

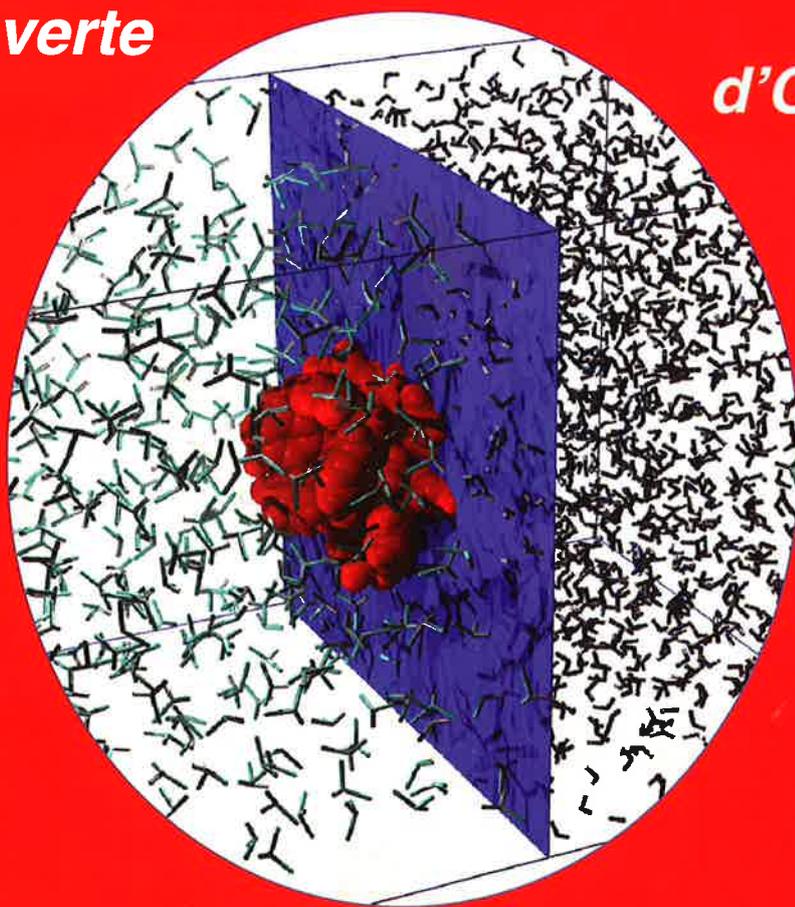


# **l'actualité chimique**

Mensuel - Mars 2004 - N° 273

**Métathèse  
et  
chimie verte**

**20 ans  
d'Olympiades**



**Les prix  
de la division Chimie physique**

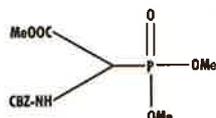


# Fine Organics from Alfa Aesar®

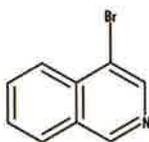
Johnson Matthey

## Recent Product Developments

### Pharmaceutical Intermediates

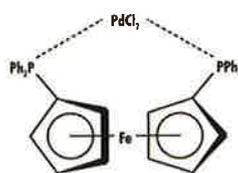


(+/-)-CBZ- $\alpha$ -phosphonoglycine  
trimethyl ester

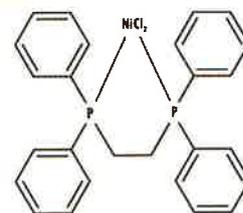


4-Bromoisoquinoline

### Organometallic Compounds

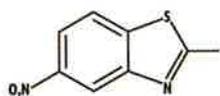


1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene  
dichloropalladium (II),  
complex with dichloromethane

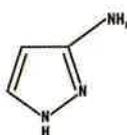


1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane-nickel(II)chloride

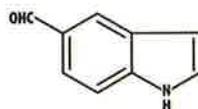
### Heterocyclic Compounds



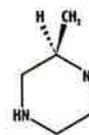
2-Methyl-5-nitrobenzothiazole



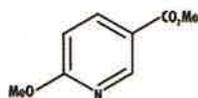
3-Aminopyrazole



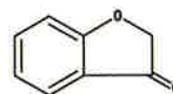
Indole-5-carboxaldehyde



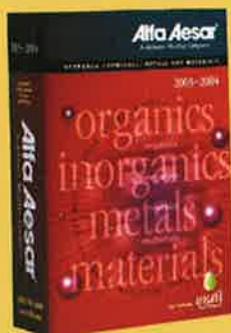
(R)-(-)-2-Methylpiperazine



Methyl 6-methoxynicotinate



3-Coumarone



Includes all

**AVOCADO**<sup>TM</sup>  
ORGANICS

Call today for your free copy.



Visit us at Forum Labo  
March 23-26, 2004  
Paris - la Défense, Hall Pierre Curie,  
Stand D 86

**France**

Avocado France S.A.R.L.

Z.A. Rhodes

38110 La Tour du Pin FRANCE

Tel: 0800 777 133 or

+33 04 74 97 50 53

Fax: 0800 575 123 or

+33 04 74 97 50 41

Email: [Avocadofrance@matthey.com](mailto:Avocadofrance@matthey.com)

**RÉDACTION**

Rédacteur en chef : Yann-Antoine Gauduel  
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdet

Secrétaire de rédaction, maquettiste,  
webmestre : Évelyne Girard

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

Chargés de rubrique : Marika Blondel-Mégrelis (Histoire de la chimie), Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Véronique Nardello-Rataj (Comment ça marche ?), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

Comité de rédaction : P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), A. Audibert-Hayet (IFP), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), M. Blanchard-Desce (div. Chim. orga.), M. Blondel-Mégrelis (club Histoire), E. Bordes-Richard (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (div. Enseignement-Formation), N. Cheymol (CPGE), J.-C. Daniel (groupe Formulation, GFP), R.-E. Eastes (ENS), E. Florentin (ENS), J.-P. Foulon (UdPPC), J. Fournier (club Histoire), S. Furois (div. Chimie phys.), G. Gros (chimie des procédés), J.-F. Lambert (div. Cat.), V. Nardello-Rataj (groupe Formulation), P. Pichat (ADT), A. Picot (prévention des risques chimiques), P. Rigny (exp. scient.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Secherresse (div. Chim. coord.), B. Sillion (div. Matér. polym.), H. This (INRA-Collège de France), M. Verdaguer (UPMC), P. Vermeulin (CNRS), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide).

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

**ÉDITION**

Société Française de Chimie  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61  
Courriel : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr

Directeur de la publication : Armand Lattes,  
président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy  
Maquettage articles : e-Press, Casablanca  
Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca  
(Maroc)  
ISSN 0151 9093

**PUBLICITÉ**

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges  
Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00  
edition@edif.fr  
www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 1

© SFC 2004 - Tous droits réservés  
Dépôt légal : mars 2004

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.

**TARIFS 2004 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE**

(11 numéros par an)

Particuliers : France 85 € - Étranger 90 €

Institutions : France 183 € - Étranger 195 €

Lycées : France 100 € - Étranger 120 €

Membres de la SFC :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61  
adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 18 € (port inclus)

**Éditorial**

**2**

Publier à tout prix ?, par **Y.-A. Gauduel**

2

**Recherche et développement**

**3**

La métathèse : de Chauvin à la chimie verte, par **D. Astruc**

3

**Prix 2002 de la division Chimie physique**

Sur l'origine de la cohésion du ciment, par **R. J.-M. Pelleng**

12

Extraction d'ions par le CO<sub>2</sub> supercritique. Apport des simulations de dynamique moléculaire, par **R. Schurhammer**

23

Discrimination chirale dans des complexes formés en jet supersonique. Une étude spectroscopique des forces responsables de la discrimination chirale, par **N. Seurre, K. Le Barbu-Debus, F. Lahmani** et **A. Zehnacker-Rentien**

29

**Industrie**

**38**

L'industrie chimique finlandaise : des visions stratégiques complémentaires, par **G. Schorsch**

38

**La chimie algérienne**

**42**

La chimie algérienne, par **J. Fournier** et **P. Vermeulin**

42

L'enseignement de la chimie en Algérie, par **L. Zouiouche-Aribi**

43

Le JSAC : un journal de douze ans d'âge, par **O. Benali-Baitich**

46

**Enseignement**

**48**

Les Olympiades nationales de la chimie : 20 ans de construction entre l'industrie et l'enseignement de la chimie au lycée, par **L.-M. Bouldjennet**

48

**Histoire de la chimie**

**57**

Histoire de la RMN, autour de ses premiers acteurs... et après, par **M. Goldman**

57

**Informations générales**

**61**

**Livres et médias**

**65**

**Manifestations**

**66**

**Calendrier**

66

**Activités de la SFC**

**67**

Photo de couverture issue de l'article de R. Schurhammer (voir p. 25).

Index des annonceurs					
Agilent	p. 68	EDIF	p. 64	Polymer Laboratories	p. 11
Avocado	IP <sup>e</sup> de couv., p. 63	GBX	p. 36-37	SNPE	IV <sup>e</sup> de couv.
Bruker	p. 61	Glindemann	p. 35	Viscotek	p. 45



## Publier à tout prix ?

Pour de nombreux acteurs de la recherche, la course à la production d'articles est souvent vécue comme un impératif. La tentation de publier à tout prix est grande. Évaluation oblige ! De manière surprenante, lorsque la reconnaissance des pairs est honorée par un Prix, l'engouement pour la communication par l'écrit semble s'estomper... Mais n'oublions pas que publier les travaux d'un Prix est un atout.

Fort heureusement, le partage des connaissances reste une tâche très valorisante aux yeux de certains récipiendaires. Les scientifiques récompensés par la division Chimie physique de la SFC (Prix de thèse et Prix de la division) ont fait la démarche de communiquer. Certes elle prend du temps, mais ne doutons pas qu'elle aura valeur d'exemple pour d'autres lauréats.

Les résultats de leurs efforts rédactionnels ? Vous pouvez les découvrir dans ce numéro. Les travaux ainsi primés contribuent à mieux faire comprendre le rôle des forces d'interaction dans l'organisation et les propriétés fonctionnelles de systèmes atomiques ou moléculaires. De concert, les trois auteurs démontrent que des études fondamentales bien pensées ne sont pas aux antipodes des préoccupations du milieu industriel. De la reconnaissance de molécules chirales à la cohésion entre hydrates cimentaires, en passant par l'extraction d'ions

avec le CO<sub>2</sub> supercritique, la chimie physique s'efforce de résoudre des problèmes de grande importance pour notre vie quotidienne : amélioration de la qualité des ciments pour la construction d'ouvrages, séparation d'ions radioactifs pour le nucléaire ou sélectivité des processus dans la chimie du vivant.

Alors que l'année de l'Algérie vient de s'achever, la rédaction est également heureuse de publier les contributions de collègues chimistes du bassin méditerranéen. Ils nous dévoilent la vie du *Journal de la Société Algérienne de Chimie (JSAC)* et les cursus d'enseignements de la chimie, du lycée à l'université.

La créativité des jeunes scientifiques et leur goût marqué pour l'innovation sont également mis à l'honneur dans l'article consacré au XX<sup>e</sup> anniversaire des Olympiades nationales de la chimie. Dans les régions, le grand succès de ces manifestations auprès des lycéens et de leurs enseignants est à la hauteur des efforts développés par les chimistes industriels pour valoriser les métiers axés sur cette discipline. Bon anniversaire et longue vie aux Olympiades nationales de la chimie !

**Yann-Antoine Gauduel**  
Rédacteur en chef

### En 2005, *L'Actualité Chimique* s'associera à l'Année mondiale de la physique

*L'Actualité Chimique* souhaite s'associer à l'Année mondiale de la physique en publiant une série d'articles dédiés à des démarches scientifiques pour lesquelles la synergie entre physiciens et chimistes s'avère particulièrement innovante. Les contributions retenues pour publication en 2005 auront les signatures conjointes d'auteurs issus des deux communautés.

Le projet rédactionnel est dans sa phase prospective. C'est pourquoi des propositions émanant de nos collègues de la SFC, de la SFP ou de toute autre structure sont sollicitées. Les propositions d'articles sont à adresser à la Rédaction (ac@sfc.fr) avant le **30 avril 2004**. Elles comprendront un titre prévisionnel, les noms et adresses des auteurs, ainsi qu'une brève présentation en 300 mots.

Les projets sélectionnés seront annoncés au mois de juin 2004.

# La métathèse : de Chauvin à la chimie verte

Didier Astruc

## Abstract

### The metathesis: from Chauvin to the green chemistry

The historical aspects and modern developments of the metathesis reaction are summarized. In particular, emphasis is made on the leading role of the mechanistic work and proposals by Yves Chauvin on the history of the efficient catalysts discoveries by the groups of R.R. Schrock and R.H. Grubbs. It is pointed out how the Chauvin metathesis mechanism with formation of metallacyclobutane has been generalized to many organometallic catalytic reactions that also involve square intermediates including a metal atom. The quest of efficient metathesis catalysts is a success story starting from organometallic mechanisms and syntheses that has now invaded the worlds of organic synthesis and polymer science. Indeed, the Schrock and Grubbs catalysts are particularly essential for green chemistry, since they considerably shorten organic syntheses and provide simple paths for novel ones.

## Mots-clés

**Métathèse, Chauvin, oléfine, mécanisme, carbène.**

## Key-words

**Metathesis, Chauvin, olefin, mechanism, carbene.**

## La chimie verte : une approche essentielle pour l'avenir de la chimie

La chimie du XXI<sup>e</sup> siècle devra être verte, c'est-à-dire respectueuse de notre environnement [1]. Cette nécessité incite actuellement les chimistes de synthèse à reconsidérer toutes leurs stratégies. Il conviendra en effet d'utiliser des solvants non polluants comme l'eau [2] ou les liquides ioniques [3], peut-être le CO<sub>2</sub> supercritique [4] et les milieux fluorés qui permettent les opérations biphasiques [5]. La catalyse [6] devra jouer un rôle central en diminuant le nombre d'étapes des processus de synthèse, permettant aussi l'utilisation de conditions douces, c'est-à-dire se rapprochant autant que possible de la température et de la pression ambiantes afin d'économiser l'énergie et de minimiser les risques. Il conviendra aussi de récupérer le catalyseur afin d'éviter de souiller les produits (écologie) et de le recycler (économie). Depuis la découverte du catalyseur de Wilkinson permettant l'hydrogénation des oléfines [7] et de sa version asymétrique efficace [8], beaucoup d'espoirs ont été placés à juste titre dans la catalyse homogène en raison de sa grande sélectivité et de la connaissance très précise que l'on peut atteindre quant à ses mécanismes moléculaires, connaissance qui permet de guider leur optimisation. Parmi les très nombreuses réactions efficaces de la catalyse homogène, celles conduisant à la formation de liaisons carbone-carbone ont acquis une importance considérable en synthèse [6]. Parmi ces réactions, la métathèse est peut-être celle qui révolutionne actuellement le plus la majorité des schémas multi-étapes de synthèse organique. En raccourcissant considérablement ces synthèses modernes, la métathèse permet un grande économie de processus et c'est essentiellement en cela qu'elle relève de la chimie verte. Par ailleurs, on trouve dans la littérature de plus en plus de catalyse de métathèse utilisant d'autres éléments importants de la chimie verte tels que des solvants non polluants, les liquides ioniques, les conditions supercritiques et la

recyclabilité des catalyseurs. Cette tendance est bien sûr destinée à s'accroître.

## La métathèse : changement de place des fragments

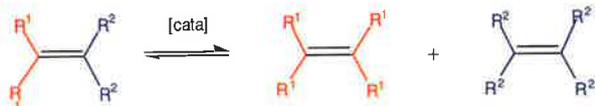
Parmi les processus de formation de liaison carbone-carbone, les réactions de métathèse ont notamment suscité une attention particulière en raison de la découverte au cours de la dernière décennie par les groupes de Dick Schrock au MIT [9] et de Bob Grubbs à Caltech [10] de catalyseurs efficaces, capables de réaliser différents types de métathèse d'oléfines et d'acétyléniques compatibles avec de nombreux groupements fonctionnels. Ces catalyseurs sont commerciaux et ce type de catalyse est maintenant très largement répandu dans le monde de la chimie organique, des polymères et des matériaux moléculaires. Il a en particulier révolutionné, en les raccourcissant considérablement, bon nombre de schémas de synthèses totales et de macrocycles d'importance biologique et pharmacologique.

