

Matériaux conducteurs et synthèse organique

Exemple des poly(thiophènes)

Emmanuelle Schulz et Marc Lemaire

Summary

Conducting materials and organic chemistry. Poly(thiophenes) as example

Organic conductors were aimed to find various applications such as anti-electrostatic or anti-electromagnetic systems, field effect transistors, light emitting devices (LED's)... The main limitation for these developments lay in the difficult (costly) synthesis of the functionalized monomers and of the corresponding polymers. Moreover, the different polymerization methods, *i.e.* the oxidative polymerization (performed by electrochemistry or by chemical oxidation, as FeCl_3 for example) as well as coupling reactions *via* organometallic species, possess all specific advantages and drawbacks. New synthetic methods are still required as efficient and selective tools for preparing conducting materials, in a large scale at a reasonable price, aimed to be used in various applications.

Mots-clés

Polymères organiques conducteurs, poly(thiophènes), méthodes de couplage d'aromatiques.

Key-words

Organic conducting polymers, poly(thiophenes), aromatic coupling methods.

En 1974, Shirakawa [1] a publié une méthode de synthèse des polyacétylènes puis, quelques années plus tard, MacDiarmid et Heeger [2] ont montré que ces matériaux pouvaient atteindre des conductivités électriques très élevées. Cet ensemble de découvertes a eu un retentissement important qui a abouti à la création d'un nouveau champ d'investigation associant synthèse organique, physico-chimie et physique. Cette « révolution scientifique » a valu aux trois précurseurs précités le prix Nobel de chimie en 2000, ce qui souligne l'importance fondamentale de leurs découvertes. Après le polyacétylène, de nombreux autres conducteurs organiques ont été découverts ou redécouverts. Ainsi, le poly(pyrrole) (Diaz [3]), les poly(thiophènes) (Tourillon et Garnier [4]) et d'autres polymères conjugués ont été décrits avec différents types de fonctionnalisation et méthodes d'obtention. Dès les premiers résultats publiés, de nombreuses applications industrielles ont été proposées, quelquefois avec des dates de commercialisation prévues de manière particulièrement optimiste. Ainsi, les applications anti-électrostatiques, anti-électromagnétiques, les piles et batteries, devaient être réalisées en matériaux organiques conducteurs et induire la production de volumes importants de polymères conducteurs.

D'une part, les technologies plus anciennes (préparation de composites pour les matériaux anti-électrostatiques par exemple) ont continué à progresser et d'autre part, les méthodes de synthèse des monomères et des polymères se sont avérées complexes et coûteuses. De ce fait, les applications à grande échelle ne sont maintenant plus vraiment d'actualité, du moins dans un court délai. L'intérêt pour les applications électroniques, telles les diodes luminescentes (light-emitting devices, LEDs) [5] ou les transistors à effet de champs (field-effect transistors, FETs) [6] par exemple, ont remplacé les piles et autres applications

de masse dans les introductions des articles concernant les polymères conducteurs. De réelles percées [7-9] ont été réalisées ces dernières années dans ces domaines et l'espoir mis dans des développements concrets semble bien fondé. Ces applications « électroniques » sont moins demandeuses en quantité de matériau à produire et probablement moins exigeantes en terme de coût que les premières applications proposées. Elles imposent cependant une sophistication du matériau (monomère fonctionnalisé) et un niveau de pureté (masse moléculaire, régiorégularité, polydispersité) bien supérieurs.

Le principal frein au développement de ces nouveaux matériaux aux propriétés exceptionnelles reste donc le coût et la difficulté d'accès aux monomères et aux polymères. Parmi les polymères conducteurs, les poly(thiophènes) substitués sont parmi les plus étudiés et sont souvent cités dans la bibliographie comme les meilleurs candidats pour un développement industriel. Les poly(thiophènes) ont reçu beaucoup d'attention de la part des chimistes de synthèse tant pour l'optimisation des structures des monomères que pour les méthodes de préparation des oligomères et des polymères. Au cours des 25 dernières années, près de 6 800 brevets ont ainsi été publiés, revendiquant la synthèse et les applications des oligo- ou poly(thiophènes) différemment substitués. Malgré toutes ces marques d'intérêt et tous ces résultats, l'accès aux monomères, aux oligomères et aux polymères du thiophène reste difficile.

