuf, BP 112, 91944 Les Ulis Cedex A. <http://www.edpsciences.org>

Publicité

Susan Mackie, EDP Sciences

Tél. : 01 55 42 80 51 - Fax : 01 46 33 21 06

Marketing

Catherine Duval, EDP Sciences

Tél. : 01 69 18 75 75 - Fax : 01 69 28 84 91

Couverture

Orthogonalité des orbitales et ferromagnétisme dans un complexe binucléaire cuivre-vanadyle : illustration remarquable de l'efficacité du modèle de Kahn et Birat (voir dossier p. 3). Cliché : Yves Jourmaux, LCI, CNRS, Université Paris-Sud, Orsay.

• Index des annonceurs : p. 45.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er 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.

2 Avant-propos, par B. Sillion

3 Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn

3 Présentation

4 Hommages à Oliver Kahn, par D. Olivier, J. Etourneau et J.-C. Bernier

7 Olivier Kahn, le scientifique, l'homme, mon frère, par A. Kahn

9 Magnétisme moléculaire, par M. Verdaguer

19 Bâtir des aimants moléculaires et rapprocher chimie et physique, par P. Day

21 Des aimants moléculaires aux molécules magnétiques, par D. Gatteschi

27 Vers des machines et des moteurs moléculaires, par J.-P. Collin,

C. Dietrich-Buchecker et J.-P. Sauvage

33 Multistabilité moléculaire. Implications pour les commutateurs et

machines moléculaires, par J.-P. Launay

39 Olivier Kahn, ciseleur de molécules magnétiques, par C. Mathonière

44 Brèves scientifiques

46 Informations générales

51 Livres et médias

54 Manifestations

54 La Semaine Lavoisier : une expérience pédagogique enrichissante.

Les Houches, 14-19 janvier 2001, par J.-C. Daniel

56 Calendrier

60 Activités de la SFC

64 Bourse de l'emploi

66 Courrier des lecteurs

Tarifs 2001 - L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

Particuliers/institutions	Étudiants*	Membres de la SFC
France 1 100 FF (167,69 €)	France 420 FF (64,02 €)	nous consulter
Étranger 1 325 FF (201,99 €)	Étranger 660 FF (100,61 €)	

[*] sur présentation de la carte d'étudiant

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



Avant-propos

Le magnétisme moléculaire tel qu'il nous est présenté dans ce numéro est une belle illustration des orientations que prend la chimie moderne, c'est-à-dire la pluridisciplinarité associant les plus hauts niveaux dans chacune des disciplines.

■ Cette stratégie permet le contrôle des structures au niveau moléculaire et supra-moléculaire pour gouverner les propriétés des objets synthétisés. On doit retrouver cette démarche dans tous les domaines

émergeants : optique non linéaire, électroluminescence, électronique moléculaire...

■ La signature d'Olivier Kahn manque terriblement dans un numéro consacré au magnétisme moléculaire et nous remercions Michel Verdaguer, coordinateur de ce dossier, d'avoir su lui rendre cet hommage.

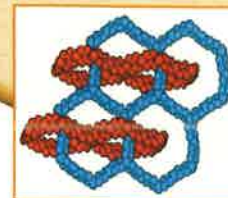
Bernard Sillion
Rédacteur en chef

La journée du 10 novembre en hommage à Olivier Kahn.



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



Présentation



Le 10 novembre 2000, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris accueillait un public à la fois nombreux – plus de 200 personnes –, sérieux – car le programme scientifique était substantiel – et recueilli, car il s'agissait d'un hommage à Olivier Kahn, décédé en décembre 1999, à l'âge de 57 ans.

Il n'est pas habituel que *L'Actualité Chimique* consacre un numéro spécial à une telle manifestation*. Il nous a semblé pourtant que le lecteur apprécierait d'être associé, fut-ce avec un peu de retard, à un évènement que nous avons ressenti comme rare, et de pouvoir découvrir les divers aspects de cette journée au fil de ce numéro**.

La journée était organisée par nos laboratoires et établissements, avec le concours de la Société Française de Chimie dont Olivier Kahn était président de la division Chimie de coordination, le département des Sciences chimiques du CNRS avec lequel Olivier Kahn a toujours entretenu des liens forts, l'Institut Universitaire de France et l'Académie des sciences dont Olivier Kahn était membre.

Aussi n'est-il pas surprenant que les premiers orateurs parlent avec émotion de l'étudiant et de son école (D. Olivier), du collègue et de son équipe (J. Etourneau), du chercheur et du pédagogue

(J.-C. Bernier). C'est avec infiniment de pudeur qu'Axel Kahn, dans un très beau texte, dessine le portrait d'« Olivier Kahn, le scientifique, l'homme, mon frère ».

Dans la partie scientifique, C. Mathonière, J.-J. Girerd et M. Verdaguer, trois de ses anciens élèves et collaborateurs, évoquent ce qu'est le magnétisme moléculaire et ce qu'ils doivent au maître et à l'ami. Ses collègues, J.-P. Launay (IUF) et J.-P. Sauvage (Académie des sciences), montrent l'influence qu'ont pu avoir sur leur propre démarche les discussions passionnées avec Olivier. Enfin, les professeurs P. Day (Royal Institution, Londres) et D. Gatteschi (Université de Florence), amis de longue date, témoignent de l'impact international de la créativité et de l'enthousiasme d'Olivier Kahn dans le développement de sa discipline : le magnétisme moléculaire.

Instant vécu par chacun à l'aune de sa propre sensibilité, mais instant rare, car au devoir amical de mémoire, au recueillement teinté de nostalgie, à la joie contenue de se retrouver ensemble, s'est ajouté un sentiment diffus mais fort : en dépit de l'absence, le chemin continue ; chacun peut y avancer en apportant la meilleure part de lui-même, pour poursuivre l'aventure et réaliser le rêve.

Danièle Olivier¹, Jean Etourneau², Jean-Jacques Girerd³, Michel Verdaguer⁴

Organisateurs

NB : Nous remercions tous ceux qui ont permis le déroulement de cette journée ; les enfants, la famille et les amis d'Olivier pour leur présence et pour leur aide ; les sociétés et les institutions pour leur soutien ; les intervenants, les personnalités et tous ceux qui ont œuvré au bon déroulement de cet hommage ; et tous les présents pour leur chaleureuse participation.

*Voir la rubrique nécrologique de *L'Actualité Chimique*, février 2000.

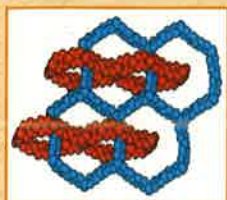
**Une cassette vidéo a été réalisée à l'occasion de cette journée, avec le concours du service audio-visuel de l'université Pierre et Marie Curie. Il est possible de se la procurer contre participation aux frais de réalisation auprès de Mme Huve-Texier, ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01 44 27 66 87, E-mail : texier@ext.jussieu.fr

1 Directrice de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01 43 29 54 74. Fax : 01 43 29 20 59. E-mail : direnscp@ext.jussieu.fr

2 Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Unité CNRS 9048, avenue du Dr A. Schweitzer, 33600 Pessac Cedex. Tél. : 05 56 84 63 23. Fax : 05 56 84 66 34. E-mail : dr@icmcb.u-bordeaux.fr

3 Directeur du Laboratoire de chimie inorganique, Unité CNRS 8613, Bâtiment 420, Université Paris-Sud, 91405 Orsay. Tél. : 01 69 41 78 90. Fax : 01 69 85 55 36. E-mail : jjgirerd@icmo.u-psud.fr

4 Directeur du Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, Unité CNRS 7071, Case 42, bâtiment F74, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252, Paris Cedex 05. Tél. : 01 44 27 30 59. Fax : 01 44 27 38 41. E-mail : miv@ccr.jussieu.fr



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

Hommages à Olivier Kahn

« Olivier avait 19 ans quand il est entré à l'École, promo 1964. Déjà attiré par la recherche, il demeure pour faire une thèse dans le laboratoire du professeur Bigorgne. Noël Baffier, directeur des études se souvient de lui en 3^e année, il faisait partie de ses premiers élèves : intelligent, forte personnalité (cela n'étonnera personne), mais aussi très travailleur, il se souvient l'avoir réprimandé parce qu'il venait avec son sandwich faire des TP de radioactivité !

Il fait donc sa thèse chez le professeur Bigorgne, repéré en 3^e année par celui qui deviendra son ami (David Beulian), promotion 1960.

En 1966, l'École prend son indépendance par rapport à l'université Pierre et Marie Curie. De nouveaux enseignements sur la liaison chimique (enseignement assez révolutionnaire à l'époque) y sont mis en place par M. Fayard et il demande à Olivier et à ses camarades et collègues Marc Condat (1965) et Jacques Livage (1960) de faire les premiers TD de mécanique quantique : un fameux trio !

Déjà à l'époque, Olivier avait cette double personnalité que ses collègues connaîtront toute sa vie, extrêmement sérieux dans son travail (peut-être même un peu « polard ») et un joyeux luron qui aimait s'amuser quand il en avait l'occasion.

Noël Baffier, Daniel Vivien et Jacques Livage se souviennent des joyeux Noël où ils mettaient en pièce un petit tonneau de beaujolais, Daniel Vivien jouait de la guitare et Olivier chantait.

David Bantian lui, se souvient du jeune collègue brillant, passionné, qui dès lors fait tache d'huile autour de lui. Il avait déjà à cette époque une perception très moderne des missions de l'université et des universitaires, conception peu répandue à l'époque : ouverture pluridisciplinaire mais aussi convictions et engagement politiques. Jeune homme à l'époque, déjà il « rayonnait » et ne « restait pas à l'abri ».

Dans les années 71-72, il part en Angleterre à l'université d'East Anglia, puis à Cambridge.

Il s'engage dans une nouvelle voie scientifique très originale pour l'époque : la chimie structurale théorique et, comme toujours, il s'engage à fond et fait beaucoup pour le développement de cette nouvelle chimie.

Son retour de Grande-Bretagne à l'École, je suis obligée de le dire, n'a sans doute pas été très facile pour lui, la dissolution de son ex-laboratoire fait que, pendant un ou deux ans, il est rattaché pour ordre à un laboratoire dont la thématique n'a pas grand-chose à voir avec ses compétences.

Il y travaille seul. Mais ces difficultés l'ont déjà beaucoup mûri et, comme pour toutes ces fortes personnalités, l'ont enrichi, lui ont appris encore plus à se battre, et il est nommé professeur à Orsay où il crée à **34 ans** le laboratoire de chimie des éléments de transition.

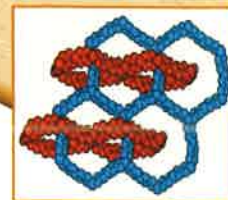
Olivier a donc passé pratiquement les quinze premières années de sa vie professionnelle à l'École. Il y a laissé, et je sais qu'il en avait aussi, de très bons souvenirs. Il aimait beaucoup cette École. Quand il nous a quitté l'an dernier, il devait le matin même ouvrir un colloque qu'il y avait organisé.

C'est pourquoi, nous tenions beaucoup à accueillir ses collègues, ses amis et aussi sa famille pour cette journée en hommage à sa mémoire. Je remercie profondément Jean Etourneau, Michel Verdaguer et Jean-Jacques Girerd de nous avoir laissé cet honneur ».

Danièle Olivier
Directeur de l'ENSC Paris

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



« Il y aura bientôt un an, Olivier Kahn quittait brutalement les siens, ses amis, et notre communauté à laquelle il avait tant donné. Une communauté déjà durement éprouvée par les disparitions de Jean Rouxel et d'André Collet. Aujourd'hui, nous sommes réunis pour rendre hommage à la mémoire d'Olivier.

Lui rendre hommage, c'est parler de l'homme qu'il était. Qui mieux que son frère Axel Kahn pouvait le faire ?

Rendre hommage à Olivier, c'est aussi parler de son œuvre scientifique et tout au long de cette journée nous écouterons ceux qui l'ont particulièrement côtoyé dans un climat de confiance et d'amitié.

Je connaissais Olivier depuis plus de vingt ans et j'ai pu mieux encore apprécier l'homme et sa culture scientifique depuis qu'il est venu à Bordeaux rejoindre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée, en 1995. En venant à Bordeaux, Olivier tentait une aventure et il me disait, pour reprendre ses termes : « *Je viens parmi vous faire de grandes choses* ». Son idée était aussi de se rapprocher de disciplines complémentaires comme la chimie du solide, pour laquelle il avait une très grande estime, et d'une manière un peu plus lointaine, la science des matériaux. Il me disait souvent : « *Nous devons rechercher ensemble une communion d'esprit* ».

Grand travailleur, Olivier avait un sens aigu du service public. Homme de devoir qu'il était, il voulait toujours donner le meilleur de lui-même, notamment au service de l'enseignement supérieur et de la recherche, parfois hélas aux limites de l'épuisement.

Grand pédagogue, Olivier avait le pouvoir de convaincre, il maîtrisait aussi bien la chimie des molécules que l'alchimie du verbe et des mots. Il savait faire partager à ceux qui l'entouraient le souci permanent de faire rayonner sa discipline bien au-delà de nos frontières.

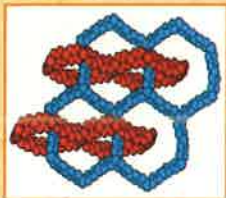
Enfin, on ne peut rendre hommage à Olivier sans parler de l'avenir.

Olivier a laissé non seulement une œuvre considérable dans le domaine qui était le sien, celui du « magnétisme moléculaire », mais il a laissé aussi une jeune équipe qu'il avait formée en arrivant à Bordeaux et à laquelle il a su communiquer son savoir, sa passion de la recherche et son enthousiasme.

Cette équipe pleine de talent et d'optimisme, nous devons l'aider. J'en ai pris personnellement l'engagement. C'était une condition nécessaire mais non suffisante. La communauté scientifique dans son ensemble a le devoir d'encourager ces jeunes en reconnaissant leurs efforts et leurs mérites. C'est un message fort que je vous adresse, où le mot solidarité prend tout son sens. J'ai confiance en vous, j'ai confiance en eux. Par cet engagement, c'est sûrement le plus bel hommage que nous pourrions rendre à Olivier ».

Jean Etourneau

Professeur, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

« Nous sommes réunis aujourd'hui à l'occasion d'une journée scientifique à la mémoire d'Olivier Kahn organisée par ses pairs avec la participation de ses amis venus de tous les horizons, avec un programme qu'aurait aimé Olivier.

Sa disparition brutale a frappé tous les esprits de notre communauté car sa réputation, son charisme et la qualité de ses travaux avaient depuis longtemps dépassé le cercle des spécialistes de la chimie moléculaire, et les collègues de chimie physique, de la chimie des matériaux, des physiciens du magnétisme connaissaient ses travaux et l'ardeur qu'il mettait à les défendre et à communiquer sa flamme pour les sciences moléculaires.

Mes premiers contacts avec Olivier Kahn datent des années 70-71, à Orsay, où nous avons, avec Christian Chauvel, préparé de nouvelles perovskites comportant du vanadium³⁺ et obtenu des courbes de paramagnétisme un peu curieuses. Avec l'aide d'Olivier qui avait bâti un modèle très simple issu de Van Vleck, l'interprétation des résultats expérimentaux fut vite établie. Disposant d'un des premiers magnétomètres vibrants à cette époque, nous fîmes par la suite plusieurs séries de mesures à basse température sur des composés de coordination. Mon départ à Strasbourg interrompit ces collaborations. Mais dès cette époque, la clarté de ses raisonnements, le talent qu'il avait pour expliquer les modèles de séparation des niveaux énergétiques m'avaient convaincu que nous, chimistes du solide, avions tout intérêt à discuter avec nos collègues organométalliciens, à approfondir les modèles de la chimie de coordination et à ne pas nous contenter des théories des bandes et du champ moyen.

Par l'intermédiaire du groupe de Marc Drillon à Strasbourg, nous restâmes en contact et nous avons pu suivre la belle aventure du magnétisme moléculaire et des aimants moléculaires qu'il mena d'abord à Orsay avec nos collègues Jean-Jacques Girerd et Michel Verdaguer qui ont organisé cette journée, puis à Bordeaux, après 1994, à l'ICMCB dirigé par Jean Etourneau, également coorganisateur de la rencontre d'aujourd'hui.

D'autres éminents collègues français et européens, bien plus qualifiés que moi, ont accepté de parler de ses recherches et de son apport dans ces domaines. Ce que je retiendrai, c'est qu'Olivier, les élèves qu'il a formés et les équipes qui ont œuvré avec lui ont eu une démarche assez pluridisciplinaire. Ils ont

évidemment été d'abord des chimistes avec le savoir faire en synthèse moléculaire qui permet de fabriquer de nouveaux objets. Cette fabrication n'a cependant jamais été une fin en soi quelles qu'aient pu être la beauté des structures obtenues et l'élégance de la stratégie de préparation. Ces objets étaient fabriqués en vue de propriétés physiques originales, dont la quête d'une température d'ordre plus élevée, au-dessous de laquelle apparaîtrait une aimantation spontanée, n'était pas le moindre pari.

Que ce soit dans la recherche des aimants moléculaires ou dans l'étude du photomagnétisme moléculaire, sa démarche a été toujours la même, celle du chimiste et du physico-chimiste avec de constants retours entre la modélisation des propriétés physiques, avec l'intuition et l'expérience du chimiste créateur capable de créer des objets avec des métaux de transition, en bonne coordination et avec des distances d'interactions ajustables, réglables, en vue d'améliorer les propriétés électroniques.

C'est donc la chimie raisonnée, non contemplative comme il disait, mais proactive avec des risques calculés pour obtenir la propriété visée.

Pour terminer cette introduction, je voudrais dire un mot d'Olivier Kahn enseignant. Il avait, je crois, une grande influence sur les jeunes étudiants. La clarté de ses cours, la magie du verbe qu'il maniait avec virtuosité donnaient à ses auditeurs le sentiment de comprendre et de pénétrer facilement dans les arcanes de la chimie de coordination. De même, ses élèves étaient fascinés par l'enthousiasme et la passion qu'il communiquait afin de leur faire aimer les molécules, les structures, les objets dont il savait montrer la beauté et la fonctionnalité.

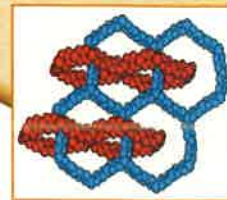
Il a été, je pense, un bon ambassadeur de la chimie et sa qualité d'académicien était pour notre communauté à la fois un porte-drapeau et une aide à la communication au service de la chimie vers les non spécialistes et le public.

Je voudrais remercier Danièle Olivier de nous accueillir à l'ENSCP et les conférenciers qui ont accepté de participer à cette journée. C'est un témoignage d'estime et d'amitié à Olivier Kahn qui nous va droit au cœur ».

Jean-Claude Bernier
Directeur du Département
sciences chimiques du CNRS

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



Olivier Kahn, le scientifique, l'homme, mon frère

Axel Kahn

Paris, le 2 février 2001

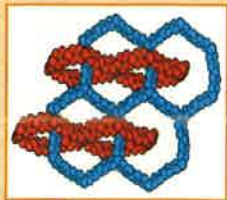
L'attachement à un homme, à une femme, à son frère, n'est réductible à rien, et surtout pas à des dates. Celles-ci ne sont dès lors que des repères permettant de se raccrocher plus aisément au continuum d'une vie à laquelle on était attachée. Ainsi, outre le 8 décembre 1999, ce sont trois repères qui me reviennent pour renouer avec l'Olivier Kahn qui nous était commun, à vous, ses collègues et élèves, et à moi, son frère.

En juin 1964, alors qu'il vient de recevoir son diplôme d'ingénieur de l'École Nationale de Chimie de Paris, Olivier m'explique qu'il va entreprendre une thèse, et que celle-ci marquera le début d'une carrière d'enseignement et de recherches. Rien d'autre, me dit-il, ne l'intéresse sur le plan professionnel que de participer, avec ses moyens et son enthousiasme, à l'aventure de la connaissance.

En avril 1969, Olivier soutient sa thèse dans l'amphithéâtre même où nous nous trouvons aujourd'hui. Il est ému, brillant, accompagnant ses phrases et ponctuant ses démonstrations de grands gestes des bras. Je n'y comprends rien, je suis fasciné. C'est ensuite, trente ans plus tard, que je l'évoquerai, en novembre 1999, quelques semaines avant sa disparition. J'étais venu à Bordeaux pour y donner une conférence et en profitais évidemment pour passer la fin de la semaine avec Olivier et Joanna. Ce fut la dernière fois que je vis mon frère vivant. Le dimanche après-midi, nous partîmes tous les quatre, Olivier et Joanna, moi-même et Joëlle, nous promener sur cette langue de terre étrange qui s'avance profondément au cœur du bassin d'Arcachon. Comme il est naturel en cette saison, le vent était soutenu et frais, le ciel était bas, il se confondait bientôt avec le gris ridé et grumeleux des flots du bassin. Le chemin lui-même, au ras de l'eau, semblait émerger de nulle part et y mener aussi. Cet univers estompé n'était pourtant ni vide, ni mort : en grappes blanches, grises et noires, des cohortes d'aigrettes, hérons, cormorans et autres volatiles aquatiques contribuaient à diversifier ce paysage impressionniste d'où toute couleur vive était exclue : *impression, soirée d'automne*. A cette dissolution fusionnelle de l'eau, du ciel et de la terre répondait celle des repères chronologiques. Cheminant d'un bon pas à quelque distance des femmes, nous ne parlions, Olivier et moi, que d'un seul temps, celui de nos vies. Il englobait sans distinction le passé, le présent et l'avenir.

C'est sur certains éclairages de sa vie, tels qu'ils se précisèrent en cet après-midi de novembre, que je voudrais revenir maintenant. Mes commentaires se limiteront au domaine public : Olivier était d'une telle pudeur qu'il aurait manifesté sa désapprobation à ce que je vous entretienne de questions qu'il considèrerait appartenir à la sphère privée.

Il n'est pas possible de séparer l'homme et le scientifique. Il était un homme de science, et cela marquait tout son être. Olivier pensait, et je le rejoins sur ce point, qu'une vie valait avant tout par ce qu'elle créait. Or, c'est dans le domaine scientifique qu'Olivier savait qu'il pouvait créer le mieux. Au printemps 1998, nous fûmes, lui et moi, invités sous l'égide de l'Ambassade de France en Italie à des rencontres entre membres des Académies des sciences françaises et italiennes. Un court texte présentait les conférenciers et les sujets qu'ils désiraient traiter. La conférence que devait prononcer Olivier s'intitulait « *Temps, mémoire et molécules* ». Son préambule débutait par cette profession de foi « *Tout scientifique doit se fixer des défis, de préférence ambitieux. Ces défis jouent en quelque sorte le rôle de lumière qui éclaire la route le long de laquelle il chemine, lumière dont il doit s'approcher autant que faire se peut* ». Dans cette phrase, il livre les maîtres mots de son existence : la lumière et la vérité (scientifiques) ; le défi, l'effort et l'incertitude. C'est ainsi que se présente pour lui la vie bonne, définie par l'effort consacré à la recherche incertaine de la vérité. Cette vie bonne est belle aussi. La beauté va de soi quand elle couronne la créativité artistique, elle en est le but. Pour mon frère, cette beauté n'en est pas moins évidente et nécessaire au cœur de la créativité scientifique. C'est lorsque les concepts sont élégants, les théories bien bâties, et les objets créés d'une plasticité satisfaisante que le bonheur du chercheur est à son comble. En science, la beauté conforte la vérité : pour la plupart des théoriciens, un modèle biscornu a bien peu de chance de refléter fidèlement une loi naturelle. La qualité esthétique de la découverte scientifique en stimule également la dimension onirique. Je me suis toujours persuadé que lorsque, le regard vague, légèrement exalté, Olivier me parlait de champs de ligands et de transition de spins, cela lui évoquait des rêves que le béotien que je suis ne pouvait appréhender. C'est cette dimension du rêve qu'il mettait en exergue dans le



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

préambule de sa conférence romaine : « *Nous voudrions aussi mettre en relief les rôles respectifs de la connaissance rationnelle, du hasard et du rêve dans l'épanouissement d'un champ scientifique nouveau* ». On ne peut créer sans imaginer, on ne peut imaginer sans rêver, voilà encore de quoi rapprocher le scientifique et l'artiste. C'est aussi comme un artisan qu'Olivier se voyait, un ciseleur d'un réel infiniment petit, un bâtisseur de molécules. Lorsqu'il évoquait le concaténat moléculaire, qui devait avoir les honneurs de la première de couverture de la prestigieuse revue américaine *Science*, Olivier disait qu'il voyait ses entrelacements comme une offrande façonnée afin de s'adapter au cou de la femme aimée. Mais, poursuivant la tâche de l'artisan, intervenait alors l'homme passionné de la chose publique et d'histoire. Ces molécules qu'il créait, il lui fallait, disait-il, leur conférer une citoyenneté, c'est-à-dire une cohérence, leur donner un sens, les transformer en sujets d'une nouvelle aventure. Ainsi, les objets moléculaires d'Olivier se voyaient investis des traits mêmes fondant pour lui la trajectoire d'une vie : cohérence, sens, aventure et incertitude. Cette dernière devenait même l'attribut ultime de la matière qu'il obtenait. Olivier disait des propriétés de bistabilité de ses aimants moléculaires qu'elles reflétaient les deux faces d'une même réalité complexe et riche, « Docteur Jekyll et Mister Hyde ». Alors, évoquant cela, il sortait de sa poche, la main tremblante et l'élocution soudainement comme enfiévrée, un tube de verre dans lequel reposait un objet innommable, disons blanc. Il l'approchait alors de ses lèvres, le caressait de son souffle magique et chaud. La chose bleuissait. Il me regardait alors anxieux de déceler tous les signes de mon enthousiasme. « *Tu vois, tu vois, ça a marché, n'est-ce pas merveilleux ?* ». Derrière ce phénomène qui me rappelait vaguement – j'ai conscience de dire là une insanité – le changement de couleurs des statuettes sensibles aux degrés hygrométriques que l'on gagnait dans les foires de mon enfance, il y avait pour Olivier la maîtrise affirmée sur les oscillations désinvoltes d'orbitales électroniques qu'il avait vues, qu'il avait comprises, et qu'il était parvenu à contrôler.

Olivier, le scientifique, se trouvait profondément à l'aise au milieu de ses pairs : tous partageaient les mêmes valeurs, la même aspiration à une vérité logiquement poursuivie mais réfutable, le même goût de l'émulation. Cependant, les règles du jeu sont ici claires et redoutables. Il est possible d'assigner une marque positive ou négative à l'itinéraire d'une vie. Les choses apparaissent nouvelles et originales, ou bien ne le sont pas. L'affirmation est

fondée, ou bien insignifiante. Olivier était juste, il n'était pas indulgent. Il avait pour ses élèves un attachement qui procédait, à la fois, de l'admiration qu'il ressentait pour leurs qualités intellectuelles et leur potentialité scientifique, et la connivence qui s'établit entre un maître et ceux à qui il sait communiquer sa passion, qu'il parvient à convaincre de l'évidence de ses valeurs.

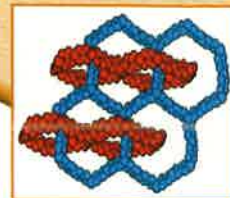
Bien entendu, l'amoureux des sciences qu'était mon frère, ne pouvait qu'être un homme de progrès. Pour lui, la science véhicule naturellement tant de valeurs positives, hymne à la puissance de la raison et moyen privilégié d'accès à une vérité éclatante, qu'elle constitue la plus sûre garantie de l'épanouissement de l'homme et de l'amélioration de sa condition. Par cette vision, Olivier se situait vraiment dans la grande tradition des hommes des Lumières du XVIII^e siècle. Cette conviction que la science a en elle-même le pouvoir de conduire au progrès de l'humanité, objet d'âpres discussions entre nous, le rendait extrêmement sensible à l'injustice : lorsqu'elle fleurissait dans un monde éclairé par le progrès scientifique, il la ressentait comme un scandale inacceptable. Ce sens de la justice procédait d'une des dimensions essentielles de l'enseignement de notre père, épine dorsale de la vie d'Olivier en société : le sens du devoir, défini par ce que la raison présente à la volonté comme nécessaire et est librement mis en œuvre, pour paraphraser les paroles de Kant. Le devoir de justice conduit tout naturellement à celui de solidarité envers toutes les victimes d'injustice. Combattre l'injustice devient alors l'une des finalités de toute organisation sociale et s'exprime par le service public ; le service du public comme moyen de lui rendre justice.

Cet attachement profond au bien commun et sa passion pour la liberté d'une recherche limitée seulement par les performances de l'esprit ont toujours conduit mon frère à ne pas donner suite aux multiples sollicitations dont il a été l'objet de la part du monde économique, évidemment très intéressé par certains de ses travaux. Olivier consacrait sa vie à créer de la valeur, mais il ne mettait pas dans ce mot le sens que lui donne les économistes et les boursiers.

Pour terminer je voudrais me faire l'écho, là encore, d'Olivier pour adresser des remerciements empreints d'émotion à toute son équipe, à tous ses élèves. Ils étaient au cœur de ses préoccupations. Par leur travail, par leur contact avec lui, par leur qualité propre, ils ont contribué à entretenir le rêve, et donc à faire en sorte que, jusqu'à ce jour de décembre 1999, je crois bien qu'en effet, la vie de mon frère a été, dans le sens qu'il donnait à ce terme, une vie bonne.

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



Magnétisme moléculaire

Michel Verdaguer*, professeur

Summary Molecular magnetism

The paper is a tribute to Olivier Kahn who was the man of the transition between magnetochemistry (magnetic measurements of chemical systems) and molecular magnetism (scientific domain which designs, synthesizes, characterizes both experimentally and theoretically, molecular systems with new but predictable magnetic properties). Following the model proposed by O. Kahn and his book « *Molecular magnetism* », the steps are illustrated by various realizations of O. Kahn and his coworkers, including the author : spin cross over and display devices, control of ferro- or antiferromagnetic coupling in binuclear complexes, ferrimagnetism, molecule-based magnets including room temperature magnets.

Mots-clés Magnétisme moléculaire, transition de spin, ferromagnétisme, ferrimagnétisme, bleus de Prusse magnétiques.

Key-words Molecular magnetism, spin cross over, ferromagnetism, ferrimagnetism, magnetic Prussian blues.

Il est difficile d'évoquer en un temps aussi bref l'œuvre scientifique d'Olivier Kahn. J'ai préféré choisir quelques exemples qui m'ont paru caractéristiques et particulièrement significatifs de son travail, de sa méthode et de sa créativité. Je montrerai également, sur un exemple pris dans mon propre travail, en quoi les modèles et la démarche qu'il a proposés sont à l'origine de bien des travaux en magnétisme moléculaire.

Olivier a mis beaucoup de lui-même dans son livre « *Molecular magnetism* », paru en 1993 [1]. Dans sa préface en particulier, il a clairement défini ce qui l'attirait dans ce domaine scientifique qu'il a si fortement marqué et contribué à créer.

« *I have worked in the field of molecular magnetism for almost two decades and I have been more and more fascinated by the beauty of this area and by the diversity it presents... Molecular magnetism is essentially multidisciplinary. First it involves synthetic chemistry ; one of its challenge is to design molecular systems that exhibit predictable magnetic properties. [...] Second it uses ideas from theoretical chemistry. To design compounds with expected magnetic behaviour, it is necessary to use strategies that derive from an understanding of the underlying mechanisms of the phenomenon. [...] Molecular magnetism also allows us to stress the limits of theoretical models used in other fields. [...] Last, molecular magnetism plays an important role in the emerging field of molecular electronics, i.e. the use of molecular systems in electronic circuits and devices* ».

Pour ce qui concerne la beauté, on trouvera des exemples dans une récente livraison d'« *Accounts for chemical research* » où sont décrits des édifices moléculaires et supramoléculaires esthétiquement remarquables [1-3].

Pour ce qui est de l'usage de la chimie quantique et de la théorie de la symétrie en magnétisme moléculaire, j'ai retenu deux sujets : (i) le champ des ligands dans les systèmes à transition de spin ; (ii) le modèle d'interaction d'échange dans

les composés polynucléaires d'éléments de transition.

Olivier Kahn était un scientifique enthousiaste et un remarquable directeur de recherche. Il a convaincu des générations d'étudiants, doctorants, stagiaires post-doctoraux et ses collègues qu'il était possible de travailler de manière rationnelle plutôt que de se reposer sur le hasard (« serendipity ») ; qu'il était possible de concevoir des systèmes moléculaires de manière à ce qu'ils présentent telle ou telle propriété magnétique (transition de spin, ferromagnétisme ou antiferromagnétisme), en choisissant avec soin la structure électronique des ions métalliques, la nature des ligands pontants et la symétrie d'ensemble du complexe.

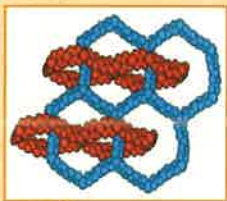
Le travail du chimiste est au centre du processus : « *Le chimiste crée son propre objet...* » disait Berthelot. Mais dans son activité multidisciplinaire, il est entouré de nombreux scientifiques, du théoricien à l'ingénieur, voisinant également avec des biologistes, des physiciens et des électroniciens, fussent-ils parfois « moléculaires ».

Les étapes suivies au cours d'une telle recherche sont schématisées sur la *figure 1* : partir de l'idée pour obtenir telle propriété, synthétiser et caractériser structures et propriétés magnétiques, proposer une explication phénoménologique et, enfin, aller aux fondements théoriques pour repartir vers de nouvelles idées, nourries par l'expérience. Il s'agit d'une démarche somme toute triviale mais qui, appliquée de manière systématique avec enthousiasme, permet de convaincre que « ça marche » et qu'il est gratifiant de construire le solide aux propriétés magnétiques attendues et de le transformer un jour en dispositif utile...

La molécule, élément de construction du solide

Au centre des objets sur lesquels repose la démarche scientifique est la molécule, la molécule considérée comme un élément de construction du

* Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, Unité associée au CNRS 7071, case 42, bât. F74, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01 44 27 30 59. Fax : 01 44 27 38 41. E-mail : miv@ccr.jussieu.fr



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

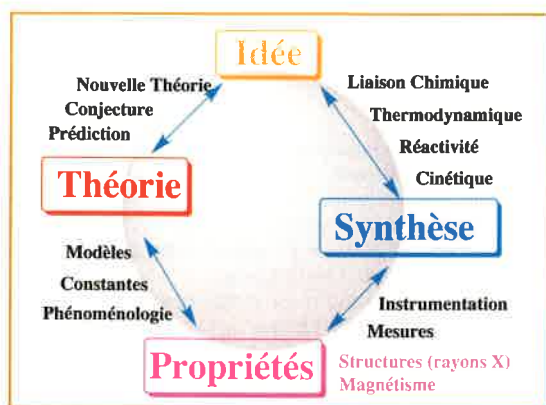


Figure 1 - Une démarche de recherche rationnelle et dialectique qui synthétise l'objet inédit en vue de propriétés nouvelles, à l'aide de modèles théoriques que l'on améliore au contact de l'expérience.

solide, comme une brique, élément de construction de l'édifice. Plus précisément, il s'agit de la molécule contenant des électrons non appariés, électrons célibataires qui confèrent ses propriétés magnétiques à la brique de départ. Plus précisément encore, ce sont les complexes des éléments de transition qui ont mobilisé l'essentiel de la recherche d'Olivier Kahn. La théorie du champ des ligands, la flexibilité de la chimie moléculaire, sont deux éléments essentiels d'une chimie riche et contrôlable [4].

Champ des ligands, transition de spin et dispositifs d'affichage

La figure 2 rappelle comment, en modulant la nature des molécules autour de l'ion de transition dans un complexe, l'expérimentateur peut faire varier à volonté les écarts en énergie entre orbitales d et donc les propriétés magnétiques et optiques : bas spin pour un champ fort, haut spin pour un champ faible et transition de spin entre les états bas spin et haut spin pour des champs des ligands intermédiaires. La couleur des composés peut également varier (rouge à basse température, blanc à la température ambiante par exemple).

Olivier Kahn a consacré de nombreux efforts à la rationalisation du phénomène, en particulier pour contrôler la température de transition ainsi que l'existence et l'importance du phénomène d'hystérésis, quand la température de transition entre haut

spin et bas spin, obtenue en diminuant la température, n'est pas la même que celle qui fait passer de bas spin à haut spin en remontant la température. L'hystérésis est le fondement de la bistabilité du système : il existe en effet un domaine de température où le système peut être soit haut spin, soit bas spin. Il a le souvenir, en quelque sorte, de son histoire thermique, blanc s'il vient du chaud, rouge s'il vient du froid : c'est un système « à mémoire ». Quand le domaine d'hystérésis est suffisamment large et situé à proximité de la température ambiante, il devient possible d'utiliser le phénomène dans des dispositifs d'affichage. La figure 3 décrit le système moléculaire (A) et le principe du dispositif (B et C) qui ont permis à Olivier Kahn de mettre au point, en collaboration avec les ingénieurs d'une société industrielle le système d'affichage de la figure 3, qui est une des premières applications des matériaux magnétiques moléculaires.

Une autre contribution particulièrement importante au domaine est l'élaboration d'un modèle simple de l'interaction d'échange entre deux électrons et son utilisation pour la synthèse de systèmes moléculaires de propriétés magnétiques prévisibles que nous abordons maintenant.

Un modèle de l'interaction d'échange (Kahn et Briat, 1976) [7, 8]

Il existe plusieurs modèles de l'interaction entre deux électrons 1, de spin S_1 , et 2, de spin S_2 , décrits

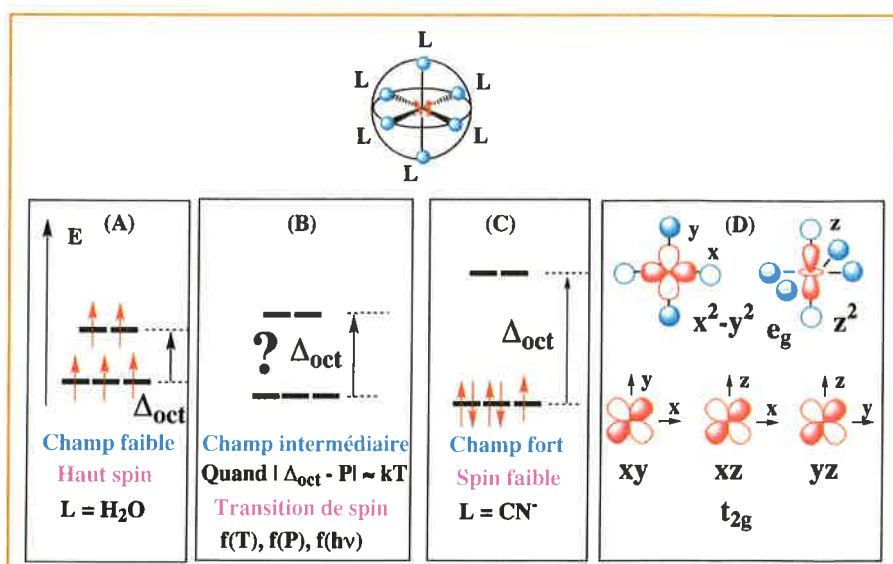


Figure 2 - Représentation simple dans le modèle du champ des ligands de l'énergie des orbitales d dans un complexe octaédrique. On contrôle le nombre d'électrons célibataires (et les propriétés magnétiques) à l'aide du champ des ligands.

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

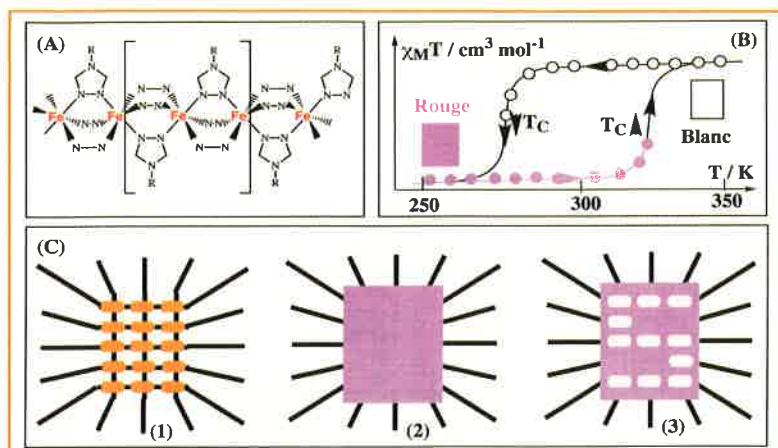
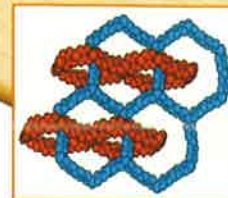


Figure 3 - De la transition de spin au dispositif : (A) catena-tris-μ-triazolefer(II) – une partie des ligands n'est pas représentée par souci de clarté ; (B) transition de spin et hystérésis en fonction de la température. Le produit de la susceptibilité magnétique $\chi_M T$ par la température T , $\chi_M T$, permet de suivre aisément la transition ; (C) le dispositif : (1) ensemble de plots de température variable (par effet Joule ou Peltier) et fils de connection ; (2) couche mince du système bistable à transition de spin – rectangle violet ; (3) affichage du nombre 5 obtenu par chauffage des plots appropriés [5-6].

par deux fonctions d'onde localisées a et b , de même énergie α . Dans le cas d'une interaction forte, on utilise le modèle d'Hund et Mulliken ; dans le cas d'une interaction faible, le modèle d'Heitler et London prévaut. Kahn et Briat ont montré que ce dernier modèle est bien adapté à l'interaction dans des complexes binucléaires magnétiques du type T-M-B-M-T (M métal, P ligand pontant, T ligand terminal) au prix de quelques approximations (seuls les électrons célibataires sont pris en compte ; les électrons sont bien localisés, ils n'ont pas tendance à passer d'un des sites à l'autre ; la fonction d'onde qui les décrit est une orbitale magnétique, *i.e.* une orbitale moléculaire centrée sur une orbitale d et partiellement délocalisée sur les ligands, comme dans un complexe mononucléaire T-M-P.