L'étymologie du mot métathèse vient du grec *meta* (changer) et *tera* (place). Ainsi, on parle de métathèse quand, par exemple, on échange les ions de deux sels en solution pour produire l'ensemble des paires d'ions le plus stable [11] (équation 1). De la même façon, on peut échanger les deux carbènes d'une oléfine pour donner, s'ils sont différents, une autre recombinaison de ces deux carbènes pour former les deux oléfines symétriques (équation 2), ou les deux carbynes d'un acétylénique pour donner les deux alcynes symétriques (équation 3). C'est Calderon qui donna à ce type de réaction le nom de métathèse en 1967 [12]. En fait, la première observation de métathèse du propène à très haute température date de 1931 (figure 1). Cependant, les premières réactions de métathèse catalysées datent des années 1950 quand des chimistes industriels à Du Pont, Standard Oil et Philips Petroleum (H.S. Eleuterio, E.F. Peters, B.L. Evering, R.L. Banks, G.C. Bailey) se sont rendu compte que le propène conduisait à la formation d'éthylène et de

Équation 1.



Équation 2.



Équation 3.



\*Le propène donne l'éthylène et le but-2-ène à 725 °C, **1931**.  
 \*Catalyseurs de métathèse hétérogènes  $M(CO)_6$  ( $M = Mo$  ou  $W$ ) sur alumine, silice ou  $Fe_2O_7$  (150-500 °C) : **Bank, 1964**.  
 \*Mécanisme de Chauvin : métal-alkylidène + oléfine et intermédiaire métallacyclobutane, **1971**.  
 \*1<sup>er</sup> complexe métal-alkylidène isolé,  $[Ta=CHBu^t(CH_2Bu^t)_3]$  : **Schrock, 1975**.  
 \*1<sup>ère</sup> vérification du mécanisme de Chauvin avec un complexe métal-alkylidène isolé catalyseur de métathèse,  $[LnTa=CHBu^t]$  : **Schrock, 1980**.  
 \*1<sup>er</sup> complexes Ru=carbène catalyseurs de métathèse :  $[Ru=C=CHPh(PR_3)_2Cl_2]$  : **Grubbs, 1992**.  
 \*Catalyseur commercial  $[Ru=CHPh(PCy_3)_2Cl_2]$  actif pour les oléfines fonctionnelles, **Grubbs, 1995**.  
 \*Catalyseur Mo-alkylidène chiral pour la métathèse énantiosélective, **Schrock, 1998**.  
 \*2<sup>e</sup> génération de catalyseur :  $[Ru=CHPh(PCy_3)(L)(Cl)_2]$  avec un ligand L diaminocarbène, stable à l'air et thermiquement et plus réactif, commercial, **Grubbs, 2000** (et sa version chirale en **2001**).

Figure 1 - Grandes dates de l'histoire de la métathèse.

butène si on le chauffait sur du molybdène (sous forme de métal, d'oxyde ou de  $Mo(CO)_6$  supporté sur alumine) [13]. Les réactions de métathèse sont aussi sous contrôle thermodynamique, c'est-à-dire équilibrées, ce qui constitue un inconvénient. En synthèse fine, celui-ci peut être contourné en choisissant d'effectuer la métathèse d'une oléfine terminale ou d'un alcyne vrai qui produisent respectivement de l'éthylène et de l'acétylène, facilement éliminables du milieu réactionnel en opérant sous pression réduite pour déplacer l'équilibre vers leur formation (équations 4 et 5). Remarquons au passage que la métathèse des alcènes se complique le plus souvent dans la mesure où l'on forme un mélange d'isomères Z et E (équation 4), alors que ce problème est éludé dans la métathèse des alcynes (équation 5), réalisée pour la première fois par Blanchard et Mortreux [14]. Cette dernière peut donc conduire sélectivement aux cyclo-alcynes, puis, après réduction partielle, sélectivement aux cyclo-

Équation 4.



Équation 5.



alcènes Z ; elle est pourtant encore actuellement beaucoup moins répandue que la métathèse des alcènes.

## Comment ça marche ? Le génie d'Yves Chauvin

A la fin des années 1960, la réaction de métathèse était bien mystérieuse et, si des idées mécanistiques étaient avancées, elles ne collaient pas avec certains faits expérimentaux. Par exemple, Calderon avait suggéré un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire  $\pi$ -cyclobutane-métal [12], mais la réaction de métathèse ne donne pas de cyclobutane et les catalyseurs de métathèse ne conduisent pas à des oléfines par réaction avec les dérivés de cyclobutane (figure 2).

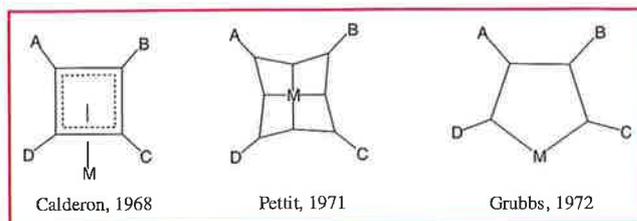


Figure 2 - Divers intermédiaires erronés proposés pour le mécanisme de la métathèse des oléfines.

Dans sa réflexion sur le mécanisme de métathèse, Yves Chauvin, à l'Institut Français du Pétrole, avait retenu et impliqué trois publications importantes : celle de E.O. Fischer sur la synthèse de complexe tungstène-carbène [15], celle de G. Natta sur la polymérisation du cyclopentène par ouverture de cycle catalysée par un mélange de  $WCl_6$  et  $AlEt_3$  [16], et celle de R.L. Banks et G.C. Bailey sur la formation d'éthylène et de but-2-ène à partir de propène catalysée par  $W(CO)_6$  sur alumine [13]. C'est ainsi qu'Yves Chauvin et son étudiant Jean-Louis Hérisson publièrent en 1971 leur proposition de mécanisme (schéma 1) [17]. Celui-ci fait intervenir une entité métal-carbène ou plus précisément métal-alkylidène, la coordination de l'oléfine sur cette entité suivie de la formation de métallacyclobutane intermédiaire par glissement de

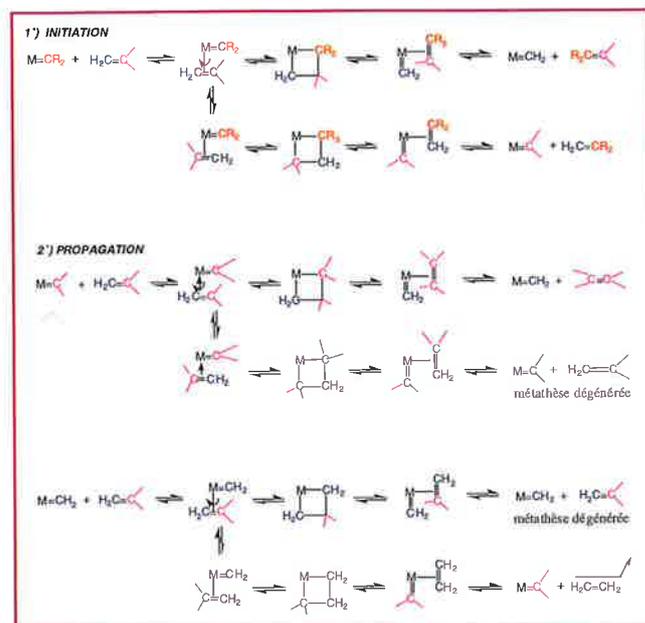


Schéma 1 - Mécanisme de Chauvin proposé en 1971 pour la catalyse de métathèse des oléfines faisant intervenir un catalyseur métal-alkylidène et un intermédiaire métallacyclobutane [17].

l'oléfine coordinée, et enfin l'évolution topologiquement identique de ce métallacyclobutane avec le glissement dans un sens perpendiculaire au premier pour former un autre complexe métal-oléfine relarguant cette dernière oléfine et un nouveau complexe métal-alkylidène. L'oléfine formée contient donc un alkylidène venant du catalyseur et l'autre alkylidène venant de l'oléfine de départ. La nouvelle entité métal-alkylidène contient l'un des deux fragments alkylidènes de l'oléfine de départ et peut à son tour rentrer dans un cycle catalytique du même type que le premier. En fait, suivant l'orientation de la coordination de l'oléfine sur le complexe métal-alkylidène, le nouveau cycle catalytique peut évoluer en donnant deux métallacyclobutanes distincts, l'un conduisant à l'oléfine symétrique, l'autre conduisant à l'oléfine de départ, ce second type étant appelé métathèse dégénérée. Ainsi, les cycles catalytiques font intervenir alternativement les deux entités catalytiques métal-alkylidène résultant de la combinaison du métal avec chacun des deux fragments alkylidènes de l'oléfine de départ.

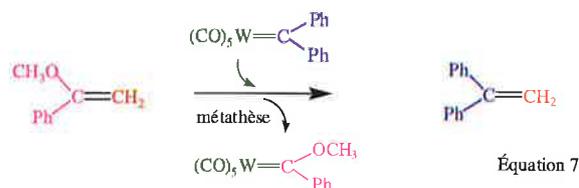
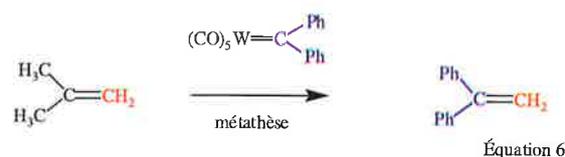
En même temps que leur mécanisme, Chauvin et Hérisson ont publié plusieurs expériences à l'appui de celui-ci. Par exemple, la réaction d'un mélange de cyclopentène et de pent-2-ène conduit à des diènes en C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> et C<sub>11</sub> dans le rapport 1:2:1. De même, la réaction d'un mélange de cyclooctène et de pent-2-ène conduit presque exclusivement au produit en C<sub>13</sub>. Cette dernière réaction était aussi compatible avec le mécanisme de Calderon, mais pas la première. En 1973, Chauvin publia d'autres résultats montrant que le mélange WCl<sub>6</sub> + MeLi catalyse la formation de propène par réaction du but-2-ène interprété par la méthylation du tungstène, suivie de l' $\alpha$ -élimination dans la liaison W-CH<sub>3</sub> en W=CH<sub>2</sub>(H), puis la métathèse [18].

## Le mécanisme de Chauvin à une portée considérable pour toute la catalyse organométallique

Le mécanisme de Chauvin introduisait plusieurs idées nouvelles. Tout d'abord, l'intervention d'un complexe métal-carbène comme initiateur de la catalyse de métathèse. Cette idée impliquait qu'il suffisait de synthétiser des complexes métal-carbène pour les faire entrer en réaction catalytique de la métathèse. Bien entendu, de nombreux auteurs se sont par la suite engouffrés dans cette recherche, dès lors que le chemin avait été tracé par Chauvin. Cependant, le temps de latence fût singulièrement long. Il est d'ailleurs frappant de constater que bien peu de chercheurs se sont intéressés à l'étranger au mécanisme et aux travaux de Chauvin dans la première moitié des années 1970. Au contraire, d'autres hypothèses mécanistiques furent proposées bien après celle de Chauvin sans que ses publications ne soient citées. Il est probable que les auteurs n'avaient pas lu les travaux de Chauvin, car alors ces autres hypothèses n'auraient sûrement pas été formulées. Il est vrai qu'on ne connaissait, à l'époque, que les complexes métal-carbène de type Fischer, stabilisés par la conjugaison W-C-O, c'est-à-dire entre le métal et l'hétéroatome situé sur le carbone carbénique [14]. Ce type de complexe métal-carbène ne donne généralement pas la métathèse par réaction avec les oléfines comme on le sait à présent, mais plutôt la cyclopropanation par élimination réductrice des métallacyclobutanes intermédiaires. Plusieurs années après les publications de Chauvin, certains auteurs ont montré que des complexes carbéniques de tungstène également stabilisés par conjugaison sont actifs

en métathèse des oléfines. Le premier résultat dans cette direction fut publié par C. Casey et T.J. Burkhardt qui démontrèrent que [W(CO)<sub>5</sub>(=CPh<sub>2</sub>)] réagit avec l'isobutène pour former le diphényl-1,1-éthylène (équations 6 et 7) [19].

### Équations 6 et 7.



Katz a également effectué un certain nombre d'expériences de métathèse allant dans le sens du mécanisme de Chauvin. Il a eu le mérite d'être l'un des premiers à faire reconnaître ce mécanisme, mais les complexes utilisés contenaient des carbènes spéciaux différents des alkylidènes. Ce sont les travaux de Schrock, publiés dès 1980 sur la catalyse de métathèse à l'aide de complexes d'alkylidène non stabilisés, c'est-à-dire ceux vraiment impliqués en catalyse, qui ont le plus clairement établi la validité du mécanisme de Chauvin. Depuis lors, celui-ci est universellement reconnu et accepté.

Un autre aspect très important du mécanisme de Chauvin concerne l'intermédiaire métallacyclobutane. Le schéma carré contenant un métal de transition et formé par glissement de l'oléfine le long du fragment métal-carbène n'est pas seulement l'étape clé de la métathèse des alcènes, mais ce type de schéma concerne aussi de nombreux mécanismes de catalyse organométallique [6]. En effet, le mécanisme de métathèse des alcynes et les mécanismes de polymérisation par métathèse des cycloalcènes et des

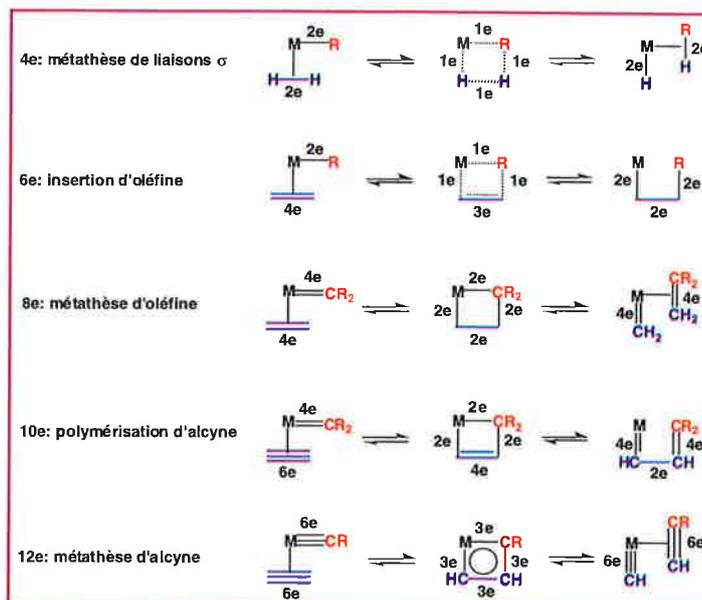


Schéma 2 - Divers mécanismes organométalliques de type Chauvin, c'est-à-dire faisant intervenir un carré dont l'un des sommets est un métal, pour la transformation des simples, doubles et triples liaisons [6].

alcynes ont été formulés, en particulier par Katz, de façon tout à fait analogue [20]. Plus encore, on peut représenter par ce même schéma carré d'autres mécanismes catalytiques comme la métathèse de liaisons  $\sigma$  et la  $\beta$ -élimination [6]. Le schéma 2 rassemble les mécanismes organométalliques impliqués en catalyse et utilisant le schéma carré de type Chauvin, c'est-à-dire incluant un métal à l'un des sommets du carré.