Synthèse de thiophènes fonctionnalisés

De nombreuses méthodes permettent la préparation de ces monomères substitués, mais peu sont exploitables à l'échelle industrielle. Par exemple, les 3-alkylthiophènes peuvent être préparés au laboratoire par couplage de

Grignard catalysé par le nickel. Cependant, à l'échelle pilote (25 kg/unité), cette réaction conduit majoritairement au bithiophène, un sous-produit de couplage symétrique, inutilisable. Il est toutefois possible de préparer ces monomères à l'échelle pilote avec des rendements convenables et la pureté nécessaire pour les étapes de polymérisation. Cette méthode nécessite quatre étapes dont une réaction de Grignard, ce qui conduit à un coût d'accès plus proche de celui de certains principes actifs de médicaments que du coût classique de monomères (schéma 1) [10].

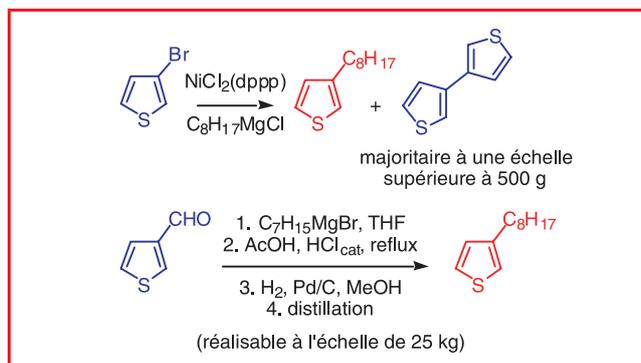


Schéma 1.

Synthèse des oligomères et des polymères du thiophène

Les méthodes d'oligomérisation ou de polymérisation des thiophènes peuvent être classées en deux catégories, celle conduisant au matériau sous sa forme oxydée (électro-oxydation ou oxydation par des sels, FeCl_3 essentiellement), et celle passant par un organométallique et conduisant au matériau neutre [11]. La polymérisation électrochimique anodique a été étudiée en détail dès la découverte de ces nouveaux matériaux [12], et conduit avantageusement à des polymères conducteurs dopés, directement greffés sur la surface de l'électrode, pouvant être caractérisés *in situ* par des analyses électrochimiques. Cependant, la productivité volumique est faible et les matériaux obtenus présentent une faible régiorégularité (70 % tête-queue dans le cas des poly(alkylthiophènes)). La polymérisation chimique analogue est effectuée en présence de FeCl_3 et permet l'obtention de polymères à haut poids moléculaire qui ont peu de défauts de couplage [13]. Cependant, cette méthode nécessite six molécules de FeCl_3 par monomère (soit 10 kg de FeCl_3 à retraiter par kg de poly(3-méthylthiophène)).

Les limitations évidentes des deux premières méthodes d'obtention des poly(thiophènes) ont conduit de nombreuses équipes à évaluer les techniques utilisant les organométalliques et la catalyse par les métaux de transition. La plus ancienne des méthodes de formation de liaison aryl-aryl (la réaction d'Ullmann [14]) a été utilisée, ainsi que les plus modernes (Kumada-Corriu, Negishi, Stille, Suzuki) et l'extension de la réaction de Heck aux thiophènes.

Couplage d'Ullmann et méthodes analogues catalysées par le cuivre

La réaction d'Ullmann a été appliquée par Pomerantz *et al.* [15] comme méthode de polymérisation générale,

compatible avec des monomères diversement fonctionnalisés. Appliquée à la polymérisation du 3-carboxythiophène, cette synthèse a permis l'obtention de polymères possédant une faible polydispersité et une importante conjugaison. Bäuerle *et al.* [16] ont synthétisé une série d'oligo(alkylthiophènes) possédant une structure parfaitement définie. Le précurseur monomérique, un quaterthiophène obtenu par une réaction de couplage catalysée par du nickel, a permis la préparation d'homologues supérieurs par une dimérisation du dérivé lithié en présence de CuCl_2 (schéma 2).