La fonction d'Heitler et London est simplement la combinaison linéaire des produits $a(1)b(2)$ et $a(2)b(1)$: $\Psi_{\pm} = N_{\pm} [a(1)b(2) \pm a(2)b(1)]$.

Si on ajoute que selon Pauli, la fonction Ψ_{totale} ($= \Psi_{\text{spin}} \times \Psi_{\text{orbitale}}$) change de signe dans l'échange de deux électrons, il est facile de comprendre qu'en contrôlant la symétrie de la fonction orbitale, on contrôle la fonction de spin, donc les propriétés magnétiques (singulet, spins antiparallèles, ou triplet, spins parallèles).

Les équations définissant l'interaction sont les suivantes :

Intégrales monoélectroniques [équations (1)] :

$S = \langle a(1) | b(1) \rangle$ Intégrale de recouvrement (> 0) ;

$\alpha = \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle$ Intégrale de Coulomb (énergie de l'orbitale) (< 0) ;

$\beta = \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle$ Intégrale de résonance (< 0) ;

où $h(1)$ est l'hamiltonien :

$$h = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \nabla^2 - 1/r_{1A} - 1/r_{1B}$$

Intégrale d'échange biélectronique définie avec l'opérateur de répulsion interélectronique biélectronique e^2/r_{12} entre deux électrons séparés de r_{12} [équation (2)] :

$$k = \langle a(1)b(2) | e^2/r_{12} | a(2)b(1) \rangle$$

Intégrale d'échange (> 0).

Dans le cas de deux électrons sur deux sites, décrits par deux orbitales identiques, la différence en énergie entre singulet et triplet, au premier ordre en S est :

$$J = E_S - E_T \approx 2k + 4\beta S \\ = J_F (> 0) + J_{AF} (< 0) \quad (3)$$

Cette expression simplifiée de J est particulièrement importante : elle assure un lien direct et simple entre le signe et la valeur de J , observable physique, écart entre énergies des états singulet et triplet, constante de « couplage magnétique », et les intégrales fondamentales de nature électrostatique, orbitaire et donc la structure du système. Elle est particulièrement utile : le terme positif $2k$ représente la contribution ferromagnétique qui favorise l'alignement parallèle des spins (triplet), tandis que le terme négatif $4\beta S$ est la contribution antiferromagnétique qui favorise l'alignement antiparallèle des spins (singulet) (figure 4). Le chimiste expérimentateur y trouve un guide sûr : l'orthogonalité des orbitales magnétiques ($S \approx 0$) assure le ferromagnétisme, $J = 2k$; leur recouvrement assure l'antiferromagnétisme, $J \approx 4\beta S$...

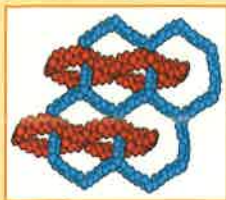
Quand plusieurs électrons sont présents sur chaque centre, n_A sur un site, n_B sur l'autre, J peut être décrit comme la somme des différents chemins d'échange orbitaires J_{ab} entre paires d'orbitales a et b sur chaque centre pondérée par le nombre de chemins [1, 9] :

$$J = \sum_{a,b} J_{ab} / n_A \times n_B \quad (4)$$

Le modèle a été étendu aux systèmes unidimensionnels en utilisant la même approche par Charlot et Girerd.

Échange ajustable dans des systèmes dinucléaires de cuivre(II) μ -oxalato [10]

La première démonstration de l'efficacité du modèle a été illustrée par des complexes dinucléaires de cuivre(II) à pont oxalate (Ox). En premier lieu, il existe des complexes tels que $[enCuOx]$ ($en = 1,2$ -éthanediamine) qui permettent d'illustrer le concept d'orbitale magnétique (*i.e.* une orbitale d



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

partiellement délocalisée sur les ligands, ici de type x^2-y^2 , eg^*). En second lieu, des complexes dinucléaires μ -oxalato peuvent être conçus pour montrer que la modification de l'intégrale de recouvrement S permet d'ajuster J de manière simple et prévisible puisque $J \approx 4\beta S$ ($\propto S^2 \propto \beta^2 \propto \Delta^2$). La référence [10] donne la démonstration avec trois complexes **1**, **2** et **3** de structures cristallographiques connues où les constantes expérimentales sont très différentes : $J_1 = -385 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -13 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -75 \text{ cm}^{-1}$. Le modèle de Kahn permet une explication simple de cette variation des valeurs de J avec le recouvrement des orbitales qui, pour des raisons simples de symétrie, varie ainsi : $S_1 = 4$; $S_2 = 0$; $S_3 = 1$; la valeur prévue pour $J_3 \approx J_1/4$, au lieu de la valeur expérimentale $J_1/5$, ce qui n'est pas mal... étant donné les approximations faites.

Une autre démonstration a été donnée sur trois autres complexes binucléaires de cuivre(II) avec trois ponts différents oxalate, oxamide et tétrathio-oxalate et la même géométrie plane [11]. Des calculs d'orbitales moléculaires simples montrent que comme $|J| \propto S^2 \propto \Delta^2$ (Δ , écart d'énergie entre les orbitales moléculaires simplement occupées du complexe) entre S^2 , on a pu non seulement justifier l'ordre $|J_{Ox}| = 385 < |J_{Oa}| = 480 < |J_{tto}|$ parce que $\Delta_{Ox} < \Delta_{Oa} < \Delta_{tto}$, mais également prévoir la place de J_{tto} dans la série, avant même que le produit soit synthétisé.

Plus tard, dans sa quête de nouveaux systèmes et à la recherche des limites du modèle, O. Kahn rencontrera des systèmes où l'interaction n'obéit pas au modèle (avec le ruthénium(III), où le couplage spin-orbite rend impossible l'application simple des règles de symétrie précédentes). Ce travail sur les oxalates a eu un magnifique développement au Japon, en Suisse, en Angleterre et en France avec des systèmes bi- et tridimensionnels où l'interaction d'échange s'associe de manière spectaculaire à d'autres propriétés pour donner des systèmes optiquement actifs, des systèmes supraconducteurs et les premiers aimants chiraux. La conclusion essentielle à tirer ici est que le modèle marche bien pour contrôler les situations antiferromagnétiques dans le cas d'éléments de transition de la première série des éléments de transition.

Qu'en est-il pour le ferromagnétisme ?

Couplage ferromagnétique dans un système cuivre(II)-vanadyle(IV) [12-13]

Le modèle prédit qu'il y a ferromagnétisme quand l'intégrale de recouvrement entre orbitales

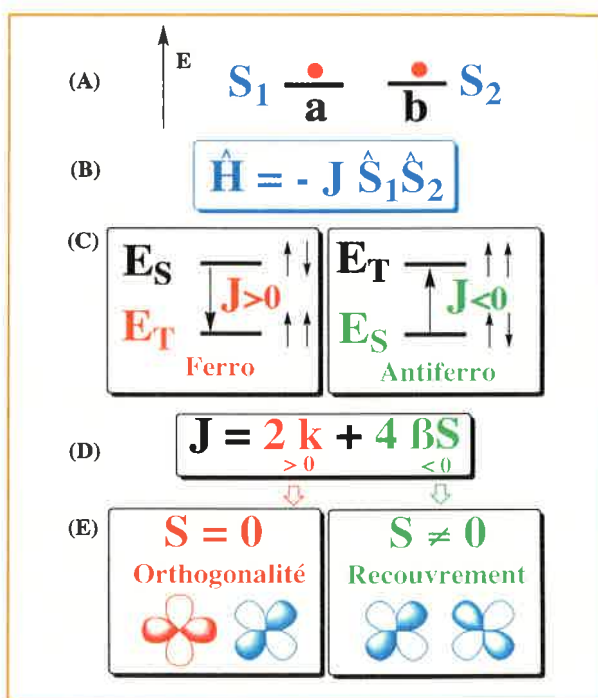
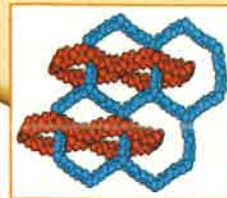


Figure 4 - (A) électrons, spin et orbitales ; (B) Hamiltonien de Heisenberg, Dirac et van Vleck (HDVV) ; (C) niveaux d'énergie pour un couplage ferromagnétique (gauche) et antiferromagnétique (droite) ; (D) formule de Kahn et Briat ; (E) interprétation orbitaire ; ferromagnétisme (orthogonalité - à gauche) et antiferromagnétisme (recouvrement - à droite).

magnétiques est nulle, *i.e.* quand les orbitales magnétiques sont orthogonales. Il est difficile d'imaginer et de créer une géométrie où la situation d'orthogonalité est réalisée avec un même métal de transition. En travaillant avec deux ions différents, l'utilisation d'un ligand comme $H_4(fsa)en$ ($H_4(fsa)en = N,N'-(2\text{-hydroxy-3-carboxybenzylidene})\text{éthanediamine}$) avec deux sites actifs A et B (figure 5A), permet de placer en A un cation A (Cu^{II} par exemple, d^9) et en B un cation B ($V^{IV}O$, d^1), pour obtenir le complexe **4** (figure 5A) [12]. Le seul élément de symétrie est le plan xy , défini par les atomes Cu, V et O. Les orbitales magnétiques sont $z^2 - x^2$, pour $VO(IV)$ (symétrique dans la réflexion par rapport au plan xy) et xz , pour $Cu(II)$ (antisymétrique). L'exemple peut apparaître comme une application triviale de la théorie de la symétrie (déjà connue dans le cas de la molécule triplet de dioxygène). En fait, il s'agit d'un système conçu et créé pour la circonstance avec les objets plus complexes de la chimie de coordination. De plus, O. Kahn a fourni une explication simple, graphique, de l'importance de la valeur de la constante de couplage ferromagnétique $J = 2k$ ($J = +118 \text{ cm}^{-1}$) [13]. Il introduit pour cela une quantité monoélectronique, la densité de recouvrement, définie en chaque point de l'espace

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



par le produit $\rho(i) = a(i) \times b(i)$. L'expression de l'intégrale d'échange k , biélectronique, est directement liée à ρ selon :

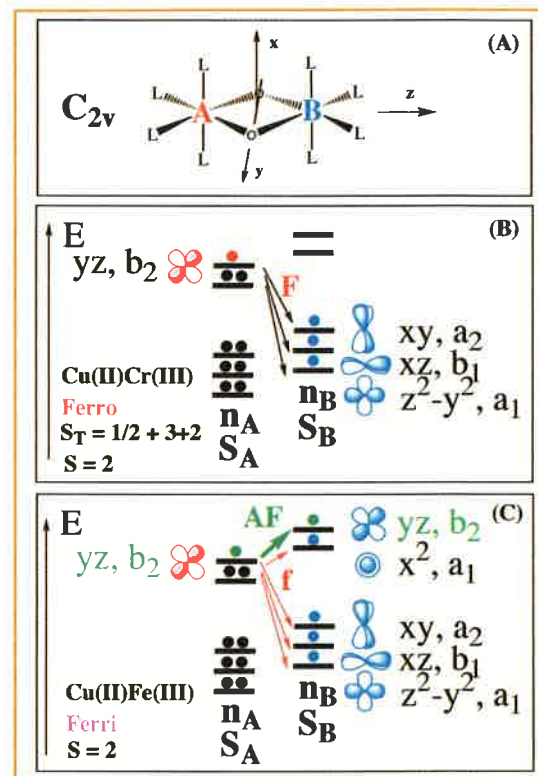
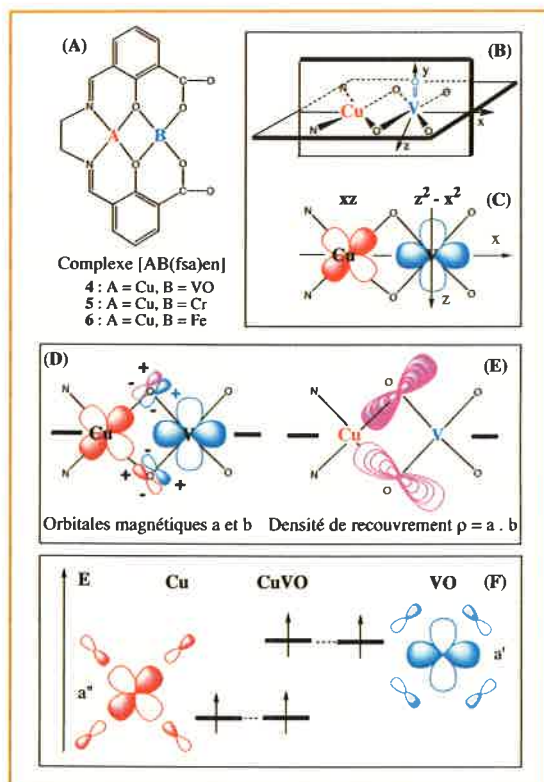
$$J = 2k = 2 \langle a(1)b(2) | e^2/r_{12} | a(2)b(1) \rangle \approx \langle e^2\rho(1)\rho(2)/r_{12} \rangle$$

Par construction, pour des orbitales orthogonales $\langle \rho(i) | \rho(i) \rangle = \langle a(i) \times b(i) | \rho(i) \rangle \equiv 0$. Quand ρ prend des valeurs locales importantes, le ferromagnétisme devient important. Ceci est précisément le cas dans $\text{CuVO}(\text{fsa})\text{en}$, où ρ est important sur les deux ponts oxo (figure 5D, E). Au contraire, quand la densité de spin est délocalisée sur un ligand polyatomique (comme l'oxalate), l'orthogonalité des orbitales existe mais la densité de recouvrement et le couplage ferromagnétique sont faibles. La figure 5F représente le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du complexe CuVO 4, et montre clairement qu'il n'y a pas de mélange entre les deux orbitales magnétiques.

Le modèle peut être étendu aux cas où il existe plusieurs électrons par centre, par exemple dans le complexe $\text{Cu(II)Cr(III)Cl}(\text{fsa})\text{en}$, complexe 5 de la figure 5A [14]. L'ion Cr(III) est d^3 . On peut alors

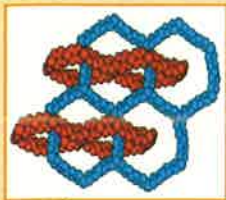
utiliser l'équation (4) pour prévoir le signe et la valeur de J . La figure 6A donne la structure du complexe AB, les coordonnées et la symétrie – dans le cas d'une géométrie locale octaédrique de A et B. La figure 6B montre les trois chemins d'échange ferromagnétiques entre l'orbitale yz , de l'ion Cu(II) et les orbitales xy , xz , et $z^2 - y^2$, de l'ion Cr(III) . La constante J qui en résulte est positive et le spin de l'état fondamental du complexe est :

$$S_T = S_A + S_B = 1/2 + 3/2 = 2.$$



De nombreux exemples de couplage ferromagnétique obtenu à partir de cette stratégie d'orthogonalité des orbitales magnétiques sont connus aujourd'hui. L'un des plus beaux est celui donné par Rassat et ses collaborateurs dans un dinitroxy-adamantane où l'orthogonalité des orbitales p des radicaux nitroxy est assurée par la symétrie naturelle de l'adamantane. Cependant, une orthogonalité stricte est difficile à obtenir et d'autres outils deviennent nécessaires pour obtenir des systèmes magnétiques. L'un des plus efficaces proposés par O. Kahn est le ferrimagnétisme.

Figure 5 - Orbitales magnétiques orthogonales dans le complexe $\text{CuVO}(\text{fsa})\text{en}$: (A) complexe bimétallique $\text{AB}(\text{fsa})\text{en}$; (B) géométrie; (C) appellation des orbitales d'orthogonales ; (D) orbitales magnétiques ; les orbitales p sur les ponts oxo ont été séparées pour des raisons de clarté ; (E) densité de recouvrement, forte sur les ponts oxo. [12-13].



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

Une autre manière d'obtenir des états fondamentaux magnétiques : le ferrimagnétisme [14-15]

Une fois encore, l'idée initiale est très simple : si le recouvrement est la règle, si l'antiferromagnétisme prévaut, alors l'utilisation de deux spins de grandeur différente S_A and S_B sur les centres A et B, conduit à un état fondamental dont le spin S_T est non nul : $S_T = |S_A - S_B|$. Le spin total est plus faible que pour un couplage ferromagnétique ($S_T = S_A + S_B$), mais il est non nul. Ceci est, au passage, un exemple de situation dialectique où un phénomène (l'antiferromagnétisme) conduit à son contraire (le magnétisme).

Le phénomène n'est pas nouveau puisqu'il fut mis en évidence dans des perovskites tridimensionnelles par Néel dans les années 40 [15]. C'est l'un des succès scientifiques qui lui ont valu le prix Nobel. Au niveau moléculaire, il peut être illustré par le complexe dinucléaire Cu(II)Fe(III)Cl(fsa) en **6**, (figure 5A) [14]. L'interprétation orbitale est donnée en figure 6C. L'orbitale magnétique sur le cuivre(II) est (yz). L'ion fer(III) de configuration électronique d^5 possède cinq orbitales magnétiques (x^2), ($z^2 - y^2$), (xy), (xz), (yz). L'orbitale yz a la même symétrie que celle du cuivre(II). Le recouvrement donne naissance à un chemin d'échange fortement antiferromagnétique (AF), plus important que les chemins ferromagnétiques (f). On observe bien expérimentalement un couplage antiferromagnétique entre le cuivre(II) et le fer(III) et un spin de l'état fondamental $S_T = |S_A - S_B| = 5/2 - 1/2 = 2$, égal au spin de l'état fondamental du complexe ferromagnétique Cu(II)Cr(III) précédent.

Une étape supplémentaire : les systèmes ferrimagnétiques unidimensionnels (1D) [16-19]

Tous les exemples précédents sont des systèmes binucléaires de dimension zéro (0D). Le modèle peut être étendu à une, deux, ou trois dimensions (1D, 2D, 3D) si l'on observe que fondamentalement, l'interaction d'échange est une interaction à courte distance : souvent l'interaction peut être prévue en prenant en compte les seuls premiers voisins. C'est le cas des chaînes de cuivre(II), nickel(II), etc... Nous n'abordons ici qu'un cas, celui des chaînes ferrimagnétiques, car il montre la capacité qu'avait O. Kahn de trouver des réponses simples à des questions difficiles. Dans les années 80, guidés par les idées d'Olivier, deux de ses collaborateurs

découvrent une nouvelle classe de composés de coordination, construits à partir de précurseurs moléculaires bis-dithiooxalatométallates(II) $[M(dto)]^{2-}$ (figure 7A) : les chaînes bimétalliques ordonnées

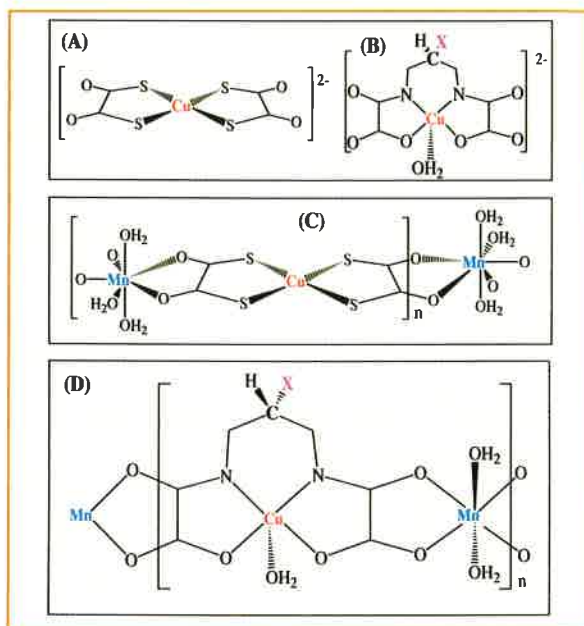


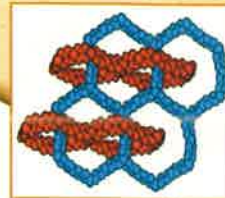
Figure 7 - (A) $[Cu(II)(dto)]$; (B) $Cu(II)(pba)$; (C) chaîne $CuM(dto)$; (D) chaîne $CuM(pba-X)$.

$[M(II)(dto)_2Mn(II)(H_2O)_{3,4,5}H_2O]$ ($M = Cu, Ni, Pd, Pt$) schématisées sur la figure 7C [16]. Le dérivé $Cu(II)Mn(II)$, $MnCudto$, est la première chaîne ferrimagnétique [17]. L'interprétation orbitale est exactement la même que dans le complexe $Cu(II)Fe(III)$ ci-dessus, mais désormais l'interaction antiferromagnétique dans la chaîne conduit à du ferrimagnétisme unidimensionnel, *i.e.* à une alternance de spins de différentes tailles vers le haut ou vers le bas, le long de la chaîne, ce qui donne naissance (à $T = 0K$) à un état fondamental magnétique avec un spin infini $S_T = N |S_A - S_B|$ (N nombre de paires AB dans la chaîne) (figure 8A).

Quand un spin si grand se forme à basse température, lorsque $|J_{intra\text{chain}}| \gg kT$, une très faible interaction $J_{interchain}$ entre les chaînes suffit à provoquer un couplage antiferromagnétique entre les chaînes et conduit à un état fondamental diamagnétique (figure 8B). C'est ce qui se passe avec $MnCudto$. Mais ce premier exemple a le mérite de montrer qu'il est possible d'obtenir des chaînes ferrimagnétiques ordonnées et de surmonter les contraintes cinétiques et entropiques en utilisant (i) un ligand dissymétrique pour réagir avec deux ions de transition différents ; (ii) une « brique préformée », le complexe chélatant dianionique, *i.e.* le bis-dithiooxalato-cuprate(II), $[Cu(dto)_2]^{2-}$, qui joue le rôle de base de Lewis.

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



Naissance du premier aimant bimétallique ferrimagnétique : de l'ingénierie moléculaire à l'ingénierie de cristal [20]

En utilisant la même stratégie, O. Kahn et Y. Pei sont partis du complexe $[\text{Cu}(\text{II})(\text{pba})]^{2-}$ [pba = 1,3 propylène-bis-oxamato] (figure 7B) pour obtenir la chaîne ferrimagnétique $\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{II})(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figure 7D), qui possède un état singulet pour les mêmes raisons que précédemment [19]. L'ingénierie moléculaire pour bâtir la chaîne bimétallique ordonnée marche bien, mais les interactions dans le cristal ne sont pas contrôlées et conduisent à un état non magnétique. C'est ici qu'une idée géniale dans sa simplicité permet à O. Kahn de proposer de déplacer la moitié des chaînes d'une demi-maille afin que l'interaction antiferromagnétique interchaîne $J_{\text{interchaîne}}$ s'exerce désormais entre un « grand spin » de l'une des chaînes et un « petit spin » des chaînes voisines.

Un simple coup d'œil à la figure 8C permet de réaliser que désormais tous les grands spins sont parallèles, de direction opposée à l'ensemble des petits spins : on a créé un système ferrimagnétique bidimensionnel... [20]. La deuxième idée géniale est de réaliser cette modification en remplaçant le ligand pba en son dérivé hydroxylé (pbaOH, figure 7B, X = OH) : le réseau d'interactions hydrogène est changé et permet de réaliser – en partie du moins – le déplacement souhaité [20]. Ce faisant, le chimiste est passé de l'ingénierie moléculaire à l'ingénierie de cristal. La molécule a été conçue pour construire le solide. Le premier aimant bimétallique ferrimagnétique tridimensionnel est né ainsi, de manière rationnelle, à la suite du premier aimant à précurseur moléculaire obtenu, lui, par hasard [21]. Dans les deux cas, la température de transition vers un état magnétique ordonné à longue distance (température de Curie, T_C) est très faible, proche de 5 K, mais la conclusion majeure est que des molécules, convenablement choisies, peuvent conduire à des aimants. Pour augmenter cette température de Curie, un très important travail de synthèse de nouveaux systèmes bimétalliques 1D s'en est suivi dans le groupe d'Olivier et a fourni une moisson de résultats. En particulier, de grands efforts ont été consacrés au renforcement de l'interaction entre les chaînes, en supprimant par exemple les molécules d'eau de cristallisation entre les chaînes et les plans [18]. A ce point de l'histoire, il devient clair que (i) l'utilisation du modèle orbitalaire simple

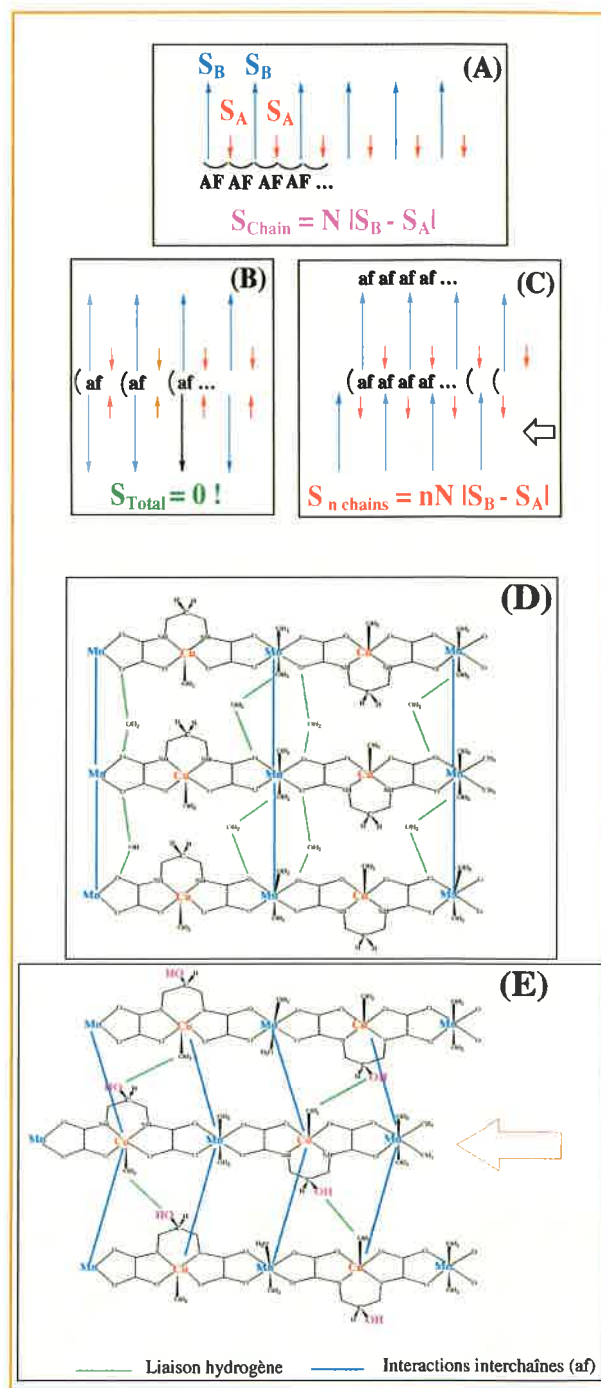
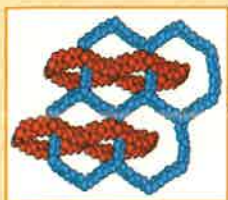


Figure 8 - (A) schéma de la structure de spins d'une chaîne ferrimagnétique ; (B) couplage antiferromagnétique entre chaînes ferrimagnétiques ; (C) plan ferrimagnétique obtenu par ingénierie moléculaire (voir texte). Interactions entre chaînes : (D) CuMnpba ; (E) CuMnpbaOH .

d'Olivier a conduit le chimiste à synthétiser des systèmes où les molécules, convenablement insérées dans le solide, donnent des aimants ; (ii) un défi demeure, celui de l'augmentation de la température de Curie, si l'on souhaite obtenir des matériaux plus susceptibles d'applications.



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

Pour parvenir à ce but, l'idée la plus simple est d'augmenter la dimension des interactions dans le système : pour obtenir un ordre magnétique 3D, il est avisé d'avoir des interactions d'échange fortes dans les trois directions de l'espace. Nous avons proposé cette idée triviale en 1991, quand la plupart des équipes travaillant dans le domaine étaient engagées dans l'étude de systèmes de basse dimension avec des températures de Curie très faibles [22]. Pour finir cette conférence, je voudrais donner rapidement les idées simples, directement inspirées du modèle de Kahn, qui ont conduit notre groupe au premier aimant bimétallique ferrimagnétique ordonné à température ambiante.

Analogues du bleu de Prusse : vieux systèmes et nouveaux matériaux [23-24]

Pour construire des réseaux tridimensionnels à précurseurs moléculaires, plusieurs voies sont ouvertes. L'utilisation d'éléments de construction octaédriques est évidemment l'une des plus simples. Parmi les précurseurs octaédriques $[ML_6]$, les plus stables et les plus inertes sont quelques hexacyanométallates : les anions $[B(III)(CN)_6]^{3-}$ ($B = Cr, Mn, Fe, Co$) sont des bases de Lewis capables de se combiner avec des acides de Lewis divalents paramagnétiques $A(II)$ ($A = Cu, Ni, Co, Fe, Mn...$) et donnent naissance à la famille imposante des analogues du « bleu de Prusse », observé pour la première fois au début du XVIII^e siècle. Ces composés ont la structure cubique à faces centrées de la figure 9 [25].

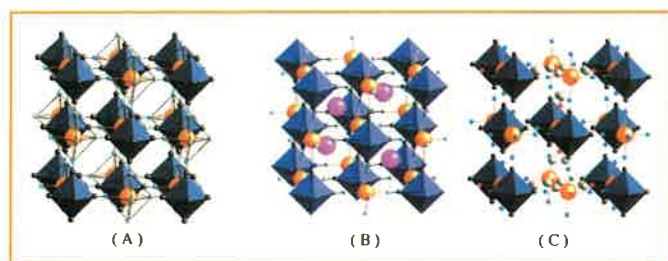


Figure 9 - Structure schématique des analogues du bleu de Prusse : (A) $A(III)_1[B(III)(CN)_6]_1$; (B) $C(I)_1A(II)_1[B(III)(CN)_6]_1$; (C) $A(II)_1[B(III)(CN)_6]_{2/3}.nH_2O$. Les sites B sont les octaèdres pleins bleus, les sites A sont les sphères jaunes, les sites C sont les sphères violettes. Carbone et azote sont les petites sphères noires et bleu clair.

Le caractère attractif des bleus de Prusse est dû à (i) la possibilité de développer des interactions orbitales dans les trois directions de l'espace ; (ii) la flexibilité de la structure, capable d'accueillir de très nombreux ions paramagnétiques différents et

donc à même de présenter une grande gamme de propriétés magnétiques ; (iii) la haute symétrie du système dont les alignements rectilignes A-NC-B permettent de contrôler efficacement la nature et la valeur de l'interaction d'échange entre A et B ; (iv) la possibilité de modifier le nombre de voisins magnétiques z autour de A avec la stœchiométrie [i.e. $z = 6$ pour A_1B_1 (figure 9A, B) et $z = 4$ pour $A_1B_{2/3}$ également noté A_3B_2 (figure 9C)] et donc la température de Curie, car on sait avec Néel que $T_C \propto z |J|$ [15].

Parmi les études pionnières de Anderson et Bozorth dans les années 50, Klenze dans les années 80, les résultats de Babel [26] ont conduit à un système ferrimagnétique $Cs(I)Mn(II)[Cr(III)(CN)_6]$ (en abrégé $CsMnCr$), dont la température de Curie $T_C = 90$ K est supérieure à la température de l'azote liquide, température qui est un palier important vers la voie des applications.

Le modèle de Kahn appliqué au système bleu de Prusse permet de réaliser que sur le site B, seules existent des orbitales de symétrie t_{2g} , tandis que sur le site A, il y a des orbitales t_{2g} et e_g . Deux sortes de chemins, d'échange sont possibles : antiferromagnétiques, $t_{2g}-t_{2g}$, ferromagnétiques $t_{2g}-e_g$. Nous savons déjà que la constante de couplage J est la somme de ces interactions en compétition (équation (4)).

Le nombre de ces chemins d'échange est donné sur la figure 10 dans le cas d'une série d'analogues de bleu de Prusse de stœchiométrie $A(II)_3[Cr(III)(CN)_6]_2$, où A varie de Cu à V : la modulation de la structure électronique de $A(II)$ permet de moduler le signe et la valeur de J : il n'y a que des chemins ferromagnétiques pour $Cr(III)Cu(II)$ et $Cr(III)Ni(II)$, que des chemins antiferromagnétiques pour $Cr(III)V(II)$, et compétition entre chemins ferro et antiferro dans tous les autres cas.

Le couplage ferromagnétique $Cr(III)Ni(II)$ est relativement fort car il y a une forte densité de recouvrement sur l'atome d'azote du cyanure. De fait, avec l'analogue $Cs(I)Ni(II)Cr(III)$, on atteint $T_C = 90$ K ($J \approx 25$ K) [27], même température qu'avec le composé ferrimagnétique de Babel $Cs(I)Mn(II)Cr(III)$. Si l'on souhaite aller au-delà, il faut augmenter la valeur de J antiferromagnétique, ce que l'on fait en supprimant progressivement les chemins ferromagnétiques dans la série $Cr(III)Mn(II)$, $Cr(II)$ and $V(II)$. L'augmentation dans la série est frappante : de $T_C \approx 66$ K avec $Mn(II)$, $T_C \approx 240$ K avec $Cr(II)$, jusqu'à la plus haute $T_C (= 315$ K) avec le dérivé de vanadium(II), proche de $V(II)_3[Cr(III)(CN)_6]_2$, en bref V_3Cr_2 , où seules des interactions antiferromagnétiques sont présentes [28].

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

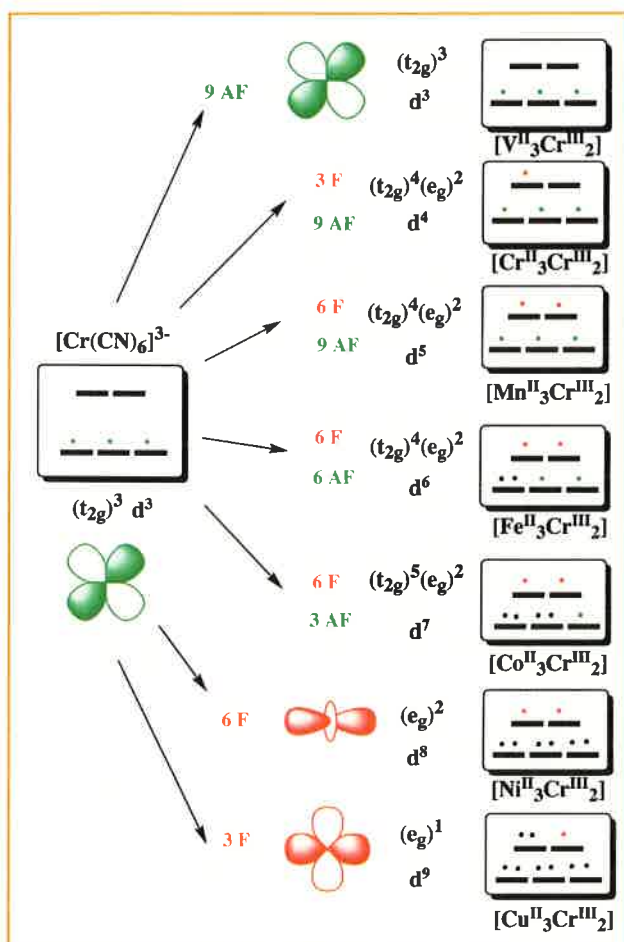
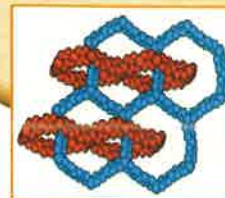


Figure 10 - Configurations électroniques de l'ion Cr(III) (à gauche) et des ions A(II) de la première série de transition (à droite) ; nombre de chemins d'échange dans la paire Cr(III)-A(II) (au centre). Les électrons dans les orbitales t_{2g} sont des points noirs, ceux dans les orbitales e_g sont des sphères blanches.

Quatre remarques peuvent être utiles ici : (i) il s'agit du premier aimant à précurseur moléculaire dont T_C soit supérieur à la température ambiante obtenu de manière rationnelle [29] ; le dérivé de Miller [30] est sans doute le premier aimant à précurseur moléculaire au-dessus de l'ambiante mais il n'a pas été obtenu par une approche rationnelle ; (ii) le ferrimagnétisme découle d'une non compensation des spins vanadium et chrome due à la stœchiométrie V_3Cr_2 ; (iii) la température de Curie peut encore être augmentée en améliorant la cristallinité du matériau, en augmentant le nombre de voisins... Ainsi, dans un échantillon de stœchiométrie proche de $\text{K}(\text{I})_1\text{V}(\text{II})_1\text{Cr}(\text{III})_1$, Girolami a été capable d'obtenir une température record dans cette série avec $T_C = 376 \text{ K}$, au-dessus de la température de l'eau bouillante [31]. L'aimantation est évidemment évanescente dans ce composé que l'on prévoit antiferromagnétique ! ;

(iv) comme toujours la réalité est bien plus complexe, et plus riche, que l'image par trop optimiste et simpliste donnée ci-dessus. Notre échantillon est amorphe, non stœchiométrique, sensible au dioxygène ; c'est un mélange d'ions V(II) et V(III), il présente une aimantation et un champ coercitif très faibles ($\approx 25 \text{ G}$ à 10 K).... Néanmoins, il est possible de mettre à profit la valeur de sa température de Curie, juste au-dessus de la température ambiante, pour utiliser le matériau dans des dispositifs tels qu'interrupteurs magnétiques, sondes thermiques, ou convertisseur d'énergie comme illustré sur la figure 11 : quand la température de l'aimant « moléculaire » est en-dessous de T_C , il est attiré par un aimant permanent fort (1) ; en ce point, il est chauffé (énergie lumineuse, solaire...) et sa température atteint T_C ; il n'est plus attiré et commence à osciller vers la position (3) ; ce faisant, sa température diminue dans l'atmosphère (source froide), repasse sous T_C et l'aimant moléculaire est à nouveau attiré vers l'aimant permanent (1) et ainsi de suite...

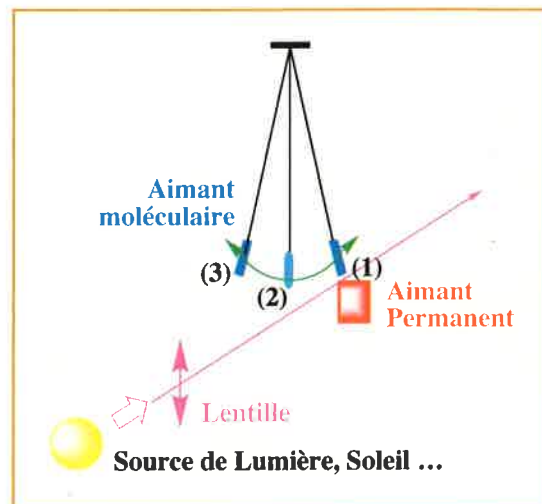
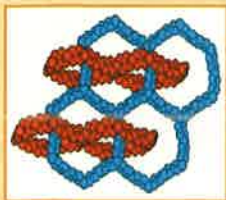


Figure 11 - Machine thermodynamique transformant la lumière en énergie mécanique.