### Des métaux-alkyles de Wilkinson aux métaux-alkylidènes de Schrock

Du milieu du XIX<sup>e</sup> au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, les chimistes organométalliciens croyaient que les complexes métaux de transition-alkyles étaient intrinsèquement instables en raison de l'énergie supposée trop faible de ces liaisons métal-carbone. C'est Geoffrey Wilkinson qui synthétisa les premiers complexes métaux de transition-alkyles binaires stables ne comportant pas d'atome d'hydrogène en position  $\beta$  par rapport au métal, montrant ainsi que l'instabilité chronique était en fait cinétique, due à la  $\beta$ -élimination car les chimistes avaient l'habitude d'utiliser le groupement éthyle [21]. Les organométalliciens purent alors synthétiser toute une collection de complexes binaires (et autres) stables avec les alkyles ne comportant pas d'H en  $\beta$  tels que méthyle, benzyle, néopentyle, mésityle, triméthylsilylméthyle, même s'ils avaient nécessairement beaucoup moins de 18 électrons dans la couche de valence du métal (figure 3).

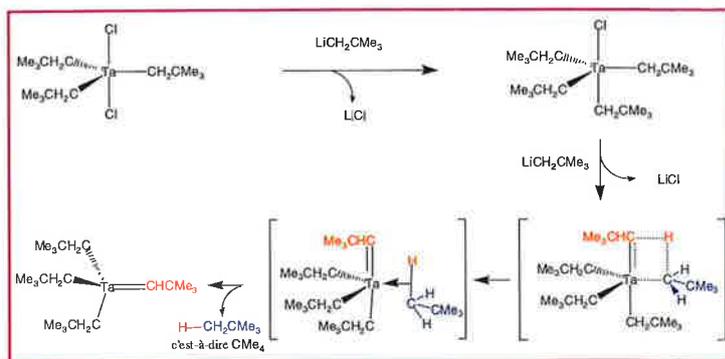


Schéma 3 - Mécanisme faisant intervenir la métathèse de liaisons  $\sigma$  pour la réaction d' $\alpha$ -élimination observée par Schrock lors de la première synthèse d'un complexe métal-alkylidène stable [22].

néopentane [22] (schéma 3). Schrock synthétisa ensuite d'autres complexes d'alkylidène et d'alkyldyne de haut degré d'oxydation, et le premier complexe de méthylène  $[\text{TaCp}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2))]$ , et caractérisa tous ces complexes par diffraction des rayons X et par les signaux très déblindés des protons et des carbones carbéniques en RMN. Pour autant, la métathèse devait attendre car aucun des complexes d'alkylidène de tantale et de niobium de Schrock ne catalysait la métathèse des oléfines. En effet, les métallacyclobutanes formés par réaction avec les oléfines évoluaient différemment, se décomposant par  $\beta$ -élimination comme de vulgaires complexes métaux-alkyles possédant des atomes H en  $\beta$ . Cependant, cette libération de sites vacants devait s'avérer productive en catalyse et ces complexes catalysent la dimérisation des oléfines par formation ultérieure de métallacyclopentanes qui évoluent par  $\beta$ -élimination suivie d'élimination réductrice (schémas 4 et 5) [24]. Parallèlement, Yves Chauvin avait aussi découvert des systèmes au titane extrêmement actifs et sélectifs pour ce type de catalyse [25]. Il fallut attendre 1980 pour que l'équipe de Dick Schrock au MIT synthétise un complexe niobium-alkylidène qui catalysait la métathèse du pent-2-ène, ce qui constituait

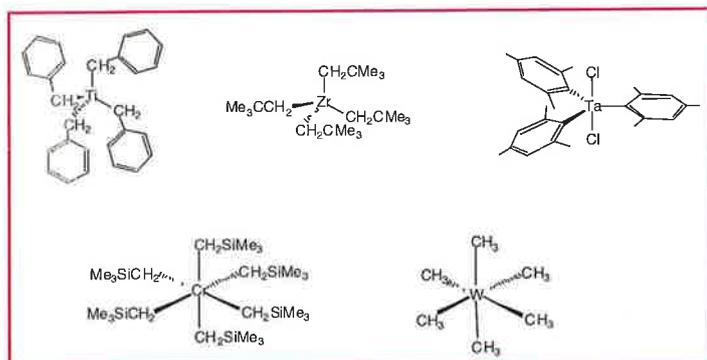


Figure 3 - Complexes métaux-alkyles stables avec des groupements alkyles ne possédant pas d'H en  $\beta$  et malgré un nombre d'électrons de valence du métal très inférieur à 18.

Dick Schrock avait fait sa thèse à Harvard avec John Osborn, lequel avait aussi fait sa thèse avec Geoffrey Wilkinson à l'Imperial College de Londres, après qu'Harvard eut considéré qu'il était un « assistant professor » insuffisamment valable pour y être titularisé. Mais tous les chimistes savent combien les filiations scientifiques sont marquantes pour toute la carrière de chercheur et, en l'occurrence, l'influence de Wilkinson sur son petit-fils scientifique Richard Schrock fut décisive : Schrock, alors à la Du Pont de Nemours à Wilmington, Delaware, essaya de synthétiser  $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_5]$  qui, ne comportant pas d'H en  $\beta$ , devait donc être stable. La chance ne sourit qu'aux bons chimistes, et le complexe attendu n'était pas synthétisable : une réaction d' $\alpha$ -élimination procédant par métathèse de liaison  $\sigma$  lors de la tentative d'introduction du cinquième ligand néopentyle conduisit au premier complexe métal-alkylidène stable,  $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(=\text{CHCMe}_3)]$ , de haut degré d'oxydation (V), avec formation d'une molécule de

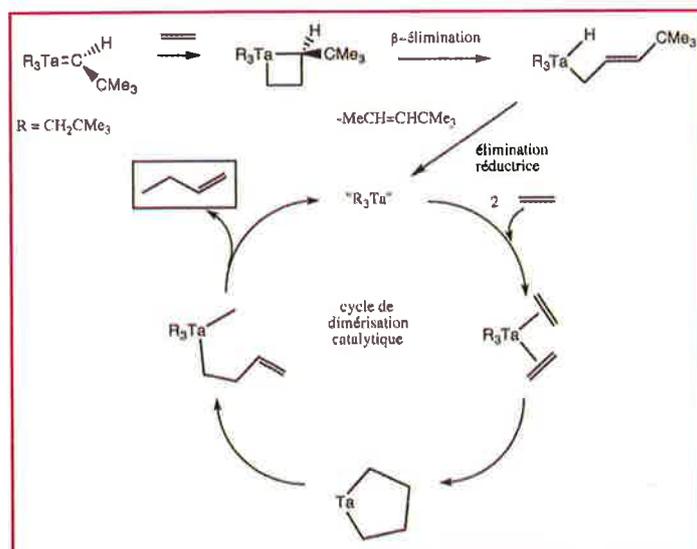


Schéma 4 - Catalyse de dimérisation des oléfines obtenue par Schrock lors de la réaction de son complexe Ta-alkylidène avec une oléfine [24]. Voir aussi les travaux de Chauvin avec un catalyseur très efficace au titane [25].

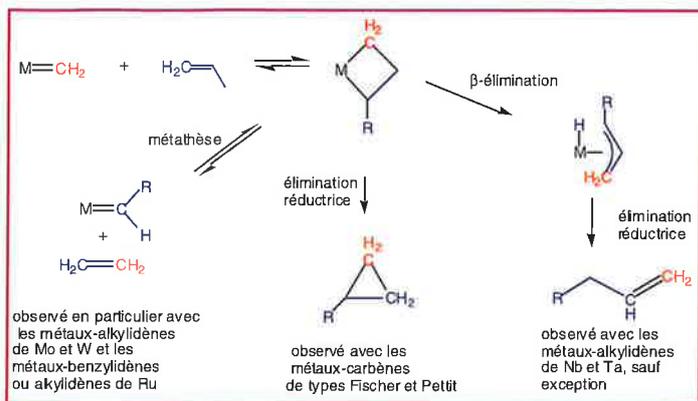


Schéma 5 - Les trois modes d'évolution d'un metallacyclobutane formé par réaction d'un complexe métal-alkylidène avec une oléfine.

la toute première preuve de la mise en application du mécanisme de Chauvin avec un complexe d'alkylidène de haut degré d'oxydation. Auparavant, d'autres expériences de catalyse avaient été réalisées avec  $[W(CO)_5(=CPh_2)]$ , mais comme on sait que pratiquement n'importe quel composé moléculaire du tungstène provoque cette catalyse de métathèse d'alcènes éventuellement par décomposition du précurseur, elles ne pouvaient être considérées comme véritablement significatives. Cependant, de toute évidence, le molybdène et le tungstène étaient les métaux les plus actifs en catalyse de métathèse et, autour des années 1980, Schrock accentua considérablement ses efforts de recherche vers la synthèse de complexes d'alkylidène, puis d'alkylidyne unimoléculaires stables avec ces métaux. Cette recherche du groupe de Schrock fut couronnée de succès et a produit toute une famille de complexes de Mo et W de formule générale  $[M(=CHCMe_2Ph)(=N-Ar)(OR)_2]$ , R et Ar étant des groupements encombrés, actuellement connus pour être les plus actifs en catalyse de métathèse [23] (figure 4). En 1981, les collaborateurs de Schrock au MIT avaient aussi synthétisé un complexe tungstène-neopentylidyne actif en catalyse de métathèse des alcynes [27b]. D'autres chimistes tels John Osborn à Strasbourg [26] et Jean-Marie Basset à Lyon [27] synthétisèrent également des complexes de tungstène actifs en métathèse dans les années 1980 (figure 4).

L'avantage des catalyseurs de Schrock, dont la série véritablement la plus efficace fut publiée en 1990, est que tout en étant extrêmement actifs, ils sont unimoléculaires et ont de surcroît donné naissance à un prototype commercial et à des versions chirales pour les premières catalyses de métathèse asymétrique [28].

### L'approche pragmatique, puis mécanistique et efficace de Bob Grubbs

On a l'habitude de distinguer deux classes de complexes métal-alkylidène : ceux dont le carbène est nucléophile de type Schrock et ceux dont le carbène est électrophile de type Pettit [29]. Cet autre chimiste américain talentueux avait généré l'entité instable  $[FeCp(CO)_2(=CH_2)]^+$  sans pouvoir la caractériser autrement que par sa réactivité [30], bien que plus tard, le remplacement du Cp ( $\eta^5-C_5H_5$ ) par Cp\* ( $C_5Me_5$ ), entre autre, a permis de caractériser par RMN la barrière de rotation autour de la liaison  $Fe=CH_2$  [31]. La réactivité de ce type de complexe et de leurs homologues du ruthénium vis-à-vis des oléfines est à nouveau la cyclopropanation, sans doute en raison du caractère extrêmement électrophile du ligand carbène dû à la charge positive du complexe et accentué par la présence du carbonyle très électroattracteur (schéma 4). Aussi, le succès de l'approche réussie de Grubbs peut paraître, par comparaison, un peu surprenant avec un métal comme le ruthénium, mais elle confirme, outre le problème majeur du caractère trop électrophile des complexes métal-carbène de type Pettit, la grande versatilité de la réactivité du ruthénium, un métal magique en chimie inorganique et organométallique.

Robert Grubbs s'intéressait depuis longtemps à la métathèse ; par exemple en 1972, il avait proposé un mécanisme de métathèse passant par un intermédiaire metallacyclopentane [32] (figure 2) dont on sait maintenant qu'il évolue systématiquement, quand il existe un site vacant sur le métal, par  $\beta$ -élimination puis élimination réductrice pour donner la dimérisation de l'oléfine. Grubbs, qui avait remarqué la publication de Natta parue en 1965 sur la catalyse par  $RuCl_3$  de la polymérisation du cyclobutène et du 3-méthylcyclobutène par ouverture de cycle [33], s'inspira de cette approche pragmatique et publia en 1988, la polymérisation du 7-oxanorbornène en polymère monodispersé de haut poids moléculaire ( $M_w = 1,3 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_w/M_n = 1,2$ ) catalysée par  $RuCl_3$  ou  $[Ru(H_2O)_6](OTs)_2$  (OTs = toluène sulfonate). Cette catalyse est d'autant plus remarquable qu'elle se produit dans l'eau [34]. Peu après, il put montrer, au cours de cette même réaction, la formation d'intermédiaires  $Ru=alkylidène$ , puis la polymérisation de cyclooctène, une oléfine cyclique faiblement contrainte, lorsqu'une source de ligand alkylidène telle que le diazoacétate d'éthyle était ajoutée à la solution aqueuse de  $[Ru(H_2O)_6](OTs)_2$  [35].

Consécutivement et suivant cette logique, un grand pas supplémentaire fut accompli en 1992 par Grubbs lorsqu'il montra que des complexes de vinylidène,  $[RuCl_2(PR_3)_2(=CH-CH=CPh_2)]$ , R = Ph ou Cy, étaient des catalyseurs unimoléculaires effectifs pour ces réactions de polymérisation (schéma 6) et d'autres réactions de métathèse [36]. En 1995, les catalyseurs  $[RuCl_2(PR_3)_2(=CHPh)]$ , R = Ph ou Cy, introduisirent une simplification importante et la commercialisation de la version avec Cy. Celle-ci, la plus efficace, est très largement utilisée par les chimistes organiciens, non seulement parce qu'elle est commerciale et aussi peu coûteuse,

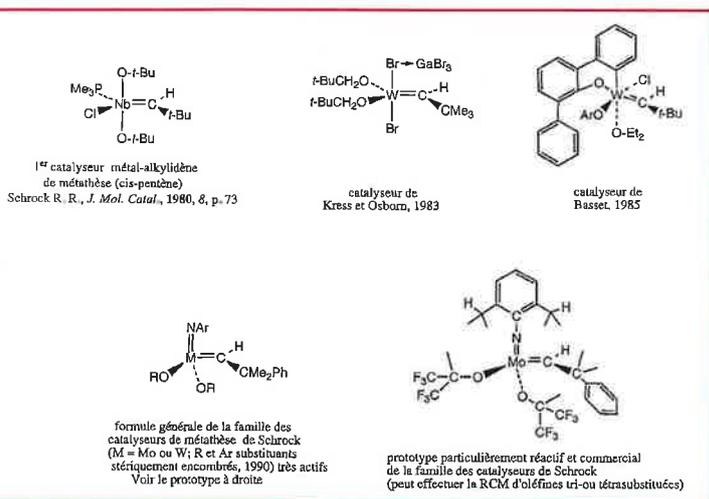


Figure 4 - Principales familles de complexes d'alkylidène du molybdène ou du tungstène actifs en catalyse de métathèse.

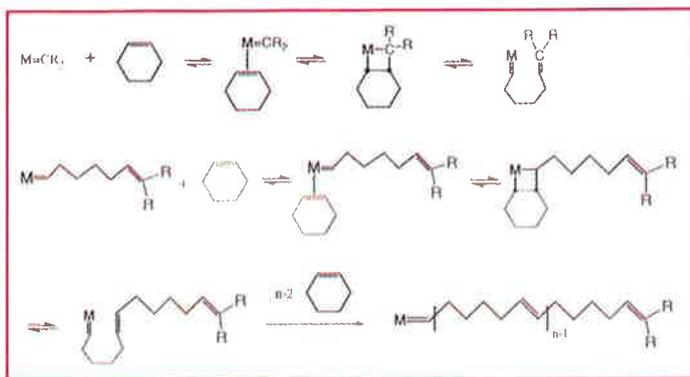


Schéma 6 - Mécanisme de polymérisation d'un cycloalcène par métathèse (ROMP).

mais aussi en raison de sa grande tolérance pour la majorité des fonctions organiques (sauf les amines et les milieux basiques) et son excellente stabilité à l'air et en solution. Sa stabilité thermique est suffisante (sans plus) pour beaucoup de réactions organiques (figure 5).