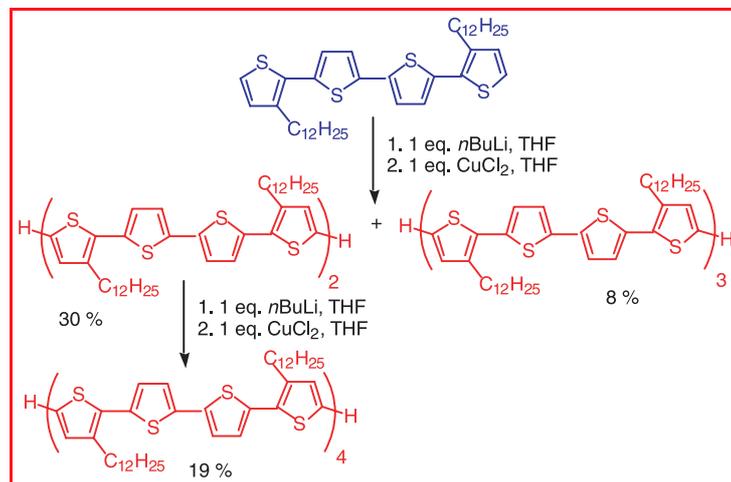


Schéma 2.

Un couplage analogue utilisant le $\text{Fe}(\text{acac})_3$ comme réactif oxydant a été décrit par Li *et al.* [17], pour la dimérisation de dérivés du thiophène fusionné avec un rendement de 57 % (schéma 3).

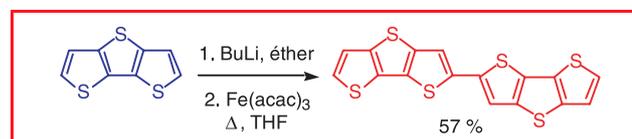


Schéma 3.

Couplage catalysé par le nickel, via des organomagnésiens (Kumada-Corriu)

La formation de liaisons aryl-aryl catalysée par du nickel a particulièrement été étudiée depuis 1972 [18-19]. Cette réaction a été appliquée à la préparation d'oligomères (par couplages pas à pas) ou de polymères (*via* le couplage de monomères bifonctionnalisés). De nombreux exemples dans la chimie des dérivés du thiophène illustrent cette méthodologie. Yamamoto *et al.* [20] ont ainsi synthétisé des poly(thiophènes) parfaitement régioréguliers en réalisant la polycondensation du 2,5-dibromothiophène en présence de magnésium, catalysée par du $\text{NiCl}_2(2,2'$ -bipyridine). McCullough *et al.* [21], à partir de 3-alkylthiophènes non symétriques, ont utilisé cette méthode pour préparer des polymères solubles, possédant des enchaînements tête-queue réguliers (schéma 4). Cette synthèse nécessite la préparation du 2-bromo-3-alkyl-5-bromomagnésiothiophène, l'homocouplage étant ensuite réalisé *in situ*, catalysé par du $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$.

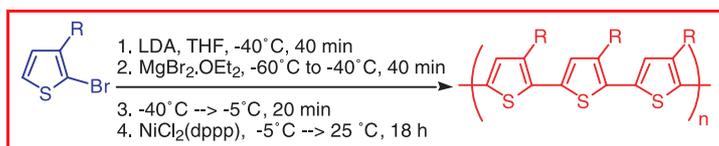


Schéma 4.

La difficulté majeure de cette méthode réside dans la préparation d'un monomère parfaitement pur, nécessaire pour la synthèse d'un polymère régiorégulier. Les mêmes auteurs ont pu contourner cette difficulté en utilisant la réaction de métathèse de Grignard qui implique le traitement du 2,5-dibromo-3-alkylthiophène (facilement préparé) avec du bromure de méthylmagnésium pour conduire à un mélange de dérivés organomagnésiens régioisomères [22]. Ils obtiennent des poly(3-alkylthiophènes) avec 99 % de couplages tête-queue, alors que la régiosélectivité de la métathèse de Grignard conduit à un mélange 80:20 d'isomères (schéma 5). Le mécanisme de cette transformation est encore à l'étude, mais la très grande sensibilité à l'encombrement stérique de l'étape de couplage de Grignard est sans doute un facteur important qui contrôle et permet d'augmenter cette sélectivité.