Conclusion

Les années passées auprès d'Olivier Kahn ont pris une grande part dans ma formation et dans mon approche des problèmes scientifiques. Je ne savais pas grand chose du spin et du magnétisme moléculaire quand j'ai rejoint son groupe en octobre 1977 et je lui suis profondément reconnaissant de ce que j'ai appris au cours de ces douze années de travail commun. Je ne suis ni le premier ni le seul à avoir bénéficié de son enthousiasme. Il a en effet créé une véritable école de magnétisme moléculaire, en France, en Europe, dans le monde entier. Il n'est pas



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



« Orsay 1981 »

de livraison des grandes revues de chimie inorganique, européennes ou américaines, où l'on ne trouve des résultats de grande qualité de ses anciens collaborateurs, où souvent encore est associé son nom. Dans les dernières années, l'impact du magnétisme moléculaire est allé croissant en France et à l'étranger comme en témoigne des clichés (que l'on ne peut reproduire ici faute de place) pris lors d'École d'été (SFC-CNRS, Gujan), de réunions de réseaux européens (M3D, TOSS), de réunions internationales (Osaka, Florence, Londres, Seignosse). Tout cela est venu à force d'enthousiasme, de créativité et de travail. Au début, il ne s'agissait que d'un petit groupe que l'on aperçoit en partie sur la photographie « Orsay 1981 » – confiée par un proche d'Olivier –, où les pionniers de 1976 (Olivier au centre, P. Georget, I. Morgenstern, J.-J. Girerd, Y. Journaux) ont déjà été rejoints par quelques autres (J. Zarembowitch, R. Clément, Y. Mathey, moi-même et plusieurs étudiants). On me permettra de finir sur un souvenir plus personnel. Olivier aimait utiliser dans ses conférences des analogies montagnardes « ravins et sommets », « montagnard hardi ou paresseux », selon le besoin. Il n'y avait pas que de la fiction dans son propos : sur la photo suivante, on le voit, avec son fils Sylvain, descendre du refuge Albert 1^{er} dans les rhododendrons du col de Balme et, dans un geste familier, prendre un enfant par la main et lui montrer le chemin.

Références

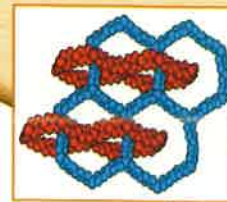
- [1] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [2] O. Kahn, *Magnetism : a supramolecular function*, NATO ASI series C, Kluwer, Dordrecht, 1996, vol. 484.

- [3] Kahn O., *Accounts Chem. Res.*, 2000, 33, p. 647.
- [4] Kahn O., *Structure électronique des éléments de transition*, PUF, Paris, 1974.
- [5] Kahn O., Kröber J., Jay C., *Adv. Mater.*, 1992, 4, p. 718.
- [6] Kahn O., *La Recherche*, 1994, 25, p. 163.
- [7] Kahn O., Briat B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1976, 72, p. 268 et 1441.
- [8] Girerd J.-J., Journaux Y., Kahn O., *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 82, p. 534.
- [9] Kahn O., *Struct. Bonding (Berlin)*, 1987, 68, p. 89.
- [10] Julve M., Verdaguer M., Kahn O., Gleizes A., Philoche-Levisalles M., *Inorg. Chem.*, 1984, 23, p. 3808.
- [11] Verdaguer M., Julve M., Kahn O., Gleizes A., *Nouv. J. Chim.*, 1985, 9, p. 325.
- [12] Kahn O., Galy J., Journaux Y., Morgenstern-Badarau I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, p. 2165.
- [13] Charlot M.-F., Kahn O., *Nouv. J. Chim.*, 1980, 4, p. 567.
- [14] Journaux Y., Kahn O., Galy J., Zarembowitch J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, p. 7585.
- [15] Néel L., *Ann. Phys.*, Paris, 1948, 3, p. 137.
- [16] Gleizes A., Verdaguer M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, p. 737.
- [17] Verdaguer M., Gleizes A., Renard J.-P., Seiden J., *Phys. Rev. B*, 1984, 29, p. 5144.
- [18] Kahn O., *Adv. Inorg. Chem.*, 1995, 43, p. 179.
- [19] Pei Y., Verdaguer M., Kahn O., Sletten J., Renard J.-P., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, p. 138.
- [20] Kahn O., Pei Y., Verdaguer M., Renard J.-P., Sletten J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 11, p. 782.
- [21] Miller J.S., Calabrese J.C., Rommelmann H., Chittipedi S.R., Zhang J.H., Reiff W.M., Epstein A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, p. 769.
- [22] Gadet V. et al., *Molecular magnetic materials*, D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio, *NATO ASI Series E*, Kluwer, Dordrecht, 1991, vol. 198, p. 281.
- [23] Verdaguer M., Bleuzen A., Garde R., Fabrizzi de Biani F., Desplanches C., Villain F., *Phil. Trans. A*, 1999, 357, p. 2959.
- [24] Verdaguer M. et al., *Coordination Chemical Reviews*, 1999, 190, p. 1023.
- [25] Ludi A., Güdel V., *Struct. Bonding*, 1973, 14, p. 1.
- [26] Griebler W.D., Babel D., *Z. Naturforsch.*, 1982, 87b, p. 832.
- [27] Gadet V., Mallah T., Castro I., Veillet P., Verdaguer M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, p. 9213.
- [28] Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M., *Nature*, 1995, 378, p. 701.
- [29] Kahn O., *Nature*, 1995, 378, p. 677.
- [30] Manriquez J.M., Yee G.T., McLean R.S., Epstein A.J., Miller J.S., *Science*, 1991, 252, p. 1415.
- [31] Holmes S., Girolami G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, p. 5593.



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



Bâtir des aimants moléculaires et rapprocher chimie et physique

Peter Day*, professeur

Tout d'abord, je voudrais remercier très vivement les organisateurs de ce colloque pour être invité à faire part de la commémoration de la vie, et surtout de l'œuvre scientifique de notre collègue et ami Olivier Kahn. C'est tout particulièrement un honneur de représenter, avec mon ami Dante Gatteschi, la communauté scientifique hors de France. Dans un certain sens, c'est logique d'être là car la première fois que j'ai rencontré Olivier, ce n'était pas du tout en France, mais en Grande-Bretagne.

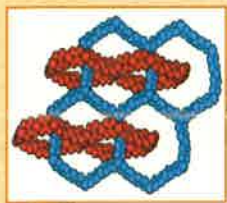
Pour résumer un peu mon histoire personnelle, à l'époque (1971), la Royal Society of Chemistry m'avait attribué un modeste prix – trente ans plus tard, il faudrait l'admettre – c'était un prix pour les jeunes ! A cause de ce prix, j'étais invité à présenter mes travaux (qui concernaient les propriétés optiques des composés à valence mixte) dans plusieurs centres de recherche en Grande-Bretagne, parmi lesquels l'université d'East Anglia à Norwich, où par hasard Olivier Kahn faisait un stage avec le théoricien Sid Kettle. Après mon discours, ce jeune homme, que je ne connaissais pas du tout, m'approcha et commença à poser des questions innombrables sur tout aspect de mon sujet, avec une intensité d'intérêt que je n'avais jamais rencontré dans ma vie. Bien sûr, c'était lui. Deux autres souvenirs : en 1973, la Conférence Internationale sur la Chimie de Coordination se passait à Moscou à une époque précédant l'invention du poster comme moyen de communication de résultats scientifiques. Au cours d'une telle conférence, on suivait des dizaines de séances en parallèle, avec des présentations de 5 à 10 minutes chacune. J'avais alors une collaboration avec un autre ami français, Bernard Briat, qui a eu le malheur de présenter la dernière conférence, non seulement de la séance mais de la conférence entière. En cette fin de vendredi après-midi, dans la salle, il ne restait que trois personnes : la personne qui présidait la séance (moi), lui qui présentait ses résultats, et l'auditoire – Olivier, bien sûr ! Mais pour terminer cette petite histoire, nous nous sommes aperçu en sortant de la salle que toutes les autres séances étaient déjà terminées, les cars partis pour la ville, et nous avons eu une certaine difficulté à retrouver notre hôtel en métro !

Deux ans plus tard, Olivier était nommé professeur à Orsay (le plus jeune de toute l'histoire de l'université) et il commença tout de suite à construire son groupe de recherche. Il m'a fait l'honneur de m'inviter comme premier professeur associé dans le laboratoire. J'ai essayé, avec un très mauvais français, d'introduire les concepts de transfert de charge, de valence mixte et même l'échange magnétique aux chimistes de coordination qui commençaient déjà à réfléchir sur les composés magnétiques ordonnés à longue distance.

Mais pour mieux situer ce qu'Olivier a fait, et le changement de perspective qu'il a réussi à introduire dans la science de la matière condensée, il faudrait passer un peu de temps pour mieux comprendre les préoccupations des chimistes et physiciens du début des années 70. La chimie de coordination s'intéressait aux structures et propriétés des métaux de transition, isolés, entourés par des ligands parfois organiques. Les propriétés magnétiques et spectroscopiques de ces centres étaient expliquées par la théorie du champ de ligand, et pratiquement personne ne s'intéressait aux possibilités d'interaction entre les ions voisins. En revanche, dans la chimie de l'état solide proprement dite, c'est-à-dire l'étude des réseaux continus, il y avait beaucoup d'intérêt pour synthétiser les oxydes complexes de type ferro- ou ferrimagnétiques, à cause des applications technologiques éventuelles. Une des conséquences de cet intérêt était la théorie de « superéchange », associée aux noms de Anderson, Kanamori et Goodenough. Le second succès d'Olivier Kahn a été de réunir ces deux aspects en créant un nouveau sujet d'étude, le magnétisme moléculaire.

Dans les années 70, il y avait déjà 2 ou 3 exemplaires de solides moléculaires qui se comportaient comme les aimants : diéthylthiocarbamate-Fe(III)Cl, phthalocyanine de Mn, et surtout le bleu de Prusse. En 1975, nous avons nous-mêmes tenté d'expliquer le ferromagnétisme du bleu de Prusse à partir de notre modèle de valence mixte, après avoir mesuré la diffraction neutronique polarisée à l'ILL de Grenoble. Mais ces exemples, peu nombreux, ont été trouvés par hasard et avaient un peu le caractère de curiosités scientifiques. Ce qu'Olivier Kahn

* Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution of Great Britain, 21 Albemarle Street, London W1S 4BS, UK.



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

a fait a été d'appliquer les principes de la théorie physique et de la chimie de coordination, pour fabriquer systématiquement toute une gamme de nouveaux exemples et, par conséquent, d'élargir et d'approfondir notre connaissance de ce genre de substances.

Le premier grand succès a été la synthèse d'une molécule dimérique destinée à tenir les électrons magnétiques des deux ions dans les orbitales orthogonales, selon le principe de Hund, systématisé par Kanamori-Goodenough, pour établir une interaction ferromagnétique. Établir un réseau ferromagnétique en 3 dimensions était vraiment plus difficile. Le problème de fond est qu'il est difficile de maintenir les conditions d'orthogonalité des orbitales magnétiques en 3 dimensions. Il y avait donc deux voies à suivre, d'une part limiter les interactions à une ou deux dimensions, d'autre part utiliser les interactions antiferro, qui sont beaucoup plus communes dans les isolants portant des moments localisés, pour arriver aux réseaux avec un moment spontané – c'est-à-dire les ferrimagnétiques. Parmi ce type de composés, Olivier Kahn choisit les métaux avec une différence de spin la plus grande possible – d^1 et d^5 , (Cu et Mn) – et en utilisant sa brique préférée, l'oxamide, il a construit des chaînes ferrimagnétiques.

Mais tout cela est connu, et notre but aujourd'hui est d'identifier et célébrer la différence qu'Olivier Kahn a apportée au progrès de la science – et au-delà de ça, de commémorer une personnalité inoubliable.

Pour répondre à ce dernier point, on peut toujours poser la question si telle ou telle personne a vraiment changé le cours de l'histoire, ou si un sujet d'étude est tel qu'il est le résultat des efforts d'un individu identifié. Dans le cas d'Olivier Kahn et le magnétisme moléculaire, il n'y a certainement aucune difficulté à répondre « oui ». Le fait est que ce sujet a grandi au point de donner naissance à une série de conférences internationales, à des réseaux de la Commission Européenne, etc. et que d'innombrables laboratoires à travers le monde y

travaillent – c'est lui qui animait cet effort par sa perspicacité et son enthousiasme.

Mais je termine avec l'homme. Son énergie, sa passion pour la science et la nouveauté des résultats, faisait sur chacun une impression inoubliable.

Pour finir, je laisse la parole à Kim Dunbar, chimiste américaine, professeuse à l'université du Texas, qui m'a écrit récemment ses souvenirs d'Olivier Kahn :

« Memories of Olivier are vivid, as he was the kind of person who made a lasting impression. My first encounter with Olivier was at Gordon conference in the late 1980's, and I was absolutely inspired by his lecture. I vowed at that meeting that one day I would practice magnetochemistry and have the « fire in my belly » about the subject as I had been so obviously impressed by the passion that existed in Olivier.

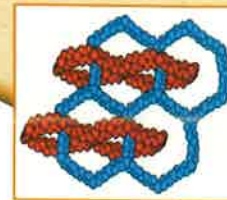
At another conference in 1994, I was pretty upset by the time my talk came around, because other speakers had used up most, if not all, of my time. I got up in front and announced (a little angrily I might add) that it was probably not worth giving my talk because it was so late, and everyone was hungry, etc. Olivier jumped out of his seat and shouted « no, no, we want to hear you, we are not hungry, we don't need to eat ! ». He looked around the room as if to obtain confirmation of this from everyone, and then he sat down in the front row with this intense look of interest on his face. Afterwards, (and I will never forget how surprised I was by this) he said « I like you, I like you very, very much », and we talked for quite a long time. His encouragement and interest meant a lot to me, and, in fact, if he had been cold and unfriendly that day, I definitely would not have been so excited about entering the field.

I owe a debt of gratitude to Olivier that I can never repay. I will never forget him and his key role in my career and in the profession. I, for one, will miss him very, very much ».

Moi aussi, je partage très sincèrement cette opinion.

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



Des aimants moléculaires aux molécules magnétiques

Dante Gatteschi*, professeur

Résumé Les molécules comportant un grand nombre d'ions de transition magnétiques peuvent donner naissance à une hystérésis magnétique d'origine moléculaire. Ce phénomène nouveau a été observé par exemple dans deux molécules ayant respectivement douze ions manganèse et huit ions fer. Une vue d'ensemble de ces molécules est présentée dans cet article, qui montre comment, en principe, il peut devenir possible de stocker de l'information sur une seule molécule.

Summary **From molecular magnets to magnetic molecules**

Molecules comprising a large number of magnetic transition metal ions may give rise to magnetic hysteresis of molecular origin. This new phenomenon has been observed for instance in two molecules comprising twelve manganese and eight iron ions respectively. The properties of these molecules are reviewed here, showing how in principle it may be possible to store information in one single molecule.

Mots-clés Molécules à haut spin, molécules-aimants, bistabilité.

Key-words High spin molecules, single molecule magnets, bistability.

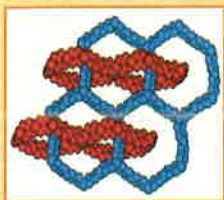
Magnetochemistry is that branch of chemistry which traditionally measures magnetic properties, mainly paramagnetic properties, in order to obtain structural information [1]. The key for understanding the origin of the structural information contained in the magnetic properties of a compound is that first of all it is generally possible to easily obtain the number of unpaired electrons present, and with some more labour also the chemical environment in which the paramagnetic center is located. In this respect the technique has essentially been used for transition metal compounds, because the magnetic properties of organic radicals and rare earth ions, for different reasons, are not much sensitive to the environment. Magnetochemistry has also been largely used in order to obtain structural information in metallo-proteins and metallo-enzymes.

In the last few years however there has been a complete change in interest moving to the design and synthesis of new materials for new magnetic properties. In particular simple paramagnets have no longer been the focus of interest, which has shifted to molecular materials with permanent magnetization, to two- and one-dimensional magnetic materials [2]. All these compounds have the common feature of requiring the control of infinite arrays of magnetic centers, while in simple paramagnets the individual centers are independent one from the other. Therefore magnetochemistry is now a more complete branch of chemistry, in which clever design, ingenious synthesis and sophisticated physical techniques, simply undreamed of just few years ago, must coexist in order to give new classes of materials. For sure the transition has not been the initiative of a single scientist, but I have no doubt in

indicating Olivier Kahn as the single individual who has most contributed to the development of the field of magnetic molecular materials, with his creativity, imagination, contagious enthusiasm, synthetic ability, and mastering of complex experimental and theoretical techniques.

The first challenge of the renovated magnetochemistry has been that of synthesizing molecular ferromagnets, or, better, molecule based systems which have spontaneous magnetization below a critical temperature. In order to do this it is necessary to choose appropriate magnetic building blocks, and connecting them properly using suitable synthetic strategies. The conditions for a ferromagnet are stringent, because it is well known that molecules containing unpaired electrons tend to form bonds with pairing of the spins. Olivier Kahn has certainly given a large contribution showing on one side which strategies can be used to overcome this difficulty, and on the other how it is possible to take advantage of difficulties, by developing the so-called ferrimagnetic strategy. In this case it is possible to obtain a spontaneous magnetization by using two different building blocks, containing different numbers of unpaired electrons: even if bonds are formed, some unpaired electron will be left, thus giving rise to spontaneous magnetization. Certainly it is not the goal of this article to resume all the fundamental results obtained by Olivier Kahn, but his contributions have been seminal both on the theoretical and the experimental side. In the former his model has been a clever translation into the molecular orbital language of the '80's of the rules for obtaining parallel or antiparallel arrangement of the individual magnetic moments of the molecular building blocks. All the experimentalists have

* Department of Chemistry, University of Florence, Via Maragliano 77, I-50144 Florence, Italy.
Tel. : 0039 055362551. Fax : 0039 055354845. E-mail : gatteschi@chim1.unifi.it



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

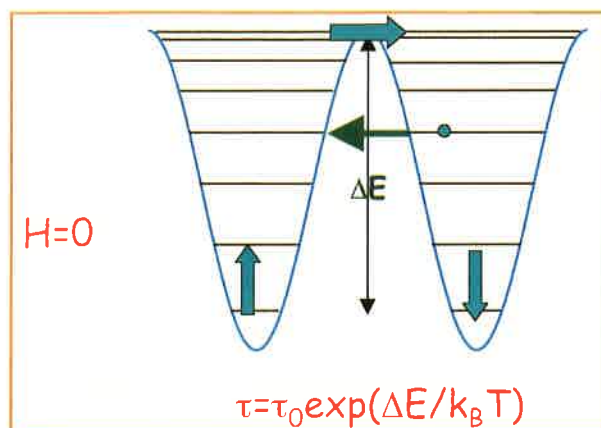


Figure 1 - Energy level diagram for a spin system characterized by the spin quantum number S in the absence of a magnetic field. On the left well are shown the levels with $0 \leq M \leq S$, on the right those with $-S \leq M \leq 0$. The wide arrows indicate the magnetization corresponding to the indicated levels. The fine arrow indicates that the tunnelling process is allowed. Refer to the text for more detail.

now a clear and simple guide for synthesizing their complex molecules and for rationalizing their magnetic properties. On the experimental side he reported some of the first molecular ferrimagnets, managed to obtain a fully interlocked structure containing three different magnetic centers, reported molecular magnets with high coercive field (hard magnets).

Another field where he showed the creative role of his imagination was in the old field of spin crossover materials. These are compounds originally reported in Italy before the second world war, which have the characteristics of having low magnetization at low temperature, and high magnetization at high temperature. The transition from one spin state to the other may occur either gradually or abruptly, and in the latter case with or without hysteresis. The presence of a hysteresis cycle is particularly exciting because at the same temperature the material can be in one state or the other, depending on the history of the sample. In this way it is possible to store information in the material. Olivier Kahn was able to synthesize a material with the hysteresis cycle centered around room temperature, opening the possibility of exciting applications.

A more recent field of molecular magnetism, in which Olivier Kahn did not really enter is that of Single molecule magnets, SMM [3-6]. I must confess that I am embarrassed to use this term, because Olivier Kahn did not like it, and was contrasting its use in every seminar or conference where it was used. I admit that he was right: the term is not correct, and should not be used, but it has the advantage of being evocative and catching the attention.

In fact many terms which are currently used in science now have similar features. Anyway, SMM's are molecules containing a large number of magnetic centers, whose magnetization relaxes so slowly at low temperature that the molecules remain permanently magnetized for long times. Let me try to be more clear. In a paramagnet the magnetization, which one can easily visualize as a vector (a pointed arrow), is not fixed like in a bulk magnet. Actually, if it is forcedly oriented along a given direction by applying an external magnetic field, it will rapidly go back to equilibrium when the field is removed. Going back to equilibrium means that the average magnetization must go to zero, because a paramagnet has no permanent magnetization. At high temperature the magnetization of a paramagnet, characterized by a spin S , corresponding to half the number of unpaired electrons, is zero because an individual spin passes rapidly through all the possible projections, $-S \leq M \leq +S$, and there is no interaction between the various magnetic centers. However at low temperature matters may become different. Let us imagine that two of the projections, say those characterized by $M = \pm S$, become more energetically favourable than all the others, in the absence of an applied magnetic field. A possible case is shown in *figure 1* for $S = 10$. The fact that the M states group in pairs in energy, with the exception of the $M = 0$ state, is due to the coupling of the spins to the orbital motion of the electrons, and through this they feel that in this particular case it is more convenient to align parallel to the symmetry axis of the molecule. In magnetic jargon this is equivalent to easy axis type magnetic anisotropy. At low temperature the molecules will go into the lowest $M = \pm 10$ level, and the magnetization is zero, because there will be equal numbers of molecules with magnetization corresponding to $M = -10$ and $M = +10$. If a field is applied parallel to the easy axis, the magnetization of all the molecules will orient parallel to the field, and the magnetization becomes different from zero. In the quantum description of the S spin this corresponds to preparing all the molecules in the state $M = -10$, as shown in *figure 2*. When the field is switched off, the scheme of the allowed energy levels is again that of *figure 1*. The two levels $M = -10$ and $M = +10$, will have to be equally populated, but in order to do that a molecule which initially is characterized by $M = -10$ must change first to $M = -9$, then to $M = -8$, up to $M = 0$, and then down to the positive M values. In energy terms it must climb a barrier, corresponding to the energy difference in zero field between the $M = -10$ and the $M = 0$ level. The anisotropy barrier can be as high as 70 K in

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

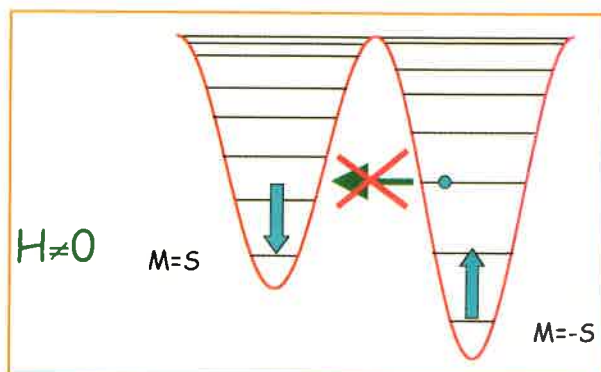
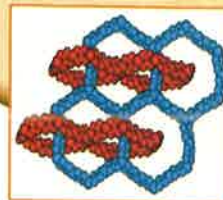


Figure 2 - Energy level diagram for a spin system characterized by the spin quantum number S in the presence of a magnetic field H . On the left well are shown the levels with $0 \leq M \leq S$, on the right those with $-S \leq M \leq 0$. The vertical arrows indicate the magnetization corresponding to the indicated levels. The crossed arrow indicates that the tunnelling process is forbidden. Refer to the text for more detail.

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, Mn_{12}Ac , the first discovered SMM, whose structure is shown in figure 3. It comprises an external ring of eight manganese(III) ions, each with spin $S = 2$, and an internal tetrahedron of four manganese(IV), each with $S = 3/2$. The individual spins are coupled as schematically shown in figure 3. In the ground state all the manganese(III) spins are parallel to each other, giving a resulting spin $S = 16$, and antiparallel to the manganese(IV) spins. The latter give a resulting spin $S = 6$, which, subtracted from $S = 16$ gives a total spin $S = 10$. Several different experimental techniques show that the ground $S = 10$ is split as shown in figure 1. Therefore the magnetization of Mn_{12}Ac should behave as indicated above for the ideal case. In particular if the relaxation time of the magnetization is measured as a function of temperature a nice Arrhenius plot is observed [5]. In fact, since the relaxation of the magnetization follows a thermally activated behavior the corresponding time must be given by:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta/kT) \quad (1)$$

where $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-7}$ s, and $\Delta/k = 62$ K.

Using equation (1) and the experimentally determined parameters τ_0 and Δ the relaxation time at 2 K is 6.1×10^6 , ca. 70 days. We can say that the relaxation time is of the order of the month. This means that if the molecule is magnetized, by applying an external field, when the field is removed after one month the residual magnetization will be about 50 % of the initial one. Therefore Mn_{12}Ac behaves like a magnet, because it has a non-zero magnetization also in the absence of an applied field. It must be stressed that even if these molecules are called SMM, so far no single molecule experiment has been reported and all the measurements have been

performed on assemblies of molecules. This has been made possible by the fact that the molecules are all identical to each other. Mn_{12}Ac crystallizes in a tetragonal space group and all the molecules are iso-oriented. This is indeed a great advantage over other types of magnetic particles, which are very difficult to be made as monodisperse assemblies. In fact Mn_{12}Ac was the right molecule at the right time. In fact there was a large interest in the investigation of possible quantum effects in the relaxation of the magnetization in mesoscopic objects [7]. This field followed an original suggestion by Leggett, and had been widely developed on the theoretical side. However experimental evidence was lacking. In fact quantum effects depend exponentially on the size of the magnetic particles, and unless absolutely monodisperse assemblies are available, sophisticated measurements on individual particles must be performed.

Mn_{12}Ac shows a typical stepped hysteresis, which has been taken as the first evidence of quantum tunneling of the magnetization [8,9]. But let us proceed step by step. The first point to comment is that a hysteresis cycle is observed. This is observed also in bulk magnets, and in fact it is widely used, in particular for storing information. The origin of the hysteresis is irreversible phenomena associated to the movement of the walls separating different magnetic domains. In Mn_{12}Ac the origin is completely different, it is due to the slow molecular relaxation. In fact, the measurements are performed by first applying a strong field and then gradually reducing it. If one spends a very long time in measuring each point, the system has enough time to reach equilibrium which corresponds to zero magnetization.

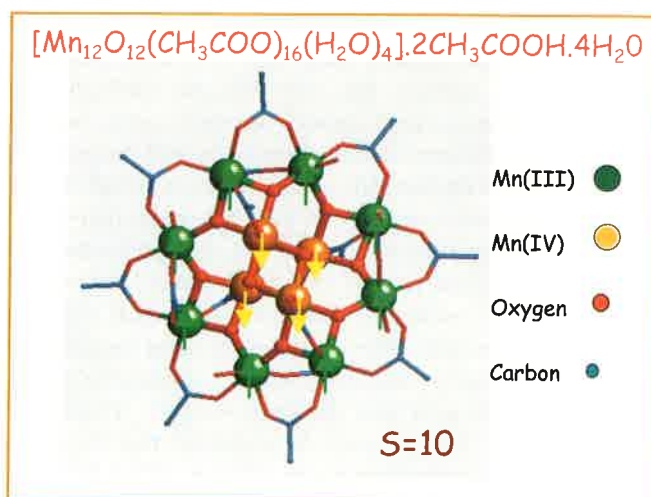
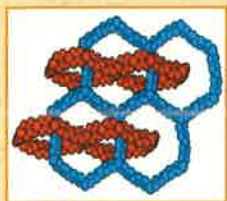


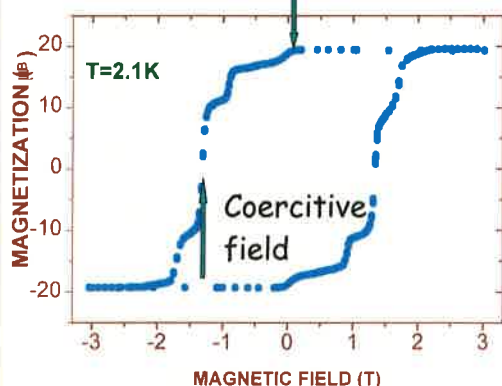
Figure 3 - Structure of Mn_{12}Ac . The arrows indicate the preferred spin orientation in the ground state. The crystals are tetragonal and the cluster has S_4 symmetry.



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

Remanent magnetization



Bistability: at zero field the magnetization can be either positive or negative depending on the history of the sample

Figure 4 - Magnetic hysteresis loop for a single crystal of Mn₁₂Ac with the external magnetic field parallel to the tetragonal axis.

This means that at low temperature one should spend a few months for each point, which is clearly difficult to be achieved. However, if only a few minutes are spent on each point then the magnetization does not have time to go to zero and only slightly decreases. In this way a hysteresis cycle is observed as shown in *figure 4*. In particular it is seen that at zero field the magnetization can be either positive or negative, depending on the history of the sample. This means that the molecules are bistable, and bistability is widely used for storing information. Now this opens the interesting perspective of storing information in a single molecule.

Looking in detail the hysteresis curve of Mn₁₂Ac one sees some steps. In the cycles measured at different temperatures the steps occur always at the same field. In particular steps are observed at $H = n \cdot 0.4 \text{ T}$, where $n = 0, 1, 2, \dots$. The key for the interpretation of these steps is relatively simple if one reflects that the Mn₁₂Ac molecules are certainly large enough to show some behavior reminiscent of that observed in bulk magnets, but certainly they are small enough to be well defined quantum objects. Indeed the relaxation of the magnetization can occur both through the thermally activated process described above, and through direct tunneling. This will occur most efficiently when pairs of levels have the same energies. We started by describing *figure 1* saying that pairs of levels $\pm M$ have the same energies. Therefore in zero field it must be expected that the tunnel mechanism is relatively efficient. When the field is different from zero, the matching of the energies is lost, the $M = +10$ will have a different energy from $M = -10$, the tunneling becomes less efficient. In fact the hysteresis cycle shows flat regions

(slow relaxation) at the fields where no matching of the energies of the levels occur. However this cannot go for ever: the $M = +10$ increases its energy on increasing the external field, as $+10g\mu_B H$, where g is a parameter related to the nature of the magnetic center, μ_B is the Bohr magneton and H is the external magnetic field, while $M = -9$ decreases as $-9g\mu_B H$. The two levels will have to meet and at this field the conditions for tunneling are restored. The knowledge of the energy levels of *figure 1* shows that these crossings occur at fields $H = n \cdot 0.4 \text{ T}$ in excellent agreement with the experimental data. The tunneling phenomena occur

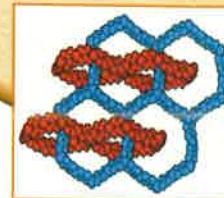
between pairs of levels which are thermally populated. For this reason the process has been termed thermally assisted quantum tunneling.

There is one question I have not taken into consideration so far, but which might be present in the mind of many readers: are you sure that the observed behavior is a molecular one, and not associated with some transition in the solid state? There is now convincing evidence, including specific heat measurements, but the most elegant is the observation of MCD spectra in solution without an applied field. MCD spectra measure the differential absorption of right and left circularly polarized light in the presence of an applied magnetic field. When the MCD spectra of Mn₁₂Ac were recorded in frozen solution they were found to be persistent when the field was removed. Further the sign of the differential absorption at zero field depended on the history of the sample. Therefore a hysteresis was observed in solution, ruling out the possibility of cooperative phenomena. Slow relaxation of the magnetization of Mn₁₂Ac therefore is a genuine molecular phenomenon.

After Mn₁₂Ac there have been several variations, starting from the most obvious ones which used different carboxylates or partially reduced the manganese ions. The latter category has provided some yet not resolved puzzle. If one electron is added to the Mn₁₂ cluster a species containing one manganese(II), seven manganese(III), and four manganese(IV) is obtained, with a ground state $S = 19/2$. Although genuine quantum tunneling should not be observed in a system with an odd number of unpaired electrons, the hysteresis curve shows a marked step at zero field. More work is needed in this area.

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



K. Wieghardt et al. 1984

Figure 5 - Structure of Fe₈. The arrows indicate the preferred spin orientation in the ground state.

Other examples of SMM have been found in Mn₄, Fe₄, CrMn₆, V₄ species [9]. These compounds show that in order to observe slow paramagnetic relaxation even small numbers of magnetic centers may be sufficient, provided that a relatively large spin state with a suitable barrier is present, with easy axis type magnetic anisotropy. However the second most investigated cluster is an octanuclear iron(III) complex, [Fe₈O₂(OH)₁₂(tacn)₆Br₈·9H₂O, Fe₈, where tacn = 1,4,7-triazacyclononane [10]. Fe₈ has the structure shown in figure 5. It has the same $S = 10$ ground state of Mn₁₂Ac, which can be simply justified by splitting the set of eight iron(III), $S = 5/2$, ions into two subsets, one of 6 up spins and 2 down spins. This qualitative assignment has been confirmed by polarized neutron experiments which have photographed a spin density corresponding to the above description. The barrier for the reorientation of the magnetization in Fe₈ is about one third of that observed in Mn₁₂. Correspondingly the slow relaxation of the magnetization and the hysteresis of Fe₈ is observed at lower temperature compared to Mn₁₂Ac. The other interesting feature of Fe₈ is that, while Mn₁₂Ac has tetragonal symmetry, it has no symmetry at all. This means that the magnetization encounters a barrier not only when it must go from +z to -z, but also when it moves in the xy plane. In order to have under-barrier tunneling the presence of a transverse field is of paramount importance. On the ground of molecular symmetry alone it can be expected that the tunneling mechanism is much more efficient in Fe₈ than in Mn₁₂Ac, and this is borne out by experimental data. In fact, while the relaxation of the magnetization of Mn₁₂Ac becomes extremely long at low temperature, and the pure

tunneling regime is never attained, in Fe₈ the relaxation time never becomes too long, and evidence of the pure tunneling regime, namely temperature independence of the magnetic relaxation, is obtained below 250 mK.

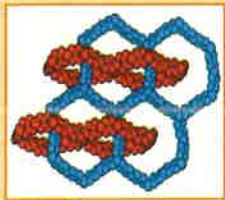
The SMM are becoming a true gold mine for observing quantum phenomena, and somebody is thinking about the possibility of using them in order to store information for quantum computing. For instance it had long been predicted that the so-called Berry phase could be observed in magnets. If a variable transverse field, i.e. perpendicular to the easy axis, is applied the so called tunnel splitting is observed to oscillate. The tunnel splitting is the separation of the $M = \pm 10$ levels, determining the tunnel phenomenon. In semi-classical treatment the splitting is due to the movement of two magnetic vectors, one clock- and the other anticlock-wise.

The conclusion one can reach is that molecular techniques are now providing much new physics, especially in the extremely vivacious field of nanostructures, where it can be expected to observe coexistence of quantum and classical behaviors. The limitations so far have been associated with the difficulties of growing larger clusters, but many ingenious chemists are operating and each month new larger molecules are synthesized. The best achievements so far have been obtained with non-magnetic metal ions: Müller recently reported a cluster comprising 256 molybdenum ions [11], and the same group was able to embed in another molybdenum cluster 30 magnetic iron(III) ions. The latter has an appealing quasi spherical structure, with an $S = 0$ ground state. However the separation from the first excited state must be extremely small, because the magnetization does not show any anomaly even at very low temperatures. In this sense the cluster can be considered as a tiny piece of a bulk antiferromagnet, with a behavior which corresponds to a classical rather than to a quantum object.

It is easy for me to predict that in the next few years many more large magnetic clusters will be reported, going closer and closer to the bulk limit, and chemists will be more and more involved in learning how to design complex magnetic objects. For sure all these achievements have been made possible by the enthusiastic work of a great scientist, Olivier Kahn.

Acknowledgements

The financial support of the Research Network Molnanomag, HPRNCT-1999-00012, is gratefully acknowledged.

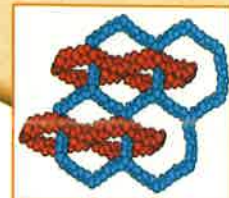


MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

References

- [1] Carlin R.L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**.
[2] Kahn O., *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
[3] Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A., *Nature*, **1993**, *365*, p. 141.
[4] Gatteschi D., Caneschi A., Pardi L., Sessoli R., *Science*, **1994**, *265*, p. 1054.
[5] Christou G., Gatteschi D., Hendrickson D.N., Sessoli R., *MRS Bulletin*, **2000**.
[6] Aubin S.M.J., Wemple M.W., Adams D.M., Tsai H.-L., Christou G., Hendrickson D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 746.
[7] *Quantum Tunneling of Magnetization QTM '94*, Gunther L., Barbara B., Eds. NATO ASI Ser. E, vol. 301, Kluwer, Dordrecht, **1995**.
[8] Friedman J., Sarachik M.P., Tejada J., Maciejewski J., Ziolo R., *Phys. Rev.Lett.*, **1996**, *76*, p. 3820.
[9] Thomas L., Lioni F., Ballou R., Gatteschi D., Sessoli R., Barbara B., *Nature*, **1996**, *383*, p. 145.
[10] Yoo J., Brechin E.K., Yamaguchi A., Nakano M., Huffman J.C., Maniero, A.-L. Brunel, L.C. Awaga, K. Ishimoto, H. Christou, G. Hendrickson, D.N. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, p. 3615.
[11] Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A., *JCS Chem. Comm.*, **2000**, p. 725.
[12] Wernsdorfer W., Sessoli R., *Science*, **1999**, *284*, p. 133.
[13] Müller A., Serain C., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 2.



Vers des machines et des moteurs moléculaires

Jean-Paul Collin, directeur de recherche CNRS, Christiane Dietrich-Buchecker, directeur de recherche CNRS et Jean-Pierre Sauvage*, directeur de recherche CNRS

Summary Towards molecular machines and motors

Much synthetic effort is currently being invested in the design and synthesis of molecular motors or machines, i.e. synthesis of multicomponent molecular assemblies able to undergo various motions under the action of an external signal (heat, light, redox processes...). Catenanes and rotaxanes, both characterized by their mechanical links, appear well suited for the construction of artificial molecular machines in which some parts can be set in motion while the others stay motionless. Taking advantage both of the topological properties of rotaxanes and of the stereoelectronic requirements of transition metals we achieved recently the synthesis of a multicomponent system able to undergo contraction and stretching motions analogous, at the molecular level, to those observed in skeletal muscles and that of a photoactive rotaxane in which the threading/dethreading process can be induced by heat and light respectively.

Mots-clés Key-words

Muscle moléculaire, rotaxane, photoactif, métaux de transition.
Molecular muscle, rotaxane, photoactive, transition metals.

Olivier Kahn et son école ont contribué de manière spectaculaire au développement de la chimie de coordination, non seulement par leur travail de pionnier dans le domaine du magnétisme moléculaire [1, 2] mais également en élaborant des édifices à réseaux entrelacés particulièrement séduisants du point de vue esthétique et à topologie originale [3].

Nos travaux dans le domaine de la chimie topologique ont principalement été orientés vers l'élaboration de molécules à graphe moléculaire non-plan. L'effet de matrice tridimensionnelle (« template effect »), induit par un ou plusieurs atomes de cuivre(I), a permis de synthétiser des caténanes (anneaux entrelacés) ou des nœuds moléculaires (dont le classique nœud de trèfle) [4]. Ces molécules semblaient inaccessibles avant l'introduction des méthodologies de synthèse de type « template » [5].

Depuis 7 ou 8 ans, notre groupe [6] ainsi que d'autres équipes [7, 8] ont ajouté une **dimension dynamique** à l'élaboration de ces composés : sous l'action d'un signal extérieur (souvent électrochimique), un anneau se déplace le long d'un axe sur lequel il est enfilé ou une roue tourne d'un demi-tour autour de son axe central. De tels systèmes, à plusieurs constituants, ont été baptisés « machines moléculaires ». Une partie de la molécule se déplace de manière contrôlée, alors que les autres constituants peuvent être considérés comme immobiles. De nombreux systèmes biologiques possèdent cette propriété, dont certains sont essentiels au fonctionnement de la cellule : ATPase (moteur rotatif) [9] ou kinésine-microtubule [10]. Au cours de cette courte revue, nous aimerions discuter deux exemples récents issus des travaux de notre équipe : (1) un dimère de « rotaxane », dont le comportement peut rappeler celui d'un muscle et (2) une première approche à des composés mis en mouvement par voie purement photochimique.

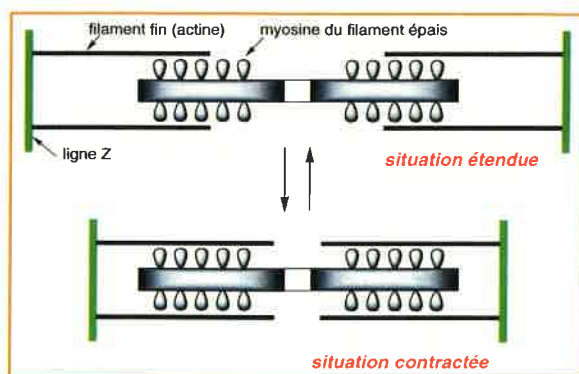
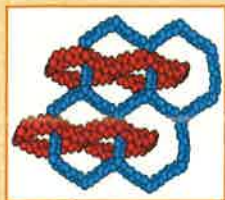


Figure 1 - Représentation schématique des deux formes (contractée ou étirée) du muscle strié.

Vers des muscles moléculaires de synthèse

L'étude de la structure et du mode de fonctionnement des muscles striés, amplement développée au cours des trois dernières décennies, permet aujourd'hui de comprendre comment se font les mouvements dans ces moteurs linéaires que sont nos muscles [11]. Le complexe actine/myosine, constituant essentiel des muscles striés, est schématiquement représenté *figure 1*.