Des études mécanistiques fines ont conduit Grubbs à conclure que le mécanisme faisait intervenir la dissociation d'une phosphine comme étant l'étape lente de la catalyse [10]. Pour accélérer cette dissociation, Grubbs a récemment introduit, à la place d'une phosphine, le ligand d'Arduengo bis-aminocarbène [35], dont l'effet *trans* labilisant la liaison Ru-phosphine est supérieur à celui d'une phosphine. L'équipe d'Herrmann avait synthétisé le complexe du ruthénium carbénique avec deux ligands diaminocarbènes [36], et son efficacité catalytique en métathèse s'était avérée modérée. Ce catalyseur de Grubbs de deuxième génération, [RuCl<sub>2</sub>{C(N(Mésityl)CH)<sub>2</sub>}(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CHPh)] [37], maintenant commercial bien qu'assez coûteux, ajoute une meilleure stabilité thermique à une plus grande efficacité en catalyse de métathèse (figure 5). Dans cette même lignée, Hoveyda a

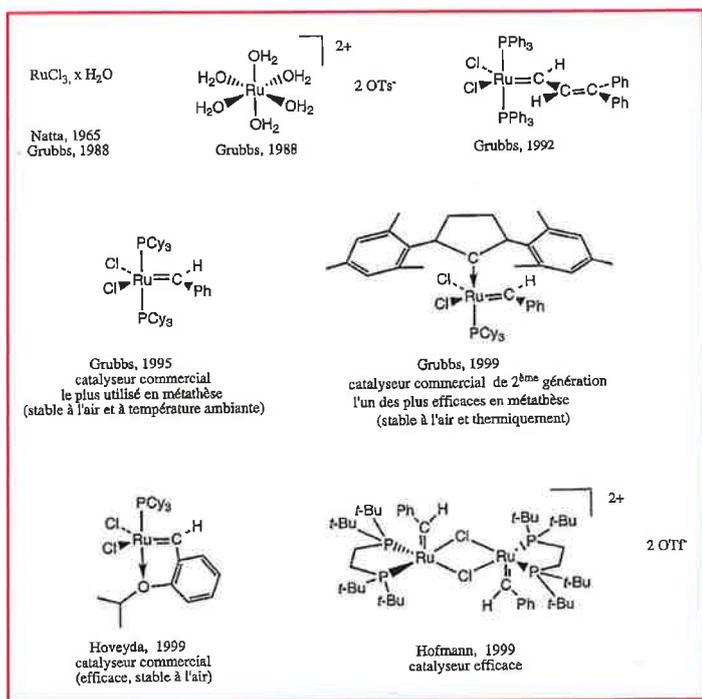


Figure 5 - Catalyseurs de métathèse de type Grubbs au ruthénium, stables à l'air et vis-à-vis de l'eau.

décrit un autre complexe efficace avec une seule phosphine, [RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)(=CH-o-PhO-*i*-Pr)], aussi tout récemment commercialisé et très utilisé [38]. Dans celui-ci, un atome d'oxygène d'une fonction éther, lié au benzylidène, est ligandé au ruthénium. Enfin, Peter Hoffmann a reporté une excellente efficacité catalytique en métathèse en modifiant un complexe ruthénium-benzylidène, comportant une diphosphine *cis*, par abstraction d'un ligand chlorure, ce qui produit un dimère dicationique [39]. Les catalyseurs de Grubbs ont inspiré beaucoup de chimistes organométalliciens et bien des variantes [10, 39] et des catalyseurs à base de ruthénium avec d'autres ligands [40-49] ont été récemment publiés, y compris des versions solubles et efficaces dans l'eau [44], les liquides ioniques [45-46] ou fixées sur support solide [47] ou dans les dendrimères [43, 48-49].

### Les multiples applications de la catalyse de métathèse

La métathèse des oléfines est extrêmement utile dans l'industrie étant données les grandes quantités d'hydrocarbures insaturés manipulées, et la demande de propylène est très importante (à partir d'éthylène et de but-2-ène). Cependant, point n'est besoin de catalyseurs sophistiqués unimoléculaires de type Schrock ou Grubbs en l'absence de groupement fonctionnel sur l'oléfine. Les industriels utilisent donc toujours les catalyseurs hétérogènes pour la synthèse de propylène. De même, pour la synthèse de divers polymères par métathèse, des systèmes catalytiques homogènes complexes sont utilisés par les industriels, mais pas ceux de Schrock et Grubbs [13].

Le grand boum actuel des catalyseurs de Schrock et Grubbs est dû à leur tolérance des groupements fonctionnels, ce qui a provoqué leur utilisation généralisée en chimie organique alors que, pendant plusieurs décennies, la métathèse était justement restée confinée aux oléfines non fonctionnelles. Il existe cinq types de métathèse qui sont résumés sur le schéma 7. Elles peuvent toutes être catalysées par les complexes de Schrock et Grubbs et permettent de réaliser, avec des oléfines et des alcynes, des transformations organiques et des polymérisations (schéma 7).

La réaction la plus populaire parmi les organiciens est certainement la métathèse de fermeture de cycle (« ring closing metathesis », RCM), d'autant qu'elle est facilement

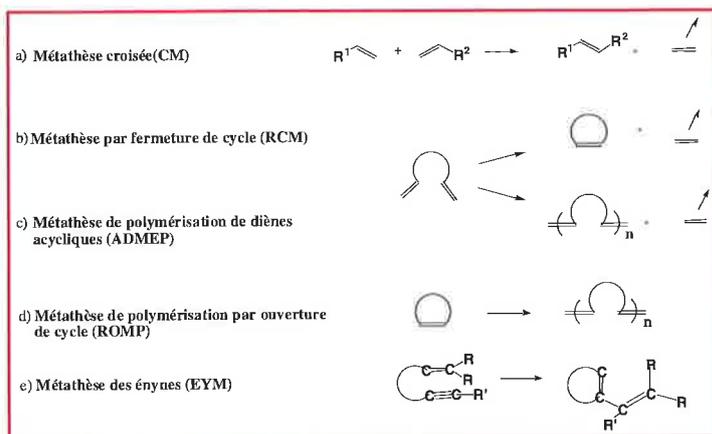


Schéma 7 - Les différents types de métathèse (toutes catalysées par un complexe métal-alkylidène et opérant suivant le mécanisme de Chauvin). Les réactions tandem ou en cascade couplent plusieurs de ces types entre eux (en particulier ROMP + RCM).

réalisée à température ambiante avec le catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération. Si la réaction la plus facile de toutes est la formation de cycles à cinq atomes comme les cyclopentènes ou leurs homologues hétérocycliques, il est aussi relativement facile de former des grands cycles à condition d'utiliser des oléfines terminales (équation 8). La plupart du temps, les macrocycles ainsi accessibles sont des objectifs thérapeutiques importants [50]. En général, les chimistes organiciens utilisent plutôt le catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération car il est facile à manipuler étant donné sa stabilité à l'air mais, si on a besoin d'un catalyseur plus réactif, les catalyseurs de Schrock ou le catalyseur de Grubbs de 2<sup>nd</sup>e génération sont plus appropriés. Par exemple, la métathèse croisée qui implique des rencontres intermoléculaires est plus difficile que la métathèse par fermeture de cycle qui est intramoléculaire et nécessite l'emploi du catalyseur de Grubbs de 2<sup>nd</sup>e génération. Cette réaction est très utile dans la synthèse de phéromones d'insectes, pour la chimie des huiles et des parfums. Une application récente développée dans notre groupe est la synthèse de capsules cyclophaniques organiques et organométalliques par triple métathèse de fermeture et cycle suivie de triple métathèse croisée. La synthèse ne nécessite que deux étapes à partir du complexe du mésitylène dont la nona-allylation par réaction avec KOH et le bromure d'allyle dans le THF à température ambiante est suivie de la métathèse catalysée au ruthénium avec le catalyseur de Grubbs de 2<sup>e</sup> génération (schéma 8) [51].

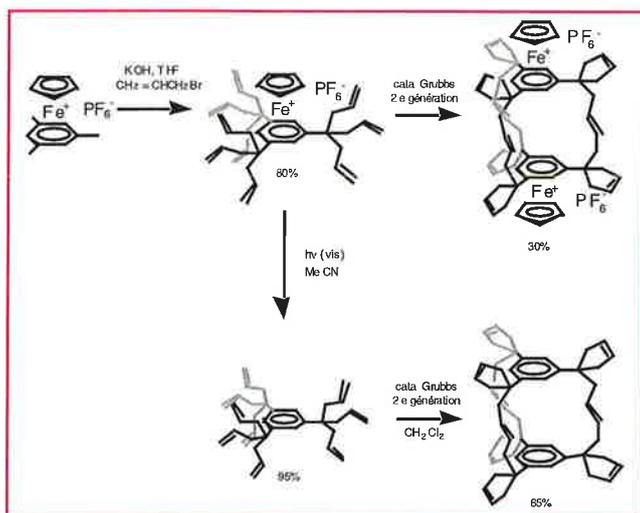
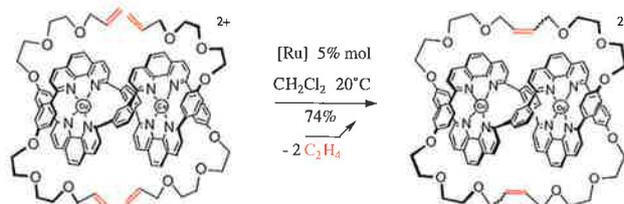


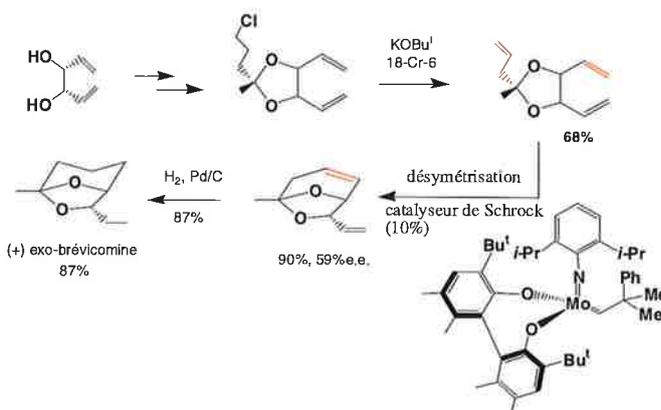
Schéma 8 - Formation de capsules cyclophaniques organométallique et organique par triple métathèse de fermeture de cycle (RCM) + triple métathèse croisée (CM) [51].

La catalyse de métathèse énantiosélective constitue maintenant un enjeu majeur. Le premier exemple a été publié par Schrock en 1993 avec la polymérisation énantiosélective par ouverture de cycle à l'aide d'un catalyseur de métathèse chiral à base de molybdène, suivi par un second exemple publié par Grubbs en 1996. Les exemples en métathèse par fermeture de cycle énantiosélective se multiplient (synthèse de la (+) brévomicine [52], équation 9). Depuis 1998, Schrock et Hoveyda ont publié plusieurs autres exemples, en particulier des métathèses en cascade par ouverture de cycle suivie d'une fermeture [28] (équation 10) et, en 2001, Grubbs a publié le premier exemple de catalyseur chiral à base de ruthénium (exemple, équation 11). La métathèse a produit des composés importants comme des anti-

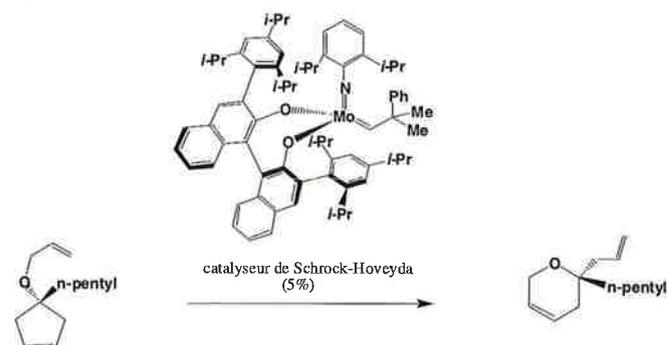
### Équation 8.



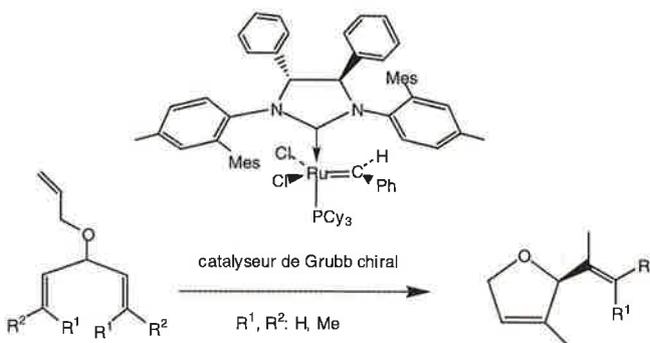
### Équation 9.



### Équation 10.



### Équation 11.



inflammatoires et des agents antifongiques [53-54]. Nul doute que son avenir en synthèse organique est très prometteur. Enfin, les organiciens utilisent de plus en plus les réactions catalytiques en tandem dans l'esprit de la chimie verte [52-53]. Dans le domaine des polymères, mentionnons par exemple la synthèse de polymères biodégradables et celle de polymères dendritiques à partir de métallocarbènes dendritiques réalisée dans notre laboratoire (schéma 9) [43].

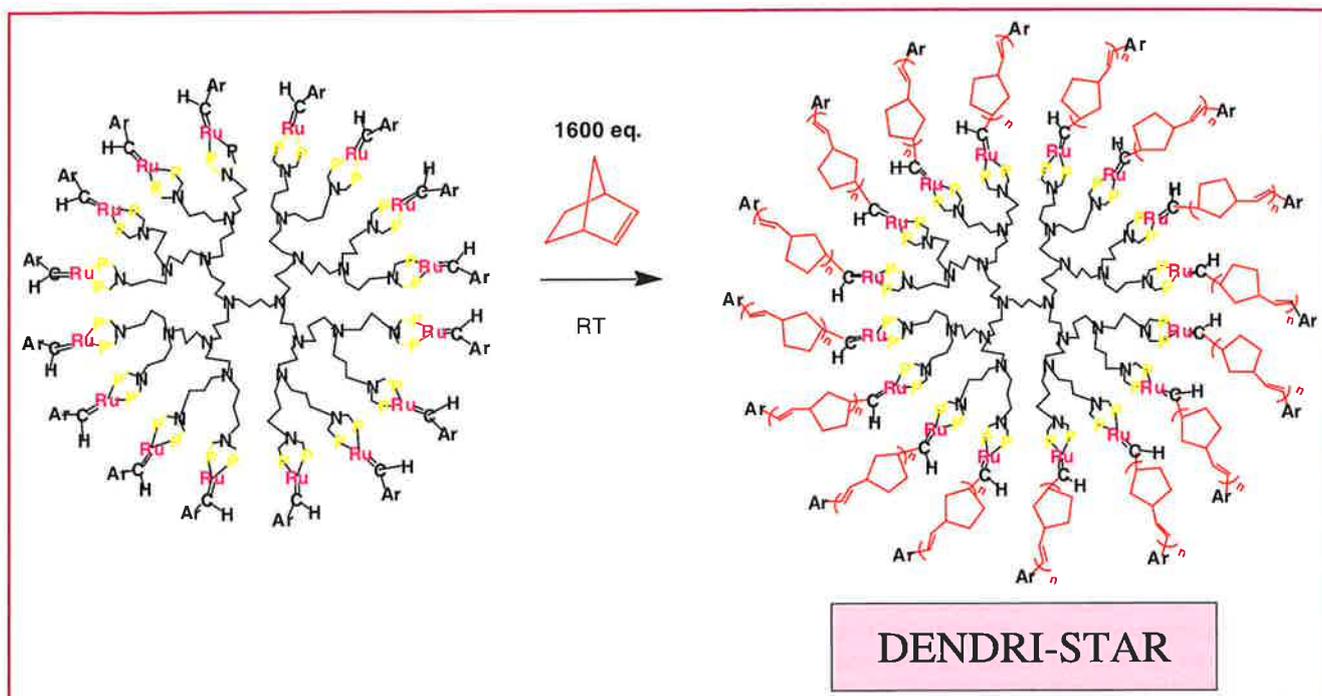


Schéma 9 - Famille de complexes dendritiques de générations 1 à 4 porteurs de 4, 8, 16 et 32 entités Ru-benzylidènes respectivement. Les trois premiers polymérisent le norbornène à température ambiante (ROMP) en formant des dendrimères dont les branches sont polymérisées avec chacune en moyenne une centaine d'unités norbornène. Ces catalyseurs métallodendritiques sont plus actifs que le modèle monomérique, la 1<sup>ère</sup> génération étant la plus active. Le dendrimère de 3<sup>e</sup> génération (16 Ru) est représenté ici [43].