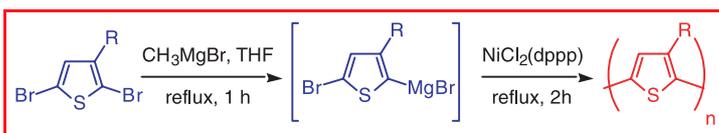


Schéma 5.

Couplage via des dérivés organozinciques (Negishi)

La réaction analogue impliquant l'utilisation de zinc comme métal actif à la place du magnésium a été utilisée par Albers *et al.* [23] pour la préparation d'oligomères di(4-pyridyl) thiophène comme modèle de conducteurs moléculaires transmembranaires (schéma 6).

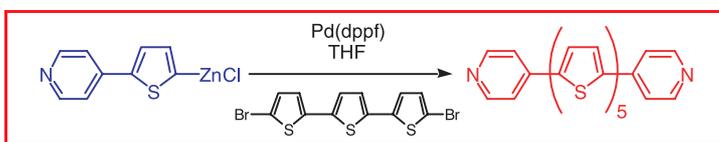


Schéma 6.

Chen et Rieke [24] ont développé une méthode similaire à celle décrite par McCullough en ajoutant du zinc activé à du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène, pour conduire avec une régiosélectivité de 90 % au 2-bromo-5-(bromozincio)-3-hexylthiophène. L'utilisation de NiCl₂(dppp) a permis la synthèse d'un polymère régiorégulier, tête-queue. Des réactions d'homocouplage en présence de Ni(0) en quantité stœchiométrique ont été réalisées pour la préparation de poly(thiophènes) et de poly(*p*-phénylènes) par polycondensation des dérivés 2,5-dihalogénés correspondants [25]. Ce type de couplage a été étendu à l'utilisation de

dérivés du nickel en quantités catalytiques, en présence d'un co-réducteur, le zinc en général. Huang *et al.* [26] ont ainsi récemment synthétisé un matériau électroluminescent où l'étape de polymérisation est réalisée avec un rendement de 60 % par un homocouplage réducteur catalysé par du nickel (schéma 7).

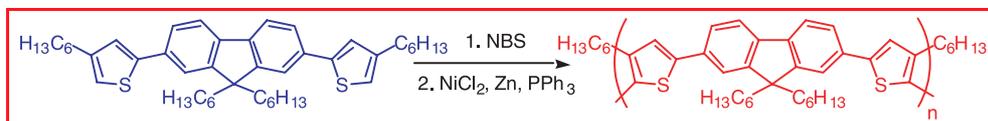


Schéma 7.

Couplage via des dérivés organostanniques (Stille)

Yu *et al.* [27] ont étudié la possibilité de réaliser des couplages de Stille pour préparer des polymères conducteurs. Cette réaction peut en effet être réalisée dans des conditions douces et conduit généralement à des rendements importants. D'autre part, pour obtenir un polymère à haut poids moléculaire, il est préférable de coupler un monomère distannylé riche en électrons à un dihalogénure (ou ditriflate) appauvri en électrons. En suivant ces principes, les auteurs ont préparé différents types de polymères conjugués (voir en exemple schéma 8) pour des propriétés et applications variées.

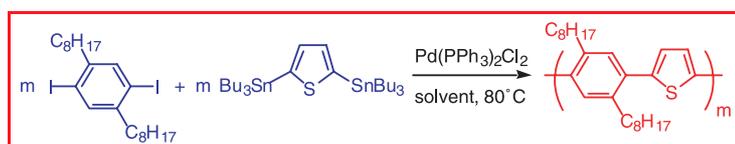


Schéma 8.

Le couplage de Stille s'est de plus révélé particulièrement performant pour l'homopolymérisation régiorégulière de thiophènes fonctionnalisés : McCullough [28] a ainsi préparé des polythiophènes régioréguliers, solubles dans l'eau (schéma 9). Ces matériaux possèdent des conductivités électriques élevées et de très faibles gaps. Les polythiophènes-oxazolines sont ainsi obtenus avec de très bons rendements en utilisant un homocouplage de type Stille modifié par addition de CuO.