* Laboratoire de chimie organominérale, UMR 7513 du CNRS, Université Louis Pasteur, Faculté de Chimie, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex, Tél. : 03 90 24 13 61. Fax : 03 90 24 13 68. E-mail : sauvage@chimie.u-strasbg.fr



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

Cette forme simplifiée d'un système biologique complexe a le mérite de montrer que le mouvement de translation du filament épais le long des filaments minces d'actine présente, à l'évidence, de fortes analogies avec un moteur linéaire classique constitué par un piston actionné à l'intérieur d'un cylindre.

Dans l'optique d'un modèle moléculaire synthétique capable d'assumer des fonctions semblables à celles observées dans le complexe myosine/actine, un rotaxane (assemblage moléculaire constitué d'un cycle enfilé sur un brin linéaire) dont l'anneau peut se déplacer réversiblement le long de l'axe sur lequel il est enfilé, peut être pris en considération, même si ce modèle est primitif.

Cependant, il nous a semblé qu'un édifice moléculaire plus complexe présentant la topologie d'un **dimère de rotaxane** semblable à celle représentée sur la *figure 2*, pourrait être le siège de mouvements de contraction et d'étirement déclenchés par un signal extérieur et de ce fait constituerait, à l'échelle moléculaire, un modèle nettement plus élaboré d'un muscle strié.

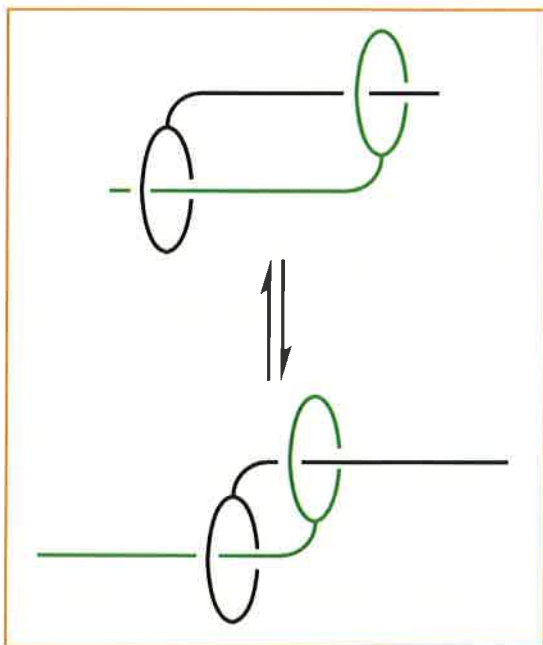


Figure 2 - Un dimère de rotaxane présente la topologie idéale pour mimer le fonctionnement du muscle.

Principe de construction et de mouvement

Comme le montre clairement le schéma de la *figure 2*, la molécule cible doit contenir deux entités monomères, identiques mais distinctes (par exemple une verte et une noire), chacune de ces entités

comportant un cycle lié de manière covalente à un fragment linéaire ou filament. L'édifice moléculaire obtenu par réaction de dimérisation entre deux telles unités monomères étant constitué par deux anneaux et deux filaments liés de manière exclusivement mécanique, on conçoit aisément qu'il pourra être le siège de mouvements de contraction-étirement par simple coulissement réciproque de l'anneau appartenant à l'une des unités le long du filament de l'autre unité.

Le principe très général d'un modèle de muscle étant acquis, restait à préciser comment pourront être induits des mouvements de translation réciproques entre les deux unités monomères constitutives du système envisagé. Tirant profit de l'expérience et des informations collectées tout au long de nos travaux antérieurs (synthèses « templates » de rotaxanes, caténanes et nœuds mettant en jeu les couples phénanthroline-cuivre(I) ou terpyridine-fer(II) [4, 12]), il semblait judicieux d'utiliser un macrocycle contenant une phénanthroline comme site chélatant alors que la partie linéaire contiendrait deux sites de coordination différents, à savoir un site bidenté (phénanthroline) et un site terdenté (terpyridine). C'est précisément la présence de deux sites de coordination différents dans les filaments qui, associée aux exigences stéréoelectroniques spécifiques de deux métaux de transition distincts [cuivre(I) et zinc(II)], sera à l'origine d'un mouvement de type contraction-étirement déclenché par un signal chimique. Le schéma de la *figure 3* décrit le mode de fonctionnement théorique du modèle envisagé.

Le processus de double enfilage conduisant au rotaxane dimère étant induit par le cuivre(I), bien connu pour former préférentiellement des complexes tétracoordinés à géométrie tétraédrique, le « muscle » moléculaire sera au départ obtenu sous sa forme étendue (haut de la *figure 3*). Dans cette forme, chacun des ions cuivre(I) se trouvera coordonné à deux phénanthrolines bidentées, l'une appartenant au macrocycle de l'une des unités monomères, l'autre étant intégrée dans le filament du second monomère. L'élimination du cuivre(I) par « démétallation » donnera accès à un ligand libre susceptible d'être « remétallé » par un sel de zinc(II). Le zinc(II) manifeste une forte préférence pour des complexes pentacoordinés. Cette tendance prononcée du zinc(II) devrait induire un mouvement de coulissage réciproque de l'un des monomères par rapport à l'autre de manière à amener la phénanthroline de chacun des macrocycles en face du site terpyridinique de chacun des filaments. Ce mouvement de contraction, permettant à chacun des ions zinc(II) d'être pentacoordiné, devrait conduire

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

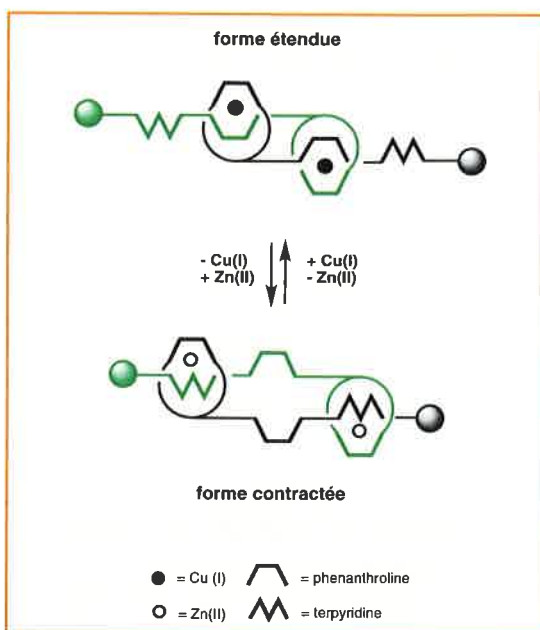
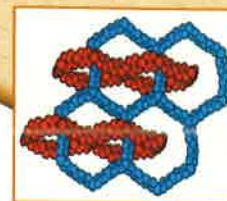


Figure 3 - Les deux formes (étendue et contractée) du muscle moléculaire synthétique. L'interconversion (réversible) entre les deux formes est déclenchée en modifiant la nature des deux métaux localisés dans les sites de coordination du rotaxane dimère.

au « muscle » dans sa forme contractée (bas de la figure 3). Un mouvement inverse d'extension devrait permettre de retourner à la forme étendue initiale. Ce dernier pourrait simplement être provoqué par une addition de sel de cuivre(I) au complexe dinucléaire de zinc(II).

Réalisation [13, 14]

La synthèse effective d'un édifice moléculaire présentant toutes les caractéristiques topologiques et les propriétés dynamiques du système théorique de la figure 3 impliquait bien sûr un choix judicieux de tous ses éléments constitutifs. Ces choix, dictés à la fois par des considérations de taille, de géométrie, de rigidité et d'affinité des ligands vis-à-vis du cuivre(I) et du zinc(II), nous ont progressivement amenés à définir de manière très précise la nature chimique de chacun des fragments (figure 4).

Un macrocycle contenant 31 atomes s'avéra de taille optimum : à la fois suffisamment grand, de manière à permettre un enfilage aisé d'un brin linéaire, mais en même temps suffisamment petit et rigide, évitant de ce fait la formation d'un complexe de cuivre(I) intramolécule entre la phénanthroline du cycle et la phénanthroline de la partie linéaire adjacente.

La phénanthroline du filament a été choisie substituée par deux groupements méthyle en α des azotes

(afin d'obtenir des complexes de Cu(I) stables) et deux groupements phényle en position 3 et 8, afin de conférer au brin la plus grande rigidité et linéarité possible. Pour le constituant terdenté, une 5,5"-diméthyl-terpyridine convenait parfaitement dans la mesure où la fonctionnalisation aisée des groupements méthyle permettait sa connexion ultérieure aux autres fragments.

L'intégrité de l'édifice moléculaire, subissant des mouvements de contraction et d'étirement, devait être assurée par l'adjonction à chacune de ses extrémités de « bouchons » volumineux interdisant tout processus de désenfilage. Le couplage de tous ces différents synthons entre eux a donné accès au ligand multisite monomère nécessaire à la construction d'un « muscle » synthétique (bas de la figure 4). Enfin la réaction de double enfilage induite par le cuivre(I) entre deux tels ligands monomères a conduit au complexe dinucléaire, dimère de « rotaxane » dans sa forme étendue, la forme contractée étant obtenue comme prévu par la « démétallation » au cyanure de potassium, suivie par une « remétallation » avec du nitrate de zinc(II). L'addition d'un excès de cuivre(I) au complexe de zinc nous a effectivement permis de retrouver, et cela de manière quantitative, le « muscle » sous sa forme étendue initiale.

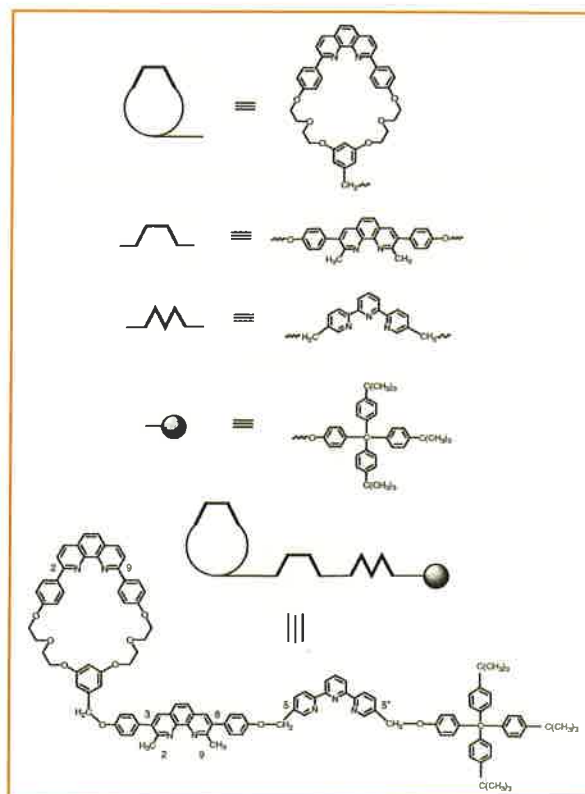
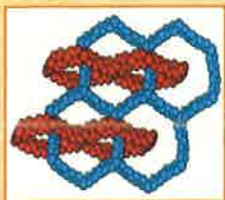


Figure 4 - Signification chimique des symboles utilisés et unité constitutive du dimère de rotaxane.



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

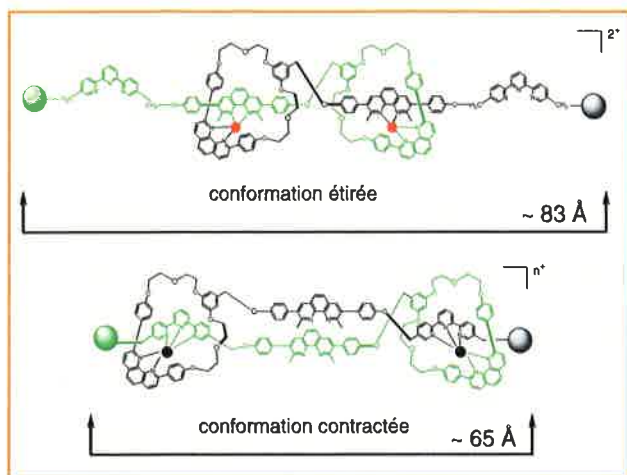


Figure 5 - Les deux états du « muscle » avec leurs longueurs respectives : 83 Å pour la forme étirée, 65 Å pour la forme contractée.

Ces mouvements alternés de contraction-étirement déclenchés par un signal chimique nous ont ainsi donné accès aux deux formes possibles du « muscle » représentées sur la *figure 5*, en même temps que leurs longueurs respectives évaluées à l'aide de modèles moléculaires compacts (CPK). Il est intéressant de noter que la variation de longueur entre ces deux formes, 83 Å pour la forme étendue et 65 Å pour la forme contractée, est très proche de celle observée pour les muscles striés de nos organismes (~ 27 %).

Vers des machines moléculaires mises en mouvement par une irradiation lumineuse

Jusqu'à présent, la plupart des mouvements initiés dans les systèmes moléculaires ont fait appel à des perturbations de type chimique ou électrochimique [8, 15]. Or il est bien établi que de nombreuses modifications d'ordre chimique ou structural peuvent être induites par excitation lumineuse. Des exemples récents, proposés par Balzani et collaborateurs [16], ont montré que le piégeage de l'état excité d'une partie du système, par un donneur ou un accepteur d'électron, conduit à un système réduit ou oxydé. Celui-ci évoluera ensuite par un processus dynamique. Dans un caténane, un anneau tournera à l'intérieur d'un autre anneau alors que, pour un rotaxane, un anneau subira une translation le long du brin qui le traverse. Le processus général correspond à une réaction électrochimique photo-induite avec consommation d'un piègeur redox (« sacrifié »).

Un autre type de réaction photochimique, impliquant des états excités de nature dissociante, pourrait également conduire à des mouvements de grande amplitude. La famille des complexes du type $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (bipy = 2,2'-bipyridine) a été surtout étudiée pour ses applications possibles dans le domaine de la conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique. A cet égard, la stabilité photochimique est une des qualités essentielles des composés impliqués. Dans certains cas cependant, on a pu observer la photodissociation de tels complexes. Les principaux niveaux énergétiques, état fondamental et états excités, caractéristiques de cette famille de composés sont représentés *figure 6*.

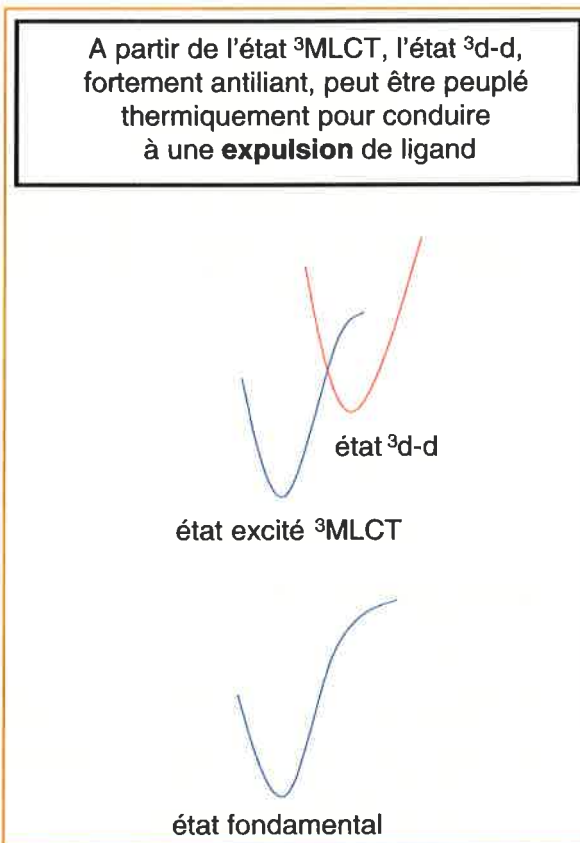


Figure 6 - Les principaux niveaux énergétiques de la famille des complexes du type $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (bipy = 2,2'-bipyridine).

Il apparaît que le peuplement thermique d'un état fortement antiliant $^3\text{d-d}$ peut intervenir à partir d'un état $^3\text{MLCT}$, à condition que le champ de ligand autour du métal soit tel qu'il rapproche suffisamment ces niveaux. L'utilisation de ligands stériquement encombrés du type 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbp) ou 4,4'-diméthyl-6,6'-diphényl-2,2'-bipyridine (dm-dphbp) associés à un cœur $\text{Ru}(\text{phen})_2$, (phen = 1,10-phénanthroline) conduit à des complexes de ruthénium(II) très stables à l'état

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

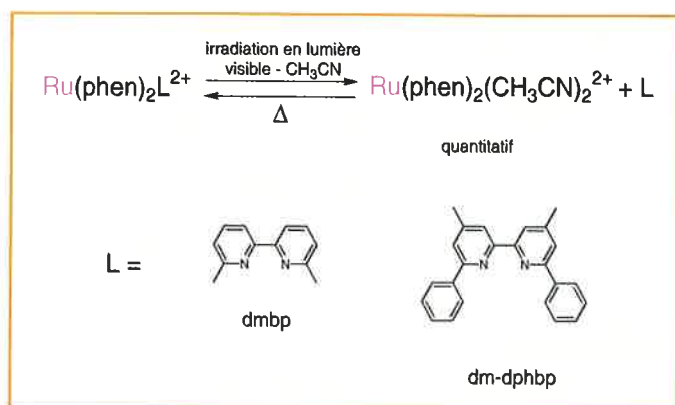
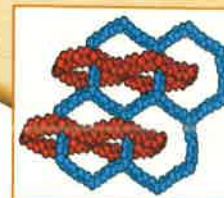


Figure 7 - Labilisation photochimique sélective d'un ligand stériquement encombrant (L) dans les complexes du type $\text{Ru(phen)}_2\text{L}^{2+}$. L = 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbp) ou 4,4'-diméthyl-6,6'-diphényl-2,2'-bipyridine (dm-dphbp).

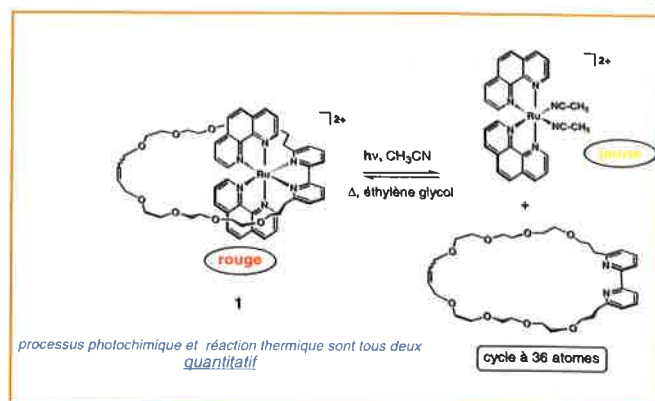


Figure 9 - Sous irradiation lumineuse le macrocycle est expulsé sélectivement et quantitativement du complexe de ruthénium – sa « recoordination », obtenue par voie thermique, s'avère elle aussi quantitative.

fondamental mais susceptibles de subir une dissociation par voie photochimique [17].

Comme indiqué sur la *figure 7*, ces complexes subissent, par irradiation lumineuse dans un solvant coordonnant (CH_3CN), une photolabilisation du ligand encombré, sélective et efficace. La sphère de coordination du ruthénium est alors complétée par deux molécules de solvant. Le système est réversible car la réaction thermique inverse s'avère être quantitative.

Un autre système, dans lequel la bipyridine encombrée est substituée photochimiquement par un chélate du type bis-nitrile [18], a permis de montrer que la photosubstitution d'un chélate par un autre chélate était aussi réalisable avec la même sélectivité et efficacité. Ces deux exemples ouvrent la voie à des systèmes plus complexes pouvant faire intervenir caténanes et rotaxanes.

Un système réversible fondé sur un rotaxane, dans lequel la dissociation photochimique serait suivie d'une recombinaison thermique, est représenté schématiquement *figure 8* [19].

Une première approche synthétique, dont le schéma

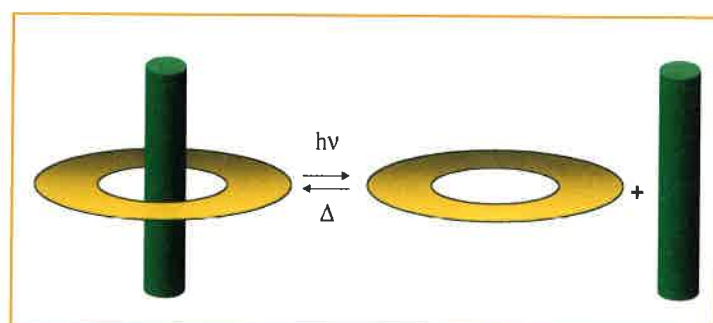


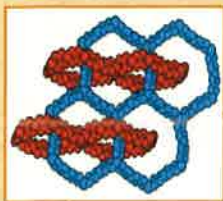
Figure 8 - Vers des rotaxanes photoactifs : insertion de l'axe dans l'anneau et sa dissociation.

de principe est donné *figure 9*, a été réalisée sur la base des systèmes décrits précédemment.

Dans ce système, le chélate bipyridine est incorporé dans un macrocycle (36 atomes) englobant l'entité Ru(phen)_2 , la contrainte stérique étant assurée par les fonctionnalisations opérées en position α des azotes de la bipyridine. Le comportement photochimique du complexe **1** a été examiné dans l'acétonitrile, à la fois par spectroscopie UV-visible et par RMN du proton. Sous irradiation lumineuse, la photolabilisation sélective et quantitative du macrocycle a été observée par ces deux méthodes d'investigation. La *figure 10* représente les différents spectres d'absorption électronique d'une solution du complexe **1** dans l'acétonitrile enregistrés au cours de l'irradiation.

Après quelques minutes d'irradiation, il n'y a plus d'évolution et le dernier spectre enregistré correspond bien au complexe $\text{Ru(phen)}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^{2+}$ attendu. La présence de deux points isobestiques à 342 et 406 nm traduit la grande sélectivité de la réaction photochimique. L'efficacité de ce système est légèrement moindre à celle observée pour le complexe $\text{Ru(phen)}_2(\text{dmbp})^{2+}$ [16], ce qui semble indiquer que le macrocycle, malgré sa taille importante, amène une gêne lors du processus de désenfilage. La réaction thermique de « recoordination » du chélate macrocyclique, bien qu'obtenue dans des conditions de réaction drastiques (éthylène glycol à reflux), s'est avérée être également quantitative.

Ces premiers résultats encourageants devraient permettre la synthèse d'édifices moléculaires plus complexes de type caténane ou rotaxane et conduire ainsi à l'obtention de « machines moléculaires » mises en mouvement par voie purement photochimique, sans utilisation d'aucune autre



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

source d'énergie que la lumière. Dans de tels systèmes, des mouvements de rotation ou de translation seront à la base de futurs moteurs rotatifs ou linéaires.

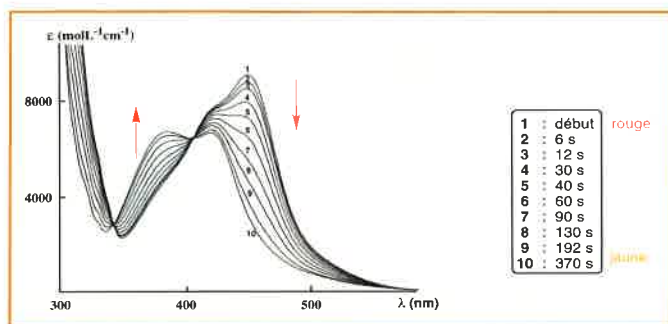


Figure 10 - Variation du spectre d'absorption électronique d'une solution d'acétonitrile contenant le complexe de ruthénium 1 en fonction du temps d'irradiation.

Conclusion

A l'évidence, Olivier Kahn était sensible à la beauté des objets moléculaires. Il était également fasciné par les composés possédant une topologie originale, et en particulier les entrelacs ou les nœuds. Cependant, son œuvre démontre clairement qu'il attachait une grande importance à la fonction et aux propriétés des assemblages moléculaires élaborés dans son groupe. A travers un certain nombre de discussions avec notre équipe, il avait exprimé son intérêt pour la dimension dynamique des machines moléculaires primitives réalisées à partir de caténanes et de rotaxanes. Malheureusement, une vraie collaboration associant propriétés magnétiques et molécules en mouvement n'a pas eu le temps de voir le jour.

Remerciements

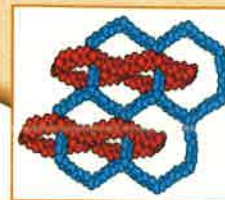
Nous voudrions remercier tous les chercheurs qui ont participé avec enthousiasme aux travaux discutés dans cet article et dont les noms figurent dans la bibliographie. Le CNRS, l'université Louis Pasteur de Strasbourg et les Communautés Européennes sont également remerciés pour leur soutien financier.

Références

- [1] Kahn O., Martinez C.J.; *Science*, **1998**, 279, p. 44.
- [2] Kahn O., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, p. 647.
- [3] Stumpf H.O., Ouahab L., Pei Y., Grandjean D., Kahn O., *Science*, **1993**, 261, p. 447.
- [4] Dietrich-Buchecker C., Rapenne G., Sauvage J.-P., *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*; J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, Éd. Wiley-VCH Weinheim, **1999**.
- [5] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, M.W. Hosseini, Éditeurs, volume 9, *Templating, self-assembly, and self-organization*, **1996**.
- [6] Sauvage J.-P., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, p. 611.
- [7] Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 3348.
- [8] Bissel R.A., Córdova E., Kaifer A.E., Stoddart J.F., *Nature*, **1994**, 369, p. 133.
- [9] Boyer P.D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 2296.
- [10] Sablin E.P., *Current Opinion in Cell Biology*, **2000**, 12, p. 35.
- [11] Rayment I., Holden H.M., Whittaker M., Yohn C.B., Lorenz M., Holmes K.C., Milligan R.A., *Science*, **1993**, 261, p. 58.
- [12] Collin J.-P., Gavina P., Sauvage J.-P., *Chem. Commun.* **1996**, p. 2005.
- [13] Jiménez M.C., Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.-P., De Cian A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 1295.
- [14] Jiménez M.C., Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 3284.
- [15] Livoreil A., Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 9399.
- [16] a) Livoreil A., Sauvage J.-P., Armaroli N., Balzani V., Ventura B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 1214.
b) Armaroli N., Balzani V., Collin J.-P., Gavina P., Sauvage J.-P., Ventura B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 4397.
- [17] Laemmel A.C., Collin J.-P., Sauvage J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, p. 383.
- [18] Baranoff E., Collin J.-P., Furusho Y., Laemmel A.C., Sauvage J.-P., *J.C.S. Chem. Comm.*, **2000**, p. 1935.
- [19] Collin J.-P., Laemmel A.C., Sauvage J.-P., *New J. Chem.*, **2001**, 25, p. 22.

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



Multistabilité moléculaire.

Implications pour les commutateurs et machines moléculaires

Jean-Pierre Launay*, professeur à l'université Paul Sabatier, Toulouse, et à l'Institut Universitaire de France

Summary Molecular multistability. Implications for Molecular Switches and Machines

Following the considerations initiated in 1988 on molecular bistability (O. Kahn and J.-P. Launay, *Chemtronics*, 1988, 3, p. 140), we discuss the necessary conditions to obtain a *unidirectional* molecular rotation (able to perform work if the motion is maintained by energy supply), starting from a molecular system presenting multistability. This appears possible by driving its potential energy curve between two states, the most efficient way using two asymmetric potentials shifted one from the other. The classical model of this motor is built from a cogged wheel, with two active pawls in an out-of-phase synchronization.

Mots-clés

Bistabilité, hystérésis, moteurs moléculaires, machines moléculaires, commutateurs moléculaires.

Key-words

Bistability, hysteresis, molecular motors, molecular machines, molecular switches.

« Il faut se fixer des défis, de préférence ambitieux. Ils jouent le rôle de la lumière au bout de la route » (O. Kahn).

La bistabilité était une notion qui fascinait Olivier Kahn. Dans un article publié en 1988 [1], nous avons cherché à formaliser le concept, en utilisant notamment des réseaux de courbes d'énergie potentielle modifiées par une perturbation extérieure (*figure 1*). Dans ces courbes, l'énergie potentielle était portée en fonction de « l'état », c'est-à-dire, pour le cas qui sera considéré ici d'une molécule isolée, une coordonnée interne décrivant la géométrie du système. La perturbation, qui est imposée et contrôlée de l'extérieur, était typiquement un champ électrique ou magnétique pouvant varier de façon continue. Ainsi ces courbes permettaient de prévoir la réponse (état) d'un système en fonction de la commande (perturbation) appliquée, tout en tenant compte des aspects microscopiques (agitation thermique, effet tunnel éventuel, etc.), en utilisant les raisonnements généraux de la théorie des catastrophes [2]. La « promenade » sur ces réseaux de courbes permettait de clarifier les conditions de passage d'un état stable dans un autre, et notamment d'apparition ou non d'un hystérésis. Notre préoccupation était alors orientée vers les systèmes moléculaires (matériaux ou même molécule unique) permettant de stocker une information sous forme binaire.

Ce type de problème reçoit actuellement une nouvelle impulsion, avec l'essor des nanosciences et des nanotechnologies, et en particulier les nombreuses propositions de « machines » et « moteurs » moléculaires [3]. Or les interrogations sur le stockage moléculaire de l'information et sur la

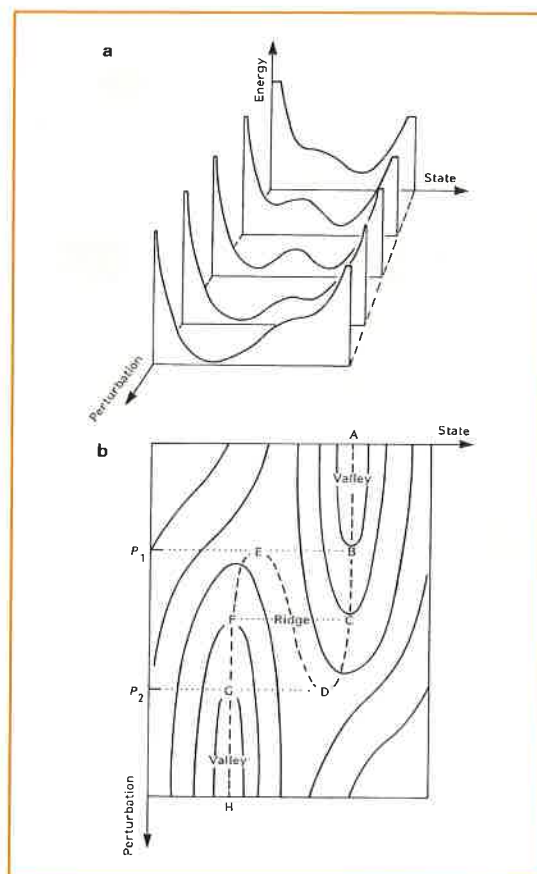
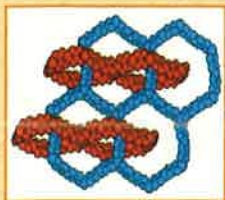


Figure 1 - Énergie en fonction de l'état (ici la géométrie de la molécule) et de la perturbation. (a) vue tridimensionnelle ; (b) vue en courbes de niveau. (Réf. [1], Copyright John Wiley 1988, rep. autor.).

* CEMES, CNRS, 29, rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 04. Tél. : 05 62 25 78 32. Fax : 05 62 25 79 99. E-mail : launay@cemes.fr



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

mécanique à très petite échelle sont liées. Le contrôle de l'évolution d'un système microscopique passant d'un état à un (ou plusieurs) autre(s) d'énergie(s) voisine(s) est important, aussi bien pour la conception de mémoires binaires moléculaires, que pour la réalisation d'un véritable moteur. Nous appellerons moteur un dispositif conduisant à un mouvement *unidirectionnel*, susceptible de fournir un travail par apport permanent d'énergie, par exemple une rotation *dans un sens déterminé* (figure 2).

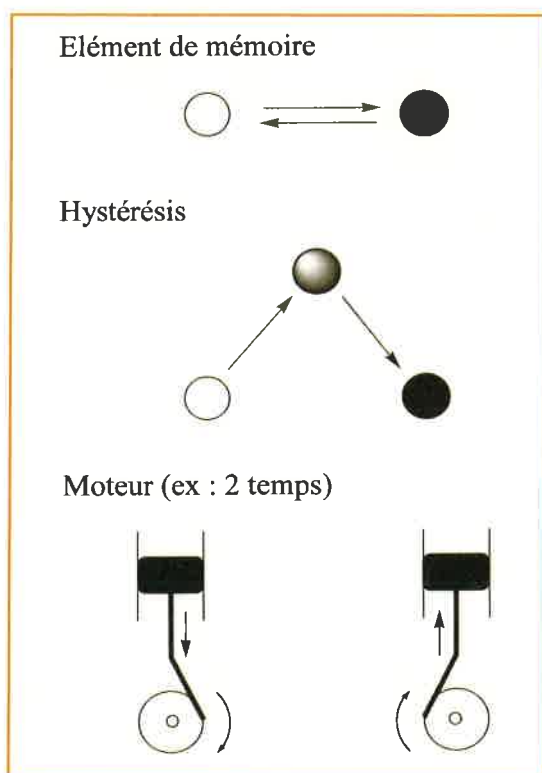


Figure 2 - Relation entre mémoires, hystérésis, et moteurs.

Dans le présent article, la réflexion menée en 1988 a été élargie pour intégrer les résultats récents concernant la détection du mouvement d'objets nanométriques [4, 5]. Le cas de la commutation moléculaire (au sens électrique du terme) ne sera pas développé ici, car on peut le considérer comme résolu expérimentalement [6]. Signalons simplement que nous avons réussi récemment à associer la propriété (bien connue) de bistabilité d'un photochrome réversible avec le phénomène de transfert électronique intramoléculaire intervalence [6c]. Le phénomène ainsi contrôlé est un transfert complet d'électron entre deux sites redox, et de ce fait nous disposons d'un « commutateur électronique » jouant entre les deux sites le même rôle que son

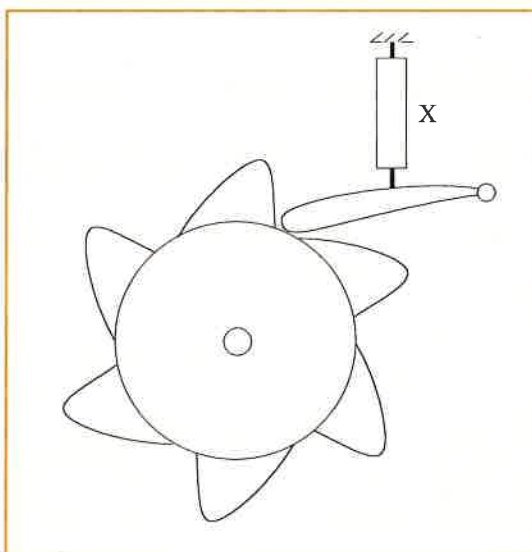


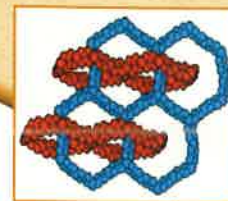
Figure 3 - Paradigme de la roue à cliquet (adapté de Feynman) [8]. X désigne soit un ressort, soit un actionneur. Si X est un ressort, alors qu'au niveau macroscopique une agitation aléatoire peut générer un mouvement unidirectionnel, au niveau microscopique, il n'en est plus de même. En effet, l'énergie se répartit sur tous les degrés de liberté, y compris celui correspondant à la position du cliquet, de sorte que ce dernier peut sauter au moment où la roue tend à tourner en sens inverse.

équivalent macroscopique entre deux conducteurs métalliques.

Revenons maintenant aux machines et moteurs moléculaires. L'objectif considéré ici est l'obtention d'un mouvement de rotation unidirectionnel pour un équipage mobile (« roue » voir figure 3), mais les concepts développés s'appliqueront aussi au cas d'un mouvement de translation, ce dernier étant le cas limite lorsque le diamètre de la roue devient très grand. On se placera dans une approche semi-classique, c'est-à-dire que le comportement pourra être décrit par une courbe d'énergie potentielle $E = f(\theta)$, θ étant l'angle de rotation définissant la position de l'équipage mobile, et on recherchera les conditions à remplir pour que le système occupe successivement et dans un ordre déterminé un certain nombre de « stations » correspondant à des minimums locaux de la courbe. Notons qu'il est très difficile d'entretenir un mouvement *cohérent* de rotation avec un objet quantique, et de prouver son occurrence. Une discussion plus détaillée de la distinction entre rotateur quantique et semi-classique peut être trouvée dans la référence [7]. Pour obtenir un mouvement moléculaire *efficace*, c'est-à-dire *unidirectionnel*, il ne suffit pas de disposer d'une molécule présentant une surface de potentiel sophistiquée, par exemple asymétrique, et

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



de la soumettre à l'agitation thermique (voir *figure 3*). L'analyse détaillée du comportement de tels systèmes, de type « roue à cliquet », montre que ceux-ci ne peuvent fournir de travail dans ces conditions, une conclusion certes désolante, mais bien conforme au deuxième principe de la thermodynamique, comme l'avait montré Feynman [8]. Notons que l'entretien de la « directionnalité » du mouvement ne peut pas reposer non plus sur l'inertie (négligeable à cette échelle), alors que c'est souvent le cas dans le monde macroscopique. L'étude des conditions nécessaires à l'apparition d'un mouvement orienté est un domaine actif de recherche inspiré en particulier de la biologie. Un cas-école important est celui de la courbe d'énergie potentielle commutable, évoluant de façon contrôlée entre un potentiel plat et un potentiel asymétrique (*figure 4-1*) [9, 10] (ceci pourrait être réalisé à

positions possibles s'étale, et si le retour vers le potentiel asymétrique est effectué au moment opportun, il y a un déplacement d'ensemble à contre-sens des dents. Ce type de moteur est appelé « brownien » car il *s'accommode* du mouvement brownien, et même l'utilise dans une des phases du fonctionnement. Mais il y a en outre consommation irréversible d'énergie pour passer d'une courbe de potentiel à l'autre. Le secret du mouvement unidirectionnel réside dans la manipulation contrôlée de la courbe (plus généralement surface) d'énergie potentielle. Comme on le verra plus loin, cette manipulation de la courbe peut être effectuée en mettant en jeu différentes sources d'énergie.

La possibilité effective d'obtenir un mouvement linéaire orienté avec un tel système a été établie expérimentalement par Prost *et coll.*, en utilisant des particules colloïdales soumises à un potentiel électrique en dent de scie [10]. Mais si on veut utiliser ce principe de commutation « potentiel plat/potentiel en dent de scie » pour obtenir des mouvements de rotation intramoléculaires, on constate rapidement que les périodes expérimentalement accessibles pour le processus de commutation sont beaucoup trop longues par rapport aux temps caractéristiques des mouvements de rotation. De ce fait, la distribution de positions du système sera tellement étalée entre deux commutations que le rendement de déplacement sera très faible.

Une modification possible est alors de mettre en jeu deux potentiels asymétriques décalés (*figure 4-2*). Dans ces conditions, on prévoit qu'après un cycle de commutation, le système aura évolué de manière déterministe dans un sens particulier [11]. Ce principe de fonctionnement, basé sur la modification forcée de courbes (surfaces) d'énergie potentielle, est plus robuste que le précédent et paraît utilisable dans le cas de mouvements intramoléculaires. Un effet précurseur est *l'hystérésis électrochimique*, établi par Sano et Taube, qui ont montré en 1994 qu'un complexe binucléaire de ruthénium, soumis à des cycles d'oxydation et de réduction, ne parcourait pas le même chemin à l'aller et au retour [12] : dans ce complexe, l'un des atomes de ruthénium peut être coordonné soit à un atome de soufre, soit à un atome d'oxygène, la première possibilité étant favorisée dans le degré d'oxydation II, et la deuxième dans le degré d'oxydation III. L'évolution du système peut être expliquée à partir des courbes de la *figure 1*, avec comme « perturbation » l'oxydoréduction électrochimique, et comme « état » résultant le mode de coordination du ruthénium. On peut en effet considérer que l'oxydoréduction permet de réaliser la commutation entre des potentiels asymétriques, et qu'ensuite, le système s'adapte à la

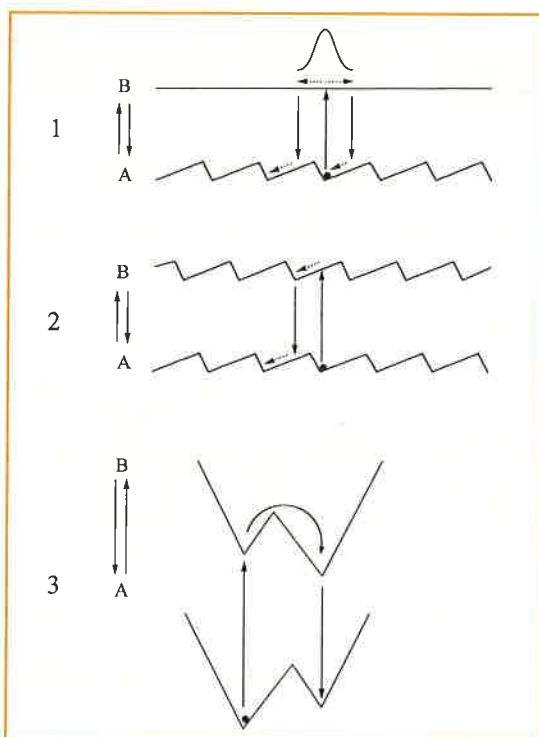
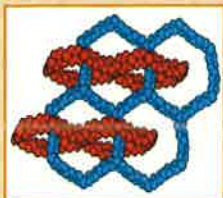


Figure 4 - 1) Commutation entre un potentiel asymétrique et un potentiel plat ; 2) Commutation entre deux potentiels asymétriques décalés ; 3) Commutation entre deux potentiels ne présentant que deux minima, avec excitation thermique possible (cas de l'hystérésis électrochimique de Sano et Taube [12]).

partir de la structure de la *figure 3* en pilotant le cliquet, c'est-à-dire en l'obligeant à adopter une position relevée ou abaissée grâce à un actionneur). Sur la *figure 4-1*, on voit qu'initialement le système est piégé dans un des minimums. Après la transition conduisant au potentiel plat, la distribution de



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

situation ainsi créée¹. En termes de courbes d'énergies potentielles commutables, on a la situation de la *figure 4-3*.