## Conclusion

Le chemin tracé par Yves Chauvin a été magnifiquement mis à profit par Schrock et Grubbs pour développer l'une des réactions catalytiques les plus productives en synthèse. La métathèse est en effet actuellement très prisée des organiciens, avec un potentiel extraordinaire en chimie thérapeutique, et des polyméristes, avec de grandes perspectives de nouveaux matériaux. Le cours du développement des idées scientifiques, en catalyse homogène comme dans bien des domaines, est d'une grande importance. En effet, l'amélioration des catalyseurs passe par la connaissance des mécanismes réactionnels, ce qui fait la force de cette démarche. Chauvin en a été incontestablement le pionnier et est à présent universellement reconnu comme tel. Après avoir intégré l'intérêt de Geoffrey Wilkinson en synthèse organométallique et celui de John Osborn pour la catalyse, Dick Schrock a combiné ces deux aspects essentiels de la chimie organométallique pour venir apporter la première vérification véritable du mécanisme de Chauvin. Le même type de démarche, d'abord pragmatique puis mécanistique, a animé Bob Grubbs à partir de  $\text{RuCl}_3$  dans l'eau jusqu'à son catalyseur de 2<sup>e</sup> génération. Par l'impact de leurs recherches, ces trois chercheurs, Chauvin du monde industriel mais visionnaire des mécanismes, Schrock et Grubbs du monde académique mais grands pourvoyeurs de catalyseurs efficaces, auront propulsé les chimistes du XXI<sup>e</sup> siècle en situation de rendre la chimie plus verte. D'autres, en particulier N. Calderon, C.P. Casey, T.J. Katz aux États-Unis et J.-M. Basset, A. Mortreux, J.A. Osborn en France, par leurs travaux de pionniers dans les années 1970-80, ont aussi bien contribué à l'effervescence actuelle de la métathèse.

## Références

- [1] *Green Chemistry*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (eds), ACS. Symp. Series 626, ACS, Washington, DC, 1996.
- [2] Revues récentes sur la catalyse dans l'eau : *Aqueous Phase Organometallic Chemistry*, B. Cornils, W.A. Herrmann (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 1988 ; Mecking S., Held A., Bauers F.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, p. 544 ; Sherrmann M.-C., Lubineau A., *L'Act. Chim.*, mai-juin 2003, p. 72. Sur la catalyse supportée : Leadbeater N.E., Marco M., *Chem. Rev.*, 2002, 102, p. 3217.
- [3] Revues récentes sur les liquides ioniques : Wasserscheid P., Keim W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, p. 3772 ; Dupont J., de Souza R.F., Suarez P.A., *Chem. Rev.*, 2002, 102, p. 3667.
- [4] Utilisation de  $\text{CO}_2$  supercritique en catalyse : Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R., *Science*, 1995, 269, p. 1065 ; Noyori R., Ikariya T., *Simulating Concepts in Chemistry*, F. Vögtle, J.F. Stoddart, M. Shibasaki (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p. 13-24 ; Furno F., Licence P., Howdle S.M., Poliakof M., *L'Act. Chim.*, avril-mai 2003, p. 62. En métathèse : Fürstner A., Koch D., Langemann W., Leitner C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, p. 2466.
- [5] Horvath I.T., Rabai J., *Science*, 1994, 266, p. 72 ; Horvath I.T., *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, p. 641 ; Barthel-Rosa L.P., Gladysz J.A., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 192, p. 587 ; Curran D.P., *L'Act. Chim.*, mai-juin 2003, p. 67.
- [6] Astruc D., *Chimie Organométallique*, EDP Sciences, 2000, 4<sup>e</sup> partie : catalyse, p. 347-463.
- [7] Evans D., Osborn J.A., Jardine F.H., Wilkinson G., *Nature*, 1965, 208, p. 1203.
- [8] Kagan H., Dang T.P., *Chem. Commun.*, 1971, p. 481 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, p. 6429.
- [9] Schrock R.R., *Science*, 1983, 219, p. 13 ; Feldman J., Schrock R.R., *Prog. Inorg. Chem.*, 1991, 39, p. 1.
- [10] Trnka T.M., Grubbs R.H., *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, p. 18.
- [11] Loupy A., Tchoubar B., Astruc D., *Chem. Rev.*, 1992, 92, p. 1141.
- [12] Calderon N., *Tetrahedron Lett.*, 1967, 34, p. 3327 ; *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, p. 127.
- [13] Banks R.L., Bailey G.C., *Int. Eng. Prod. Dev.*, 1964, 3, p. 170 ; Rouhi M.R., *Chem. Eng. News*, 23 déc. 2002, p. 29.
- [14] Blanchard M., Mortreux A., *J. Mol. Cat.*, 1975-6, 1, p. 101 ; Mortreux A., Petit F., Blanchard M., *Tetrahedron Lett.*, 1978, 49, p. 4967 ; Optimisation du système  $\text{Mo}(\text{CO})_6 + p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$  : Bunz U.H.F., *Modern Arene Chemistry*, D. Astruc (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 217-249 ; Huc V., Weihofen R., Martin-Jimenez I., Oulie P., Lepetit C., Lavigne G., Chauvin R., *New J. Chem.*, 2003, p. 1412.
- [15] Fischer E.O. et al, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1964, 3, p. 580.

- [16] Natta G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, p. 723.
- [17] Chauvin Y., Hérisson J.-L., *Makromol. Chem.*, **1971**, 141, p. 161.
- [18] Chauvin Y., C. R. Acad. Sci. Paris, **1973**, 276, p. 169; Chauvin Y., Commereuc D., Cruyppelink D., *Makromol. Chem.*, **1976**, 177, p. 2637.
- [19] Casey C.P., Burkhardt T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, p. 7808.
- [20] Katz T.J., Lee S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, p. 422. Ce mécanisme de polymérisation des alcynes peut être considérablement accéléré par couplage de la catalyse au tungstène avec la catalyse par transfert d'électron en chaîne : Desbois M.-H., Astruc D., *New J. Chem.*, **1989**, 13, p. 595.
- [21] Schrock R.R., Parshall G.W., *Chem. Rev.*, **1976**, 76, p. 243; Lappert M.F., Pierce R., *Chem. Rev.*, **1976**, 76, p. 219.
- [22] Schrock R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, p. 6796; *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, p. 98.
- [23] Schrock R.R., Murdzek J.S., Bazan G.C., Robbins J., DiMare M., O'Regan M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 3875; Bazan G.C., Khosravi E., Schrock R.R., Feast W.J., Gibson V.C., O'Regan M.B., Thomas J.K., Davis W.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 8378; Bazan G.C., Oskam J.H., Cho H.N., Park L.Y., Schrock R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 6899; Schrock R.R., *Top. Organomet. Chem.*, **1998**, 1, p. 1; *Tetrahedron*, **1999**, 55, p. 8141.
- [24] Schrock R.R., McLain S., Sancho J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, p. 4558.
- [25] Bre A., Chauvin Y., Commereuc D., *Nouv. J. Chim.*, **1986**, 10, p. 535; Chauvin Y., Olivier H., *Applied Homogeneous Catalysis*, B. Cornils, W.A. Herrmann (eds), VCH, Weinheim, **1996**, vol. 1, chap. 2.3.1-2.3.6.
- [26] Kress J., Wesolek M., Osborn J.A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, p. 514; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, p. 6346; Kress J., Osborn J.A., Green R.M.E., Ivin K.J., Rooney J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 899; Kress J., Agüero A., Osborn J.A., *J. Mol. Cat.*, **1986**, 36, p. 1.
- [27] a) Quignard F., Leconte M., Basset J.-M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, p. 1816; b) Leconte M., Basset J.-M., Quignard F., Larroche C., *Reactions of Coordinated Ligands*, P.S. Braterman (ed.), Plenum, New York, **1986**, vol. 1, p. 371-420; c) Lefebvre F., Lecomte M., Pagano S., Mutch A., Basset J.-M., *Polyhedron*, **1995**, 14, p. 3209.
- [28] Alexander J.B., La D.S., Cefalo D.R., Hoveyda A.H., Schrock R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 4041; Zu S.S., Cefalo D.R., La D.S., Jamieson J.Y., Davis W.M., Hoveyda A.H., Schrock R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 8251; Tsang W.C.P., Jernelius J.A., Cortez G.A., Weatherhead G.S., Schrock R.R., Hoveyda A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 2591; Tsang W.C.P., Hultsch K.C., Alexander J.B., Bonitatebus P.J., Schrock R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 2652.
- [29] Astruc D., *Chimie Organométallique*, EDP Sciences, **2000**, chapitre 10 : Les métaux-carbènes et carbynes.
- [30] Jolly P.W., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, p. 5044.
- [31] Guerchais V., Astruc D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, p. 835.
- [32] Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, p. 2538.
- [33] Natta G., Dall'Asta G., Porri L., *Makromol. Chem.*, **1965**, 81, p. 253.
- [34] a) Novak B.M., Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, p. 7542; b) France M.B., Grubbs R.H., McGrath V., Paciello R.A., *Macromolecules*, **1993**, 26, p. 4742; c) Nguyen S.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., Ziller J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 3974; d) Schwab P., France M.B., Ziller J.W., Grubbs R.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, p. 1124.
- [35] Arduengo A.J., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, p. 913; Herrmann W.A., Köcher C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 109, p. 2256; Bourissou D., Guerret O., Gabbaï F.P., Bertrand G., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, p. 39.
- [36] Wetskamp T., Schattenmann W.C., Herrmann W.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 2490.
- [37] Scholl M., Trnka T.M., Morgan J.P., Grubbs R.H., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, p. 2247; Scholl M., Ding S., Lee C.W., Grubbs R.H., *Org. Lett.*, **1999**, 1, p. 953; Trnka T.M., Morgan J.P., Sanford M.S., Wilhelm T.E., Scholl M., Choi T.L., Ding S., Day M.W., Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 2546; Love J.A., Sanford M.S., Day M.W., Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 10103; Chatterjee A.K., Choi T.-L., Sanders D.P., Grubb R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 11360 (cet article est particulièrement utile pour l'obtention de la sélectivité en métathèse croisée); Morrill C., Grubbs R.H., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, p. 603; Kilbinger F.M., Candrill S.J., Waltman A.W., Day M.W., Grubbs R.H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 3281; Love J.A., Morgan J.P., Trnka T.M., Grubbs R.H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 4035.
- [38] Kingsbury J.S., Harrity J.P.A., Bonitatebus P.J., Hoveyda A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 791.
- [39] Hansen S.M., Volland M.A.O., Rominger F., Eisenträger F., Hofmann P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, p. 1273; Hansen S.M., Rominger F., Metz M., Hofmann P., *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, p. 557.
- [40] Six C., Beck K., Wegner A., Leitner W., *Organometallics*, **2000**, 19, p. 4639.
- [41] a) Fürstner A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 3012 (revue); b) Fürstner A., Picquet C., Bruneau C., Dixneuf P.H., *Chem. Commun.*, **1998**, p. 1315; Fürstner A., Liebl M., Lehmann C.W., Picquet M., Kunz R., Bruneau C., Touchard D., Dixneuf P.H., *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, p. 1847; Fürstner A., Ackermann R., Gabor B., Goddard R., Lehmann W., Mynott R., Stelzer F., Thiel O.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 7, p. 3236; Fürstner A., Castanet A.S., Radkovski K., Lehman C.W., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, p. 1521.
- [42] Demonceau A., Stumpf A.W., Saive E., Noels A.F., *Macromolecules*, **1997**, 30, p. 3127; Cossy J., Bargiggia F., Bouzbouz S., *Org. Letters*, **2003**, 5, p. 459; Ki Y., Mayer M.F., Zimmerman S.C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 1121; Anana R.V., Baktaraman S., Singh V.K., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, p. 3356; Cho J.H., Kim B.M., *Org. Letters*, **2003**, 5, p. 531; Taber D.F., Frankowski K.J., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, p. 6047; Alcáide B., Almendros P., *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, p. 1258.
- [43] Gatard S., Nlate S., Cloutet E., Bravic G., Blais J.-C., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 452.
- [44] Lynn D.M., Mohr B., Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 1627; Lynn D.M., Mohr B., Grubbs R.H., Henling L.M., Day M.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 6601.
- [45] Audic N., Clavier H., Mauduit M., Guillemin J.-C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 9248.
- [46] Martínez V., Blais J.-C., Astruc D., *Org. Letters*, **2002**, 4, p. 651.
- [47] Cannon S.J., Dunne A., Bleichert S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 3835.
- [48] Wijkens P., Jastrzebski J.T.B.H., van der Schaaf P.A., Kolly R., Hafner A., van Koten G., *Org. Letters*, **2000**, 122, p. 8168; Garber S.B., Kingsbury J.S., Gray B.L., Hoveyda A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 8168.
- [49] Astruc D., Chardac F., *Chem. Rev.*, **2001**, 101, p. 2991.
- [50] De nombreuses revues sur la métathèse sont citées dans [10]. Voir aussi [41a] et a) Dietrich-Bucherer C., Rapenne G., Sauvage J.-P., *Chem. Commun.*, **1997**, p. 2053; b) Ivin K.J., Mol J.C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**.
- [51] Martínez V., Blais J.-C., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 42, p. 2586.
- [52] Burke S.D., Müller N., Beaudry C.M., *Org. Letters*, **1999**, 1, p. 1827; Seiders T., Ward D.W., Grubbs R.H., *Org. Letters*, **2001**, 3, p. 3225.
- [53] Tieze L.F., Haunert F., *Stimulating Concepts in Chemistry*, F. Vögtle, J.F. Stoddart, M. Shibasaki (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, p. 39-64.
- [54] voir [6] et a) Fürstner A., *L'Act. Chim.*, avril-mai **2003**, p. 57; b) Hiram M. et al, *Science*, **2001**, 294, p. 1904.



### Didier Astruc

est professeur à l'université Bordeaux I\* et membre de l'Institut Universitaire de France.

\* Groupe Nanosciences et Catalyse, LCOO, UMR CNRS 5802, Université Bordeaux I,

33405 Talence Cedex.

Tél. : 05 40 00 62 71. Fax : 05 40 00 69 94.

Courriel : d.astruc@lcoo.u-bordeaux1.fr

NOUVEAUX

STRATOSPHERES™



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

www.polymerlabs.fr

## Resines Scavenger

A Forte Capacité Pour La Synthèse En Solution

Polymer Laboratories vient de mettre sur le marché une gamme de résines microporeuses « scavenger » à forte capacité pour la synthèse en solution dans la série des résines StratoSpheres™ développées pour la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Un nouveau kit de démarrage comprenant 10 résines différentes est disponible pour faciliter le choix du support et disposer d'un grand champ d'application. Pour obtenir des renseignements sur notre gamme de produits, visitez notre site internet [www.polymerlabs.com/stratospheres](http://www.polymerlabs.com/stratospheres), envoyez un message à [Support@polymerlabs.fr](mailto:Support@polymerlabs.fr) ou téléphonez nous.

Polymer Laboratories réalise des résines qui possèdent de grandes performances et un excellent rapport qualité-prix pour la synthèse en solution, la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

# Sur l'origine de la cohésion du ciment

Roland J.-M. Pellenq

## Abstract

### On the origin of cement cohesion

In this work, we aim at giving some insights on cement hydrate cohesion. Within the frame of colloid thermodynamics, we show that so-called correlation forces, already known as being responsible for the mechanical properties of clay materials such as calcium montmorillonite, lead to an attractive behaviour between two equally charged planar surfaces taken as a nanometric model of cement hydrates at sufficient electrostatic coupling (high surface charge density and ion valency). However the limits of such an approach at small interlammellar separation and the comparison with experiment lead us to consider cement cohesion at an atomistic level of details assuming that cement hydrates have a structure similar to that of a natural calcio-silicate mineral called tobermorite. Such mesoscale and molecular simulation studies provide strong arguments for predicting that medium- and short-range surface forces mediated by partially or totally hydrated calcium ions are the essential components of cement strength. This provides a clue for understanding the nano- and meso-structure of cement-based materials and new levers for improving their properties.