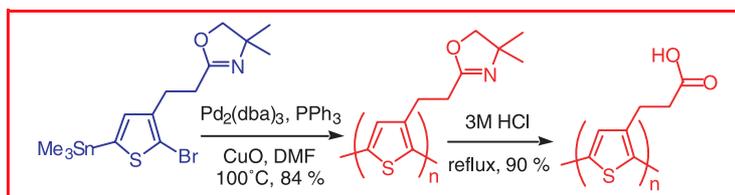


Schéma 9.

Des analyses RMN ont prouvé que la polymérisation avait lieu avec pratiquement 100 % de couplages tête-queue. Iraqi [29] a étudié en détail ces couplages de Stille pour obtenir des poly(3-alkylthiophènes) régioréguliers avec

des enchaînements tête-queue, en utilisant les 2-iodo-3-alkyl-5-tri-*n*-butylétain-thiophènes comme monomères stables à l'air et à l'humidité (schéma 10).

Les polymères ont été purifiés en préservant les fonctionnalisations en bout de chaîne. Les polymères de faible degré de polymérisation (environ 14), mis en présence de quantités catalytiques de Pd(PPh₃)₄, ont permis d'obtenir des polymères de plus haut degré de polymérisation (environ 28). Malenfant et Fréchet [30] ont publié la première synthèse sur phase solide d'oligothiophènes. Cette préparation réalisée sur une résine macroporeuse chlorométhylée, a permis l'obtention d'oligomères (jusqu'aux pentamères) avec de très bons rendements et une excellente pureté, en alternant des séquences de bromation et des réactions de couplage de Stille.

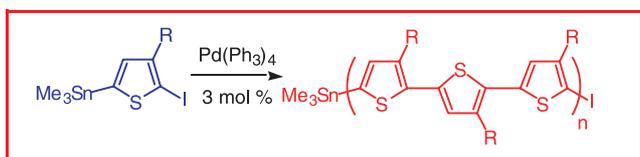


Schéma 10.

Couplage via des dérivés organoboriques (Suzuki)

La réaction de Suzuki a été particulièrement étudiée pour la synthèse d'oligomères aromatiques et de polyarylènes. En effet, ce couplage permet la préparation de polymères régiospécifiques avec des poids moléculaires élevés et il est compatible avec de nombreux groupes fonctionnels. L'utilisation répétitive du couplage de Suzuki a été décrite par Bidan *et al.* [31] pour la synthèse (pas à pas) d'oligoalkylthiophènes ($n \leq 6$) substitués régioréguliers (schéma 11).

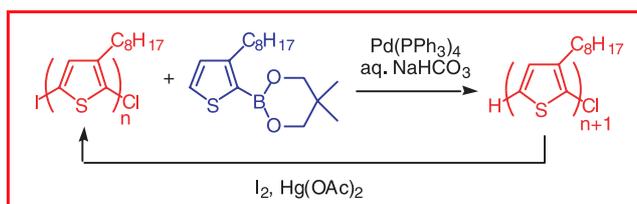


Schéma 11.

L'atome de chlore a été introduit pour protéger une des deux positions réactives tout au long de la synthèse. Cette méthodologie a été réalisée jusqu'à l'obtention d'un hexamère avec des rendements avoisinants les 80 %. Cependant, cette méthode ne permet pas d'éviter l'apparition, même en très petite quantité des produits d'homocouplage qui compliquent la purification. Pour résoudre ces problèmes, Bäuerle *et al.* [32] ont développé une synthèse sur phase solide d'oligo(3-hexylthiophènes) purs en utilisant une alternance de réactions de iodation et de couplage de Suzuki.