Dans cet exemple, le système n'a que deux réponses possibles (coordination par le soufre ou par l'oxygène), et par ailleurs les profils asymétriques sont inversés. Il n'y a donc pas mouvement, mais oscillation forcée entre deux états. Pour obtenir un mouvement unidirectionnel, il faudrait modifier le diagramme de la *figure 1* pour que les courbes d'énergies potentielles deviennent périodiques, comme le montre la *figure 5*, c'est-à-dire passer de la *bistabilité* à la *multistabilité*¹. Un élément essentiel du fonctionnement est le « contournement de dent », que l'on retrouvera plusieurs fois par la suite. Il faut en effet absolument éviter de monter sur le sommet d'une dent pour passer d'une vallée à l'autre, car le processus ne serait pas sélectif par rapport au sens du mouvement. La probabilité d'atteindre un sommet ne dépend en effet que de sa hauteur, et non de la pente.

Récemment, deux exemples de « moteurs rotatifs » ont été décrits, c'est-à-dire des molécules dans lesquelles on peut obtenir la rotation d'une partie par rapport à une autre dans un sens déterminé. Le système de Koumura, Feringa *et coll.* [13] (*figure 6*)

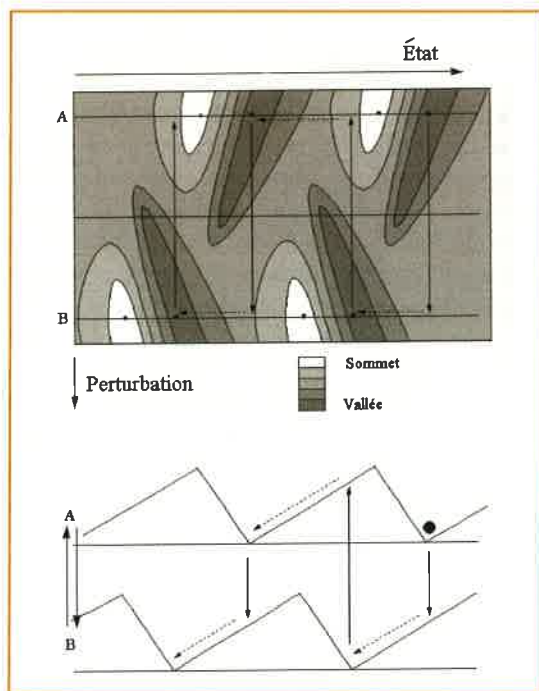


Figure 5 - *En haut* : Représentation en courbes de niveau de la surface énergie = $f(\text{état}, \text{perturbation})$ lorsqu'il existe plusieurs minima distribués périodiquement (multistabilité). La perturbation ne peut prendre ici que deux valeurs, symbolisées par A et B. *En bas* : potentiels asymétriques décalés correspondants.

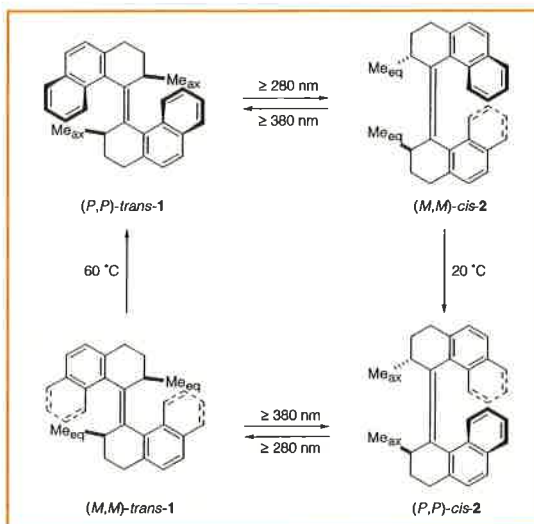


Figure 6 - Rotation unidirectionnelle dans un dérivé encombré du biphenanthrylidène, d'après Koumura, Feringa *et coll.*, (reproduit avec autorisation de *Nature* [13], Copyright 1999, MacMillan Magazines Limited).

met en jeu un dérivé encombré du biphenanthrylidène, dans lequel la rotation intramoléculaire est empêchée par la présence d'une double liaison centrale. Ce dérivé est soumis à des cycles d'irradiation photochimique et de variations de température. L'analyse par dichroïsme circulaire en solution montre que la molécule occupe successivement 4 états (géométries) correspondant aux différentes étapes d'une rotation autour de la liaison centrale. Une version améliorée, associant un dérivé du dihydrothiopyranne et une partie thioxanthène, conduit même à la rotation par irradiation continue à 365 nm et 60 °C [14]. Ces molécules présentant une chiralité, la courbe d'énergie potentielle $E = f(\theta)$ est nécessairement asymétrique. L'excitation photochimique suivie d'une relaxation est un moyen de « contourner la dent » dans un sens déterminé, grâce aux propriétés des états excités². Pour ces derniers, on peut penser en effet que le profil de la courbe d'énergie potentielle est également asymétrique, mais décalé par rapport à celui de l'état fondamental².

Dans l'exemple décrit par Kelly *et coll.*, [15, 16] un triptycylhelicène est muni de fonctions permettant, par réaction avec le phosgène, la formation d'une liaison N-carbamate (uréthane) intramoléculaire, qui bloque la rotation du triptycène par rapport à l'helicène (*figure 7*). Le déblocage est assuré par un autre réactif, le borohydride de sodium. Un cycle d'additions de ces réactifs, suivies des nécessaires relaxations, conduit à une rotation unidirectionnelle, mais sur un tiers de tour seulement, selon

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

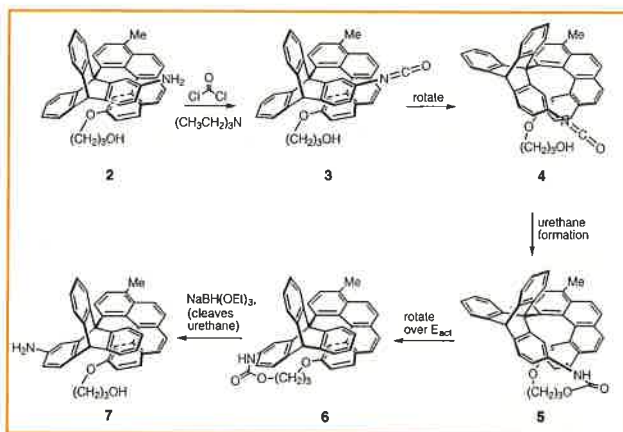
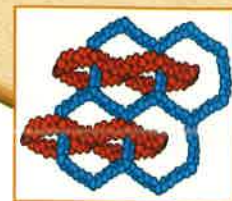


Figure 7 - Rotation unidirectionnelle dans un dérivé encombré du triptycyl hélicène, d'après Kelly et coll., (reproduit avec autorisation de *Nature* [15], Copyright 1999, MacMillan Magazines Limited).

l'analyse par RMN (^1H , NOE) des conformères [15, 16]. La chiralité de la molécule, due au fragment hélicène, conduit ici aussi à une courbe d'énergie potentielle asymétrique. Le « contournement de dent » est réalisé par l'addition séquentielle des réactifs chimiques qui ouvre des dimensions supplémentaires (c'est-à-dire de nouvelles coordonnées de réaction) dans la surface d'énergie potentielle.

Comme on le voit, l'obtention du mouvement unidirectionnel constitue un grand défi, à la fois conceptuel et synthétique. Si l'on cherche à identifier les principes de fonctionnement les plus épurés, la commutation entre deux potentiels en dent de scie asymétrique décalés fournit une piste intéressante et semble-t-il très générale. Mais les molécules correspondantes doivent être extrêmement élaborées. Par exemple, si le processus de commutation met en jeu des « cliquets » agissant sur une « roue », il faut que leur mouvement soit soigneusement synchronisé, de telle sorte que l'un ou l'autre (mais pas les deux) intervienne à un instant donné. Une possibilité est de les relier rigidement pour qu'ils restent en opposition de phase, comme dans l'exemple de la

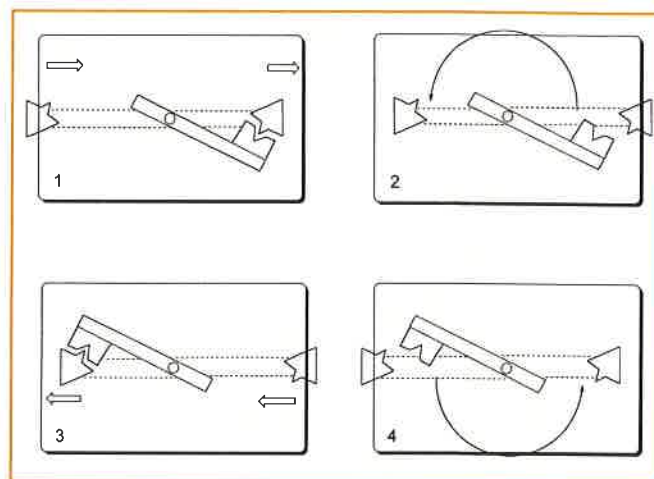


Figure 9 - Système de cliquets basés sur une interaction spécifique (actionneur non représenté).

figure 8, où chaque cliquet pousse tour à tour l'équipage mobile. Par suite de leur relation mécanique, un seul peut être mû par la source d'énergie, qui doit assurer un mouvement alternatif simple (flexion/extension, pliage/dépliage, rotation partielle/rotation inverse, etc). D'autres variantes sont concevables, par exemple basées sur l'attraction par interaction spécifique entre la partie mobile et le stator, mais avec toujours activation consécutive et coordonnée des cliquets (figure 9). Enfin, et bien entendu, il faut se préoccuper de la source d'énergie activant les cliquets. Elle doit leur imposer deux états (au sens « états électroniques »)² correspondant aux deux courbes d'énergie potentielle. Cette source d'énergie peut être de différente nature : oxydation/réduction électrochimique, excitation photochimique, réaction chimique, ce dernier cas étant de loin le plus difficile à mettre en œuvre puisque la réaction n'est pas directement contrôlable au niveau microscopique. Enfin, et de manière plus prospective, on peut envisager des excitations liées au passage d'un courant tunnel.

Remerciements

L'auteur tient à mentionner les nombreuses discussions menées avec les membres de l'équipe Électronique Moléculaire du CEMES, notamment C. Joachim et S. Gauthier.

Références

- [1] Kahn O., Launay J.-P., *Chemtronics*, **1988**, 3, p. 140-151.
- [2] Thom R., *Stabilité Structurale et Morphogénèse*, Benjamin, New York, **1972**. Pour une introduction illustrée : Stewart I., *Oh ! Catastrophe*, Les Chroniques de Rose Polymath, Belin, **1982**.
- [3] Sauvage J.-P., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, p. 611-619 ; Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart J.F., *Angew.*

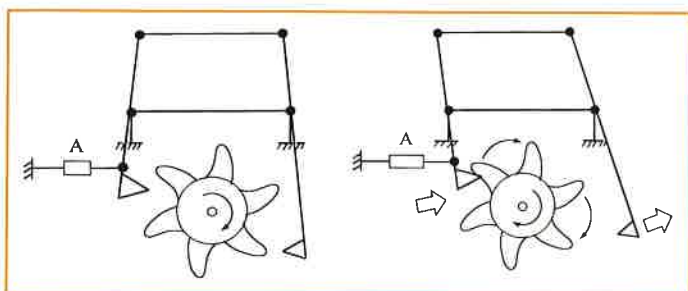
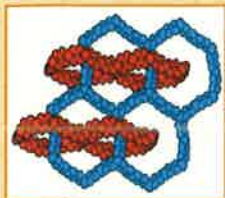


Figure 8 - Système de cliquets synchronisés. A : actionneur.



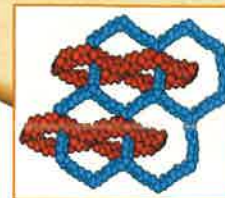
MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

- Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 3348-3391 ; Asfari Z., Vicens J., *L'Act. Chim.*, mars **2000**, p. 5-11.
- [4] Détection du mouvement d'un « rotor » moléculaire : Gimzewski J.K., Joachim C., Schlittler R.R., Langlais V., Tang H., Johanssen I., *Science*, **1998**, *281*, p. 531-533.
- [5] Détection du mouvement *unidirectionnel* d'un moteur à ATP : Noji H., Yasuda R., Yoshida M., Kinoshita K., *Nature*, **1997**, *386*, p. 299-302 ; Soong R.K., Bachand G.D., Neves H.P., Olkhovets A.G., Craighead H.G., Montemagno C.D., *Science*, **2000**, *290*, p. 1555-1558.
- [6] (a) « transistor » à C₆₀ : Joachim C., Gimzewski J.K., *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *265*, p. 353-357.
 (b) commutateur conformationnel piloté par STM : Moresco F., Meyer G., Rieder K.-H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, p. 674.
 (c) commutation détectée par la transition intervalence : Fraysse S., Coudret C., Launay J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 1581-1590.
- [7] Joachim C., Gimzewski J.K., *Struct. Bonding*, **2001**, *99*, p. 1.
- [8] Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M., *The Feynman Lectures on Physics*, vol. 1, Addison-Wesley, Reading, MA, USA, **1963**, chap. 46 ; Davies A.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 909-910.
- [9] Astumian R.D., *Science*, **1997**, *276*, p. 917-922.
- [10] Rousselet J., Salome L., Ajdari A., Prost J., *Nature*, **1994**, *370*, p. 446-448.
- [11] Chauwin J.-F., Ajdari A., Prost J., *Europhys. Lett.*, **1994**, *27*, p. 421-426.
- [12] Sano M., Taube H., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 705-709 ; Tomita A., Sano M., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, p. 200-205.
- [13] Koumura N., Zijlstra R.W.J., van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L., *Nature*, **1999**, *401*, p. 152-155.
- [14] Koumura N., Geertsema E.M., Meetsma A., Feringa B.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 12005-12006.
- [15] Kelly T.R., De Silva H., Silva R.A., *Nature*, **1999**, *401*, p. 150-152.
- [16] Kelly T.R., Silva R.A., De Silva H., Jasmin S., Zhao Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 6935-6949.

Notes

- 1 Remarquons que dans les exemples développés ici où la perturbation est de nature chimique, électrochimique ou photochimique, le paramètre de perturbation ne peut pas varier de façon continue, mais au contraire prend des valeurs discrètes (présence/absence d'un réactif, oxydation/réduction, excitation/désexcitation).
- 2 Pour éviter toute ambiguïté, précisons que dans la nomenclature de la théorie des catastrophes [2], on appelle « état » du système une certaine position (stable ou métastable) correspondant à un minimum sur une courbe d'énergie potentielle. Le sens est donc différent de celui employé par exemple en photochimie où la désignation « état fondamental », « état excité » désigne *la totalité* de la courbe d'énergie potentielle.



Olivier Kahn, ciseleur de molécules magnétiques

Corine Mathonière*, maître de conférences

Avant toute chose, j'aimerais évoquer les activités universitaires d'Olivier Kahn. Olivier était un pédagogue exceptionnel. Aujourd'hui, je représente les nombreux étudiants qu'Olivier avait convaincu de la beauté de la chimie inorganique moléculaire. Beaucoup ont poursuivi une carrière académique dans les différentes universités ou laboratoires français, et même étrangers. Tous ont aujourd'hui un souvenir ému de ses cours à l'université d'Orsay et de Bordeaux. Grâce à un langage souvent imagé, il rendait simples les théories de la chimie quantique et de la symétrie, si utiles pour décrire ces objets qu'il aimait tant : les molécules à couche ouverte. Conférencier reconnu, Olivier aimait transmettre son savoir oralement mais aussi par les écrits. Au cours de sa trop brève carrière, il a publié plus de 300 articles et revues scientifiques, ainsi que des livres destinés à une plus large audience. En 1993 paraît *Molecular Magnetism* [1], livre où il définit et illustre ce nouveau champ disciplinaire de la chimie moléculaire. Le grand succès que connaît ce livre a influencé de nombreux chercheurs dans le monde. D'autres ouvrages plus anciens et destinés aux étudiants témoignent également de ses talents de pédagogue. Je citerais en particulier *Structure*

électronique des éléments de transition paru en 1976, qui montre avec justesse ce que pouvait être un de ses cours [2].

Ses cours et ses conférences révélaient sa passion pour la science et suscitaient l'enthousiasme. Souvent, ses étudiants désiraient faire un stage dans son groupe de recherche. Au laboratoire, son optimisme et son énergie créaient une ambiance conviviale à Orsay, puis à Bordeaux. Il proposait à tous des sujets ambitieux, et malgré de nombreuses tâches administratives et de nombreux voyages, il savait rester à la disposition de chacun, sans faire de différence entre étudiant et chercheur. Lorsqu'une idée ne conduisait pas au résultat escompté, il en proposait d'autres pour finalement toujours obtenir un joli résultat.

Son domaine de recherche : le magnétisme moléculaire

Depuis 1975, date de la création du Laboratoire de chimie inorganique à Orsay, il a largement contribué à la naissance du magnétisme moléculaire. Sa démarche consistait à traiter un même problème d'un double point de vue : théorique et expérimental. Il parlait souvent de l'interdisciplinarité dans ce domaine de recherche, où se retrouvent chimistes, physiciens et théoriciens. Ses travaux ont porté à la fois sur la chimie et la théorie. De 1975 à 1985, il a jeté les bases d'une ingénierie moléculaire en traduisant de manière simple des concepts existant déjà en physique. Puis les molécules ont ensuite été synthétisées par des collègues d'Orsay et ont validé la justesse du modèle proposé par Olivier Kahn. Au milieu des années 1980, le design de molécules à propriétés magnétiques prévisibles est désormais possible [3]. Au cours des années 1990, des cartes de densité de spin obtenues par diffraction des neutrons polarisés ont permis de confirmer expérimentalement des éléments jusque là proposés [4]. Sur la *figure 1* est représentée la carte de densité de spin pour une chaîne bimétallique contenant les ions Mn^{2+} et Cu^{2+} liés par un ligand organique, soumise à un champ magnétique. Des zones de densité positive (en trait plein) autour de l'ion Mn, et négative

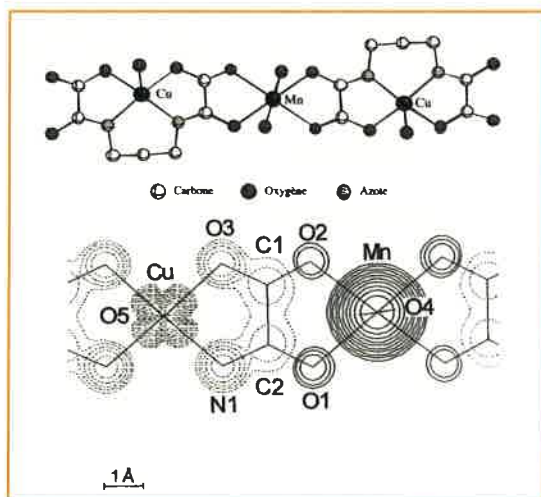
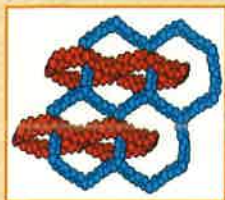


Figure 1 - Structure et carte de densité de spin pour un composé moléculaire à base d'ions Mn^{2+} et Cu^{2+} déduite d'expériences de diffraction de neutrons polarisés.

* Université de Bordeaux I, ICMCB-CNRS UPR 9048, 87, avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
Tél. : 05 56 84 26 82. E-mail : mathon@icmcb.u-bordeaux.fr



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

(en trait hachuré) autour de l'ion Cu, apparaissent en alternance tout au long de la chaîne. L'interaction anti-ferromagnétique entre les deux métaux, résultant de l'alignement antiparallèle des moments magnétiques de chaque ion métallique, est directement mise en évidence. De plus une telle carte fournit des informations sur la délocalisation de la densité de spin portée par le ligand organique, ici le pont oxamate. L'exemple de la *figure 1* montre que la délocalisation est plus importante du côté de l'ion Cu que du côté de l'ion Mn, reflétant le caractère plus covalent des liaisons Cu-N(O) que Mn-O.

Olivier Kahn a toujours eu une intuition remarquable pour choisir les bons systèmes chimiques, puis les modifier et obtenir la propriété désirée. C'est en cela qu'il pouvait être défini comme ciseleur de molécules magnétiques. Son activité dans la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires a été intense à Orsay, comme à Bordeaux. Il cherchait à donner à ces matériaux un statut différent de celui de curiosités de laboratoire en leur conférant un effet mémoire. Il y est parvenu en optimisant des familles de composés à transition de spin et d'aimants moléculaires. Enfin, une des spécificité des matériaux moléculaires réside en la grande flexibilité de leur synthèse. Il est possible de construire des molécules où se conjuguent deux types de propriétés électroniques, et cela de façon synergique, les deux propriétés s'influencent mutuellement. Olivier Kahn était impliqué dans la recherche de matériaux présentant une telle synergie, entre propriétés magnétiques et optiques. La suite de cet article est consacrée à quelques exemples de molécules à effet mémoire et de systèmes photomagnétiques synthétisés dans les groupes d'Orsay et Bordeaux.

Bistabilité moléculaire et effet mémoire

La bistabilité à l'échelle moléculaire se traduit par la possibilité pour une molécule d'être dans deux états électroniques distincts dans un certain domaine de perturbation, la perturbation pouvant être la température, la pression, la lumière. Le passage d'un état à l'autre se manifeste par une réponse avec un effet d'hystérèse, c'est-à-dire que la réponse est

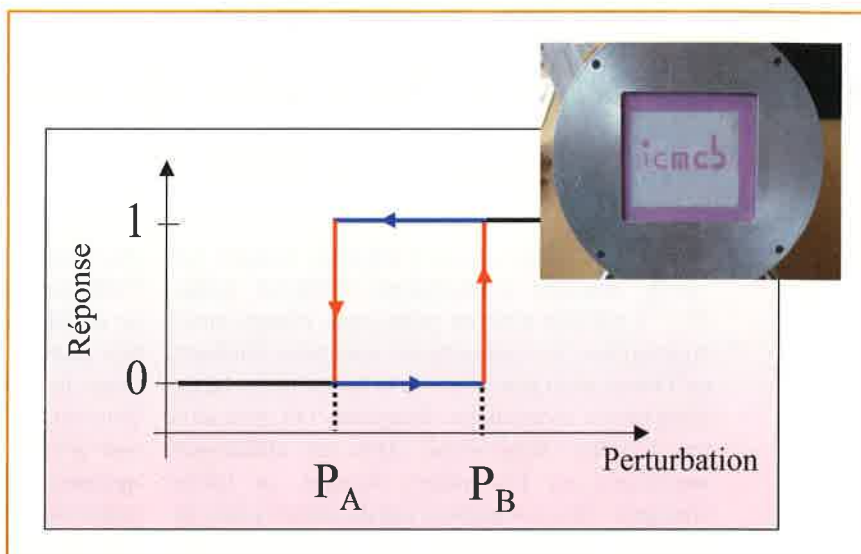


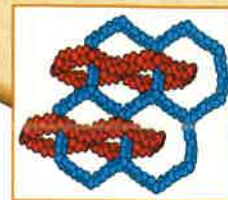
Figure 2 - Courbe réponse = $f(\text{perturbation})$ pour un système bistable. En encadré : dispositif d'affichage réalisé à l'ICMCB avec un composé à transition de spin.

différente selon que la perturbation varie dans un sens croissant ou décroissant (*figure 2*). Une large hystérèse peut être obtenue pour les systèmes très coopératifs, c'est-à-dire une large plage de valeurs de perturbations dans lesquels les deux états sont accessibles. Certains composés de l'ion Fe^{2+} entouré de molécules conjuguées contenant des atomes d'azote présentent ce phénomène de transition entre un état paramagnétique ($S = 2$) et un état diamagnétique ($S = 0$). Dans ce cas, la réponse correspond à la mesure du moment magnétique du composé en fonction de la température. Olivier a exploité ce phénomène déjà connu en chimie, et a obtenu une série de composés pour lesquels cette transition à l'échelle moléculaire est accompagnée d'un changement brutal de couleur, du violet pour l'état diamagnétique au blanc pour l'état paramagnétique [5]. En utilisant la souplesse de la chimie moléculaire (modifications des ligands entourant le cœur métallique et contre-anions), il est possible de contrôler la température de la transition, et faire en sorte qu'elle se produise à la température ordinaire de 20 °C. En collaboration avec des laboratoires industriels, Olivier a imaginé de véritables dispositifs d'affichage incorporant de tels composés [5]. La *figure 2* montre un exemple d'affichage conçu à l'ICMCB, où les deux états magnétiques de couleurs différentes coexistent pour une même température, les zones plus claires ayant subi un traitement thermique au-dessus de 20 °C et ayant transité dans l'état haut spin de couleur blanche.

Olivier Kahn fut à l'origine d'un des tous premiers aimants moléculaires [6], matériaux qui présentent une aimantation spontanée en deçà d'une certaine température, la température de Curie. Il a contribué

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



à la préparation de matériaux avec des températures de Curie de plus en plus élevées. En 1986, ces températures n'excédaient pas 10 K. En 1999, la température de l'azote liquide est atteinte pour des matériaux formant un réseau covalent tridimensionnel à base d'ions Mn^{2+} et Mo^{3+} . Parallèlement, d'autres groupes ont démontré que certains matériaux moléculaires se comportaient comme de véritables aimants à température ambiante [7]. Ces matériaux sont caractérisés par leur aimantation, c'est-à-dire la propriété qui mesure l'orientation des moments magnétiques de chaque molécule par rapport au champ magnétique externe appliqué. Si on annule le champ magnétique externe, certains matériaux conservent leur aimantation et il faut appliquer un champ magnétique en sens inverse pour annuler cette aimantation. Ceci confère là encore un effet mémoire au matériau, la courbe représentant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique externe fait apparaître une boucle d'hystérèse. Cette propriété est connue depuis longtemps pour les matériaux magnétiques conventionnels. Récemment, elle a été obtenue pour des matériaux moléculaires, alors que ceux-ci possèdent une densité magnétique bien inférieure [8, 9].

Des aimants moléculaires façonnés comme les anneaux d'un collier

L'originalité des matériaux moléculaires comparés aux autres matériaux magnétiques tient, bien sûr, dans leurs méthodes de préparation issues de la chimie moléculaire organique, inorganique et organométallique. Les synthèses sont souvent réalisées à température ordinaire et en solution. Cette chimie conduit parfois à des objets d'une rare beauté. Olivier Kahn et deux de ses collaborateurs sont parvenus à synthétiser un aimant moléculaire résultant de l'interpénétration de deux réseaux formés de nids d'abeilles perpendiculaires, contenant des ions Cu^{2+} , Mn^{2+} et des ligands organiques [10]. Ce système magnifique dont l'architecture est représentée sur la *figure 3* a fait la couverture de la revue américaine *Science* en 1993. C'est une des plus belles molécules d'Olivier Kahn, dont il aimait dire qu'au-delà de sa beauté esthétique, ses propriétés physiques originales lui donnaient une citoyenneté.

Plus récemment, nous avons obtenu, à l'aide de la flexibilité de la chimie moléculaire, des composés similaires avec des comportements magnétiques différents et prédictibles : aimants doux, aimants durs, aimants à température de compensation [11]. Ceci illustre les potentialités de la chimie moléculaire, où de faibles modifications chimiques bouleversent les propriétés physiques, et ce de manière contrôlée.

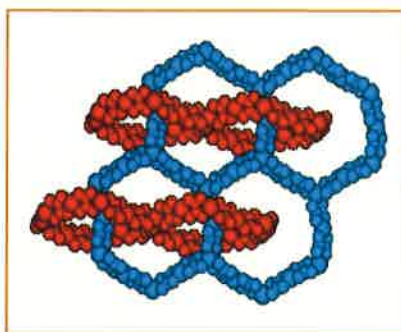
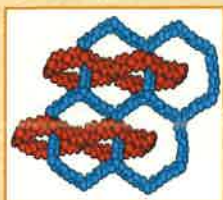


Figure 3 - Structure simplifiée d'un aimant moléculaire à réseaux entrelacés à base d'ions Mn^{2+} et Cu^{2+} .

Synergie entre optique et magnétisme

Nous ne sommes qu'au début des aventures de ces matériaux moléculaires. Ils devraient permettre le stockage de l'information au niveau moléculaire sans phénomène de fatigabilité. Ils ouvrent de nouvelles perspectives pour l'électronique moléculaire et

la miniaturisation des composants électroniques. Olivier Kahn a illustré la faisabilité de ces projets, même si le chemin vers l'application dans notre vie quotidienne est encore long. De par leur nature moléculaire, ces matériaux possèdent une faible absorption optique dans le domaine visible. La modulation des propriétés magnétiques d'un composé sous l'effet d'une irradiation lumineuse à une longueur d'onde donnée est un axe de recherche d'actualité. L'objectif est d'inscrire puis d'effacer une information magnétique par traitement optique. Ceci est réalisé depuis quelques années pour les composés à transition de spin contenant l'ion Fe^{2+} où le système d'un état diamagnétique bascule dans un état paramagnétique sous effet d'une irradiation lumineuse [12]. La *figure 4* représente la variation des propriétés magnétiques (sous la forme du produit $\chi_M T$, χ_M étant la susceptibilité magnétique molaire et T la température) pour un composé synthétisé au laboratoire en fonction de la température [13]. Le composé est d'abord refroidi, subit une transition thermo-induite aux alentours de 170 K, correspondant au passage de l'état haut spin (avec $\chi_M T \approx 3 \text{ uem mol}^{-1} \text{ K}$) à l'état bas spin (avec $\chi_M T \approx 0 \text{ uem mol}^{-1} \text{ K}$). Il est ensuite irradié à 10 K pendant quelques secondes, passe de nouveau dans l'état haut spin : c'est la transition photo-induite. L'échantillon est à nouveau réchauffé dans l'obscurité, l'information photo-inscrite est effacée à 78 K [14]. D'autres composés de la famille des aimants moléculaires présentent également des



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

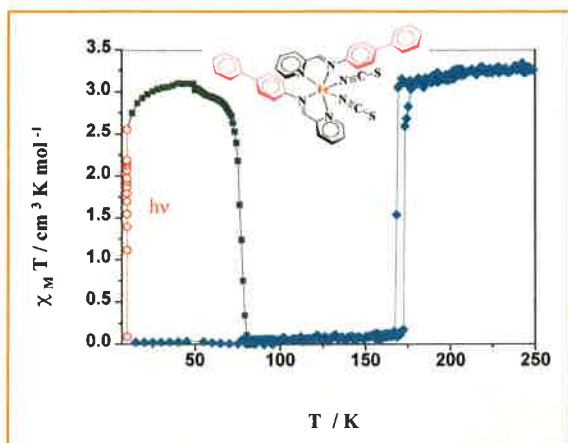


Figure 4 - Propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un composé à transition de spin.

effets photomagnétiques intéressants [15]. Récemment, nous avons obtenu un composé où la lumière le fait passer d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique. Ces résultats montrent qu'un interrupteur photomagnétique est envisageable à partir de ces édifices.

Conclusion

Ainsi, Olivier nous a montré le chemin, en nous donnant les outils matériels et intellectuels pour mener à bien ces travaux. L'héritage scientifique et culturel qu'il nous a laissé est pour nous, ses anciens élèves, une source d'inspiration et de création inestimable. Nous avons le devoir de poursuivre certaines voies qu'il n'a pas eu le temps de mener à terme : citons par exemple la chimie et la physique des composés contenant des éléments de transition

4d-5d et 4f-5f encore peu explorées [16, 17], mais aussi l'élaboration de nouveaux composés photomagnétiques où seront mieux contrôlés les processus de relaxation.

Remerciements

Je tiens à remercier tous mes collègues et ceux qui ont séjourné dans le groupe des Sciences Moléculaires au sein de l'ICMCB depuis 1995, qui ont contribué au développement de ces recherches.

Références

- [1] Kahn O., *Molecular magnetism*, Wiley VCH, New York, 1993.
- [2] Kahn O., *Structure électronique des éléments de transition*, Presses Universitaires de France, Paris, 1976.
- [3] Kahn O., *Angew.Chem. Int.*, Ed. Engl., 1985, 24, p. 834.
- [4] Kahn O., Mathonière C., Srinivasan B., Gillon B., Baron V., Grand A., Ohlström L., Ramasesha S., *New J. Chem.*, 1997, 21, p. 1037.
- [5] Kahn O., Martinez C.J., *Science*, 1998, 279, p. 44.
- [6] Kahn O., Pei Y., Verdaguer M., Renard J.-P., Sletten J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, p. 782.
- [7] Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M., *Nature*, 1995, 378, p. 701.
- [8] Kurmoo M., Kepert C., *New J. Chem.*, 1998, p. 1515.
- [9] Vaz M.G.F., Pinheiro L.M.M., Stumpf H., Alcantara A.F.C., Golhen S., Ouahab L., Cador O., Mathonière C., Kahn O., *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, p. 1486.
- [10] Stumpf H.O., Ouahab L., Pei Y., Grandjean D., Kahn O., *Science*, 1993, 261, p. 447.
- [11] Cador O., Vaz M.G.F., Stumpf H., Mathonière C., Kahn O., *Syn. Met.*, 2001, sous presse.
- [12] Decurtins S., Gütlich P., Köhler C.P., Spiering H., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 105, p. 1.
- [13] Létard J.-F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p. 4432.
- [14] Létard J.-F., Capes L., Chastanet G., Moliner N., Létard S., Real J.-A., Kahn O., *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 313, p. 115.
- [15] Sato O., Iyoda T., Fujishima K., Hashimoto K., *Science*, 1996, 272, p. 704.
- [16] Larionova J., Mombelli B., Sanchiz J., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p. 679.
- [17] Mörtl K., Sutter J.-P., Golhen S., Ouahab L., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 2000, 39, p. 1626.

L'actualité chimique

APPEL à AUTEURS

L'Actualité Chimique, journal de la chimie francophone, plate-forme de discussion entre tous les acteurs de la communauté des chimistes, publie des articles en français dans tous les domaines de la chimie.

Vous êtes chercheur, enseignant, étudiant, ingénieur, technicien... et vous souhaitez contribuer activement à la diffusion des connaissances dans votre domaine, venez enrichir nos différentes rubriques :

- **articles de fond**
- **fiches techniques**
- **mises au point techniques**
- **vie des entreprises**
- **brèves scientifiques**
- **forum des lecteurs**
- **tribune libre**
- **manifestations**
- **reportages**
- **analyses d'ouvrages et de logiciels...**

N'hésitez pas à prendre contact avec notre bureau de rédaction :

L'Actualité Chimique
Séverine Bléneau
rédactrice en chef adjointe
250, rue Saint-Jacques
75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 60 – Fax : 01 40 46 71 61

E-mail : ac@sfc.fr

Le Comité de Rédaction



BRÈVES SCIENTIFIQUES

Recyclage des matières plastiques

Développement de la technologie SICOR

Le CSIRO, en Australie, cherche à développer la technologie SICOR pour accroître la proportion des matières plastiques dans le domaine de l'automobile. Cette technologie, que le CSIRO a largement protégée, propose des traitements de surface sur le polypropylène et d'autres polyoléfinés pour obtenir une excellente adhésion des peintures ou des revêtements métalliques.

La surface du polypropylène est d'abord oxydée par décharge corona, UV ou tout autre procédé classique ; ensuite, on effectue le dépôt de composés chimiques non agressifs vis-à-vis de l'environnement. Des silanes ou des polyimines, qui forment une sorte de « brosse moléculaire » sur la surface du substrat, et qui ont des extrémités réactives pour accrocher les couches déposées ultérieurement, sont particulièrement intéressantes pour ce traitement. Ils constituent de véritables connecteurs chimiques sur la surface de matières plastiques initialement « lisses » et inertes.

Ce procédé, qui permettrait d'envisager des pièces en polypropylène à la place de complexes multipolymères, aurait le gros avantage de faciliter le recyclage des pièces par simple broyage, sans passer par une opération de séparation des composants, comme c'est le cas actuellement.

La technologie SICOR va être appliquée en Australie sur le modèle Falcon 300 de Ford. Le CSIRO espère l'exporter aux États-Unis et en Europe où la demande pour des véhicules totalement recyclables est grande. D'autres applications sont envisagées, en particulier dans le domaine de l'emballage.

L'inventeur de cette technologie, le Dr W.S. Gutowski, a reçu l'International Plueddeman Award de la part du US National Science Foundation Center for Molecular Microstructure, en reconnaissance de la qualité et de l'intérêt de ses travaux.

• *ChemWeb.com News Bulletin*, vol. 4, issue 13, 27 janvier 2001. Contacts : Voytek Gutowski – CSIRO Polymer Surface Engineering Group, Melbourne, Australie ; Ken Anderson, Communication Manager, CSIRO building, Construction & Engineering, PO Box 56, HIGHETT VIC 3190. E-Mail : Ken.Anderson@dbce.csiro.au

Technologie de recyclage des mousses de polystyrène usagées

SONY, au Japon, a mis au point une technologie pour le recyclage des mousses de polystyrène usagées composant les containers à poisson et les emballages alimentaires, sans qu'il soit besoin de les nettoyer auparavant. Une petite quantité de terre de diatomées est ajoutée à la mousse de polystyrène et le mélange est homogénéisé et porté à 40 °C. La terre de diatomées absorbe les huiles, sang de poisson et autres impuretés ayant adhéré à la mousse ; elle est ensuite séparée par centrifugation, ce qui permet de disposer

d'un polymère assez pur pour refaire de la mousse. Jusqu'à présent, l'élimination des impuretés comme les huiles et le sang de poisson était le principal problème pour le recyclage des emballages de polystyrène (au Japon, 60 % des mousses de polystyrène sont utilisées pour les containers à poisson et les emballages alimentaires).

Sony a commencé l'évaluation sur le terrain de cette technologie en avril et il prévoit un réseau national de recyclage pour traiter 10 % du volume total recyclé des mousses de polystyrène au Japon.

• ADIT – *Bulletin Électronique du SST* de l'Ambassade de France au Japon, n° 176, 26 mars 2001.
Contacts : anthony.rossignol@diplomatie.gouv.fr
Sony. Fax : +81 03-3279-2954.

Comment faciliter le recyclage des plastiques noirs ?

Le recyclage des matières plastiques n'est rentable que s'il est possible de trier, au préalable, à un coût acceptable, les différentes familles de matériaux. Cela nécessite, en général, une analyse spectroscopique pour retrouver la signature de chaque composition. Dans le cas des plastiques noirs, que l'on trouve dans l'automobile par exemple (pare-chocs, garnitures de portes), l'analyse peut être fortement perturbée par les forts taux de carbone dans la matrice.

La sonde laser utilisée dégrade rapidement le matériau, parfois jusqu'à la combustion, et l'analyse s'en trouve alors faussée.

Edward Grant, professeur à l'université de Purdue (États-Unis) et propriétaire de la société SpectraCode qui fabrique des instruments analytiques, a développé une technique de « focalisation distribuée » permettant une analyse très rapide, moyennée sur un grand nombre de mesures.

Cette technique est adaptée au spectrographe RP-1 commercialisé par SpectraCode et remporte un très grand succès auprès des industriels spécialisés dans le recyclage.

• *La Lettre des Matériaux*, n° 106, 1^{er} février 2001 – MST
Ambassade de France à Washington
<http://news.uns.purdue.edu/UNS/html4ever/0101119.SpectraCode.recycle.html>
Contact : Edward Grant. Tél. : +1 765 494 9006.

Polymères stimulables

Polymères cellulotiques thermosensibles

Une équipe japonaise a décrit un procédé consistant à greffer de l'acide acrylique et du N-isopropyl acrylamide (NIPAAm) sur de la cellulose. Il s'agit d'un photogreffage à 50 °C, mettant en œuvre de la cellulose oxydée par l'acide périodique.