## Mots-clés Key-words

**Hydrates cimentaires, simulation numérique, forces de surface.**

**Cement hydrates, numerical simulation, surface forces.**

Dans le cadre des études sur la stabilité colloïdale menées au CRMD (CNRS-Orléans), nous nous sommes intéressés avec Alfred Delville, Pierre Levitz (LPMC, École polytechnique) et Henri van Damme (ESPCI) à la définition des conditions de cohésion (ou de gonflement) de systèmes colloïdaux inorganiques lamellaires comme les argiles smectites ou le ciment. Les travaux décrits ici sur les hydrates de ciment ont été réalisés dans le cadre d'un programme de recherche de six ans, commun au CNRS et à l'ATILH (Association technique des industries des liants hydrauliques), qui s'est achevé en octobre 2003 par la tenue d'une école thématique du CNRS à la Colle sur Loup dans les Alpes Maritimes.

Le but de cet article est de faire le point sur la compréhension de la cohésion des hydrates de ciment. Dans une première approche utilisant des concepts thermodynamiques de la science des suspensions colloïdales (pour des objets plaquettaires chargés), nous avons proposé que des forces dites de « corrélation ionique », déjà identifiées comme étant à l'origine du comportement mécanique d'argiles comme la montmorillonite calcique, soient également à l'origine de la cohésion des hydrates de ciment. Les limites intrinsèques de ce modèle et la comparaison avec les données expérimentales nous ont conduits à franchir une étape supplémentaire et à considérer la cohésion de l'interface cimentaire à un niveau atomique. Quel que soit le niveau de description (colloïdal ou atomique), nous avons proposé vraie l'analogie structurale entre un minéral calcio-silicate lamellaire, la tobermorite et les hydrates de ciment.

## La physique des liaisons entre hydrates cimentaires

### Généralités

Lorsqu'on observe les différents ouvrages d'art construits avec du béton, on peut se poser la question suivante : comment à partir d'un mélange d'eau, de granulats et de ciment, arrive-t-on à obtenir un matériau avec de telles propriétés mécaniques et une telle durabilité ? L'enjeu se « résume » donc à comprendre le mécanisme de la cohésion de ces matériaux dans le but d'améliorer leurs propriétés. Ceci implique une compréhension de la cohésion au niveau des silicates de calcium hydratés lamellaires formés lors de l'hydratation du ciment anhydre. La particularité du béton, en tant que composite, est de posséder une matrice dont la formation résulte d'un processus physico-chimique précis, connu depuis Le Chatelier (1887) : des réactions de dissolution-diffusion-précipitation au cours desquelles les diverses phases cristallines des grains de ciment se transforment totalement ou partiellement en de nouvelles phases hydratées – les « hydrates » – généralement mal cristallisées et de taille colloïdale, qui adhèrent les unes aux autres et aux granulats. La recherche qui vise à comprendre comment interviennent les hydrates dans ce processus de concrétion peut schématiquement se structurer en deux étapes :

(i) Il s'agit tout d'abord de comprendre la nature des liaisons responsables de la cohésion des hydrates. Pourquoi ces particules forment-elles des assemblages aussi cohésifs en présence d'eau ? Une première hypothèse est la formation

de liaisons chimiques entre les feuillettes d'hydrate, liaisons très fortes mais à très courte portée, comme dans un cristal ou un verre silicaté quelconque. Quelle est l'autre alternative ? Il pourrait s'agir de forces dites de « surface », celles qui agissent à plus longue portée entre tous les corps, et en particulier dans le collage et le mouillage. Il faudrait donc raisonner en terme d'adhésion. Qu'il s'agisse bien d'un phénomène d'adhésion interparticulaire, dans le cas des ciments, est prouvé par l'expérience désormais classique de Soroka et Sereda [1] : une éprouvette, un « compact », préparée par compaction d'une poudre d'hydrates, eux-mêmes préparés au préalable par hydratation complète de grains de ciment dans un très grand volume d'eau et filtration, possède une dureté et un module d'élasticité identiques à ceux d'un bloc de pâte de ciment durcie de porosité équivalente, préparé directement par gâchage. Sereda, Feldman et Ramachandran confirment la chose [2] : si l'on broie une pâte de ciment durcie et que l'on compacte ensuite les hydrates en poudre, on reforme un solide cohérent qui, à porosité égale, a la même résistance que la pâte initiale, ce qui serait impossible s'il s'agissait de ponts chimiques entre les hydrates. Ces deux expériences prouvent donc bien que la cohésion des hydrates est un phénomène d'adhésion interparticulaire, assurée par des forces de surface. Une preuve supplémentaire, si besoin en était, est le fait qu'après la prise, au cours du durcissement, l'accroissement des résistances est proportionnel à l'accroissement de la surface spécifique développée par les hydrates par unité de volume de pâte [3]. La compréhension des interactions à l'origine de ce phénomène d'adhésion doit logiquement permettre d'identifier les moyens de les modifier, probablement en jouant sur la composition des hydrates, leur état de surface et la composition de la solution.

(ii) Dans un deuxième temps, il faut comprendre les principes qui déterminent l'efficacité de la matrice hydratée pour conférer à l'ensemble – granulats (dans le cas du béton et du mortier), liant et ajouts minéraux – les caractéristiques de résistance et de durabilité recherchées. Les hydrates de ciment sont la colle qui unit les restes de clinker (nom donné à la poudre anhydre avant la mise en contact avec l'eau) au sein d'une même matrice et fait adhérer cette matrice aux granulats. Il s'agit donc d'utiliser cette colle au mieux pour souder l'ensemble. Les vingt dernières années ont vu des progrès importants fondés sur une idée simple : réduire la porosité des bétons, en particulier leur porosité capillaire (pores de taille caractéristique supérieure à 2 nm). À côté de l'action directe sur les propriétés intrinsèques des hydrates, il existe un autre moyen d'action sur l'efficacité de la concrétion : l'optimisation du squelette granulaire et de la distribution des hydrates dans cet empilement, afin d'optimiser leur rôle de liant des autres grains.

En termes simplifiés, les étapes qui viennent d'être décrites correspondent aux questions suivantes : quelles sont les forces à l'œuvre au sein de la « colle » (les hydrates) ? Comment se construit la texture de cette « colle » ? Comment l'utiliser au mieux pour optimiser son pouvoir collant des autres composants (les granulats) et comment la modifier pour améliorer encore la cohésion ou d'autres propriétés ? C'est sur la première de ces questions que nous allons nous concentrer.

## Un modèle des hydrates à l'échelle nanométrique

Pour calculer les forces entre hydrates, la première étape est de connaître, au moins approximativement, leur structure

à l'échelle nanométrique. C'est sur le silicate de calcium hydraté ou CSH (en notation de l'industrie des ciments  $C = CaO$ ,  $S = SiO_2$ , et  $H = H_2O$ ), l'hydrate le plus important de la pâte de ciment et dont dépend l'évolution des propriétés mécaniques, que la plupart des travaux de caractérisation structurale ont été effectués. Il semble maintenant acquis que la structure de cette famille de composés est une structure en feuillettes ou rubans qui s'organise autour d'une ossature en double couche octaédrique calcique analogue à celle d'un minéral appelée la tobermorite qui tient son nom de l'île de Tobermory en Écosse. L'analogie entre CSH et tobermorite a été montrée par différentes méthodes expérimentales ayant des échelles de longueurs caractéristiques différentes. Taylor fut le premier à proposer cette analogie [4]. Depuis, diverses approches expérimentales par diffraction des rayons X (DRX), thermogravimétrie (ATG) et microscopie électronique en transmission ont confirmé l'analogie structurale à l'échelle nanométrique entre tobermorite et CSH. Les travaux de spectroscopie RMN du solide multinucléaire pour les espèces  $^{29}Si$ ,  $^{17}O$  et  $^1H$ , montrent la ressemblance structurale entre la tobermorite et les silicates de calcium hydratés [5-6]. La spectroscopie infrarouge [7] et la spectrométrie d'absorption X au seuil du calcium [8-9] ont apporté des preuves supplémentaires sur l'analogie structurale entre ces deux composés. Au CRMD (Orléans), Ahmed Gmira dans sa thèse a utilisé la méthode de synthèse de tobermorite mise au point par Nicolas Lequeux (ESPCI, Paris) et obtenu par microscopie électronique en transmission des images de très bonne qualité mettant en évidence des feuillettes de plus de 500 nm d'extension latérale (voir figure 1) [10], comparables à ceux d'une argile smectite.

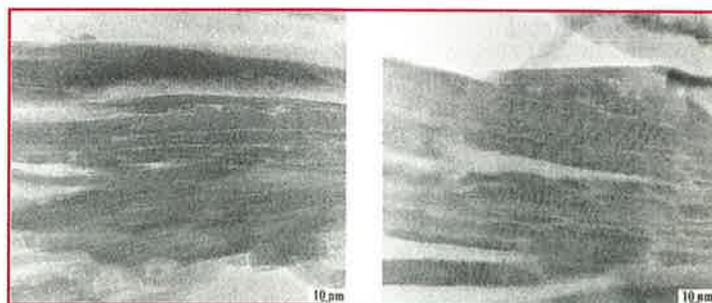


Figure 1 - Clichés de microscopie en transmission d'un échantillon de tobermorite synthétisée avec un rapport Ca/Si = 0,9.

Clichés : Ahmed Gmira, Christian Clinard et Thomas Cacciaguerra, CRMD.

Ces tobermorites synthétiques, à rapport Ca/Si contrôlable, deviennent des matériaux modèles par rapport à l'hydrate de ciment qui, à cause de la cinétique réactionnelle, ne croît que sous forme de petits feuillettes de 60 nm d'extension latérale. La structure de la tobermorite a été résolue par diffraction des rayons X par Hamid [11]. À la double couche calcique centrale à coordinence octaédrique sont associées, de part et d'autre, des couches tétraédriques de silice ayant en surface des groupes OH. À cette couche calcique sont associées de part et d'autre deux couches de tétraèdres de silice, plus ou moins lacunaires. Continues lorsque le rapport Ca/Si est inférieur ou égal à 1 comme dans la tobermorite naturelle, ces couches siliciques se transforment progressivement en fragments de plus en plus courts lorsque ce rapport augmente (un vrai ciment a un rapport Ca/Si voisin de 1,5). Simultanément, le déficit croissant de charge au sein des

feuilletés est compensé par des ions calcium dans l'espace interfeuilletés, qui est également garni d'une quantité variable de molécules d'eau. Même si beaucoup de points restent à éclaircir, notamment sur les relations entre le rapport Ca/Si et le degré de polymérisation des chaînes siliciques, on peut raisonnablement se fier à une conclusion majeure : les particules d'hydrates les plus petites que l'on puisse définir sont de taille nanométrique au moins dans une dimension, elles sont anisotropes (feuilletés ou rubans) et électriquement chargées. D'autre part, le milieu séparant ces particules est lui aussi d'épaisseur nanométrique, il est aqueux et contient des ions calcium hydratés assurant l'électroneutralité de l'ensemble. On distingue sans ambiguïté aucune, la morphologie lamellaire de l'hydrate à cette échelle, ainsi que la formation d'agrégats orientés formés par l'empilement des lamelles délimitant un espace interlamellaire de quelques Å de large dans lequel baignent des ions  $\text{Ca}^{2+}$  plus ou moins hydratés. L'analogie avec les argiles smectites est frappante. On distingue trois isomorphes structuraux caractérisés par la distance interfeuilletés respectivement à 14 Å, 11 Å et 9 Å. Les deux premières variantes sont présentes dans le milieu naturel et la dernière (9 Å) est le produit du processus de déshydratation. On voit immédiatement le rôle central du rapport Ca/Si dans la structure locale de la tobermorite. Une étude par DRX très récente [12] a montré que pour des rapports Ca/Si < 0,8, les feuilletés de tobermorite sont chimiquement pontés en accord avec les résultats de RMN du  $^{29}\text{Si}$  [5-6]. Si on reste dans le cadre d'un modèle tobermoritique, on doit donc considérer une structure à feuilletés indépendants puisque c'est celle qui est pertinente pour des rapports Ca/Si élevés.

## Approche colloïdale de la cohésion des CSH

### La théorie DLVO, une théorie « champ moyen »

En le simplifiant à l'extrême, le problème des liaisons entre hydrates peut donc se ramener dans un premier temps à celui de l'interaction de deux surfaces chargées séparées par une solution aqueuse d'ions calcium : on considère les interactions entre deux murs chargés négativement, caractérisés par une densité surfacique de charge  $\sigma$ , séparés par un milieu à constante diélectrique  $\epsilon_r$  élevée (l'eau) dans lequel baignent des ions divalents ayant un volume propre non négligeable (les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ). C'est ce modèle très simple (appelé « modèle primitif anisotrope en mécanique statistique ») qui a servi de base au calcul, évoqué plus loin, des forces attractives et répulsives par la méthode de Monte-Carlo. A priori, on pourrait penser qu'il n'y a rien de nouveau à attendre de ce côté là : il existe une théorie classique, la théorie dite « DLVO » (due à Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek en 1940). Cette théorie prend en compte les interactions de van der Waals et les interactions répulsives entre les doubles couches ioniques qui se développent au voisinage de chaque surface chargée (les contre-ions, calcium dans notre cas, forment un nuage diffus, thermiquement agité, mais globalement retenu par la surface chargée de signe opposé, de la même façon que le noyau d'un atome maintient ses électrons autour de lui). La répulsion de double couche est souvent considérée comme résultant directement de la répulsion électrostatique entre charges de même signe. Il n'en est rien : le bilan énergétique permanent électrostatique (en terme d'énergie potentielle) est toujours attractif. La répulsion osmotique résultante est

de nature entropique [13]. Il reste donc les forces de van der Waals qui sont attractives. Si ces forces d'origine électronique étaient responsables de la cohésion des matériaux cimentaires, pourquoi le ciment serait-il si particulier et pourquoi ne pourrait-on pas faire du béton sans ciment, en utilisant les nombreux autres matériaux finement divisés comme les silices, les alumines ou les argiles ? A l'évidence, les forces de van der Waals ne peuvent à elles seules être responsables de la cohésion des hydrates. Un calcul approximatif de leur intensité le confirme : elles sont beaucoup trop faibles. Le cas des argiles est particulièrement exemplaire car, comme déjà mentionné, certaines d'entre elles, les smectites, présentent une analogie cristalochimique et morphologique étroite avec les CSH et leur constante de Hamaker, qui régit l'intensité des forces de van der Waals, est très voisine de celle des CSH. Avec des feuilletés électriquement chargés d'épaisseur quasi-égale à celle des feuilletés de CSH et avec un espace interlamellaire hydraté contenant les cations « compensateurs » qui peuvent être des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , les smectites sont loin de manifester la même cohésion que les CSH alors qu'elles en sont cristalochimiquement et morphologiquement très proches. Elle manifestent même généralement un comportement opposé : au lieu de faire prise, elles « gonflent » en présence d'un excès d'eau, ce qui leur vaut d'être souvent appelées « argiles gonflantes »... A ce point, il est intéressant de discuter aussi des forces capillaires qui posent un problème plus subtil. A priori, le même argumentaire donné pour les forces de van der Waals est applicable pour les forces capillaires. Tous les matériaux divisés avec une granulométrie fine, compactés à une même porosité résiduelle (comparable à celle d'un bloc de ciment durci avec la même distribution de pores), et en équilibre avec la même pression de vapeur d'eau, doivent posséder la même résistance mécanique. C'est le cas de certaines constructions à base de matériaux naturels compactés (technique de construction appelée « pisé »). Elles présentent des propriétés mécaniques comparables à celles du ciment, mais il faut reconnaître que la durabilité de ce type de constructions dépend fortement des conditions climatiques. Dans le cas d'une humidité permanente, ces constructions sont rapidement endommagées. Ce comportement est prévisible car les forces capillaires disparaissent quand l'espace poral du matériau est saturé en eau, alors que le ciment durci conserve ses propriétés mécaniques de façon définitive quel que soit le degré d'hygrométrie. Les forces capillaires ne peuvent pas à elles seules donner une explication générale à la cohésion du ciment [14].