Le 5-bromo-3',4'-dihéxyl-2,2'-bithiophène est le monomère clé de cette synthèse puisqu'il peut être converti en acide

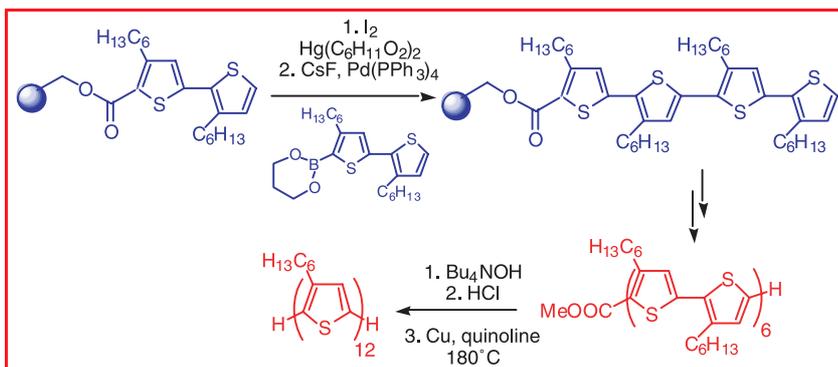


Schéma 12.

carboxylique correspondant, ce qui permet l'ancrage sur le support solide (une résine polystyrène chlorométhylée), mais également en ester boronique. Au cours d'un procédé itératif consistant en une réaction d'halogénéation suivie d'un couplage de Suzuki, les oligomères ont été synthétisés puis coupés de la résine (schéma 12).

Ce couplage de Suzuki a été également adapté à la préparation de polymères. Par exemple, et en suivant la procédure décrite pour la préparation des oligomères, Guillerez et Bidan ont préparé un précurseur polymérisable pour l'obtention de poly(3-octylthiophènes) régioréguliers [33]. Ce monomère, porteur d'un iode et d'un dérivé d'ester boronique (dans les positions 2 et 5 respectivement), a été obtenu en deux étapes à partir du 3-octylthiophène (schéma 13).

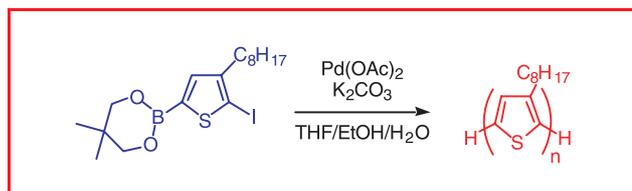


Schéma 13.

Le poly(3-octylthiophène) ainsi obtenu contient 96 à 97 % de couplages tête-queue (confirmé par des expériences RMN), avec un poids moléculaire moyen de 27 000. Tamao *et al.* [34] ont publié la préparation de polymères silolethiophène (schéma 14). Le couplage de Suzuki entre l'acide

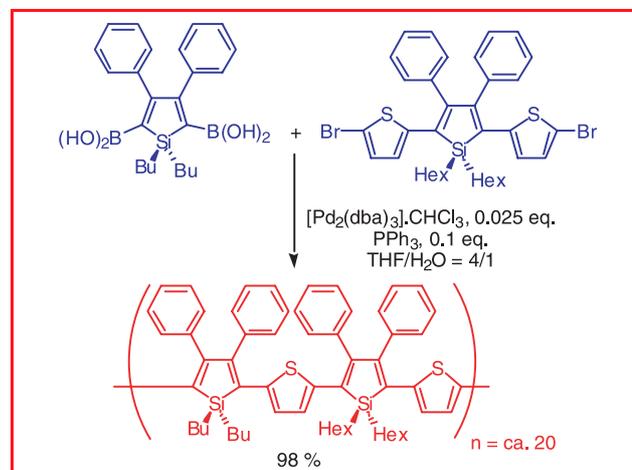


Schéma 14.

silole-2,5-diboronique et le 2,5-bis(5-bromo-2-thienyl)silole est réalisé dans des conditions basiques avec un système catalytique $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3/4 \text{ PPh}_3$ qui conduit au copolymère alterné avec 98 % de rendement.

Couplages en présence de dérivés organomercuriques

Curtis [35] a décrit la polymérisation d'alkylthiophènes *via* la préparation d'organomercuriques (schéma 15). Cette synthèse est basée sur le couplage de 2,5-bis(chloromercurio)-3-alkylthiophènes en présence de cuivre et de quantités catalytiques de PdCl_2 .