En opérant avec un mélange des deux monomères (une étape) ou en greffant successivement l'acide acrylique puis le NIPAAm, on peut obtenir des greffons de copolymère statistique ou de copolymère à



blocs, mais dans les deux cas, les celluloses greffées ont des propriétés sensibles à la température : gonflement dans l'eau à 50 °C et retrait à 5 °C.

Ce caractère thermosensible est plus marqué en traitant les celluloses greffées par de N,N'-méthylènebisacrylamide qui réticule le polymère.

- Chemweb.com, Polymer Forum, O.H. Wen, S. Kuroda, H. Kubota, *European Polymer Journal*, 2001, 37 : 4 : 807.
Contact : kubota@chem.gumma-u.ac.jp

Chimie et alimentation

Influence du potentiel redox sur la qualité des plats cuisinés frais

Les potentialités de développement et de survie des micro-organismes dans les aliments constituent un risque majeur pour les consommateurs et les industriels. Il s'agit d'un problème qui tend à s'intensifier compte tenu de la demande croissante des consommateurs pour les plats cuisinés préparés, et du désir des industriels de fournir un aliment aux propriétés sensorielles préservées. Cette recherche visait à augmenter la date limite de consommation des produits et/ou à restreindre leur formulation en modifiant l'environnement des micro-organismes sur le plan du potentiel d'oxydoréduction (POR). Le POR est un paramètre clé de l'ensemble des réactions métaboliques et des mécanismes physiologiques responsables du comportement des micro-organismes.

Un système multibarrière combinant POR/*pH/*sel/*acide acétique (*barrières utilisées couramment en agroalimentaire) a donc été étudié et a permis de mettre en évidence l'influence du POR combiné à ces facteurs sur la croissance de deux micro-organismes : *E. coli* et *L. Plantatum*. Les résultats mettent en évidence un retard de croissance pour les deux bactéries dans des conditions réductrices. Ce retard ne permet pas d'augmenter la date de conservation mais permet de diminuer les quantités de sel et d'acétate nécessaires à la maîtrise du risque microbiologique et donc d'améliorer les propriétés organoleptiques du produit. De plus, une solution originale a été proposée pour fixer le POR. Des expérimentations ont été initiées au stade pilote en vue de développer le concept d'emballage permettant de stabiliser le POR. Un brevet est actuellement en cours de dépôt.

- CRIAA-Aliment Recherche (criaa@rennes.inra.fr), 26/03/2001.
Renseignements : Charles Divies, Laboratoire de microbiologie (INRA, Dijon). Tél. : 03 80 39 66 74.
E-mail : divies@u-bourgogne.fr

Application en agroalimentaire des nez électroniques

Dans la conception des produits alimentaires, que ce soit pour la phase de réception des matières premières, de transformation ou de formulation, l'évaluation de la conformité des produits est une tâche essentielle mais difficile. Les outils destinés à aider dans cette tâche ne sont pas nombreux, notamment lorsque les caractéristiques portent sur des critères de nature sensorielle. Les capteurs d'arômes sont marqués par un certain nombre de développements, en particulier par les progrès réalisés avec la synthèse de polymères, de semi-conducteurs ou d'autres matériaux sensibles au gaz. L'objectif de ce projet était de déterminer si les capteurs d'odeur peuvent être un bon outil pour prédire les données sensorielles, en comparaison avec des techniques instrumentales traditionnelles (chromatographie gazeuse...).

Le nez électronique est classiquement constitué d'un réseau de capteurs de gaz (jouant le rôle de récepteurs olfactifs), d'un système de conditionnement du signal, d'un logiciel de traitement des données. Chacun des capteurs engendre ainsi une réponse propre à l'odeur testée et l'ensemble de ces variations électriques individuelles constitue le signal de sortie du nez électronique, véritable « empreinte » olfactive.

Les chercheurs ont utilisé l'analyse de la variance pour détecter et extraire l'information pertinente de la grande masse de données générées par la matrice capteur. Grâce à cette méthode, ils ont pu mettre en évidence les points les plus discriminants de la courbe de réponse du capteur. Cette méthode a montré que la zone du signal de réponse des capteurs qui contient le plus d'information discriminante entre échantillons est localisée en fin de courbe (plateau), ceci dans le cas d'aliments pour chats analysés avec 32 capteurs en polymère.

L'enrichissement de l'espace de mesure contribue à une meilleure mise en relation quantitative et qualitative des domaines instrumental et sensoriel.

- CRIAA-Aliment Recherche (criaa@rennes.inra.fr), 27/03/2001.
Renseignements : Gilles Trystram, ENSIA (INRA, Massy).
Tél. : 01 69 93 50 65. E-mail : trystram@ensia.inra.fr

Les brèves concernant les polymères nous ont été transmises par Jean-Claude Daniel (Groupe Français des Polymères).

Index des annonceurs

Argonaut Technologie	p. 59	Polymer	p. 53
CEA	p. 68, III ^e de couv.	SEDAC	p. 63
Chemspeed	p. 62	Sigma Aldrich	IV ^e de couv.
EDP Sciences	II ^e de couv.		



INFORMATIONS GÉNÉRALES

Recherche et développement

Développement de produits de niche

Ce communiqué fait suite à l'article sur les « Journées Matériaux polymères aromatiques et hétérocycliques. Présent et futur », paru dans le numéro de janvier 2001 de *L'Actualité Chimique*, p. 44.

« A l'issue de ces journées, une table ronde faisait le bilan des développements futurs à envisager au niveau fondamental mais également au niveau des applications. Sur ce dernier point, Bernard Sillion (auteur de l'article) précisait que des moyens de production capables de préparer de façon fiable des échantillons de nouveaux produits faisaient cruellement défaut en France. C'est effectivement sur la base de ce constat que l'université de Pau et des Pays de l'Adour a décidé de se doter d'un pilote de synthèse d'une capacité de 50 litres qui sera opérationnel au 2^e semestre 2001. L'objectif est multiple :

- Valoriser les nouveaux polymères développés, en particulier par le Laboratoire de physico-chimie des Polymères à Pau, tels que les polymères conducteurs, polymères hydrosolubles, etc.

- Offrir aux PME/PMI un outil adapté à leurs besoins. En effet, aujourd'hui, l'industrie chimique produit et développe des polymères standards en grosses quantités, mais qui ne permettent pas toujours de répondre aux applications ayant des spécifications très pointues. Les industries des secteurs aéronautique, automobile, électronique, biomédical et autres, utilisent de plus en plus des matériaux polymères sophistiqués, dits « de spécialité » mais en très faible quantité.

- Favoriser l'émergence de projets industriels. En effet, les petites industries, acteurs actuels principaux de l'innovation, ne disposent pas toujours des moyens nécessaires ni à la fabrication du produit ni à sa valorisation dans des applications spécifiques. Ceci est lié d'une part à la difficulté de transposer les conditions de polymérisation testées à la petite échelle du laboratoire à une échelle plus grande, d'autre part à la nécessité de disposer de quantités relativement

importantes de produits afin d'en vérifier les performances.

Ce réacteur est conçu pour travailler dans une gamme de température de - 20 à 180 °C à pression ordinaire et éventuellement sous atmosphère contrôlée (azote, gaz inerte). Il sera doté d'un système de contrôle de l'introduction des monomères en fonction de la température. La mesure directe de la viscosité permettra de suivre en continu la croissance du polymère. Cette unité sera également dotée d'un dispositif de filtration/séchage.

Le fonctionnement du pilote s'appuie sur des compétences scientifiques fortes et complémentaires dans les domaines de la synthèse, la caractérisation et la mise en œuvre des polymères (Laboratoire de physico-chimie des polymères de Pau) et du génie des procédés (École Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles de Pau).

Ce projet n'aurait pas vu le jour sans le soutien financier du Conseil Régional d'Aquitaine, de l'Europe (fonds FEDER) et de l'Institut Français du Pétrole (IFP).

De nombreux contacts nous ont permis de croire en la nécessité de mettre en place une telle unité. Nous sommes donc ouverts à toute proposition et nous espérons que cet outil facilitera le transfert de technologie des laboratoires vers les entreprises ».

Isabelle Alibert

Responsable de la cellule

de transfert de technologie UPPA-MAT
• UPPA-MAT, Hélio parc - bâtiment Einstein, 2, av. du président Angot, 64053 Pau Cedex 09.
Tél./Fax : 05 59 80 14 21.
E-mail : isabelle.alibert@univ-pau.fr

XXVII^e Forum des jeunes chercheurs

Université Louis Pasteur,
Strasbourg, 3-7 septembre 2001

Le Forum des jeunes chercheurs rassemble chaque année plusieurs centaines de chercheurs français et étrangers, âgés de moins de 35 ans, et travaillant dans tous les domaines des sciences de la vie et de la santé. Cette manifestation contribue à leur formation. Elle leur permet de présenter leurs travaux de recherche devant

un public composé de chercheurs de renom et comporte des informations sur les progrès les plus récents au cours de conférences données par des personnalités scientifiques. Enfin, ce forum permet de faciliter les contacts entre les laboratoires d'accueil, les organismes de recherche et les industries. Un Forum emploi est organisé en collaboration avec des organismes publics et privés.

En plus des conférences plénières, dont l'un des thèmes sera l'« Interface chimie-biologie », une conférence débat « *A-t'on encore le droit de faire de la recherche sur les OGM ?* » sera organisée.

- Contacts : Jean-Christophe Paillart, Institut de biologie moléculaire et cellulaire (CNRS, Strasbourg).
Tél. : 03 88 41 70 56.
E-mail : fjc2001@ibmc.u-strasbg.fr
<http://www-ibmc.u-strasbg.fr/fjc2001>

23^e édition de l'École Galerne 23-27 septembre 2001, Lucelle (Haut-Rhin)

Cette édition sera placée sur le thème « Matériaux et biologie ». En effet, depuis quelques années, la communauté scientifique a cherché à s'inspirer de la nature pour élaborer de nouveaux matériaux. Par exemple, les squelettes de diatomées, la nacre, les os, ont fait l'objet de nombreuses études de caractérisation en vue de comprendre et de mimer leur biogénèse.

En France, cette thématique qui nécessite une approche pluridisciplinaire (chimie, biologie, physico-chimie et physique) est en pleine émergence. Le Galerne 2001 vise à proposer un aperçu de l'état des connaissances dans ce domaine, en particulier : la synthèse des biomatériaux, le rôle de l'interface organominérale dans leur processus de formation et leurs propriétés ainsi que leurs applications. 13 cours d'une durée d'1 h 15 sont prévus.

- Renseignements : Claire Marichal-Westrich, Laboratoire de matériaux minéraux, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
Tél. : 03 89 33 68 00.
E-mail : C.marichal@uha.fr

Prix Paul Bunge 2002

La Société Germanique de Chimie (GDCh) étend cette année le prix Paul



Bunge (du nom du plus important créateur de balances de précision de la seconde moitié du XIX^e siècle) à l'internationale. Le prix, de 7 500 euros, honorera des publications exceptionnelles en allemand, anglais ou français, dans tous les domaines de l'histoire des instruments scientifiques. En plus du travail scientifique, le dossier devra comporter un curriculum vitae et une liste des publications du candidat. La **date limite** de dépôt des dossiers est fixée au **30 septembre 2001**.

• Renseignements : German Chemical Society, Public Relations Department, PO Box 900440, D-60444 Frankfurt am Main.
Tél.: + 49 69/7917-325. E-mail: pr@gdch.de

Amélioration des mousses polyuréthanes

Atofina Chemicals Inc. annonce le développement d'une technologie optimisée pour le HFC-134a Forane® dans les mousses d'isolation et qui s'étend aux autres applications d'agents gonflants gazeux. Les tests de laboratoire montrent que la capacité d'isolation de la mousse est actuellement de 6 % en-deçà de celle des mousses gonflées au HCFC-141b. Atofina poursuit le développement opérationnel de cette technologie, convaincue que l'utilisation du HFC-134a, dont l'effet potentiel sur l'ozone est plus faible que celui du HCFC-141b, représente la solution la plus fiable actuellement disponible.

Disparition d'Henry Brown

Un grand chimiste américain vient de disparaître. Henry Brown est mort à Palo Alto à l'âge de 93 ans. L'histoire se rappellera sans doute qu'il a utilisé des composés organiques contenant du soufre pour donner aux chromes, en particulier ceux des automobiles, cet incomparable brillant. Durant la seconde guerre mondiale, il a participé au projet Manhattan et développé des écrans poreux en nickel pour séparer les particules atomiques. Au cours de sa vie, Henry Brown a déposé 92 brevets aux États-Unis et 250 à l'étranger, preuve de son extraordinaire capacité à innover.

• ADIT-Ambassade de France aux États-Unis, Science et Technologie aux États-Unis, n° 884, 04/04/2001. *New York Times* 04/04.

Du côté de la catalyse

Nouveau succès de l'IFP en Lybie

L'Institut Français du Pétrole (IFP) a signé en juillet dernier, avec la société libyenne Agoco, un accord de cession de licence des procédés d'hydrotraitement de naphta, d'isomérisation des paraffines légères incluant un recyclage avec déisohexaniseur (DIH), de reformage catalytique et d'élimination du benzène, pour la raffinerie de Tobrouk.

Le procédé Benfree™ constitue l'une des technologies du portefeuille IFP permettant d'atteindre les nouvelles spécifications des essences. Benfree™ réduit le benzène dans le pool essence à une teneur inférieure à 1 % en volume.

Le démarrage de ces unités, qui font partie du projet d'expansion de la raffinerie de Tobrouk, est prévu pour 2004.

Catalyse homogène : succès des procédés de pétrochimie IFP

Depuis plus d'un an, trois nouvelles unités d'hydrogénation de benzène en cyclohexane utilisant la technologie IFP dite de « catalyse homogène » ont été mises en route. Il s'agit des unités de Beaumont au Texas en juillet 1999 (unité Mobil Oil), de Al Jubail en Arabie Saoudite en janvier 2000 (unité Chevron, 220 000 t/an) et de Ulsan en Corée du Sud en mars 2000 (unité Hankook Caprolactam, 120 000 t/an). A ce jour, l'IFP a cédé plus de 25 licences de cette technologie.

• *La lettre information presse de l'IFP*, juillet 2000.

Industrie

Plastibase, référence des filières plastiques, composites et caoutchouc

Plastibase offre une information complète sur 3 500 entreprises et un système d'informations conçu au sein du groupe Reed, en partenariat exclusif avec la Fédération de la Plasturgie.

Trois composantes permettent de répondre

re aux besoins des intéressés :

- un annuaire papier, guide simple, classé par activités ou produits (la transformation (les marchés, les technologies), les fournisseurs de la transformation (matières, demi-produits, équipements, services)) avec des renvois à des fiches entreprises détaillées,
- un CD-Rom,
- le site www.plastibase.com (accès libre et gratuit).

Plastibase a une double vocation : l'information et la promotion.

- Plastibase, 70, rue Rivay, 92532 Levallois Perret Cedex.
www.plastibase.com

Bilan énergétique de la France pour 2000

Le 26 avril dernier, le Secrétaire d'État à l'industrie, Monsieur Christian Pierret, a présenté la situation énergétique de la France.

• **L'année 2000 a été de nouveau une année globalement satisfaisante du point de vue de la maîtrise de l'énergie.**

En effet, la consommation d'énergie primaire n'a augmenté que de 1,7 % (257,6 Mtep), après correction climatique, soit sensiblement moins que le PIB (+ 3,2 %). Depuis trois ans, la demande d'énergie progresse à un rythme moyen inférieur d'au moins 1,4 point à celui du PIB. Dans les années antérieures, l'évolution moyenne de ces deux indicateurs était similaire.

• **La flambée des prix du pétrole et du gaz.** Les prix du brut ont atteint de 22 à 33 dollars par baril, pour le Brent en moyenne mensuelle, avec une moyenne annuelle de 28,5 dollars par baril, soit une hausse de 60 %. Ce niveau contraste avec les faibles prix du brut deux ans plus tôt (9,8 dollars en moyenne). Le prix du gaz a suivi celui du pétrole, avec une hausse de 75 % en moyenne annuelle. Il s'en est suivi deux conséquences immédiatement perceptibles : un arrêt de la progression de la consommation d'énergie des transports (ce qui n'était pas arrivé depuis le deuxième choc pétrolier de 1979) ; une baisse sensible de la consommation primaire de pétrole (- 0,9 %). Néanmoins, l'augmentation des prix à la consommation de 22 % en moyenne annuelle n'a conduit qu'à stabiliser la consommation des carburants.



INFORMATIONS GÉNÉRALES

• **Une production nationale dynamique.** Avec 126 Mtep, la production d'énergie primaire est en croissance de 2,1 % et retrouve pratiquement son maximum historique atteint en 1996. La production de charbon, pétrole et gaz naturel a poursuivi sa décroissance. Par contre, le nucléaire atteint un niveau record (+ 5,3 %, à 415,2 TWh). Par ailleurs, la production d'électricité éolienne a doublé sur un an (80 millions de KWh). Au total, la production d'énergies renouvelables s'élève à 28 Mtep, dont 16,2 Mtep d'hydraulique.

• **Une efficacité énergétique qui continue de s'améliorer mais des émissions de CO₂ qui ne faiblissent guère.** L'industrie a su faire des économies d'énergie qui se sont ajoutées aux économies d'échelle. Sa consommation d'énergie n'a crû que de 0,5 %. Par ailleurs, les émissions de CO₂ dues à l'énergie ont baissé de 0,3 %. Mais les hauts niveaux de consommation de gaz et de pétrole, notamment pour la production d'électricité, expliquent qu'en première approximation les émissions de CO₂ dépasseraient d'environ 3,6 millions de tonnes de carbone leur niveau de 1990 !

• **Une facture énergétique qui double.** La flambée des prix du pétrole s'est répercutée sur la facture énergétique de la France : 155,2 MdF (+ 102 %), chiffre non atteint (en francs constants) depuis 1974-1985. Néanmoins, la croissance économique n'en a pas été trop affectée.

• **Sectoriellement, le résidentiel-tertiaire connaît la croissance la plus rapide.** La consommation d'énergie de ce secteur a évolué légèrement plus vite que le PIB (+ 3,4 %, corrigée du climat). Cette accélération est particulièrement due à l'augmentation de la consommation du gaz et de l'électricité. Dans les transports, on note le renforcement de la diésélisation du parc, avec 49 % de parts de marché gagnées dans les immatriculations de véhicules particuliers neufs. Davantage équipés, mais avec un parc automobile dont le vieillissement s'accroît, les Français ont cependant moins roulé (- 1,2 % pour le kilométrage moyen). Au total, la consommation de gazole a augmenté de 1,4 %, alors que celle de supercarburant a baissé de 6 %.

En conclusion, Monsieur Christian

Pierret a retenu deux aspects forts. Tout d'abord, des progrès doivent et peuvent être faits en faveur des énergies propres. En effet, si l'année 2000 a été globalement satisfaisante du point de vue de l'efficacité énergétique et de la production d'électricité « propre », les émissions de CO₂, bien qu'en baisse, demeurent à un niveau élevé. Ceci pourrait être renforcé par les émissions dues aux transports susceptibles de redémarrer dès que les prix des carburants auront retrouvé des niveaux plus raisonnables. D'autre part, il souhaite accentuer la force de la politique d'indépendance énergétique de la France, basée sur son parc nucléaire, qui bat des records de production, et sur le recours aux énergies renouvelables. « *Indépendance, équilibre, propreté : ce sont les clefs d'un développement énergétique maîtrisé pour la France* ».

Nouveauté pour les emballages alimentaires

Atofina vient de développer une nouvelle gamme de liants de coextrusion, les Orevac® PE (polyéthylène greffé anhydre maléique), comprenant 4 grades aux propriétés adhésives améliorées, destinées à la fabrication de films et corps creux multicouches pour l'emballage de produits alimentaires.

Dans ces emballages complexes, les Orevac® PE assurent une adhésion entre la couche barrière à l'oxygène – couche polyamide ou EVOH (copolymère éthylène-alcool vinylique) – et les couches polyéthylène qui possèdent de bonnes propriétés de soudabilité, rigidité et imperméabilité.

Dans le domaine du durcissement aux UV

Bayer vient de développer des acrylates d'uréthane à groupement NCO libres. Le premier type commercialisé, le Roskydal®, est le produit phare de la technologie du « Dual Cure ».

Les peintures de finition Dual Cure durcissent selon un procédé en deux phases : dans un premier temps, la polymérisation « normale » induite par la lumière, puis ultérieurement par la réaction des groupes isocyanates. Ce procédé de durcissement entraîne également des réactions de réti-

culatation aux endroits où la quantité de lumière est réduite. Les peintures de finition Dual Cure conviennent donc bien au revêtement d'objets tridimensionnels. Par ailleurs, grâce à leurs propriétés polyuréthane, elles améliorent l'adhérence des systèmes UV sur de nombreux supports métalliques et plastiques.

• www.bayer-ls.de

Nouvelles des industries chimiques

par Yves Dubosc

Clariant

Le groupe chimique suisse Clariant, centré sur la chimie de spécialités, a réalisé en 2000 un chiffre d'affaires de 7,05 milliards d'euros, en hausse de 16 % sur 1999 ; cependant, son bénéfice a baissé de 14 %, à 329,5 millions d'euros, par suite de la hausse drastique des matières premières et des frais d'acquisition de la société britannique BTP, spécialisée dans la fabrication de molécules des sciences de la vie.

Clariant a donc annoncé un programme d'économies de 25,8 millions d'euros, entraînant notamment la suppression de 800 emplois, en particulier en Allemagne, d'ici la mi-2002. La société est néanmoins relativement optimiste pour l'année en cours.

Henkel

Le groupe chimique allemand Henkel, spécialisé dans les détergents et les colles, a vu en 2000 son bénéfice progresser de 10,9 % sur 1999, à 950 millions d'euros. Le groupe, qui a acquis en 2000 le fabricant russe de lessives Pemos, les activités détergentes de Colgate Palmolive au Mexique et les activités des métaux d'Atofina, envisage d'autres acquisitions en 2001 et a notamment manifesté son intérêt pour les cosmétiques Clairol, mais souhaite se séparer de sa filiale de chimie de spécialités Cognis.

DuPont

Le groupe chimique américain DuPont a réalisé en 2000 un chiffre d'affaires de 28,3 milliards de dollars, en hausse de 5 % par rapport à 1999. Cependant, son bénéfice a baissé de 70 % par rapport à 1999, à 2,314 milliards de dollars, par suite de la hausse simultanée du dollar et du pétrole.



DuPont a donc annoncé un programme d'économies de 400 millions de dollars par la suppression de 4 000 emplois à travers le monde (soit 4 % de ses effectifs permanents), dont les trois quarts proviendront des États-Unis, notamment dans le textile. DuPont n'est pas très optimiste pour l'année 2001.

Le secteur pharmacie a eu des performances très insuffisantes en 2000 et DuPont a choisi de donner son indépendance à cette division via une éventuelle introduction en bourse.

Syngenta

Le leader mondial de l'agrochimie Syngenta, issu de la fusion des activités agrochimiques de Novartis et d'AstraZeneca, a réalisé en 2000 un chiffre d'affaires de 6,85 milliards d'euros, en baisse de 2,15 % par rapport à 1999. Ce résultat est la conséquence d'une nouvelle année difficile pour l'agrochimie. Le bénéfice a cependant augmenté de 19 %, à 450 millions de dollars, par suite essentiellement des désinvestissements exigés par les autorités de la concurrence.

Enseignement

Guide des aides aux formations doctorales et post-doctorales

Vous cherchez un financement ? La nouvelle édition de l'incontournable guide de l'Andès est parue. L'Association nationale des docteurs ès sciences publie en effet sa 12^e édition du *Guide des aides aux formations doctorales ou post-doctorales, contrats de formation par et pour la recherche* (édition 2000-2001, 500 p., 250 F). Cet ouvrage recense la quasi-totalité des aides financières dont peuvent bénéficier les doctorants et post-doctorants, en provenance des pouvoirs publics, des organismes, des organisations internationales, des fondations privées, des entreprises, des collectivités territoriales, etc.

• Diffusion : Andès, 16, rue Claude Bernard, 75005 Paris. Tél. : 01 43 37 51 12. www.andes.asso.fr

Ça bouge à l'ABG

L'Association Bernard Gregory, qui a pour mission, entre autres, de préparer les jeunes docteurs à un premier emploi en entreprise, a un nouveau président, Claude Jablon, directeur scientifique de TotalFinaElf, et un nouveau vice-président, Pierre Léna, professeur à l'université Paris 7.

De plus, elle vient de renforcer ses services et informations en ligne en proposant désormais cinq sites web ayant des vocations complémentaires. Pour les découvrir, une adresse : www.abg.asso.fr

Collecte des emplois ATER 2001

La Guilde des Doctorants lance cette année encore une campagne de mutualisation des informations sur les postes d'ATER.

Chaque année, les informations sur les postes à pourvoir sont dispersées sur les sites des universités. Pour faire gagner du temps à chacun, la guilde propose de mettre en ligne la liste des universités qui recrutent avec pour chacune d'elles l'adresse de la page d'information de l'université, la date limite de dépôt des dossiers, le nombre de postes, l'adresse de la page de l'université qui décrit les postes. Toutes ces informations sont disponibles sur <http://garp.univ-bpclermont.fr/guilde/Public/ATER/2001/>. Vous y trouverez également un formulaire où vous pouvez saisir les informations sur les universités.

Le MIT « on line »

Le Massachusetts Institut of Technology (États-Unis) mettra gratuitement en ligne presque tous ses cours sur une période de 10 ans : le MIT Open Course Ware a été annoncé par le président Charles Vest. Avec déjà 500 cours « on line » pour l'automne 2003, le MIT va à l'encontre de la tendance à la commercialisation des connaissances et de la création d'entreprises lucratives d'enseignement à distance. Sans pour autant offrir le label MIT aux étudiants qui voudraient accéder à ces cours, cette prestigieuse université veut aider les professeurs dans les pays en voie de développement.

• ADIT – Ambassade de France aux États-Unis, *La Lettre des Matériaux*, 111-112, 1^{er} mai 2001.

Contact : Patti Richards,
MIT Laboratory for computer sciences.
E-mail : prichards@lcs.mit.edu

Techniciens supérieurs chimistes, devenez ingénieurs diplômés d'une grande école

Les Écoles Nationales Supérieures de Chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF), Lille (ENSCL), Montpellier (ENSCM), Mulhouse (ENSCMu), Rennes (ENSCR) et l'École Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCPB) se sont associées dans un service commun de formation continue. La vocation de ce service est de préparer les candidats à une entrée directe en 2^e année de la formation initiale dispensée, indifféremment, par l'un de ces 6 établissements. Le diplôme obtenu par cette voie est identique à celui sanctionnant la formation initiale.

Les candidats doivent être titulaires d'un DUT ou d'un BTS dans une des spécialités « chimie », « génie chimique » ou « mesures physiques » ou d'un diplôme sanctionnant une formation technologique jugée équivalente. Ils doivent également justifier d'une activité professionnelle salariée de 3 ans, au 1^{er} septembre de l'année d'inscription, dans les fonctions de technicien supérieur.

La formation est répartie sur trois années. Durant la première, les candidats conservent leur activité professionnelle et suivent un enseignement par correspondance. Ensuite, les candidats salariés cessent toute activité professionnelle, sans rompre leur contrat de travail avec l'employeur. Au cours de leur scolarisation, les candidats peuvent bénéficier des rémunérations prévues pour les stagiaires de la formation professionnelle.

L'administration du service commun de la formation continue est assurée par l'ENSCMu qui envoie, sur simple demande, un dossier d'inscription à toute personne intéressée. La **date limite** de retour des dossiers est fixée au **31 juillet 2001**.

• ENSCMu – Service Formation Continue, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. E-mail : fc.@uha.fr



INFORMATIONS GÉNÉRALES



Chimira, site portail de la chimie pour les enseignants et les élèves

Ce site portail de la chimie, en accès depuis le 4 avril dernier, a pour objectif de mieux faire connaître l'industrie chimique aux enseignants et aux jeunes générations (primaire et secondaire), et de favoriser le développement d'une image positive de la chimie. Chimira regroupe actuellement une quarantaine de sites francophones (parmi lesquels on retrouve www.sfc.fr !), à but pédagogique, soigneusement sélectionnés, parmi 350 sites visités, par un comité adéquat. Le projet, initié en 1998, a pu se concrétiser grâce à l'aide financière d'Atofina, au soutien du ministère de l'Éducation Nationale et à l'engagement de la Société de Chimie Industrielle.

Chemini Doc, un projet d'envergure européenne pour l'enseignement de la chimie à de jeunes élèves

Chemini Doc, projet rédigé en 7 langues, est constitué d'un kit, contenant :

- une vidéo dans laquelle un personnage de dessin animé prénommé « Chemini Doc », présente la chimie de façon amusante,
- un paquet de bicarbonate de soude pour faire des expériences,

- un CD-Rom d'instructions pour les enseignants.

Chemini Doc illustre, par le biais d'un produit simple (le bicarbonate de soude), la production de produits chimiques, leur transport, distribution, manipulation et recyclage, ainsi que leur utilisation dans de nombreuses applications.

L'objectif de ce projet éducatif européen est de sensibiliser de manière attrayante et simple des élèves de 9 à 14 ans au rôle de la chimie dans leur vie quotidienne. Il a été mis en place par l'European Association of Chemical Distributors (FECC).

La distribution de ce kit commencera d'ici quelques semaines et sera organisée par des associations nationales de distributeurs produits chimiques. Le contenu du CD-Rom sera également disponible sur le site www.fecc.org

- Renseignements : Magali Seegmuller, Communication Manager, FECC.
Tél. : + 32/2 679 02 60. E-mail : msg@fecc.org

Hygiène, sécurité, environnement

Baisse inquiétante des radicaux hydroxyles présents dans l'atmosphère

Une étude menée par des chercheurs du Massachusetts Institut of Technology (MIT, États-Unis), parue dans *Science*,

révèle que le niveau des radicaux hydroxyles OH présents dans l'atmosphère a baissé d'environ 10 % depuis 1979. Cette information est d'autant plus importante que ces radicaux neutralisent de nombreux polluants de l'atmosphère, en particulier le méthane. Toutefois, les techniques utilisées pour mesurer la présence des radicaux hydroxyles dans l'atmosphère ne permettent d'obtenir qu'une image partielle de la situation. Aussi la communauté scientifique estime-t-elle qu'il est urgent de lancer des études plus approfondies sur ce sujet.

- *New York Times*, 04/05.
ADIT-Ambassade de France aux États-Unis, Science et Technologie aux États-Unis, n° 902, Washington, 04/05/2001.

Dépollution industrielle

L'agence de l'eau Adour-Garonne accéle ses aides pour réduire la pollution industrielle du grand Sud-Ouest. Son premier conseil d'administration de l'année 2001 a retenu 1 000 dossiers concernant les travaux de dépollution et d'aménagement des ressources en eau, pour une aide totale de plus de 256 MF (dont 114,4 MF accordés aux industriels). Les secteurs de la chimie, de l'industrie agroalimentaire et de la papeterie représentent 95 % de ces aides.

- Agence de l'eau Adour-Garonne, 90, rue du Férétra, 31078 Toulouse Cedex 4.

Divers

BASF, élue entreprise chimique préférée des informaticiens en 2001

01 Informatique et l'IFOP ont présenté les résultats de leur 4^e palmarès des entreprises préférées des informaticiens. Son principe – les informaticiens nomment les entreprises appartenant au secteur d'activité dans lequel ils exercent – permet de visualiser la perception qu'ils ont des entreprises qui les emploient. Au fil des années, les critères de choix ont changé. Après la technologie et la notoriété, c'est la qualité du travail et le salaire qui font recette. Cette année, dans le secteur chimie, santé, agroalimentaire, BASF détrône respectivement Nestlé France, Aventis, l'Oréal et TotalFinaElf.

- 01 Informatique, 16/03/2001.



Livres

La chimie analytique : mesure et société

Académie des sciences,
Rapports sur la science et la technologie n° 6
182 pages, 220 FF (33,54 €)
Éd. Tec & Doc, Paris, 2000

Le sous-titre de ce petit livre vous étonne ? Dès l'avant-propos, en quelques mots concis et précis, les auteurs du rapport justifient ce sous-titre en rappelant que la chimie analytique est « sommée de garantir l'innocuité de produits nouveaux... et de certifier du maintien de la qualité de l'environnement ». En fait, il suffit de lire la grande presse pour voir que nos confrères analystes sont sommés effectivement de réaliser bien des prouesses ! Je mentionne en vrac :

- garantir que les coureurs du Tour de France ou autres athlètes ne se dopent pas, et le faire sans délai, et sans nuire à leur intégrité physique,
- mesurer la teneur en ozone dans la stratosphère au-dessus de l'Antarctique,
- reconnaître un vin chaptalisé d'un cru honnête,
- certifier l'âge du vernis d'une peinture sans en prélever davantage qu'une pointe d'épingle,
- doser l'arsenic dans les cheveux d'un défunt, peut-être empoisonné par sa veuve,
- décider si des champignons néerlandais sont consommables ou trop riches en cadmium,
- décider quelle était la nature du fioul de l'Erika,
- dire, après que la bombe ait explosé, si c'était du Semtex ou du vulgaire TNT,
- et, dans toutes les usines de transformation, vérifier la qualité des entrants, et certifier celle des produits.

Dans tous les cas, il faut faire très vite, n'avoir qu'une minuscule marge d'incertitude, et pouvoir justifier de l'exactitude des résultats devant des juges, contre des avocats retors, et contre les analystes de Greenpeace. Peu d'autres domaines de la chimie mettent en jeu autant d'intérêts personnels et publics, matériels aussi bien qu'émotionnels, et suscitent autant l'intérêt du public.

Pourtant, les chimistes analystes ont bien du mal à défendre leur discipline. Ils ne

sont, dans aucune Faculté de chimie, dans aucun Département de chimie, des α -+... Dans quelle section du CNRS se sentent-ils en famille et à l'aise ?

C'était donc un excellent exemple de domaine méritant d'être examiné avec attention dans le cadre des *Rapports science et technologie* de l'Académie des sciences.

De fait, de toutes les réformes qui ont marqué l'évolution de l'Académie des sciences depuis une vingtaine d'années, l'une des plus importantes a été la reprise de l'engagement public de cette institution, sous forme de rapports critiques portant sur les sujets les plus divers. Il y a quatre ans, le Président de la République lui avait commandé trois rapports de prospective scientifique et technologique, qui lui ont été remis au jour dit, pour l'an 2000. Puis le gouvernement lui a confié le soin de procéder, en liaison avec les organismes nationaux de recherche, à l'analyse récurrente de grands thèmes devenus « chauds », ou méritant une analyse critique, ou tombés en déshérence. C'est là une mission délicate, qui a conduit l'Académie à mettre sur pied une organisation permanente nouvelle, faisant largement appel aux membres et correspondants de l'Académie, mais aussi à des spécialistes extérieurs. Dans la présente étude, Christian Amatore a animé le groupe de travail, qui a été coordonné par Jean Dercourt, secrétaire perpétuel de l'Académie, et qui comprenait Claude Brémard, Claude Boutron, Marie-Florence Grenier-Loustalot, Marie-Claire Hennion, Maurice Leroy, Jean-Pierre Mohen, Pierre Toulhoat et Alain Van Dorsselaer. Bernard Blanzat en a été le rapporteur. Le résultat en est un rapport très lisible, très original, très instructif, de moins de 200 pages, qui constitue un excellent complément au livre didactique d'analyse chimique de nos amis Rouessac, livre dont les éditions multiples et la traduction en anglais démontrent la qualité. Après un hiatus de quelques dizaines d'années, la succession des Charlot est assurée.

Guy Ourisson

Les cristaux liquides (tome I)

Concept et propriétés physiques

illustrés par des expériences

Patrick Oswald, Pawel Pieranski
Gordon and Breach Science Publishers, 2000
522 pages

Ce livre sur les cristaux liquides, préfacé par Jacques Friedel, est publié en deux parties. Il est issu des enseignements de DEA que les auteurs ont donné respectivement à l'École Normale Supérieure de Lyon et à l'université de Paris VII.

Il s'appuie en grande partie sur des expériences simples présentées dans leurs cours et qui illustrent bien les principales propriétés physiques des cristaux liquides. Les deux tomes se partagent d'une façon assez classique entre les cristaux liquides des différents ordres dimensionnels.

Le tome I présente les cristaux liquides à l'ordre d'orientation du type nématique et cholestérique. Le tome II, à paraître, concernera les phases possédant l'ordre translationnel de type lamellaire (smectiques) ou colonnaire.

Ce premier tome comporte une première partie décrivant très clairement l'histoire des cristaux liquides et rappelant le rôle pionnier de Georges Friedel dans la définition et la classification de ce nouvel état de la matière en 1922.

Toujours dans cette première partie, une classification moderne et claire des cristaux liquides et de leurs structures est donnée en s'appuyant sur les principes de symétrie et d'ordre orientationnel. Une anatomie des mésogènes décrit succinctement les architectures des principales molécules conduisant à des mésophases : calamitiques (en bâtonnets), discoïdes, lyotropes, polymères, ou colloïdaux.

Une deuxième partie concerne les propriétés physiques des XL. Le chapitre sur les « structures et propriétés de la phase nématique » décrit notamment les notions de paramètre d'ordre, la transition de phase nématique-liquide isotrope avec la mesure expérimentale des coefficients de Landau par mesure, la biréfringence induite dans la phase isotrope. Les propriétés nématiques à basse fréquence (anisotropie diélectrique, flexoélectricité), puis à haute fréquence dans le domaine de l'optique (biréfringence), sont également décrites.

Les chapitres « Nématoélasticité, transi-



tion de Frederiks et diffusion de lumière » constituent l'un des piliers de l'ouvrage décrivant l'action d'un champ magnétique ou électrique sur un nématique. L'instabilité de Frederiks ou l'application à la mesure des constantes élastiques sont notamment décrites. La section suivante est particulièrement passionnante avec la description d'un afficheur 16 pixels à nématique torsadé réalisable par un étudiant. La section suivante aborde l'optique non linéaire dans un nématique.

Le chapitre « Nématodynamique et instabilité d'écoulement » traite des viscosités et des écoulements hydrodynamiques des nématiques. Une section décrit également les instabilités électrohydrodynamiques induites par un champ électrique et leurs mécanismes (ces instabilités ont conduit aux premières applications en visualisation des nématiques par diffusion dynamique).

Le chapitre « Défauts et textures dans les nématiques » décrit les textures caractéristiques (observées au microscope polarisant) et les défauts topologiques avec la description des théories associées. Les figures sont très claires et très bien faites comme dans tout l'ouvrage. On peut cependant regretter, pour ce chapitre particulier, que certaines ne soient pas en couleur.

Le chapitre « Ancrage et transitions d'ancrage des nématiques sur des surfaces solides » est une excellente synthèse du domaine dont les auteurs sont spécialistes. Il décrit les différents types d'ancrages, la façon de les réaliser, les transitions d'ancrage et les mesures d'énergie d'ancrage.

Le chapitre « Interface nématique-liquide isotrope : propriétés statiques et instabilité en croissance directionnelle » décrit notamment la caractérisation et les mesures d'angle d'ancrage à l'interface nématique-liquide isotrope.

Le chapitre « Cholestérique : le premier exemple de mésophase frustrée » est consacré entièrement à la phase cholestérique avec les différents éléments de symétrie de la phase, les paramètres d'ordre et la transition de phase vers le liquide isotrope. Une autre section décrit les propriétés optiques, les défauts ainsi que quelques phénomènes dynamiques spécifiques de cette phase.

Un autre chapitre décrit un deuxième

exemple de mésophase frustrée : les phases bleues. Enfin, un dernier chapitre consiste en un rappel sur la croissance et l'instabilité de Mullins et Sekerka.

Saluons ce livre très agréable, très clair et de plus en français (!), destiné plus particulièrement aux étudiants et chercheurs de physique du solide. Nous attendons le tome II promis au troisième trimestre de cette année.

Jean-Claude Dubois

Systèmes énergétiques

Tome 1 : méthodologie d'analyse, bases de thermodynamique, composants, ThermoOptim

Renaud Gicquel
280 pages, 332,50 FF (50,69 €)
Presses de l'École des Mines, 2001

Considérée comme une science ardue, la thermodynamique appliquée aux systèmes énergétiques peut dorénavant être maîtrisée au moyen du progiciel d'apprentissage ThermoOptim.

Ce premier tome, qui constitue le cours dispensé par Renaud Gicquel aux élèves de l'École des Mines de Paris, présente d'abord les bases de la thermodynamique et les principes de conception des systèmes énergétiques. Puis, il décrit, en l'illustrant par des exemples concrets de centrales énergétiques, l'utilisation de ThermoOptim pour calculer des systèmes énergétiques avec une grande précision. Un deuxième tome traitera d'autres exemples de façon plus approfondie.