### Interactions attractives dues à des fluctuations de densité ionique

Où le bât blesse-t-il ? En réalité, le modèle classique DLVO pour décrire les interactions entre surfaces électriquement chargées est une théorie dite de « champ moyen » qui repose sur une description totalement moyennée du système. Elle néglige le caractère dynamique et éminemment fluctuant des configurations instantanées des particules de l'espace interlamellaire, des ions et des molécules d'eau. En prenant ces fluctuations en compte, on aboutit à la conclusion que, dans certaines conditions, le déséquilibre instantané de la distribution des charges peut conduire à des forces attractives extrêmement fortes. On considère souvent comme allant intuitivement de soi que deux doubles couches électriques se faisant face (ici, deux surfaces négatives associées chacune à son nuage d'ions

positifs) se repoussent pour des raisons électrostatiques. En fait, l'évidence n'est qu'apparente. La première erreur est de considérer que le bilan des forces électriques est forcément répulsif. Rien n'est plus faux : le calcul complet sur toutes les paires ion-ion, sur toutes les interactions ion-surface et sur l'interaction globale surface 1-surface 2 est toujours attractif. La raison en est que si, statistiquement, les deux moitiés d'un tel système sont bien symétriques en moyenne, la très grande majorité des configurations instantanées ne l'est pas. Il en résulte un bilan électrostatique attractif. L'origine de la force de répulsion – car il y en a bien une – est à chercher ailleurs : dans la diminution énorme d'entropie que représente pour les nuages d'ions le fait de rester confinés dans l'espace interlamellaire, retenus par les interactions attractives ion-surface. Selon les conditions, le bilan global sera répulsif (gonflant) ou attractif (cohésif), comme illustré ici-après. Dans la théorie DLVO, le calcul analytique ne repose que sur un schéma symétrique et sans fluctuation qui aboutit naturellement à la conclusion que les forces liées aux doubles couches sont toujours répulsives. La partie électrostatique de la théorie DLVO, comme toute approche « champ moyen », est le cas limite mais exact à faible couplage d'une théorie plus générale tenant compte des fluctuations dues aux corrélations entre les ions. C'est l'analogie du calcul quantique Hartree-Fock pour les électrons autour d'un noyau qui néglige les effets de corrélations électroniques. Ainsi, un calcul Hartree-Fock pour deux atomes d'argon donne une courbe d'énergie potentielle répulsive (positive). Or, on sait bien que des interactions attractives existent, responsables de l'existence des phases denses liquide et solide.

Pour dépasser le niveau champ moyen, nous avons utilisé la méthode de Monte-Carlo dans l'ensemble canonique (nombre d'ions, température et volume fixés) afin de calculer la composante du tenseur de pression perpendiculaire à la surface des feuillets qui s'écrit alors sous la forme d'une somme de trois termes :

- le premier terme est de nature électrostatique ; il regroupe les corrélations ioniques dues aux interactions électrostatiques (ion-ion, ion-feuillet et feuillet-feuillet), c'est un terme attractif ;

- le deuxième est un terme de contact : c'est une composante répulsive proportionnelle aux nombres d'ions en contact qui rend compte des corrélations stériques (elle a un comportement non trivial lié à la taille des ions) ;

- enfin, le dernier est un terme idéal donc répulsif ( $p_kT > 0$  ;  $\rho$  est la densité des ions).

Dans ce type de simulation, une pression positive correspond à un système gonflant si on laisse le système évoluer spontanément et la distance interlamellaire doit augmenter pour retrouver l'équilibre mécanique ( $P = 0$ ). Inversement, une pression négative indiquera un système cohésif qui évoluera spontanément vers une diminution de l'espace interlamellaire pour retrouver l'équilibre.

Les valeurs de pression osmotique calculées par simulation Monte-Carlo présentent un écart important avec celles prédites par la théorie champ moyen. En effet, le calcul Monte-Carlo prend *de facto* en compte l'ensemble des configurations ioniques intégrant toutes les corrélations ion-ion.

- Le cas de la montmorillonite calcique, une argile constituée à l'échelle nanoscopique de feuillets électriquement chargés dont la charge est compensée par des ions calcium hydratés présents dans l'espace interfeuillets, a été étudié par Kjellander *et al* [15-16]. Pour la densité de charge de la

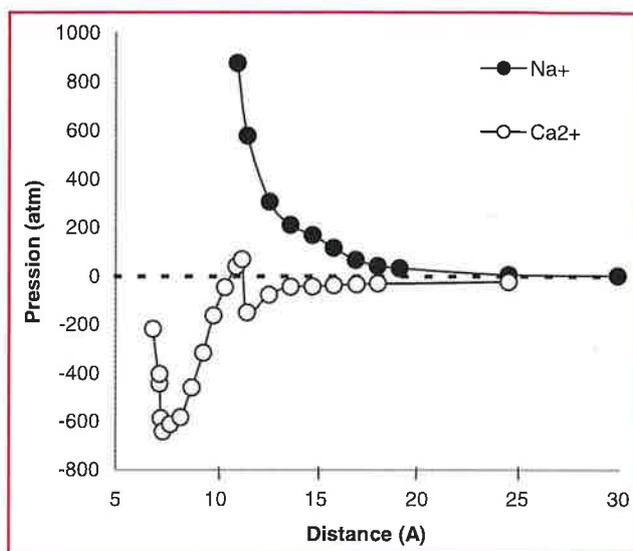


Figure 2 - Pression interlamellaire dans le cas de la tobermorite.

montmorillonite (une unité de charge/1,35 nm<sup>2</sup>), un minimum de pression négative est observé à -1,7 MPa pour une distance d'équilibre à 11,4 Å ; les interactions de van der Waals ne contribuant que pour -0,6 MPa.

- Pour une densité de charge plus élevée, du même ordre que celle d'une autre argile, la vermiculite (une unité de charge/0,65 nm<sup>2</sup>, *i.e.* deux fois celle de la montmorillonite), le minimum de pression est alors de -15 MPa.

- D'autre part, une faible densité de charge (< une unité de charge/2 nm<sup>2</sup>) provoque la disparition du minimum de pression et le système retrouve son comportement répulsif habituel prédit par la théorie DLVO dans sa description champ moyen des interactions entre doubles couches diffuses.

- Appliqué à la tobermorite (pour un rapport Ca/Si = 1, la densité surfacique de charge de la tobermorite  $\sigma$  est estimée à -0,03 e/Å<sup>2</sup>), nous avons montré que le système avec des contre-ions calcium (cas naturel des tobermorites) a un comportement cohésif ( $P_{\min} = -580$  atm) pour une distance d'équilibre de l'ordre du nanomètre. Cette attraction est à relativement longue portée : la pression reste négative aux alentours de 2,5 nm. Dans le cas du système sodique, la pression reste toujours positive, indiquant un comportement gonflant (voir figure 2) [17-20].

Dans l'expression de la pression totale, le comportement mécanique de deux feuillets infinis chargés est décrit comme étant une compétition entre la force de répulsion entropique, la force d'attraction électrostatique et la force de répulsion due au contact ion-ion. Le comportement mécanique est défini en fonction de la valeur de la densité de charge surfacique. En effet, pour les faibles densités de charge, les corrélations d'origine électrostatique et celles dues au contact ion-ion sont négligeables devant les forces répulsives qui régissent le comportement mécanique. Dans le cas où les densités de charge surfacique sont élevées, les corrélations d'origine électrostatique sont majoritaires et imposent le comportement du système. De manière plus synthétique, à température fixée, pour un type d'ions donné dans un solvant donné, nous avons proposé un diagramme de phase décrivant l'évolution de la pression dans l'espace interlamellaire en fonction de la distance interfeuillets et de la densité surfacique de charge. Dans le cas des calciums dans

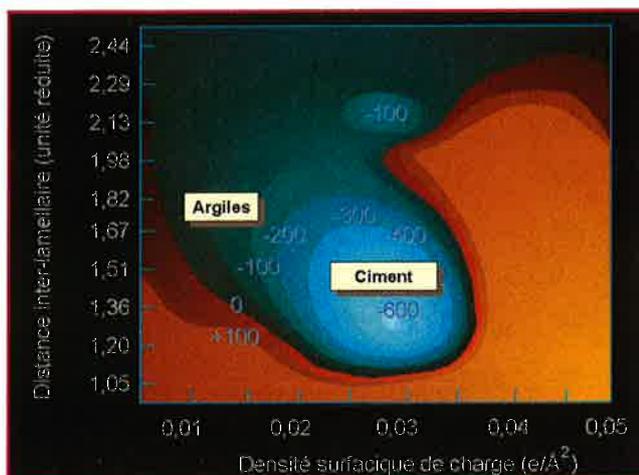


Figure 3 - Diagramme de phase isobarique du  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'eau (pression en atm) – la pression lamellaire versus la densité surfacique de charge et la distance interlamellaire normalisée  $d^*$  par rapport à la taille des ions hydratés (0,478 nm).

l'eau, le diagramme de phase est présenté dans la figure 3. Ce diagramme de phase lie la pression lamellaire à la densité de charge et à la distance normalisée entre les surfaces. On peut y localiser un large domaine de pressions négatives entouré des régions de pressions positives, l'équilibre étant bien entendu la frontière pour laquelle la pression totale est nulle. C'est pour des densités de charge voisines à celles attribuées aux ciments que l'on observe les comportements les plus cohésifs. La voie semble donc ouverte pour étudier systématiquement les interactions entre particules d'hydrates dans des conditions diverses.

Intéressons-nous au profil de distribution des ions dans l'espace interlamellaire. La figure 4a correspond au cas d'un CSH avec des ions calcium et la figure 4b, au cas d'une montmorillonite avec des ions sodium. La courbe continue sur la figure 4a représente le profil de densité d'une configuration ionique à l'équilibre résultant de la simulation Monte-Carlo. L'amplitude des fluctuations est nettement plus forte dans le cas du CSH. L'écart entre le profil moyen de toutes les configurations de la simulation (courbe tiretée) et le profil calculé par une théorie de champ moyen (courbe en pointillés) est également très important. En revanche, dans le cas de l'argile, avec une densité de charge plus faible et avec des ions monovalents, les fluctuations sont faibles et le calcul analytique de champ moyen reproduit bien le résultat de la simulation.

Même si les corrélations ioniques sont une source d'interactions attractives (à fort couplage électrostatique ;

d'autant plus fort que les contre-ions ou les murs sont suffisamment chargés, les contre-ions de petit diamètre et la constante diélectrique faible), il reste que les propriétés élastiques du ciment, une fois corrigées des effets de porosité capillaire, ne sont pas du tout dans la gamme des résistances mécaniques mesurées : le module d'Young des hydrates de ciment est de l'ordre de 15 GPa, i.e. 100 fois supérieur au résultat basé sur des forces attractives ayant pour origine la corrélation ionique. D'autre part, A. Gmira dans sa thèse [10], a montré par une étude *in situ* le caractère irréversible du processus de déshydratation des tobermorites synthétiques obtenues par la méthode de synthèse de N. Lequeux (ESPCI, Paris) pour un rapport Ca/Si égal à 0,9 : la distance interlamellaire, initialement à 14 Å, passe à 11 Å après déshydratation ; l'exposition à l'eau (vapeur ou liquide) ne donne pas lieu à une réhydratation vers l'hydrate initial. Ce phénomène est irréversible par contraste avec ce que l'on observe pour des argiles smectites calciques. Ceci fixe la limite de l'analogie avec les argiles. On peut alors légitimement se demander quelle est l'origine de la cohésion des feuillettes de la phase 11 Å de la tobermorite. Ceci nous amène à chercher une autre source de cohésion pour expliquer les propriétés mécaniques remarquables du matériau ciment, en dépassant les limites intrinsèques du modèle primitif anisotrope qui reste néanmoins valable pour des grandes distances interlamellaires, comme semble le confirmer les mesures par AFM de Lesko *et al* [21]. On rappelle que ce modèle pour deux feuillettes chargés néglige trois aspects importants : (i) le solvant est décrit comme un continuum diélectrique ayant une constante diélectrique égale à celle de la phase tridimensionnelle (dans nos calculs, nous avons pris  $\epsilon_r = 78$ , i.e. la constante diélectrique de l'eau tridimensionnelle). Ceci est une approximation valable dans le domaine des grandes distances interlamellaires qui devient fautive à courte distance du fait de la structuration des molécules d'eau au voisinage des feuillettes ; (ii) la rugosité des feuillettes de tobermorite joue peut-être un rôle ; (iii) enfin, les ions calcium de l'espace interlamellaire ne sont probablement pas hydratés au sens des argiles... C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de la cohésion du système hydrate de ciment/ions calcium/molécules d'eau à l'échelle atomique.

### Approche atomique de la cohésion des CSH

L'étude de la stabilité des différents isomorphes des CSH de synthèse ainsi que l'évolution de leurs propriétés structurales et thermodynamiques, ont été menées à l'échelle atomique par une stratégie originale combinant deux méthodes numériques complémentaires, toutes deux dédiées à la physique de l'état solide (i.e. exploitant le caractère cristallin des structures). La première de ces techniques est le calcul *ab initio* permettant de déterminer à température nulle les différents types de liaisons (covalentes, iono-covalentes, ioniques...) dans un matériau comme la tobermorite. Par contraste avec la modélisation dans le cadre du modèle primitif anisotrope présenté précédemment, cette approche nécessite la connaissance des positions des atomes au sein d'une maille élémentaire caractérisée par des éléments de symétrie. Dans ce travail, nous

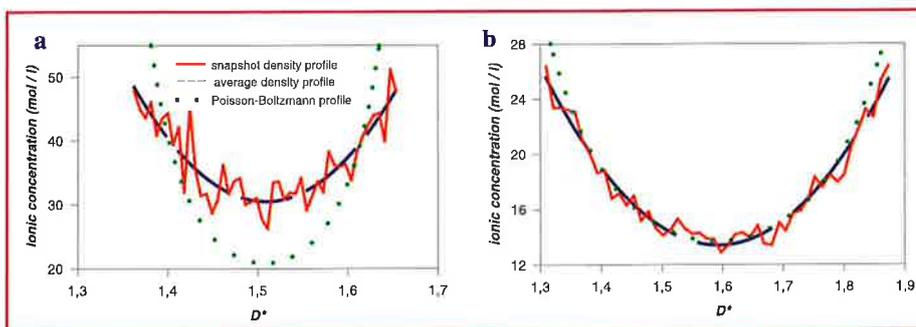


Figure 4 - a)  $\text{Ca}^{2+}$ /tobermorite ; b)  $\text{Na}^+$ /montmorillonite.

avons utilisé le code de calcul Crystal98 [22] en collaboration avec Francis Marinelli (PIIM, CNRS-Marseille). Dans la littérature, seules sont décrites les structures des isomorphes 11 et 9 Å de la tobermorite naturelle. Résultant de l'analyse de données de diffraction des rayons X (DRX), ces structures ne donnent évidemment pas la position exacte des molécules d'eau, ni celle des atomes d'hydrogène d'éventuels groupements hydroxyles. Notons qu'à ce jour, il n'y a toujours pas de structure de la tobermorite dans sa forme 14 Å disponible (on suppose habituellement qu'elle dérive directement de celle de l'isomorphe 11 Å). Afin de pallier ces manques d'information quant à la position des molécules d'eau et des groupements hydroxyles ou relatives à la structure de la tobermorite 14 Å, nous avons utilisé le code de calcul GULP (« general utility lattice program ») [23-24]. Ce programme utilise des potentiels d'interaction semi-empiriques entre toutes les espèces atomiques issus d'une bibliothèque spécialisée pour la description des oxydes ; la puissance de cette description des interactions inter-atomiques réside dans le très bon degré de transférabilité des potentiels. En plus de la minimisation d'énergie potentielle pour la « fabrication » des structures (molécules d'eau et groupements hydroxyles compris), cette approche permet le calcul des propriétés mécaniques, vibrationnelles et thermodynamiques comparables avec l'expérience.