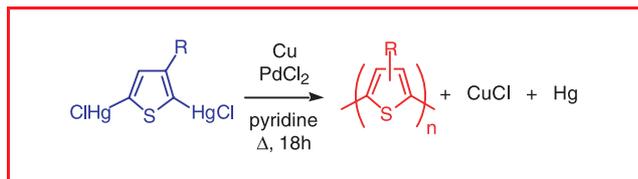


Schéma 15.

Des homopolymères solubles, mais régio-irréguliers, ont pu être obtenus par cette méthode avec de bons rendements (65-80 %), ce qui indique la faible discrimination stérique de ce couplage.

Couplages sans organométalliques

Les méthodes faisant intervenir des composés organométalliques permettent l'obtention de polymères à haut degré de polymérisation et régioréguliers en couplages tête-queue (dans le cas des alkylthiophènes). Les désavantages principaux de ces méthodes proviennent de la difficulté d'accès à des monomères souvent instables qui doivent être obtenus avec une très grande pureté, et de la nécessité d'utiliser des quantités stœchiométriques d'intermédiaires organométalliques. La polymérisation directe catalysée par le palladium a alors été étudiée récemment. Luo *et al.* [36] ont, de cette manière, synthétisé des oligohétérocycles (thiophène/furane, schéma 16) par couplage réducteur en utilisant un catalyseur de type palladacycle. Le solvant, dans ce type de réaction, intervient probablement aussi comme réducteur.

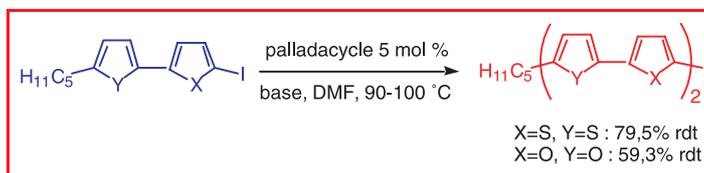


Schéma 16.

Nous avons également pu réaliser la polymérisation directe de 2-bromo- ou 2-iodo-3-alkylthiophènes en présence de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en quantité catalytique, de carbonate de potassium, ainsi que de bromure de tétrabutylammonium comme agent de transfert de phase (schéma 17) [37]. Les oligomères obtenus par cette méthode (avec un degré de polymérisation de l'ordre de 12 à 16) sont régioréguliers et possèdent un halogène en bout de chaîne, selon des analyses RMN et MALDI-TOF.

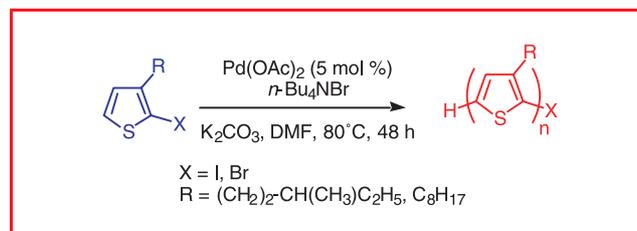


Schéma 17.

Conclusion

Des travaux spectaculaires ont été entrepris pour mettre en œuvre les poly(thiophènes) comme matériaux organiques dans des systèmes électroniques. Parallèlement, des recherches riches et variées sont conduites pour les synthétiser en quantité et pureté suffisantes pour des applications spécifiques. Malheureusement, les méthodes actuelles semblent bien éloignées de ce qui est concevable industriellement pour la préparation de monomères, d'oligomères ou de polymères. Comme dans beaucoup de domaines, l'aspect « synthèse » appliquée a été relativement délaissé ces dernières années et un effort particulièrement important doit être fourni pour que les poly(thiophènes), mais aussi probablement les autres polymères conducteurs, puissent aboutir concrètement aux applications que la physique et la physico-chimie ont permis d'envisager.