Une version de ThermoOptim est téléchargeable gratuitement sur <http://www.thermooptim.com>

Yves Dubosc

A signaler

• L'assurance qualité dans les laboratoires agroalimentaires et pharmaceutiques (2^e édition)

Max Feinberg
368 p., 360 FF (54,88 €)
Éditions Tec & Doc, 2001

• Handbook of environmental chemistry, vol. 2. Reactions and processes, part K. Biodegradation and persistence

B. Beek

326 p., 1 014 FF (154,58 €)
Springer, 2001

• Reviews of environmental contamination and toxicology (vol. 168)

G.W. Ware
160 p., 712 FF (108,54 €)
Springer, 2001

• Élaboration et recyclage des métaux

4 675 FF HT (840,89 €) abonnement compris
Techniques de l'Ingénieur, 2001

• L'aluminium et ses alliages.

Soudabilité, métallurgie du soudage

Christian Boucher
204 p., 400 FF HT (60,98 €)
Publications du Soudage et de ses Applications, 2001

• Fluorescence correlation spectroscopy. Theory and applications

Springer series in chemical physics, vol. 65

R. Rigler, E.S. Elson
500 p., 724 FF (110,37 €)
Springer, 2001

• Transmission electron microscopy and diffractometry of materials

B. Fultz, J.M. Howe
550 p., 675 FF (102,90 €)
Springer, 2001

• Advances in biochemical engineering/Biotechnology (vol. 71).

Biopolyesters

W. Babel, A. Steinbüchel
350 p., 1 466 FF (223,49 €)
Springer, 2001

• Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology - New series

- Index of organic compounds Subvolume C (C13 to C100)

V. Vill, G. Peters, H. Sajus
518 p. avec CD-Rom, 22 562 FF
Springer, 2001

- Group 2 : Molecules and radicals Vol. 25 : Structure data of free polyatomic molecules, part C

G. Graner, E. Hirota, T. Iijima, K. Kutchitsu, D.A. Ramsay, J. Vogt, N. Vogt
481 p. avec CD-Rom, 26 328 FF
Springer, 2001

- Group 3 : Condensed matter - Vol. 35 : Nuclear magnetic resonance (NMR) data

Subvolume C : Chemical shifts and



coupling constants for hydrogen-1

Part 4 : Inorganic and organometallic compounds

R.R. Gupta, N. Platzter
299 p. avec CD-Rom, 16 912 FF
Springer, 2001

- Group 4 : Physical chemistry

- Vol. 8 : Thermodynamics properties of organic compounds and their mixtures

Part H : Densities of esters and ethers

M. Frenkel, X. Hong, R.C. Wilhoit, K.R. Hall

484 p. avec CD-Rom, 24 445 FF
Springer, 2001

- Group 4 : Physical chemistry - Vol. 18 : Viscosity of pure organic liquids and binary liquid mixtures

Part A : Pure organometallic and organometallic liquids, binary liquid mixtures

Ch. Wohlfarth, B. Wohlfarth
409 p. avec CD-Rom, 22 562 FF
Springer, 2001

- Group 4 : Physical chemistry - Vol. 19 : Thermodynamics properties of inorganic materials compiled by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe Subvolume A : Pure substances heat capacities, enthalpies, entropies and Gibbs energies, phase transition data Part 4 : Compounds from HgH<g> to ZnTe<g>

415 p. avec CD-Rom, 24 445 FF
Springer, 2001

• Combustion (3rd ed.)

Physical chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation

J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble
300 p., 370 FF (56,41 €)
Springer, 2001

Revue

BUP (Bulletin de l'Union des Physiciens)

Sommaire du n° 834, mai 2001

Cahier n° 1

- Pression et statique des fluides : un début de modélisation, par Ugo Besson, Laurence Viennot, Jacques Lega.
- Encore à propos du principe de l'action réciproque, par Liliana Ciascai.
- L'enseignement de la physique au lycée : un enseignement de science et un enseignement de technologie, par Claude Luc.
- Quelques incertitudes sur la mesure des déphasages à l'oscilloscope..., par Thierry Duhoo.
- La conductimétrie dans le nouveau programme de première S, par Thierry Dulaurans.
- L'atome de carbone à tétracoordination plane : mauvaise copie d'élèves ? Sans aucun doute... réalité chimique pourtant !, par Jean Sala Pala.
- 2 000 raisons de faire de l'histoire des sciences, par Éric Sartori.
- Louis Leprince-Ringuet n'est plus, par

Jean-Claude Boudenot.

- Sur quelques expériences d'optique, par Raymond Pelletier.
- Détermination de la concentration des ions thiocyanate dans la salive humaine par spectrophotométrie, par Markku Lahti, Juhani Vilpo, Jari Hovinen.
- De la sécurité en labo de chimie, par Micheline Izbicki.

Cahier n° 2

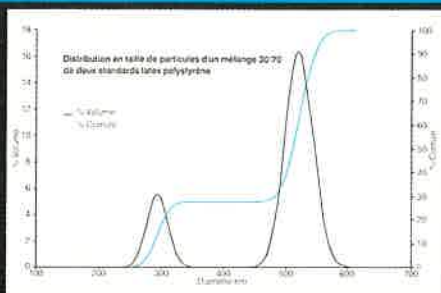
- Conférences de chimie dans les lycées et collèges, par Serge Lecolier.
- TIPE en classes préparatoires. Adaptation des programmes des classes préparatoires aux grandes écoles.
- Collège : l'enseignement des sciences physiques et chimiques.
- Agrégation de sciences physiques (concours externe) - Options physique, chimie, physique et électricité appliquées, procédés physico-chimiques.
- Agrégation de sciences physiques (concours interne) - Composition sur la physique et le traitement automatisé de l'information, avec exercices d'application (options physique et chimie, physique appliquée).
- CAPES (concours interne) - Sections physique et chimie, physique et électricité appliquée, épreuve de physique et électricité appliquée. Compositions de physique avec applications (sous réserve), d'électronique-électrotechnique avec applications.

PL-PSDA NOUVEL ANALYSEUR DE TAILLE DE PARTICULES

Si vous avez besoin de mesurer la taille de vos particules, ne faites pas les choses à moitié !

Avec le nouvel analyseur Polymer Laboratories, vous obtiendrez

- grande précision et justesse
- facilité d'emploi
- durée d'analyse réduite
- gamme de travail 10-3000nm pour les distributions complexes.



Vous désirez en savoir plus ?
Appelez-nous ou visitez notre site web:
www.polymerlabs.fr



Polymer Laboratories

Polymer Laboratories SARL
Centre Silic Marseille Sud, Impasse du Paradou
Bâtiment A4, 13009 Marseille
Tel: 04 91 17 64 00 Fax: 04 91 17 64 01

Email : Support@polymerlabs.fr



MANIFESTATIONS

La Semaine Lavoisier : une expérience pédagogique enrichissante

Les Houches, 14-19 janvier 2001

Jean-Claude Daniel*, responsable de la cellule « Veille et prospective »
du Groupe Français des Polymères

L'enseignement dispensé aux élèves des grandes écoles et des universités est basé sur une démarche « verticale » : les étudiants suivent des séries de cours constitués de blocs compacts, plus ou moins indépendants les uns des autres et regroupés dans les matières traditionnelles telles que la physique, la chimie ou la biologie. Cette démarche est orthogonale à la réalité de

la pratique actuelle de l'industrie et d'une grande partie de la recherche moderne, pour lesquelles il s'agit plutôt de poser et de résoudre des problèmes complexes faisant intervenir des connaissances très variées. C'est l'esprit de cette démarche « horizontale » que les directeurs de plusieurs grandes écoles (E S P C I , polytechnique et les trois écoles normales supérieures) ont décidé de communiquer à leurs élèves, en contrepoint à leur enseignement traditionnel.

Il s'agissait aussi de montrer aux étudiants l'importance de l'innovation dans les divers secteurs de l'activité industrielle du monde contemporain et de les sensibiliser aux défis que doivent relever les industriels pour intégrer le plus rapidement et le plus efficacement possible les plus récents progrès des sciences et techniques.

C'était donc une ouverture sur le monde de la recherche industrielle, sur les contraintes économiques, écologiques, éthiques, concurrentielles, sur les relations entre la recherche industrielle et la recherche académique.

En regard de ces objectifs, le titre de cette première

école que nous avons baptisée « Semaine Lavoisier » est tout à fait significatif.

Molécules, procédés et innovations

Cette semaine de travail s'est déroulée à l'École de Physique des Houches, du 14 au 19 janvier 2001, selon le « rituel » de cette école qui favorise les contacts personnels entre conférenciers et auditeurs et laisse place aux discussions interours ainsi qu'aux activités sportives.

Vingt conférences ont été présentées. Celles-ci étaient réparties sur trois grands chapitres dans lesquels figuraient :

- une ou deux conférences de portée générale, exposant les concepts, les démarches scientifiques, ainsi qu'une réflexion critique sur la situation actuelle du sujet et les perspectives entrevues à plus ou moins long terme ;
- une série de présentations plus ciblées sur des exemples particuliers, associés à des domaines d'application et des activités industrielles très variées. S'adressant essentiellement à un public de « scientifiques généralistes », on s'est attaché à choisir des intervenants, universitaires et industriels, reconnus pour leurs qualités pédagogiques, mais ayant aussi une solide expérience personnelle sur le sujet ainsi qu'une vision industrielle des problèmes.

Chaque intervention a fait l'objet d'une présentation d'une heure et d'une discussion-débat de 30 minutes. Par ailleurs, la plupart des conférenciers qui ont accepté de séjourner plus de 24 heures sur les lieux se sont aimablement mis à la disposition des élèves pour poursuivre des discussions animées lors des interours et des repas.

Pour répondre à des demandes particulières visant à clarifier certaines parties du cours ou certains concepts, des « sessions de travail », animées par les intervenants ou des enseignants présents, ont été organisées en soirée et suivies assidûment.

La liste des conférences (voir encadré) donne une idée de l'ampleur du domaine couvert par ce projet, la variété des disciplines scientifiques abordées et la grande diversité des domaines d'applications couverts.

SEMNAINE LAVOISIER
14-19 janvier 2001

La recherche et le développement de nouvelles molécules et de nouveaux produits concernent de nombreux secteurs en croissance rapide : biomédical, pharmacie, agro-alimentaire, cosmétiques, environnement ...

MOLÉCULES, PROCÉDÉS & INNOVATIONS

Génie de la formulation • Ingénierie biochimique • Micro-systèmes

Le séminaire Lavoisier a pour but de montrer de nouvelles approches en Recherche-Développement qui ont des conséquences importantes sur la stratégie des grandes compagnies, mais aussi sur l'émergence de petites entreprises "start up". Il s'adresse à des étudiants physiciens, chimistes ou biologistes de niveau équivalent à la fin de la maîtrise. Des exemples concrets montrent comment des avancées récentes en physico-chimie, en hydrodynamique et dans les sciences du vivant sont utilisées pour développer des produits.

Les élèves désirant participer à la semaine doivent s'inscrire au service de la scolarité des 4 établissements partenaires. Une subvention leur sera accordée pour le voyage ainsi que le séjour.

Programme détaillé et informations complémentaires : <http://www.espci.fr/Direction/Lavoisier/pdf> et sur les sites des Ecoles :

ESPCI, Polytechnique, CNRS, Centre de Physique des Houches, Cote des Chavants, F-74310 Les Houches

*Jean-Claude.Daniel@wanadoo.fr



Le déroulement de ces journées dans une ambiance à la fois studieuse et enthousiaste, et les résultats du questionnaire d'évaluation auprès des 63 élèves et des enseignants présents, montrent que ce projet ambitieux a répondu très largement à l'attente des organisateurs et des auditeurs. Si quelques réserves sont exprimées sur la densité du cours (jugée parfois un peu excessive) et sur le contenu de certaines conférences, la variété des sujets et la qualité des exposés ont fait l'objet de commentaires élogieux. Les échanges entre étudiants des diverses écoles et les discussions avec les conférenciers, dont la disponibilité a été fortement appréciée, sont aussi unanimement considérés comme des points très positifs qui seront peut-être décisifs pour l'orientation de la carrière professionnelle de certains étudiants.

Quelles suites envisagées ?

La première priorité est de rassembler les notes prises par les étudiants pour réaliser un ouvrage de référence

pour l'enseignement. Les conférenciers ont accepté de collaborer à cette tâche et nous espérons ainsi pouvoir éditer, fin 2001, un volume qui serait le premier d'une série de la Collection ESPCI, prévue aux éditions Belin.

Malgré la demande très forte émanant des étudiants, il paraît difficile de mettre en place tous les ans une opération de la même ampleur. Une « Semaine Lavoisier » tous les 2 ans, en conservant l'esprit de cette manifestation basée sur une grande diversité de thèmes, nous paraît préférable. On peut envisager aussi d'enrichir la démarche en organisant au niveau des écoles, des visites de laboratoires faisant suite aux conférences des Houches et aux contacts établis avec les conférenciers.

Des Journées Lavoisier sont aussi prévues, dans le même esprit, avec l'intervention d'un conférencier, à l'initiative d'une des écoles participant au Projet Lavoisier.

Les conférences

- *Le génie des procédés : de la molécule à l'atelier industriel*, par J. Lieto (univ. de Lyon).
- *Formulation des systèmes colloïdaux*, par B. Cabane (ESPCI).
- *Splashing and splashing droplets*, par V. Bergeron (ENS-Ulm).
- *Approche de formulation pour améliorer l'absorption de molécules peu solubles*, par J.-C. Gautier (Sanofi-Synthélabo, Montpellier).
- *Extrusion-cuisson : molécules et mécanique dans le domaine des céréales*, par J. Darbyshire (Nestlé, Product Technology Center, Orbe, Suisse).
- *Cosmétiques : innovation et procédés au service de la beauté*, par C. Zaffran (L'Oréal, Aulnay-sous-Bois).
- *Les procédés sol-gel : du verre aux hybrides organominéraux*, par J. Livage (Paris VI).
- *Vitrages : formulation du verre et procédés de fonctionnalisation optique*, par H. Arribart (Saint-Gobain).
- *Les bioprocédés*, par G. Goma (INSA, Toulouse).
- *Vitamines et antibiotiques : de nouveaux défis industriels*, par K. Assémat-Lebrun (Aventis Pharma).
- *Les cultures de cellules végétales : un outil de production d'hier ou de demain ?*, par V. Pétiard (Nestlé, Tours).
- *Production de vaccins*, par P. Desmettre (Merial, Lyon).
- *Transgénése et clones animaux : enjeux scientifiques et industriels*, par X. Vignon (INRA, Jouy-en-Josas).
- *Avenir de la thérapie génique et de la technologie des implants*, par W.F. Pralong (EPFL Lausanne, Suisse).
- *Le monde étonnant des MEMS*, par P. Tabeling (ENS-Ulm).
- *Les microlaboratoires : au carrefour de la biologie, de la physico-chimie, des sciences analytiques et des microsystèmes*, par J.-L. Viovy (Institut Curie, Paris).
- *Nouvelles stratégies de découverte des médicaments : de la chimie combinatoire à la chimie parallèle*, par A. Tartar (Institut Pasteur, Lille).
- *Micromanipulations de cellules vivantes*, par B. Le Pioufle (ENS-Cachan).
- *Microreaction technology : devices, principes and applications*, par V. Hessel (Inst. Mikrotechnik Mainz, Allemagne).
- *Microchips : développements dans l'analyse biologique*, par J.-F. Clerc (CEA-LETI, Grenoble).



MANIFESTATIONS

CALENDRIER

26-28 juin 2001

ECCE : 3rd European Congress of chemical engineering

Nuremberg (Allemagne)
• Dechema e.V.
Tél. : +49 (69) 7564-152/129.
Fax : +49 (69) 7564-441/176.
ecce@dechema.de
http://dechema.de/ecce.htm

2-5 juillet 2001

1st International Rhodia Conference

Lyon
• http://www.rhodia.com

sfc 2-6 juillet 2001

10th ISHHC

Villeurbanne
(*L'Act. Chim.*, avril 2001, p. 67)
• Catherine Santini.
Tél. : 04 72 43 18 10.
Fax : 04 72 43 17 95.
shhc10@cpe.fr
http://www.cpe.fr/shhc10/registration

sfc 4-6 juillet 2001

GFP-SQP2001

Nancy
(*L'Act. Chim.*, avril 2001, p. 67)
• Denis Roizard.
Tél. : 03 83 17 52 73.
GFP-SQP2001@ensic.inpl-nancy.fr
http://www.ensic.inpl-nancy.fr.GFP-SQP2001

4-7 juillet 2001

8th European Conference on solid state chemistry

Oslo (Norvège)
• http://kjemi.uio.no/ecssc8

8-12 juillet 2001

10th European Congress on biotechnology. Biotechnological challenges in the new millenium

Madrid (Espagne)
• sebiot@org.csic.es

8-13 juillet 2001

Colloquium spectroscopicum internationale XXXII

Pretoria (Afrique du Sud)
• http://www.up.ac.za/academic/chem/conf/welcome_page/htm

9 juillet 2001

Séminaires de chimie organique de Paris VI

Paris
Les conférences ont lieu à 11 h, au bâtiment F (74), 8, rue Cuvier, salle 434 (4^e étage).
- *Mechanistic and structural studies on thiamin biosynthetic enzymes*, par Tadhg Begley (Cornell University, Ithaca, New York State, États-Unis).
• C. Aubert. Tél. : 01 44 27 70 68.
Fax : 01 44 27 73 60.
aubert@ccr.jussieu.fr

9-13 juillet 2001

Medicinal chemistry

Nottingham (Royaume-Uni)
• Lorraine Hart. hartl@rsc.org

9-14 juillet 2001

8^e Expo-sciences internationale

Grenoble
• Tél. : 04 76 44 30 79.
www.grenoble-esi2001.org

sfc 10-11 juillet 2001

Colloque sur les matériaux bifonctionnels

Strasbourg
(*L'Act. Chim.*, mars 2001, p. 71)
• Marc Drillon.
Tél. : 03 88 10 71 31.
drillon@ipcms.u-strasbg.fr

13-18 juillet 2001

ESOC 12 - European Symposium on organic chemistry

Groningen (Pays-Bas)
• Ben L. Feringa.
feringa@chem.rug.nl

sfc 15-18 juillet 2001

Fast reactions in solution meeting : FRIS 2001

Versailles
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 49)
• F. Terrier. Tél. : 01 39 25 44 50.
fris01@chimie.uvsq.fr
http://www.uvsq.fr/rech/colloques/010715fris.html

15-20 juillet 2001

26th International Symposium on macrocycle chemistry

Fukuoka (Japon)
• http://www.jst.ktam.or.jp/ismc26.html

16-18 juillet 2001

Combinatorial approaches to chemistry and biology III

Cambridge (Royaume-Uni)
• http://www.rsc.org/lap/rsccom/dab/ind009.htm

24-27 juillet 2001

5th International Conference on materials chemistry (MC5)

Bangor (Royaume-Uni)
• http://www.rsc.org/lap/confs/confshome.htm

27 juillet-1^{er} août 2001

International Conference on polymer synthesis

Coventry (Royaume-Uni)
• http://www.warwickpolymer.com

29 juillet-3 août 2001

15th International Conference on the chemistry of the organic solid state (ICCOSS XV)

Mainz (Allemagne)
• http://www.mpip-mainz.mpg.de/

29 juillet-3 août 2001

18th International Congress of heterocyclic chemistry

Yokohama (Japon)
• ichc2001@ics-inc.co.jp

6-10 août 2001

International Congress on analytical sciences 2001

Tokyo (Japon)
• Tsuguo Sawada.
icas2001@lasert.u-tokyo.ac.jp

sfc 1-11 sept. 2001

École d'été de l'OTAN : New frontiers in mass spectrometry

Tétouan (Maroc)
(*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 65)
• http://www.nato.int/science/elcalasi2001.htm

2-6 septembre 2001

Euroboron 2

Dinard
• Patric Bauchat.
Tél. : 02 99 28 16 91.
Fax : 02 99 28 69 55.
euroboron@univ-rennes1.fr
http://www.euroboron.univ-rennes1.fr

3-7 septembre 2001

XXVIII^e Forum des jeunes chercheurs

Strasbourg (voir p. 46)
• Jean-Christophe Paillart.
Tél. : 03 88 41 70 56.
Fax : 03 88 60 22 18.
fjc2001@ibmc.u-strasbg.fr
http://www-ibmc.u-strasbg.fr/fjc2001

sfc 11-13 sept. 2001

JCO 2001

Palaiseau
Division Chimie organique
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 50)



• Congrès Scientifiques Services (C2S). Tél. : 01 47 71 90 04.
Fax : 01 47 71 90 05.
c2s@club-internet.fr
http://www.congres-scientifiques.com/JCO2001

11-15 septembre 2001

European Summerschool Ab initio modeling in solid state chemistry

Turin (Italie)
• D. Di Modugno.
Tél. : +39 (11) 670 7561.
Fax : +39 (11) 670 7855.
mssc@ch.unito.it

sfc 12-15 sept. 2001

Interaction of laser radiation with matter at nanoscopic scales

Bressanone/Brixen (Italie)
Division Chimie physique
(*L'Act. Chim.*, juillet-août 2000, p. 79)
• bozio@chfi.unipd.it

sfc 14 sept. 2001

2^e Rencontre franco-tunisienne de chimie organique

Paris
Division Chimie organique
(*L'Act. Chim.*, avril 2001, p. 65)
• jftco@chimie.uvsq.fr

23-26 septembre 2001

2nd European catalysis Symposium : organic catalysis for a sustainable development

Pise (Italie)
Manifestation parrainée par la Société Chimique Italienne (SCI).
• Elisa Taburoni,
Fax : +39 (50) 918320.
elit@dcc.unipi.it
http://www.dcci.unipi.it/~elit/
eurocatsym

23-27 septembre 2001

Galerie 2001 :

Matériaux et biologie

Lucelle
• Galeme 2001.
Tél. : 03 89 33 68 92.
Fax : 03 89 33 68 85.
galeme@uha.fr
http://www.enscm.uha.fr/
colloques/galeme/accueil.html

1-4 octobre 2001

Materialica 2001 4^e salon international pour les applications des matériaux, des surfaces et l'ingénierie du produit

Munich (Allemagne)
• DH Communication.
Tél. : 01 42 73 26 97.
Fax : 01 42 73 26 98.
dhcommunich@wanadoo.fr

8-10 octobre 2001

7th International Workshop on polymer reaction engineering

Hambourg (Allemagne)
• Kirsten Müller.
Tél. : +49 (69) 7564 242.
Fax : +49 (69) 7564 304.
mueller@dechema.de
http://dechema.de

15-17 octobre 2001

Canada-France Conference on molecular phonics and plastic electronics

Québec (Canada)
• C. Audraud. Tél. : 04 72 72 83 98.
Fax : 04 72 72 84 83.
Chantal.Audraud@ens-lyon.fr
www.light.utoronto.ca/mppe

22-25 octobre 2001

Métrologie 2001 : 10^e Congrès international de métrologie

Saint-Louis
• Secrétariat Général du Collège Métrologie. Tél. : 04 67 06 20 36.
Fax : 04 67 06 20 35.
sandrine.gazal@wanadoo.fr
http://www.metrologie2001.com

5-6 novembre 2001

Eurosafe 2001

(sécurité des installations nucléaires, gestion des déchets radioactifs et radioprotection)

Paris
• Eurosafe.
Tél. : 01 53 32 55 49.
Fax : 01 53 32 55 04.
gilles.badou@ddb.fr
http://www.eurosafe-forum.org

13-17 novembre 2001

2nd International Symposium on sweeteners

Hiroshima-Shi (Japon)
• Kasuo Yamasaki.
Tél. : +81 (82) 257 5285.
Fax : +81 (82) 257 5289.
yamasaki@pharm.hiroshima-u.ac.jp

15-16 novembre 2001

Future developments in applied catalysis

Amsterdam (Pays-Bas)
• Hana Schrageova.
Tél. : +31 (70) 364 8703.
Fax : +31 (70) 356 2878.
h.schrageova@rostra.nl
http://www.senter.nl/iop/catalysis

23-24 novembre 2001

7^e Salon national des ingénieurs

Paris La Défense
• CNISF. Tél. : 01 44 13 66 88.
zbadache@cnisf.org
http://www.cnisf.org

sfc 27-29 nov. 2001

31^e Colloque annuel du GFP-SAGE 2001

Bordeaux
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 50)
• sage2001@enscpb.u-bordeaux.fr
www.enscpb.u-bordeaux.fr/
lcpo/fr/sage.htm

28-30 novembre 2001

Fasis - Food authenticity and safety international Symposium

Nantes

• Michèle Lees.
MicheleLees@eurofins.com
http://www.eurofins-fasis.com/

3-4 décembre 2001

Réunion du GRIP (Groupe de Recherche en Ingénierie des Protéines) : génomique structurale, protéomique et leurs apports futurs

Paris
• SFBBM. http://193.55.31.113

sfc 4-5 déc. 2001

Chimiométrie 2001

Paris
(*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 66)
• SCI. Tél. : 01 53 59 02 10.
Fax : 01 45 55 40 33.
http://www.sfc.fr

4-7 décembre 2001

Pollutec 2001

Paris-Nord Villepinte
• Pollutec 2001.
Fax : 01 47 56 21 20.
http://www.pollutec.com

10-13 décembre 2001

3rd International Conference on environmental catalysis

Tokyo (Japon)
• Prof. Kohichi Segawa,
k-segawa@sophia.ac.jp
http://faculty.web.waseda.ac.jp/m
matsu/ICEC/

7-11 janvier 2002

10th International Conference on polymer characterization (Polychar)

Denton (TX, États-Unis)
• Witold Brostow.
Tél. : +1 (940) 565 4358.
Fax : +1 (940) 565 4824.
brostow@unt.edu

15-20 mars 2002

Euroconference



MANIFESTATIONS

CALENDRIER

on isomorphous substitution by transition metals (1st event of the Euoresco Conference series zeolithe molecular sieves)

Obernai
• <http://esf.org/euoresco>

14-19 avril 2002

MECT-02 International Symposium on micro/nanoscale energy conversion and transport

Antalya (Turquie)
Date limite de soumission : 1^{er} octobre 2001
• Faruk Arinc.
Tél. : +90 (312) 210 5214.
Fax : +90 (312) 210 1331.
arinc@metu.edu.tr
<http://ichmt.me.metu.edu.tr>
Mect-02

15-20 avril 2002

CCC-2002 2nd International Conference on counter-current chromatography

Pékin (Chine)
• Xibai Qiu.
Tél. : +86 (10) 62568157.
Fax : +86 (10) 62568157.
qjuxb@infoc3.icas.ac.cn
<http://www.ccs.ac.cn/>
CCC2002.htm

8-11 mai 2002

COPS-VI 6th International Symposium on the characterization of porous solids

Alicante (Espagne)
• COPS-VI.
Fax : +34 (96) 522 9888.
congresso@vhispania.es
<http://www.COPS-VI-org>

26-31 mai 2002

XVI^e Congrès mondial sur la sécurité et la santé au travail

Vienne (Autriche)
• AUVA. Fax : +43 (1) 33 111 469.
safety2000@auva.sozvers.at
<http://www.safety2002.at>

27-29 mai 2002

7th European Symposium on polymers blends

Villeurbanne
• Laboratoire des matériaux macromoléculaires.
Fax : 04.72.43.85.27.
polymerblends@insa-lyon.fr
http://www.insa-lyon.fr/polymer_blends/index.htm

24-26 juin 2002

Faraday discussion 122 : Time-resolved chemistry : from structure to function

Manchester (Royaume-Uni)
• Christine Hall.
Fax : +44 (20) 7734 1227.
<http://www.rsc.org/lap/confs/faradischeme.htm>

7-12 juillet 2002

Macro 2002 39th International Symposium on macromolecules - IUPAC World Polymer Congress

Pékin (Chine)
• Fosong Wang.
Tél. : +86 (10) 62563060.
Fax : +86 (10) 62573911.
fswang@mimi.cnc.ac.cn

14-19 juillet 2002

14th International Conference on organic synthesis (ICOS-14)

Christchurch (Nlle Zélande)

• Margaret A. Brimble.
Tél. : +64 (9) 373 7599 (ext. 8259).
Fax : +64 (9) 373 7422.
m.brimble@auckland.ac.nz

14-19 juillet 2002

ISOCS XX 20th International Symposium on the organic chemistry of sulfur

Flagstaff (AZ, États-Unis)
• Richard S. Glass.
Tél. : +1 (520) 621 2939.
Fax : +1 (520) 621 8407.
ISOCSXX@u.arizona.edu
<http://www.isocssx.arizona.edu>

28 juillet-2 août 2002

17th IUPAC Conference on chemical thermodynamics

Rostock (Allemagne)
• A. Heintz.
Tél. : +49 (381) 498 1852.
Fax : +49 (381) 498 1854.
andreas.heintz@chemie.uni-rostock.de

4-9 août 2002

10th IUPAC International Conference on the chemistry of crop protection (formerly International Congress of pesticide chemistry)

Basel (Suisse)
• Bernard Donzel.
Tél. : +41 (61) 697 2267.
Fax : +41 (61) 697 7472.
bernard.donzel@cp.novartis.com

11-14 août 2002

6th International Symposium on bioorganic chemistry (ISBOC-6)

Toronto (Canada)
• Ronald Kluger.
Tél. : +1 (416) 978 3582.
Fax : +1 (416) 978 3482.

rkluger@chem.utoronto.ca

1-5 septembre 2002

2nd FEZA Conference Impact of zeolithes and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millenium

Giardini Naxos (Italie)
• Flaviano Testa.
Tél. : +39 984 492030.
Fax : +39 984 492058.
feza2002@unical.it
Home.unical.it/feza2002

15-18 octobre 2002

Ilmac. Salon international et congrès de la technique chimique, de la technique analytique et de la biotechnologie

Bâle (Suisse)
• Schweizer Mustermesse.
Tél. : +41 (61) 686 20 20.
Fax : +41 (61) 686 21 91.
messe@messebasel.ch
<http://www.ilmac.ch>

sfc 21-25 octobre 2002

Matériaux 2002

Tours
(L'Act. Chim., avril 2001, p. 67)
• SCI. Tél. : 01 53 59 02 18.
Fax : 01 45 55 40 33.
pascale.bridou@wanadoo.fr
<http://www.scifrance.org>

2-5 décembre 2002

IUPAC Polymer Conference on the mission and challenges of polymer science and technology

Kyoto (Japon)
• Seiichi Nakahama.
Tél. : +81 (3) 5734 2138.
Fax : +81 (3) 5734 2887.
snakaham@polymer.titech.ac.jp

Un grand nombre de manifestations scientifiques sont consultables directement sur le site de la SFC

<http://www.sfc.fr/Recherche.asp>

Argonaut Technologies and Camile Products are now one company



The most comprehensive solutions for accelerated Process R&D

ROUTE SCOUTING

Quest™ The semi-automated way to experiment in parallel. With volumes from 5 mL to 100 mL and a wide range of reaction conditions, Quest can speed the task of experimenting with new synthesis routes.

PARAMETER OPTIMIZATION

Surveyor™ Run ten independent reactions with individually-controlled reaction parameters. Automated reaction sampling and on-line HPLC make it easy to collect data on the effect of reaction variables on yield and purity.

PROCESS CHARACTERIZATION

CLARK™ This turnkey system automates experiment control and data acquisition with reactors in volumes from 500 mL to 22 L. Free yourself from the bench and increase the repeatability and reliability of your results.

PROCESS VALIDATION

SampleTek™ Add this device to your reactor and you can automate sampling and integrate directly to an analytical instrument such as an HPLC or GC-MS.

SCALE UP

CamileTG™ Powerful, customizable software integrates laboratory equipment, controls experiments, collects data and lets you visualize in real-time what is happening inside your reaction vessel.

CATALYST SCREENING

Endeavor™ Run eight simultaneous gaseous reactions with independent control of temperature and pressure for each reaction vessel. Measure gas consumption in each vessel to quickly assess catalyst efficacy.



WWW.ARGOTECH.COM

887 INDUSTRIAL ROAD, SUITE G, SAN CARLOS, CA 94070 TELEPHONE 888.598.1350 FAX 650.598.1359

9405 DELEGATES ROW, INDIANAPOLIS, IN 46240 TELEPHONE 888.226.4534 FAX 317.573.3888

ST. JAKOB-STRASSE 148, POSTFACH 43, 4132 MUTTENZ 2, SWITZERLAND TELEPHONE +41.61.465.9898 FAX +41.61.465.9899

MK KOJIMACHI BLDG 4-2-1, KOJIMACHI CHIYODA-KU, TOKYO 102-0083 JAPAN TELEPHONE +81.3.3234.4321 FAX +81.3.3234.1359

Quest and Surveyor are trademarks of Argonaut Technologies. Clark, SampleTek and CamileTG are trademarks of Argonaut Technologies Systems, Inc. Endeavor is a trademark of Synyx Technologies. © 2001 Argonaut Technologies



ACTIVITÉS DE LA SFC

Divisions

Chimie organique

11-13 septembre 2001

JCO 2001

Palaiseau

Les Journées de chimie organique se dérouleront à l'École polytechnique.

• **Mardi 11 septembre**

- 8 h 30 : accueil.

- 9 h 30 : ouverture.

- 9 h 45 : *Asymmetric catalysis with « planar-chiral » heterocycles*, par Gregory C. Fu (Cambridge, États-Unis), conférencier Rhodia-SFC 2001.

- 10 h 45 : pause.

- 11 h 15 : Conférence de Neerja Bhatnagar (Romainville), titre non communiqué à ce jour.

- 12 h 15 : *Self-healing DNA : a reductive electron transfer through DNA*, par Thomas Carell (Marburg).

- 12 h 45 : déjeuner.

- 14 h 30-16 h 30 : communications orales.

- 16 h 30 : pause.

- 17 h : *Quelques nouvelles perspectives pour la synthèse organique*, par Samir Z. Zard (Palaiseau).

• **Mercredi 12 septembre**

- 9 h : *Vers des virus artificiels*, par Jean-Paul Behr (Strasbourg).

- 10 h : *Ruthenium-catalysed enyne metathesis*, par Miwako Mori (Sapporo).

- 10 h 30 : *Cycloisomérisations d'ényne 1,n et cyclisations [2+2+2] asymétriques catalysées par le cobalt*, par Corinne Aubert (Paris).

- 11 h : pause et communications par affiches.

- 13 h : déjeuner.

- 14 h 30 : communications orales.

- 16 h 30 : pause.

- 17 h : *Asymmetric autocatalysis and the origin of chiral homogeneity of organic compounds*, par Kenzo Soai (Tokyo).

• **Jeudi 13 septembre**

- 9 h : *Synthèse stéréosélective de stéroïdes non-naturels*, par Maurice Santelli (Marseille).

- 10 h : *Strategies and tactics for the synthesis of enantiomerically pure, highly functionalized medium-sized rings*, par José Marco-Contelles (Madrid).

- 10 h 30 : *Synthèse de carbocycles et de spirocétales par métathèse*, par Jacques Eustache (Mulhouse).

- 11 h : pause et communications par affiches.

- 13 h : déjeuner.

- 14 h 30 : *Réactivité d'éthers d'allyle : sélectivité dans la catalyse par des complexes électroengendrés du nickel*, par Elisabeth Dunach (Nice).

- 15 h : *Partial reduction of heterocycles : asymmetric synthesis with pyrrole, pyridine and furan*, par Timothy T. Donohoe (Manchester).

- 15 h 30 : *Nouvelles voies de synthèses de cyclo-*

penténones prostaglandines antitumorales, par Jean-Claude Florent (Paris).

- 16 h : pause.

- 16 h 30 : *The total synthesis of Phorboxazole A, an architecturally challenging anticancer agent*, par Amos B. Smith (Philadelphie).

- 17 h 30 : clôture.

• Renseignements scientifiques : Éric Fouquet.

E-mail : efouquet@pop.lcoo.u-bordeaux.fr

Inscription : Congrès Scientifiques Services.

Tél. : 01 47 71 90 04. Fax : 01 47 71 90 05.

E-mail : c2s@club-internet.fr

<http://www.congres-scientifiques.com/JCO2001>

Matériaux polymères et élastomères

7-12 octobre 2001

29^e Journées d'étude des polymères : JEPO 29

Clermont-Ferrand

Le GFP nous signale que l'université ayant connu des problèmes techniques, les personnes qui n'ont pas reçu d'accusé de réception de leur inscription sont priées de renouveler leur inscription soit en ligne (serveur ci-dessous), soit par courrier (*Bulletin GFP*, n° 88, mars 2001).

• Renseignements : Vincent Verney, Université Blaise-Pascal, Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire (CNRS-UMR 6505), BP 177, 63177 Aubière Cedex.

Tél. : 04 73 40 71 82. Fax : 04 73 40 77 00.

E-mail : viverney@courrier.univ-bpclermont.fr

<http://www.univ-bpclermont.fr/CONGRES/jepo29>

Groupe Formulation

13-16 octobre 2001

Formula III - Concepts et stratégies émergents en formulation : du laboratoire à l'industrie

La Grande Motte

Thèmes principaux :

I. Fluides complexes (solvants, gels, mousses, émulsions, suspensions...).

II. Pâtes, poudres (plastiques, ciments, pigments, céramiques...).

III. Nouvelles méthodologies (chimiométrie, déformulation, QSPR, veille technologique, caractérisation...).

Au programme :

- Conférence d'ouverture : *Soutiens réciproques entre formulation et recherche*, par P.-G. de Gennes.

- *Vers des virus artificiels*, par J.-P. Behr (CNRS, Strasbourg I).

- *Formulation de pâtes et d'agglomérats pour une mise en œuvre optimale*, par B. Briscoe (Imperial College, Royaume-Uni).

- *Formulations solaires*, par D. Candau (L'Oréal).

- *Nouvelles méthodes ultrarapides pour la découverte de matériau et l'optimisation des formulations*, par D. Charmot (Symyx, États-Unis).

- *Préférences/cartographie des préférences ou*



comment l'analyse sensorielle contribue à évaluer les préférences du consommateur, par G. Gazano (Danone).

- *Nanocomposites à base de polymères*, par E.-P. Giannelis (Cornell, États-Unis).

- *Effets optiques*, par J. Lafait (CNRS-UPMC).

- *Développements récents dans la technologie du béton : du béton autonivelant aux bétons à ultra-hautes performances via de nouvelles méthodes de formulation*, par G. Orange (Rhodia).

- *Accélération du développement de produits formulés sophistiqués : stratégies et défis*, par J. Sottery (IMS Inc., États-Unis).

- *Progrès récents dans les procédés d'émulsification et de dispersion pour l'industrie chimique*, par P.-A. Tanguy (École Polytechnique, Montréal, Canada).

• Informations scientifiques : Françoise Lafuma.

Tél. : 01 40 79 44 36. Fax : 01 40 79 46 40.

E-mail : francoise.lafuma@espci.fr

Inscription : Congrès Scientifiques Services (C2S).

Tél. : 01 47 71 90 04. Fax : 01 47 71 90 05.

E-mail : c2s@club-internet.fr

<http://www.congres-scientifiques.com/Formula3/>

Clubs de jeunes

Caen

Nouveau bureau

Président : Jérôme Ledauphin

Vice-président : Nicolas Guiblin

Trésorière : Virginie Croze

Vice-trésorière : Géraldine Maheut

Secrétaire : Sylvain Gatard

• Jérôme Ledauphin, ERPCB, Université de Caen, Campus II-Sciences 2, bd du Maréchal Juin, 14032 Caen Cedex.

Tél. : 02 31 56 72 19. Fax : 02 31 56 73 03.

E-mail : jerome.ledauphin@chimie.unicaen.fr

Rouen

Nouveau bureau

Président : Mathias Ibert

Trésorier : Jalal Lazaar

Secrétaire : Vanessa Gouge

• Mathias Ibert, IRCOF, LCOFH, rue Tesnière, 76131 Mont-Saint-Aignan. Tél. : 02 35 52 24 78.

E-mail : mathias.ibert@insa-rouen.fr

16-18 octobre 2001

SAJEC 2001 - Symposium Sigma-Aldrich Jeunes chimistes 2001

Rouen-Val de Reuil

Pour cette 2^e édition, le SAJEC, organisé par l'ADIRCOF, la SFC Jeunes-Normandie et parrainé par Sigma-Aldrich, aura pour but de confronter les expériences de jeunes chimistes.

Programme des conférences :

Chimie supportée

- *Utilisation de la séquence « séquestration/relargage » en chimie du bore sur support solide. Une méthodolo-*

SFC 2002

7-12 juillet 2002

Toulouse

Le programme scientifique prévisionnel sera organisé autour de 9 sessions qui se dérouleront en parallèle :

1 - Approches nouvelles en synthèse organique (synthèses énantiosélectives, économie d'atomes, hémi-synthèses, synthèses multi-étapes, procédés écorespectueux, produits naturels, enzymes en synthèse organique).

2 - Catalyse et chimie de coordination (chimie économe, environnement, métaux-zéolithes et systèmes mésoporeux, pétrochimie).

3 - Chimie et traitement de l'information (calculer avec des molécules, bioinformatique, stockage et traitement de l'information).

4 - Hétérochimie incluant le bore, le silicium, le phosphore, le fluor.

5 - Chimie du vivant (rôle des métaux dans les systèmes biologiques, chimie et transfection, imagerie médicale, inhibiteurs d'enzymes, nouvelles cibles thérapeutiques, traceurs biologiques, vectorisation des médicaments).

6 - Polymères et dendrimères (architecture contrôlée, stimulables, en biologie, en science des matériaux, nouvelles techniques de caractérisation).

7 - Systèmes moléculaires organisés (nouvelles molécules amphiphiles, morphologie et études physicochimiques des associations moléculaires, transport et ciblage supramoléculaires, réactivité au sein des systèmes moléculaires organisés, formulations et applications).

8 - Chimie du solide et matériaux (modélisation du solide, précurseurs de matériaux, biomatériaux, matériaux hybrides, matériaux moléculaires, matériaux pour l'aéronautique et l'espace).

9 - Stockage chimique de l'énergie et applications (piles à combustible, conversion de l'énergie solaire, ergols, production des gaz).

Le comité d'organisation envisage d'autre part une soirée « grand public » sur le thème « la chimie et votre vie quotidienne », ainsi qu'une après-midi centrée sur la rencontre de jeunes chercheurs avec des industriels.

Deux demi-journées (« piles à combustibles » et « réacteurs catalytiques à membranes ») sont prévues en commun avec le congrès spécialisé sur les membranes ICOM 2002.

• EUROCHEM@SFC-2002 ou pkalck@ensct.fr



ACTIVITÉS DE LA SFC

gie de macrocyclisation par couplage Suzuki-Miyaura, par Gilles Alcaraz (Rennes).

- *Support soluble et chimie organométallique pour la synthèse d'acides aminés*, par Frédéric Lamaty (Montpellier).

Interface chimie-biologie

- *Synthèse de nouveaux dérivés à activité anti-HIV*, par Valérie Fargeas (Nantes).

- *Réactions chimiosélectives pour la modification ou la synthèse de macromolécules biologiques*, par Oleg Melnyk (Lille).

- *Nouvelle voie d'accès aux composés poly-hétérocycliques et macrodipeptidiques*, par Jieping Zhu (Gif-sur-Yvette).

Synthèse asymétrique

- *Novel desymmetrisation method : application in the synthesis of building blocks and natural products*, par Bruno Linclau (Southampton, Royaume-Uni).

- *Butane-2,3-diacetals as high yielding chiral investments. New building blocks for asymmetric synthesis*, par Darren J. Dixon (Cambridge, Royaume-Uni).

Seize communications orales et une table ronde avec des industriels sur le thème « La chimie : un blason à redorer ? » compléteront ces journées.

Inscription avant le 15 juillet 2001 (nombre de participants limité).

• Renseignements : Mathias Ibert, IRCOF-LCOFH, BP 08, 76131 Mont-Saint-Aignan. Tél. : 02 35 52 24 78.
<http://adircof.insa-rouen.fr/sajec2001>

Tours

Nouveau bureau

Présidente : Magaly Caravanier-Caillon

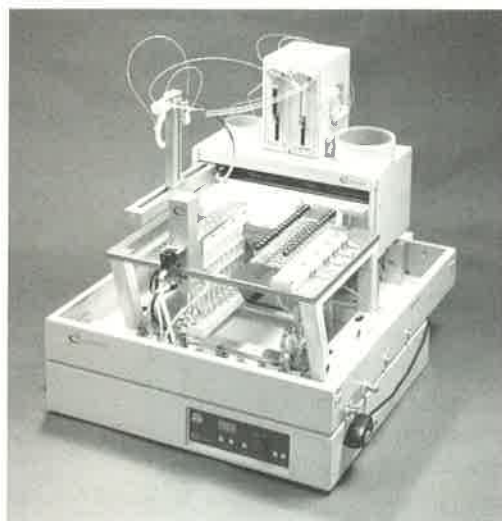
• Faculté des Sciences, Laboratoire PIMIR,
Parc de Grandmont, 37200 Tours.
Tél. : 02 47 36 69 54. Fax : 02 47 36 70 40.

Plis cachetés

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

- Le 16 mai 2001, de M. Christophe Le Roux, enregistrés sous les n° 364 (réf. AA), n° 365 (réf. SG) et n° 366 (réf. SD).

ASW1000 Station de travail pour la synthèse en parallèle automatisée



Entrez dans la technologie Chemspeed

Synthèse parallèle multiétape en solution et sur support solide

- **Addition de réactifs** sous agitation, en chauffant ou en refroidissant sous conditions inertes, dans des réacteurs en verre
- **Traitement et purification en ligne** par évaporation, extraction, filtration, SPE et HPLC préparative
- **Analyse en ligne** par CCM, HPLC(-MS) et CPG
- **Echantillonnage en ligne** vers des piluliers ou des plaques 96 trous

L'ASW1000 appartient à une famille de synthétiseurs évolutifs dans laquelle vous trouverez un appareil qui correspond à votre budget. L'ASW1000 offre une grande flexibilité, il peut ainsi être transformé ultérieurement en ASW2000P pour la pratique de la chimie parallèle sous pression. Investir dans l'ASW1000, c'est investir dans l'avenir de vos laboratoires.

www.chemspeed.com

Chemspeed Ltd. Suisse
Chemspeed Inc. USA Côte Est
Chemspeed Inc. USA Côte Ouest
Chemspeed Ltd. Angleterre

Téléphone +41 61 816 95 00
Téléphone +1 732 329 1225
Téléphone +1 707 251 5529
Téléphone +44 1276 670 668



Multiply your productivity!

ACYLATION CHIMIOSÉLECTIVE APPLIQUÉE À LA PRÉPARATION DE LIPOPEPTIDES

Cyrille GRANDJEAN, SEDAC-Therapeutics*

La dérivation de peptides en lipopeptides par l'introduction d'une chaîne palmitoyl influence leur conformation et leur confère la capacité à traverser les membranes cellulaires intactes.

Les lipopeptides trouvent donc des applications dans la modulation de l'activité de récepteurs intracellulaires ou dans la préparation de vaccins synthétiques.

Cependant, la préparation de lipopeptides selon des stratégies classiques de synthèse en phase solide reste problématique :

- les lipopeptides même hydrosolubles restent difficiles à purifier ;
- toutes les chaînes grasses ne peuvent être étudiées car non compatibles avec les conditions acides généralement employées lors des étapes de déprotection et du clivage final. Ce dernier point est crucial puisque la nature de l'acide gras affecte les interactions du lipopeptides avec les membranes.

Ces difficultés ont pu être contournées récemment en réalisant l'**acylation chimiosélective d'hydrazinopeptides par des acides gras activés en phase homogène**. [1,2] Cette réaction repose sur la plus grande réactivité à pH légèrement acide du groupe hydrazino en présence de fonctions amines du fait de son plus faible pKa et de sa nucléophilie exacerbée par l'effet α .

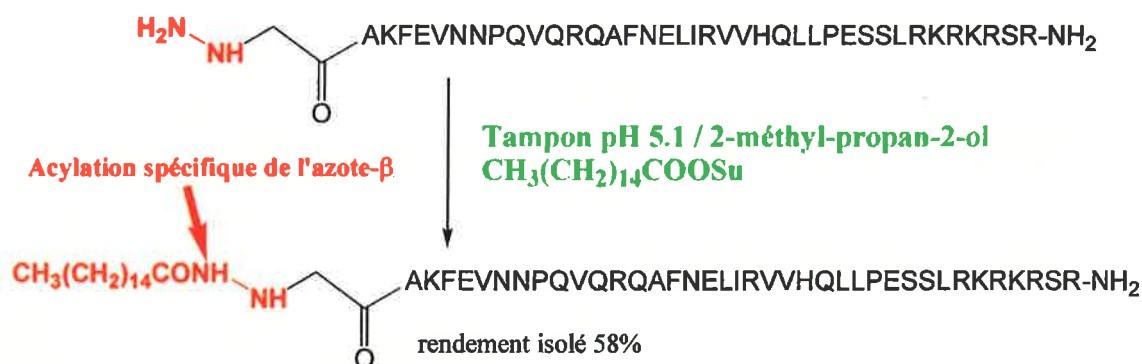


Schéma : acylation sélective de la fonction hydrazine de la séquence 95-132 de l'interféron- γ en présence de résidus lysine et histidine.

Selon cette stratégie,

- le lipopeptide est facilement isolé car obtenu à partir d'une séquence peptidique complètement déprotégée et préalablement purifiée ;
- le peptide et la chaîne grasse sont liés par une fonction hydrazide, stable lors des purifications et en milieu biologique ;
- des acides gras acido-sensibles comme les acides linoléique ou *cis*-9,10-époxy-stéarique peuvent être liés à des peptides.

* SEDAC-Therapeutics - Institut de Biologie de Lille
1, rue du Professeur Calmette - 59021 Lille Cedex
www.sedac-therapeutics.com
Cyrille.Grandjean@sedac-therapeutics.com

[1] Bonnet, D., Rommens, C., Gras-Masse, H., Melnyk, O., *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, p.45.

[2] Bonnet, D., Ollivier, N., Gras-Masse, H., Melnyk, O., *J. Org. Chem.*, 2001, 66, p.443.



BOURSE DE L'EMPLOI

P01/496 – Postdoctoral position in the field of steam-cracking

Research position at the Laboratorium voor Petrochemische Techniek, Ghent, Belgium

(Director : Prof. Dr. Ir. Guy B. Marin)

The Laboratorium voor Petrochemische Techniek is a unit within the Department of Chemical Engineering, Faculty of Applied Sciences, of Ghent University.

Chemical reaction engineering and heterogeneous catalysis in general and, in particular, the kinetics of chemical reactions are major axes of the research in this Laboratory. The research aims at a better understanding of the existing industrial processes and the development of novel technologies. The applications are mainly **petroleum refining and petrochemicals**. The available infrastructure consists of numerous laboratory, bench-scale and pilot-plant installations, a fairly comprehensive ensemble of the latest techniques for catalyst/material characterisation and most modern computer facilities.

Kinetic, catalytic and/or reactor aspects are essential in all the current projects. In particular, the interaction between transport and reaction phenomena is studied both on the scale of the catalyst pellet and on the reactor scale. For the design and the simulation of industrial reactors, Computational Fluid Dynamics (CFD) are applied.

Steam-cracking of hydrocarbons is the major process for the production of olefins such as ethylene and propylene. The Laboratorium voor Petrochemische Techniek has accumulated over the years a lot of know-how in this field. In particular the kinetics of steam-cracking have been described by a rigorous model accounting for the elementary reactions which occur. Coking on the reactor walls is a side reaction which determines the runlength of an industrial unit. The coking kinetics have also been determined and implemented in a software code allowing to simulate industrial operation.

The reactor exit stream is cooled down from 850 °C to 400 °C in a so-called Transfer Liner Heat Exchanger (TLE) in order to optimise product yields. A TLE consists of a bundle of tubes with steam as cooling medium. Here too coking can occur at the process gas side of the tubes. Depending among other things upon the feedstock, the runlength of the unit can also be determined by the coke deposition in the TLE.

The project is aimed to develop a better understanding of and to provide a kinetic model for the coke deposition in a TLE.

The improvement of the model will be based on taking into account new parameters :

- effect of some reactive compounds on the catalytic coking rate. A dedicated experimental set-up is

available. It consists of an electrobalance allowing to monitor the coke deposition as a function of time. The feedstock will consist of model components ;

- checking of the effect of other mechanisms specially physical condensation which need the setting of a new laboratory installation.

The project is funded by a major oil company.

Requirements

- Ph D in chemical engineering degree or equivalent.
- Well educated in reaction engineering, transport phenomena, numerical methods.

Inquiries/ Application

Any additional information can be obtained by contacting Marie-Claude Vitorge. The application letter should enclose a CV Letters of recommendation are appreciated.

Salary

- Amount roughly to 65 000 BFr/month netto for a period of one year. Assistance in finding housing etc. can be provided.

• Contact : Anakate, Marie-Claude Vitorge.

Tél. : 01 42 82 93 36. Fax : 01 48 74 20 06.

E-mail : anakatemcv@aol.com

97386 - Ingénieur technico-commercial

Une société filiale d'un groupe japonais, spécialisée dans les **produits chimiques** (tels que films plastiques pour décoration, emballage, vernis spécifiques), travaillant à l'international (fournisseurs, clients), recherche un ingénieur technico-commercial expérimenté si possible dans des domaines similaires pour assurer une responsabilité commerciale et de gestion.

- Anglais nécessaire, allemand fortement recommandé.
- Disponible pour l'action sur le terrain, esprit technique et négociateur (déplacements à prévoir en France, Allemagne, Angleterre).

101/494 - Docteur en modélisation/dynamique moléculaire

Industrie pharmaceutique recherche en disponibilité immédiate pour CDD d'une année au sein d'une équipe de physico-chimistes/formulateurs sur le site de R & D, un docteur en modélisation/dynamique moléculaire.

Mots-clés : Petites molécules, dynamique moléculaire, analyse conformationnelle, effets de solvant.

Logiciels : MSI, logiciels Tripos (Sybyl 6.6...).

Le poste est basé à Fresnes (94).

101/497 - Chef de produits international

Un groupe international spécialisé dans le développement, la production et la commercialisation d'actifs



Academia (cours particuliers) recherche intervenants

pour cours particuliers à domicile
(toutes matières, tous niveaux)

- Vous aimez enseigner ?
- Vous êtes autonome ?
- Vous avez au moins un bac + 3 acquis ?
- Vous recherchez une rémunération motivante ?
- Des horaires à la carte ?
- Des cours près de chez vous ?

Rejoignez l'équipe d'Academia

Envoyer votre candidature par courrier
(CV + photo + lettre de motivation)

Academia

Service Recrutement

66, av. Victor Hugo

75016 Paris

Tél. : 01 48 53 70 15

E-mail : acadomia.recrutement@wanadoo.fr

I01/498 - Ingénieur commercial

Un grand groupe international de la chimie appliquée recherche pour sa division « Chemical Care » un ingénieur commercial.

- Rattaché(e) au directeur de la division, vous prendrez en charge le développement et la gestion de comptes reconnus dans le **milieu cosmétique**. Pour cela, vous travaillerez en étroite collaboration avec les structures de développement de nos clients et vous réaliserez l'interface avec nos propres laboratoires d'application afin de répondre à leurs besoins.

- De formation scientifique ou commerciale, vous justifierez d'une expérience significative dans une fonction similaire, idéalement dans la vente de matières premières destinées aux industries cosmétiques.

tries cosmétiques.

- Autonome, mobile, impliqué(e), vous maîtrisez parfaitement l'anglais.

Recrutement Atofina

Atofina recrute toujours en Moselle plusieurs profils :

- Chef(s) de fabrication chimie
- Chef(s) de poste en chimie
- Opérateurs(s) chimie
- Chef(s) d'atelier, superviseur(s), responsable(s) en ligne, contremaître(s).

Ces postes s'adressent à des candidats de formation **bac + 2** ayant déjà une expérience réussie dans l'industrie chimique.

destinés à la **cosmétique**, poursuit son développement et crée un poste de chef de produits international.

- Rattaché(e) au directeur marketing, vous êtes situé(e) au carrefour des équipes de recherche et développement, des ingénieurs commerciaux et des clients. Vous définissez la démarche marketing de la gamme existante et concevez la stratégie de développement des nouveaux produits et concepts en extrapolant les besoins du marché mondial.

- De formation scientifique supérieure, vous justifiez d'une expérience d'au moins cinq ans dans une fonction similaire acquise en milieu cosmétique.

- Votre rigueur scientifique associée à votre créativité, votre aptitude à l'analyse des marchés, votre pratique courante de la langue anglaise constituent des atouts essentiels pour réussir dans votre mission.

Compte tenu des délais d'impression,
nous ne pouvons publier toutes les offres d'emploi.
Celles-ci sont consultables sur le site de la SFC :
http://www.sfc.fr/Emploi/emp1_emplois.htm

Pour répondre à une offre, envoyer lettre de motivation et CV à
Mme Messal,
SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.



COURRIER DES LECTEURS

Le dossier sur la chimie au Vietnam (*L'Act. Chim.*, avril 2001) nous a valu une lettre du Pr Paul Hagemmuller qui est un témoignage important que nous sommes heureux de publier ici.

La rédaction

« C'est avec beaucoup de plaisir que j'ai lu le dossier sur la chimie au Vietnam, paru dans le numéro d'avril de *L'Actualité Chimique*. Pierre Vermeulin a réuni avec beaucoup de bonheur une série d'articles sur l'enseignement, la recherche et le développement industriel, rédigés par des responsables vietnamiens. Un double souci se fait pour : la formation de cadres de haut niveau, en partie grâce à des collaborations extérieures, et la valorisation des ressources du pays. Le coordinateur insiste opportunément sur les coopérations existantes, en particulier avec la chimie française. Il cite à juste titre par exemple le Service Central d'Analyse de Solaize et les laboratoires Wolff qui, avec l'aide du CNRS, ont épaulé, l'un depuis plus de 15 ans, l'autre plus récemment, le CSAE dirigé à Ho Chi Minh par les professeurs Chu Pham Ngoc Son et Nguyễn Huy Ngoc. Peut-être n'est-il pas inutile de rappeler qu'à une époque que Pierre Vermeulin ne pouvait connaître, la France a fortement contribué à cet essor. Dès 1952, une université franco-vietnamienne était créée à Hanoi avec un centre d'enseignement supérieur à Saigon qui avait vocation de devenir lui-même une université pour le sud du pays : l'idée était de faire appel à de jeunes enseignants français qui n'avaient pas été marqués par le passé, en vue de former avec l'appui de leurs laboratoires français des jeunes Vietnamiens susceptibles progressivement de les remplacer. C'est ainsi que, malgré des réticences initiales, sur l'insistance de Gaston Berger qui était alors directeur de l'enseignement supérieur et de son adjoint le recteur Bayen, j'ai accepté de partir pour Hanoi au début de 1954, au moment où le corps expéditionnaire français allait livrer ses dernières batailles. Après les accords de partition de Genève, cette mission devait se poursuivre jusqu'en 1956 à Saigon où l'université était devenue dès 1955 purement vietnamienne.

Ce fut une époque difficile, en raison de la division du Vietnam, puis plus tard de la politique américaine consistant à écarter progressivement la France de toute présence. Elle fut exaltante cependant en raison de la sympathie que portaient les étudiants vietnamiens à ceux dont l'objectif était de les aider à construire un nouveau pays. Beaucoup de mes élèves partirent ensuite pour la France où ils sont souvent devenus de brillants chercheurs, d'autres durent se rendre aux États-Unis sans que soient rompus les liens de fidélité. D'autres encore au Nord, après une période de rééducation, firent leurs études dans les pays socialistes ou passaient tout simplement dans le secteur productif, enfouissant au fond de leur mémoire les cours parfois très théoriques qu'ils avaient suivis avec enthousiasme

à Hanoi au son d'une lointaine canonnade. A Saigon, la vie universitaire fut souvent troublée par les événements politiques malgré la sagesse des responsables de haut niveau comme les recteurs Nguyen Quang Trinh et Lê van Thoi, tous deux chimistes : la Faculté des Sciences de Saigon fut en partie détruite lors des combats qui opposèrent la police à l'armée en 1955, et il fallut récupérer les dossiers des étudiants en pleine bataille en expliquant l'enjeu à une unité combattante. Je devais retourner à Saigon à trois reprises, en 1969, 1973, et 1975, pour épauler mes collègues et aider quelques-uns de leurs meilleurs étudiants à effectuer des stages en France. Après la chute de Saigon en 1975, je suis revenu en 1978 à la demande des nouvelles autorités pour contribuer au développement de la chimie, cette fois dans l'ensemble du pays, en particulier par l'insertion de la recherche dans les préoccupations économiques. Partout je rencontrais déjà une extraordinaire soif de savoir et un désir d'ouverture qui passait au-delà des préoccupations politiques encore très vives à cette époque de guerre froide. Je suis resté un ami du Vietnam et y suis retourné maintes fois à des titres divers. C'est le cas d'ailleurs de tous ceux qui ont voulu apporter leur aide à un peuple courageux et entreprenant.

Il faut remercier *L'Actualité Chimique* d'avoir sensibilisé des membres de notre société à une coopération qui est inscrite dans l'histoire et qui est d'un intérêt mutuel sur le plan scientifique ».

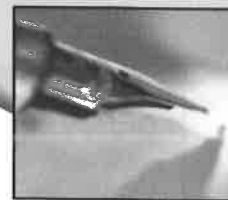
Paul Hagemmuller

Patrick Arpino nous a adressé cette réflexion sur l'analyse. Y aura-t-il des commentaires ?

La rédaction

« A propos du principe d'orthogonalité en chimie analytique

Le souvenir me paraît se situer en décembre 1984, lors de ce congrès de chimie analytique réuni à la porte de Versailles, en même temps qu'avait lieu le Salon du laboratoire. La salle de conférence était pleine car le conférencier, Guy Ourisson, était attendu de pied ferme. Il faut dire que le titre de son exposé « *Chimie analytique : science servante ?* » lui avait valu, dès la diffusion de son annonce, un courrier enflammé. Certains avaient voulu lui faire savoir, et de vive manière, que la chimie analytique est une discipline fondamentale, au service d'aucune branche scientifique supérieure, ni de personne d'ailleurs. Le « ? » ne figurait pas dans le titre primitif et avait été rajouté à la demande des organisateurs. Bref, dans la salle, ce n'était pas une nouvelle bataille d'Hernani, et l'audience ne s'était pas munie de grelots et de clochettes, mais on la sentait prête à réagir. Toutefois, Gaston Charlot était là et avait donné, du fond de la salle, un appui explicite au conférencier. L'orateur s'efforça de



clarifier le malentendu possible en expliquant qu'il avait voulu parler des services rendus par la chimie analytique, et l'on en resta là. Il n'en demeurerait pas moins un très bel effet d'annonce, ce qui était peut-être le but recherché.

Dix-sept ans plus tard, il n'en faut pas beaucoup pour pousser un analyste à la confiance qu'on le prend trop souvent comme un « pousse seringue » et qu'on ne comprend pas l'aspect fondamental de ses recherches. Bref, un vaste débat, loin d'être clos.

Pour revenir à la conférence de Guy Ourisson, ce fut lors de cet exposé que j'entendis énoncer pour la première fois l'intérêt des méthodes analytiques « orthogonales et perspicaces ». La phrase a beaucoup servi depuis, répétée, citée à l'envi, elle est de ces propos qui, à force de répétition, perdent la mémoire de leur origine (*c'est pour cela*, disait Marcel Achard, *qu'il ne faut pas hésiter à dire du bien de soi : ça se répète, et bientôt, l'on ne sait plus d'où ça vient !*). Je commets d'ailleurs peut-être, et involontairement, une erreur en situant lors de cette conférence l'énoncé originel du principe des méthodes « orthogonales et perspicaces ». Je persiste cependant à croire qu'il est bien antérieur au concept similaire introduit outre-Atlantique par Thomas Hirschfeld sur la prépondérance en chimie analytique des « hyphenated methods ». Le terme désigne ici la réunion « en ligne » de méthodes d'analyse, souvent dénommée par une série d'abréviations réunies par un tiret ou, en anglais, « hyphen ». En fait, le « slash » - comme dans GC/MS ou LC/ESI/MS/MS - est plus fréquent que le trait d'union, mais personne n'a à ce jour osé parler de « slashed methods », sans doute en raison de sa prononciation peu harmonieuse et pour éviter de glisser trop facilement de « slashed » à « smashed », même si la miniaturisation des méthodes en ligne pour donner des appareils « de table » écrase parfois leurs particularités.

Des deux adjectifs de la proposition, c'est surtout l'orthogonalité qui a le plus retenu l'attention. Sans doute parce qu'il est facile de comprendre qu'empiler une ou plusieurs méthodes peu perspicaces ne sert pas à grand chose, si ce n'est encombrer une paillasse d'un bel échafaudage de boîtiers, de fils et de tuyaux. De perspicace, on glisse facilement à astucieux, et une méthode peu astucieuse ne valorise pas trop son concepteur. Les nombreux exégètes des propos Ourissoniens n'ont ainsi pas beaucoup disserté au sujet du principe de perspicacité.

Il en va autrement pour la notion d'orthogonalité, terme bien plus séducteur, car il frappe immédiatement l'attention, en exprimant de manière la plus concise possible que deux méthodes en ligne doivent se combiner de manière que chacune réalise au mieux ce que l'autre ne peut assumer de par son principe fondamental. La ligne qui exprime la continuité, la pro-

longation régulière, l'absence d'écart, pour être parfaite en chimie analytique, doit se briser à angle droit. L'intégration doit être tant conceptuelle, au plan des principes physico-chimiques propres à chacune des méthodes, que matérielle puisque la combinaison idéale doit s'accompagner de miniaturisation, source d'économies d'encombrement et de coût de production. Les exemples de tels couplages de méthodes sont devenus innombrables. Les procédés de traitement de l'échantillon peuvent être unis à une des nombreuses méthodes séparatives, puis à une méthode de caractérisation, puis à une méthode de dépouillement et d'interprétation des résultats. Le matériel (par exemple les sources « orthogonales » en spectrométrie de masse), importe autant que l'intelligence artificielle, les outils logiques et la chimiométrie. La spectrométrie de masse occupe une place importante parmi les méthodes de caractérisation souvent impliquées dans les méthodes en ligne, mais la RMN s'introduit de plus en plus, sans mentionner les nombreuses utilisations de spectrométries optiques.

Ainsi, la pensée en ligne, pour être valable en chimie analytique, se doit d'être orthogonale. On savait déjà que les idéologies « en ligne » et autres « lignes de parti » étaient souvent synonymes d'immobilisme, de dogmatisme rigoureux, et que pour éviter la stagnation, mieux valait les prolonger en prenant un virage « à angle droit ». La longue ligne droite, continue, linéaire, demeurerait uniquement l'apanage des pêcheurs du même nom. Encore qu'à mieux considérer l'angle entre la canne, nécessaire à l'opérateur, et la ligne proprement dite qui prend le poisson, on se dit que le principe d'orthogonalité, là-aussi, frappe souvent ».

Patrick Arpino

Président de la division Chimie analytique

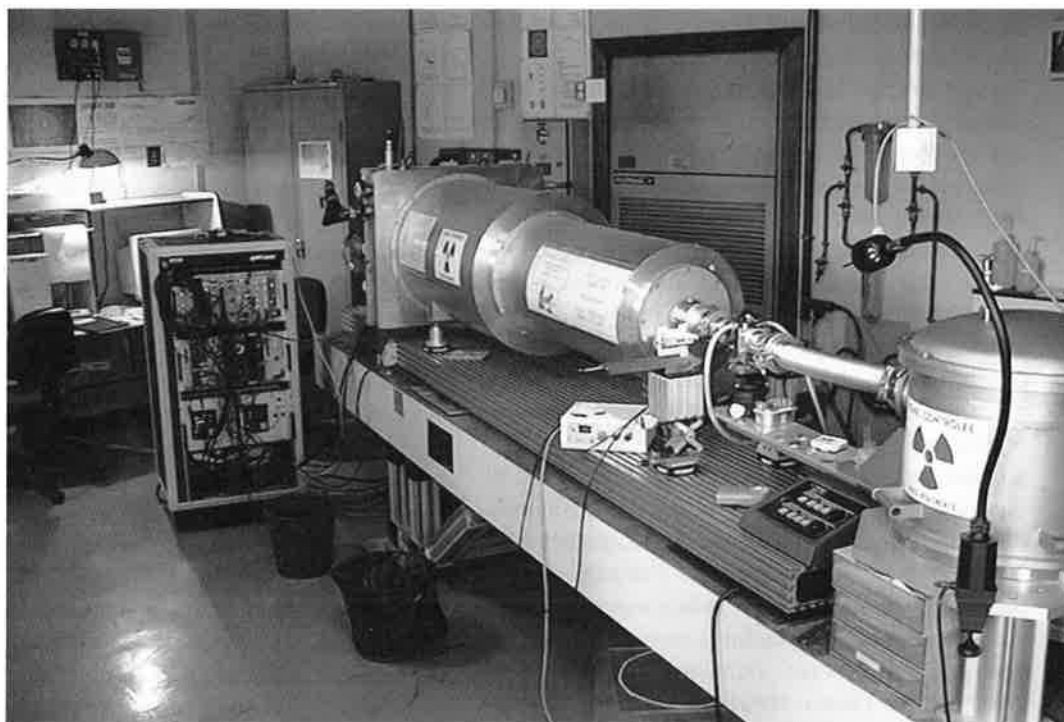
Suite aux réflexions de Pierre Braunstein sur l'organisation des congrès SFC (*L'Act. Chim.*, avril 2001, p. 70), nous avons reçu la suggestion suivante :

« La SFC a organisé ou soutient des groupes spécialisés (Électrochimie, Groupe Français des Zéolithes, Groupe Français de Mécanosynthèse et bien d'autres). Ces groupes se réunissent généralement chaque année en club un peu fermé, en différents endroits et à des dates différentes. Pourquoi ne pas coupler, l'année où se tient le Congrès de la SFC, le Congrès et les réunions de différents groupes ? Une réunion commune de différents clubs sur un thème élargi (par exemple zéolithes, catalyse, nanomatériaux, état solide...) permettrait aux spécialistes de sortir de leur domaine et de s'ouvrir à différents aspects sans être obligés de participer à plusieurs réunions ».

Antoine Demortier

Groupe de Chimie de la Matière Ultra-Divisée

Ce groupe associe synthèse, analyse structurale, thermodynamique et physique statistique de systèmes moléculaires organisés essentiellement ioniques. Les polyélectrolytes, tensioactifs, complexants spécifiques, latex et mésoporeux étudiés ont pour point commun que leur organisation est contrôlée par des interactions



Caméra de diffusion de rayons X aux petits angles avec détection bidimensionnelle à haute sensibilité permettant la mesure de diffusion de faible intensité produite par une solution diluée ou un solide poreux.

électrostatiques et des reconnaissances spécifiques. L'approche générale utilisée dans les trois équipes du groupe consiste à déterminer les diagrammes de phase et les équations d'état dans de larges gammes de compositions. Les méthodes utilisées sont la modélisation des interactions moléculaires, les mesures thermodynamiques (pression osmotique), la diffusion de la lumière et des rayons X. Un ensemble de trois montages de diffusion des rayons X unique en France permet la caractérisation de tous les matériaux divisés dont la taille caractéristique va du nanomètre au micron. Le groupe met sa compétence dans les domaines de la formulation, de la solubilisation spécifique, de la stabilité colloïdale et du tri ionique au service du CEA et de partenaires extérieurs.

Groupe de Chimie sous Rayonnement

Ce groupe étudie les processus primaires de l'interaction du rayonnement avec la matière, plus particulièrement dans les liquides et aux interfaces liquide-solide. Il s'agit d'une recherche fondamentale solidement ancrée sur les problématiques du CEA et aux développements prometteurs pour les applications dans le cadre de ses missions nucléaires (concernant par exemple, les circuits de refroidissement des réacteurs nucléaires, la séparation isotopique, l'entreposage de très longue durée, les matrices de stockage des déchets nucléaires, la détection de radionucléides dans l'environnement, etc). Le groupe est doté de moyens d'étude de premier plan, en particulier un LINAC de 10 MeV permettant de mener des études de radiolyse pulsée à haute température et haute pression.

Service de Chimie Moléculaire, CEA-Saclay, DSM/DRECAM/SCM bâtiment 125, F- 91191 Gif sur Yvette
tél : 01 69 08 64 81, fax : 01 69 08 66 40, courrier électronique : scm@drecam.cea.fr

Le SCM rassemble des compétences et des moyens en chimie fondamentale de la Direction des Sciences de la Matière (DSM/DRECAM) qui contribuent, en amont et en partenariat notamment avec le CNRS, aux programmes du CEA dans le domaine nucléaire, les nouvelles technologies et l'innovation industrielle.

Groupe Chimie et Architectures Supramoléculaires

Ce groupe s'attache à la réalisation d'édifices supramoléculaires présentant une fonctionnalité d'ensemble originale en mettant à profit les richesses de la biologie, de la physique et de la chimie. Ses chercheurs conçoivent, élaborent et assemblent des dispositifs supramoléculaires utiles pour l'extraction des métaux lourds, la décoration chimique de surfaces, la vectorisation des médicaments et

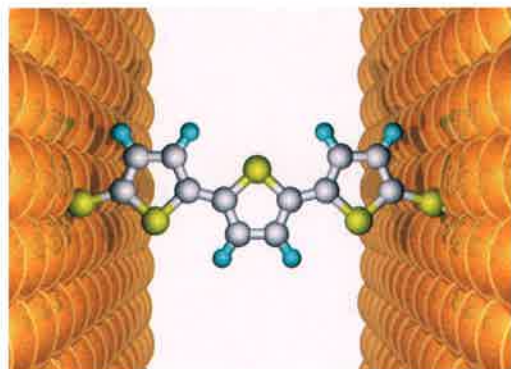


Fig. 2 : Schéma d'une jonction métal-molécule-métal : la molécule de bithio-terthiophène est chimiquement adsorbée sur les deux extrémités d'un nanofil d'or fraîchement cassé.

l'électronique moléculaire. Ce groupe s'intéresse notamment à la complexation sélective d'ions toxiques, à l'adsorption sélective de vésicules, aux cyclodextrines amphiphiles en tant que transporteurs de principes actifs en milieu vivant (fig. 1) mais aussi à l'adsorption de nanotubes de carbone sur une surface et aux jonctions métal-molécule-métal, en vue du développement à terme d'une électronique moléculaire (fig. 2).

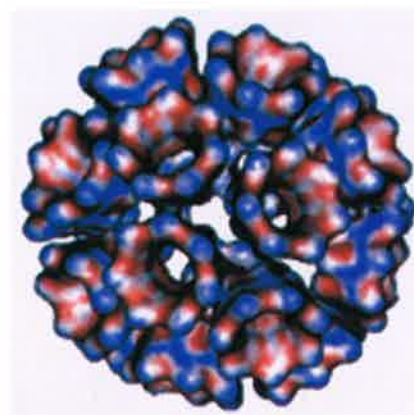


Fig. 1 : Structure d'une micelle de cholesteryl cyclodextrine diméthylée hydrosoluble et comportant 24 monomères. Les cavités des cyclodextrines sont exposées à l'extérieur et peuvent héberger des molécules invitées, le cœur (non visible sur cette image) est formé de cholestérol.

Groupe de Chimie Moléculaire et Structurale

Ce groupe conduit des recherches fondamentales en chimie de coordination, en chimie biologique et en chimie des matériaux. D'une part, les travaux sur la synthèse, la structure, la réactivité et les propriétés physico-chimiques des complexes des éléments f contribuent à une meilleure connaissance de la différenciation des ions lanthanides et actinides en vue notamment de leur séparation poussée. D'autre part, les développements méthodologiques récents de la RMN, en particulier la production et l'utilisation du xénon polarisé par laser, autorisent des progrès significatifs. On peut citer l'étude structurale et dynamique des biomolécules (fig. 3) et de leurs interactions (par exemple, les protéines de signalisation et de réparation de l'ADN endommagée par irradiation). De plus, cette technique reste également l'outil idéal pour modéliser les variations de structure et le comportement à très long terme de matériaux tels que les verres silicatés, les apatites et les silicates de calcium hydratés, constituants majoritaires des ciments.

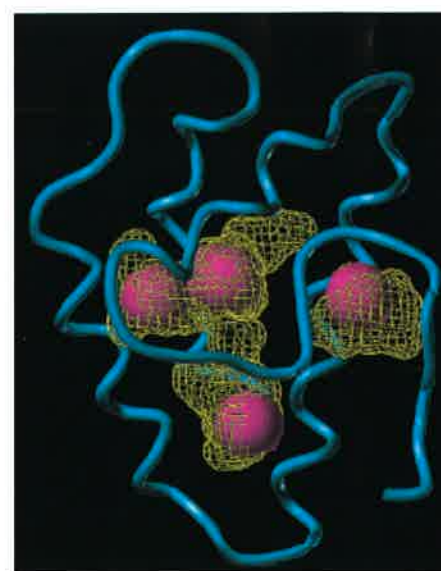
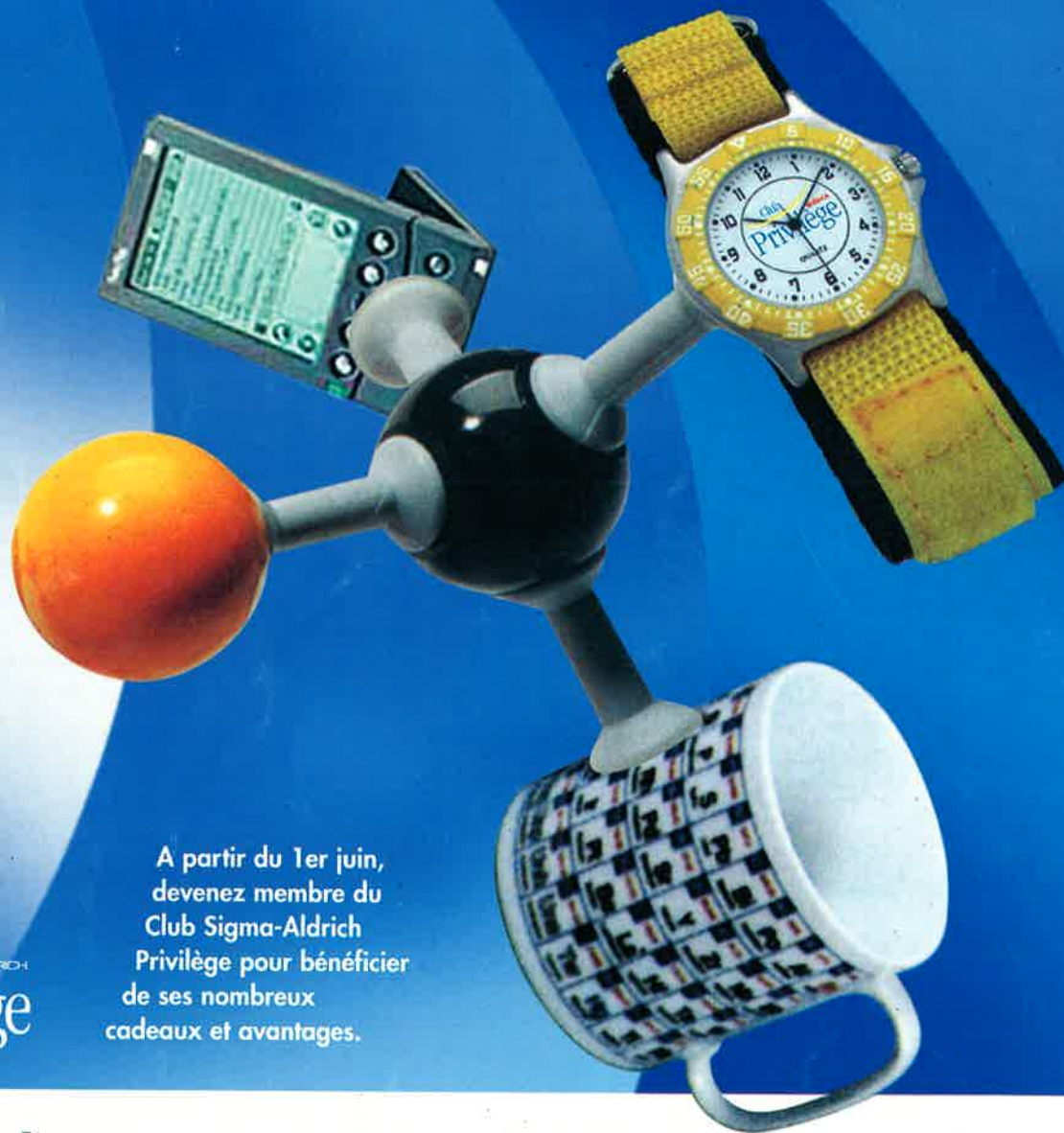


Fig. 3 : Sites hydrophobes de la protéine transporteuse de lipides révélés par transferts d'aimantation à partir de xénon polarisé par laser

CHIMISTES, VOICI LA NOUVELLE MOLECULE «CADEAU»

INVENTÉE POUR VOUS
PAR LE CLUB SIGMA ALDRICH PRIVILÈGE



A partir du 1er juin,
devenez membre du
Club Sigma-Aldrich
Privilège pour bénéficier
de ses nombreux
cadeaux et avantages.

Club
SIGMA-ALDRICH
Privilège

Coupon réponse

Je souhaite recevoir des informations sur les
services et les avantages du Club Sigma-Aldrich Privilège

Nom Prénom

Société/Laboratoire

Service

Adresse

Code Postal Ville

Tél. Fax E-mail

Sigma-Aldrich - L'Isle d'Abeau Chesnes - B.P. 701 - 38297 St-Quentin Fallavier Cedex - Tél : 04 74 82 28 89 - Fax : 04 74 99 90 61 - Email : fracsp@eurnotes.sial.com

Les marques
du groupe
Sigma-Aldrich

 SIGMA

 ALDRICH

 Fluka

 Riedel-de-Haën

 SUPELCO