Références

- [1] Ito T., Shirakawa H., Ikeda S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1974**, 12, p. 11.
- [2] Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, p. 578.
- [3] Diaz A.F., Kanazawa K.K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, p. 635.
- [4] Tourillon G., Garnier F., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1982**, 135, p. 173.
- [5] Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 403.
- [6] Katz H.E., Bao Z., Gilat S.L., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, p. 359.
- [7] Halls J.J.M., Walsh C.A., Greenham N.C., Marseglia E.A., Friend R.H., Moratti S.C., Holmes A.B., *Nature*, **1995**, 376, p. 498.
- [8] Greenham N.C., Moratti S.C., Bradley D.D.C., Friend R.H., Holmes A.B., *Nature*, **1993**, 365, p. 628.
- [9] Garnier F., Hajlaoui R., Yassar A., Srivastava P., *Science*, **1994**, 265, p. 1684.
- [10] Schulz E., Kinderli P., Perrard A., Lemaire M., *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 144, p. 293.
- [11] Hassan J., Sévignon M., Gozzi C., Schulz E., Lemaire M., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p. 1359.
- [12] Roncali J., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, p. 711 ; Roncali J., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 173.
- [13] Sugimoto R.-I., Takeda S., Gu H.B., Yoshino K., *Chem. Express*, **1986**, 1, p. 635.
- [14] Ullmann F., Bielecki J., *Chem. Ber.*, **1901**, 34, p. 2174.
- [15] Pomerantz M., Yang H., Cheng Y., *Macromolecules*, **1995**, 28, p. 5706.
- [16] Bäuerle P., Fischer T., Bidlingmeier B., Stabel A., Rabe J.P., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 303.
- [17] Li X.-C., Siringhaus H., Garnier F., Holmes A.B., Moratti S.C., Feeder N., Clegg W., Teat S.J., Friend R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 2206.
- [18] Tamao K., Sumitani K., Kumada M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, p. 4374.
- [19] Corriu J.P., Masse J.P., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1972**, p. 144.
- [20] Yamamoto T., Sanechika K., Yamamoto A., *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **1980**, 18, p. 9.
- [21] McCullough R.D., Lowe R.D., Jayaraman M., Anderson D.L., *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, p. 904.
- [22] Loewe R.S., Khersonsky S.M., McCullough R.D., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, p. 250.
- [23] Albers W.M., Canters G.W., Reedijk J., *Tetrahedron*, **1995**, 51, p. 3895.
- [24] Chen T.-A., Wu X., Rieke R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 233.
- [25] Yamamoto T., Morita A., Miyazaki Y., Maruyama T., Wakayama H., Zhou Z.-H., Nakamura Y., Kanbara T., Sasaki S., Kubota K., *Macromol.*, **1992**, 25, p. 1214.

- [26] Pei J., Tu W.-L., Huang W., Heeger A.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, p. 1631.
- [27] Bao Z., Chan W.K., Yu L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 12426.
- [28] McCullough R.D., Ewbank P.C., Loewe R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 633.
- [29] Iraqi A., Barker G.W., *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, p. 25.
- [30] Malenfant P.R.L., Fréchet J.M.J., *Chem. Commun.*, **1998**, p. 2657.
- [31] Bidan G., De Nicola A., Enée V., Guillerez S., *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, p. 1052.
- [32] Kirschbaum T., Briehn C.A., Bäuerle P., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2000**, *1*, p. 1211.
- [33] Guillerez S., Bidan G., *Synth. Met.*, **1998**, *93*, p. 123.
- [34] Yamaguchi S., Goto T., Tamao K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1695.
- [35] McClain M.D., Whittington D.A., Mitchell D.J., Curtis M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 3887.
- [36] Luo F.T., Jeevanadam A., Basu M.K., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, p. 7939.
- [37] Sévignon M., Papillon J., Schulz E., Lemaire M., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, p. 5873.



E. Schulz

Emmanuelle Schulz

est chargée de recherche au Laboratoire de catalyse moléculaire de l'université Paris-Sud à Orsay*.



M. Lemaire

Marc Lemaire

est professeur à l'université Claude Bernard Lyon I - CPE**.

* Laboratoire de catalyse moléculaire, UPRESA 8075, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex. Tél. : 01 69 15 73 56. Fax : 01 69 15 46 80. E-mail : emmaschulz@icmo.u-psud.fr

** Laboratoire de catalyse et synthèse organique, UMR 5622, Université Claude

Bernard Lyon I, CPE, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

Tél. : 04 72 43 14 07. Fax : 04 72 43 14 08.

E-mail : marc.lemaire@univ-lyon1.fr