### Calcul *ab initio* pour la tobermorite

Le principe du calcul *ab initio* de type Hartree-Fock pour un solide cristallin est de calculer la solution de l'équation de Schrödinger pour les électrons d'un système périodique dans l'approximation de Born-Oppenheimer permettant de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. La technique de calcul est la méthode variationnelle (finalement très courante dans tous les domaines de la physique) consistant à minimiser l'énergie du système en optimisant les coefficients de combinaisons linéaires d'orbitales de Bloch qui sont simplement le produit d'orbitales atomiques par une onde plane. Le programme de calcul Crystal98 [22] prend complètement en compte la périodicité de la maille cristalline ainsi que les éléments de symétrie de la maille primitive déterminés par son groupe d'espace. Chaque atome est décrit comme un ensemble d'orbitales atomiques tenant compte totalement ou partiellement de tous ses électrons (voir ci-après). A la fin du calcul de chimie quantique, on obtient l'énergie potentielle du système pour une configuration atomique donnée (on travaille à température nulle). Notons que ce type de calcul au niveau d'approximation Hartree-Fock ne tient pas compte des corrélations entre électrons (chaque électron est considéré dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les particules des noyaux) et de fait, ne permet pas de décrire les interactions de dispersion mais permet en revanche une bonne description de la liaison chimique de type covalent, ionique ou intermédiaire, *i.e.* iono-covalente (ce qui est le cas des calcio-silicates). La façon la plus simple de corriger un calcul Hartree-Fock de l'erreur de corrélation est de rajouter une étape de calcul supplémentaire *a posteriori* consistant à faire un calcul perturbatif à partir de la fonction d'onde obtenue au niveau Hartree-Fock (méthodes de calcul des intégrales de configurations de type Moller-Plesset [22] ou méthodes de calcul de l'intégrale d'échange-corrélation issue du formalisme de la fonctionnelle de densité). L'autre alternative consiste à calculer les interactions de dispersion,

conséquence directe des effets de corrélation électronique à partir d'un développement multipolaire [25-26]. En plus de l'énergie potentielle du système, le calcul *ab initio* permet d'obtenir les charges électriques portées par tous les atomes et donc de caractériser les différentes liaisons au sein du système. Ce type d'approche périodique a démontré sa supériorité dans le traitement des solides cristallins par rapport à l'approche « cluster » qui permet de traiter un fragment de solide comme une molécule dont on aurait saturé les liaisons pendantes par des atomes fantômes.

Les isomorphes de la tobermorite, pour lesquels existe une structure à l'échelle atomique connue, sont caractérisés par une maille élémentaire relativement importante. Par exemple, la maille de tobermorite 11 Å rapportée par Hamid [11], contient pour un rapport C/S = 1 : 36 atomes d'oxygène, 12 atomes de calcium, 12 atomes de silicium et 4 molécules d'eau ; soit au total 736 électrons. Une approche quantique périodique pour un tel système requiert donc une puissance de calcul et une capacité de stockage relativement importantes. Typiquement, il faut un ordinateur ayant une mémoire de l'ordre du Go et permettant l'écriture de fichiers temporaires (correspondant au calcul des intégrales mono et bi-électroniques) de l'ordre de 20 Go. Ce type de calcul est donc maintenant tout à fait possible sur une station de travail ou un PC moderne sous environnement Unix ou Linux (la durée d'un calcul est typiquement de l'ordre d'une quarantaine d'heures). Afin de réduire la taille et le temps de calcul, il est souvent intéressant de décrire les cations du système en ne considérant que les électrons des couches externes et en remplaçant les orbitales atomiques des électrons de cœur par un pseudo-potential. On trouve dans la littérature et maintenant sur Internet, plusieurs banques de données concernant la paramétrisation des pseudo-potentials pour les calculs de chimie quantique. C'est la voie que nous avons choisie pour décrire les électrons de cœur des éléments calcium et silicium en utilisant les pseudo-potentials de Barthelat [22] fournis avec les différents modules de programme de Crystal98. Leurs électrons de valence sont décrits par un ensemble d'orbitales qui sont des combinaisons linéaires de gaussiennes. Pour la description de l'élément oxygène, tous ses électrons sont pris en compte [25]. Les données d'entrée nécessaires à la mise en œuvre de tels calculs sont les positions atomiques de toutes les espèces (molécules d'eau comprises), ainsi que le groupe d'espace de la maille primitive permettant de bâtir la maille élémentaire. Avant tout calcul quantique, nous avons relaxé toutes les positions atomiques afin d'obtenir notamment la position des espèces chimiques de l'espace interlamellaire (comme les ions calcium, les molécules d'eau, les groupements hydroxyles), qui n'est pas connue expérimentalement avec une grande précision. Ces étapes de relaxation ont été effectuées grâce au programme de calcul GULP [23-24] décrit ci-après.

### Calcul classique par minimisation de l'énergie potentielle

Dans la simulation en mécanique classique de matériaux ioniques ou iono-covalents, le point de départ est de supposer que le solide est composé de charges ioniques formelles et que les interactions électrostatiques sont le terme dominant. Une autre supposition est d'inclure d'autres termes relevant du sens physique, notamment le terme de répulsion à courte portée qui représente la répulsion de Pauli due à l'interpénétration finie des densités électroniques.

Le succès du modèle ionique pour de nombreux matériaux est essentiellement dû à la prise en considération de la polarisabilité des ions qui est introduite dans le modèle de Dick et Overhauser [27]. C'est un modèle mécanique simple dans lequel chaque ion est représenté par deux particules *core* (cœur) et *shell* (nuage). Le *core* peut être considéré comme une représentation du noyau et des électrons internes alors que le *shell* représente les électrons de valence. La masse globale est assignée au *core* alors que la charge ionique totale ( $q_i = q_s + q_c$ ) est partagée entre les deux espèces. Le *core* et le *shell* sont en interaction via un oscillateur harmonique avec une constante de raideur  $K_{cs}$  caractéristique de la polarisabilité, *i.e.* la capacité d'un nuage d'électrons à se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur (ici dû aux autres charges dans le système). Une fois les bases de ce modèle définies, le calcul pratique de l'énergie dans un système tridimensionnel nécessite l'évaluation des interactions entre toutes les espèces. Une façon simple de procéder est de décomposer les constituants de l'énergie du réseau en deux classes : potentiels à longue et à courte portée.

- L'énergie électrostatique est le terme dominant dans une grande partie des matériaux inorganiques (oxydes). Pour des systèmes de taille moyenne, l'interaction est estimée à partir de la sommation d'Ewald [28].

- Dans les matériaux ioniques, le potentiel à courte portée entre deux ions peut être décrit par un potentiel de Buckingham ou un potentiel de Lennard-Jones. Ces deux formes analytiques sont chacune composées d'un terme répulsif exponentiel et d'un terme de dispersion attractif. Remarquons que le succès de cette approche dans la modélisation des interactions dans les solides (ioniques et iono-covalents) est essentiellement dû au haut de degré de transférabilité des paramètres des potentiels interatomiques (charges de cœur, de nuage, paramètres des fonctions à courte portée). Ceci a permis la constitution de banques de données pour ce type de potentiels interatomiques. Afin de respecter les angles O-Si-O dans les silicates par exemple, il est nécessaire de considérer un potentiel à trois corps de type « bending ». Ceci est une correction nécessaire du fait de l'utilisation des charges ioniques formelles. Une liaison chimique comme la liaison O-H du groupe hydroxyle est en général modélisée par une forme analytique dite de Morse.

L'idée fondamentale de la simulation des structures cristallines est la minimisation d'énergie potentielle. La démarche de la minimisation de l'énergie consiste à chercher les points stationnaires possédant un gradient nul puis de calculer la matrice Hessienne  $H$  qui n'est autre que la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport à tous les degrés de liberté. Une fois la structure cristalline optimisée, différentes classes de propriétés peuvent être calculées : mécaniques (modules et constantes élastiques), vibrationnelles (densité d'état de vibration), optiques (constante diélectrique) et thermodynamiques (énergie libre) dans le cadre de l'approximation harmonique [23-24]. Une position d'équilibre stable est définie par la courbure positive de l'hypersurface d'énergie potentielle et correspond à un ensemble de valeurs propres de la

matrice  $H$  toutes positives ou nulles (par contraste, des courbures négatives de l'hypersurface d'énergie potentielle, les points « selles », donnent des valeurs propres de la matrice  $H$  complexes). A l'équilibre, on vérifie que la somme vectorielle des gradients d'énergie potentielle de tous les degrés de liberté du système est minimale : typiquement, une configuration converge et atteint l'équilibre si cette somme est plus petite que  $10^{-3}$  eV/Å ; de plus, on s'assure que cette position d'équilibre correspond bien à une courbure positive de l'hypersurface d'énergie potentielle [29]. En pratique, l'exploration de l'espace des configurations du système reste limitée ; cette technique de simulation ne permet d'envisager que des relaxations locales et ne serait pas pertinente pour simuler un système loin de son état d'équilibre. A priori, cette approche de la thermodynamique des phases condensées donne des résultats comparables à ceux obtenus par des méthodes de type Monte-Carlo ou dynamique moléculaire. Son avantage principal réside dans son aptitude à rester opérationnelle même à basse température (prise en compte de l'énergie de point zéro). L'hypothèse dite de l'approximation harmonique limite cependant le champ d'application de cette approche de la dynamique des réseaux cristallins : elle impose d'être au voisinage de l'équilibre mécanique pour lequel on peut décrire toute fonction d'énergie potentielle par une parabole (hypothèse harmonique). Une autre limitation est la difficulté numérique à converger vers le *minimum minimorum* de l'énergie potentielle lorsque la configuration initiale est loin de l'équilibre. Une utilisation de ce type de calcul est pertinente lorsque la configuration initiale du solide est celle donnée par les méthodes de diffraction (neutrons et/ou rayons X). C'est la base de notre stratégie. Les paramètres des potentiels d'interaction à courte et longue portée entre les espèces (H<sub>2</sub>O, Ca, Si, O, H), nécessaires pour une description complète d'un système tobermorite hydraté ou non et pour plusieurs valeurs du rapport Ca/Si, sont issus de la littérature et sont supposés transférables [24, 30]. Nous avons adopté un modèle pour les molécules d'eau dit « flexible et polarisable » [31] permettant a priori une bonne description du fluide proche d'une surface d'oxyde. Nous n'avons pas cherché à les optimiser sur les systèmes étudiés afin de garder un caractère prédictif à notre approche théorique pour le système Ca-O-Si-H<sub>2</sub>O.

### Résultats de l'étude numérique

Le tableau I compare les résultats de simulation classique à 0 K avec les données expérimentales [11] dans la forme C/S = 1, *i.e.* avec 4 atomes de calcium et 4 molécules d'eau dans l'espace interlamellaire par maille élémentaire. Cette forme de tobermorite ne contient pas de groupe hydroxyle. La comparaison avec les résultats d'Hamid montre que la symétrie et les dimensions de la maille de tobermorite simulée sont en bon accord avec les données cristallographiques expérimentales [11]. On peut noter toutefois que la boîte de simulation tend à adopter une symétrie légèrement triclinique et que la distance interlamellaire obtenue à la convergence de la simulation (dimension cristallographique  $c$

Tableau I - Paramètres structuraux pour la tobermorite 11 Å ; C/S = 1, 4 H<sub>2</sub>O/maille (structure de Hamid, groupe d'espace P12<sub>1</sub>1).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CaO (Å)	SiO (Å)	O-Si-O (Å)
Exp.	7,39	22,78	6,69	90,00	123,49	90,00	2,35-2,75	1,55-1,67	---
Sim.	7,30	24,50	6,65	90,28	123,75	89,93	2,35-2,67	1,49-1,67	100,61-119,35

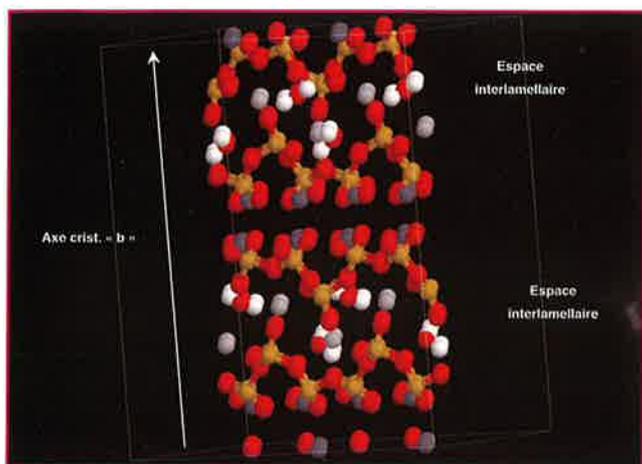


Figure 5 - Configuration à l'équilibre pour la tobermorite 11 Å (maille de Hamid ; Ca/Si = 1, 4 H<sub>2</sub>O/maille).

En rouge : les atomes d'oxygène ; en jaune : les atomes de silicium ; en gris foncé : les atomes de calcium des feuillets ; en gris clair : les atomes de calcium interlamellaires et en blanc : les atomes d'hydrogène des molécules d'eau.

divisée par 2) est environ 0,86 Å plus grande que la valeur expérimentale. Il est intéressant de noter que la configuration des ions calcium est symétrique par rapport au plan médian de l'espace interlamellaire ; ces espèces sont situées près des oxygènes des tétraèdres pontant. C'est à notre connaissance le premier calcul numérique pour une structure lamellaire électriquement chargée et hydratée utilisant le modèle des ions polarisables et permettant une relaxation complète de tous les degrés de liberté (volume et symétrie de maille élémentaire inclus). Il est intéressant de noter que Sainz-Diaz *et al* [32-33] ont adopté une démarche similaire dans leur étude numérique portant sur la simulation de la structure d'argiles smectites complètement déshydratées. Concernant la tobermorite, l'étude par dynamique moléculaire canonique de Faucon *et al* [34] de la structure avec un rapport C/S = 0,83 semble indiquer la rupture des chaînes de silice à 800 K donnant naissance à des ponts interfeuillets (s'accompagnant également de la dissociation des molécules d'eau). L'étude de Faucon *et al* diffère fondamentalement de la nôtre par le caractère canonique de la simulation (le volume et la symétrie de la boîte de simulation sont fixés), ne permettant pas d'observer de transition structurale. La figure 5 présente une configuration à l'équilibre issue de nos simulations de la tobermorite 11 Å dans la conformation donnée par Hamid. Les données de diffraction des rayons X ne permettent pas de déterminer précisément la position des molécules d'eau dans le système, ni d'ailleurs leur orientation. La simulation numérique par la méthode présentée ici permet donc de compléter les données expérimentales. En effet, en supposant que les positions des molécules d'eau données par l'expérience correspondent aux positions des atomes d'oxygène de ces mêmes molécules, on peut par essais-erreurs, introduire une description atomique complète de la phase aqueuse. Une fois que des coordonnées

« raisonnables » des atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont obtenues (on vérifie qu'il n'y a pas de recouvrement avec d'autres espèces chimiques), on lance la procédure de minimisation d'énergie à 0 K restreinte aux degrés de liberté des molécules d'eau. De cette façon, on obtient la position d'équilibre des molécules d'eau. On remarque que les longueurs de liaisons sont très proches de celles de la phase liquide tridimensionnelle (0,94 Å). En revanche, le confinement induit une forte variation de l'angle H-O-H (103,8°) comparée à la valeur idéale pour une molécule isolée (108,5°). Ce résultat est en bon accord avec les données de simulation de Maurin *et al* pour l'eau confinée dans des cages de zéolithe faujasite [35]. On obtient des résultats très proches pour la tobermorite 11 Å pour un rapport Ca/Si = 0,83. Nous avons obtenu une configuration atomique de la tobermorite dans sa forme 14 Å par simulation atomique en dilatant la structure 11 Å selon l'axe cristallographique b par pas de 0,1 Å (ou plus petits) en relaxant les positions atomiques à chaque étape. Il n'existe pas de raffinement de structure pour cette forme de tobermorite. En ce sens, il s'agit d'une étude dans laquelle la simulation à l'échelle microscopique est utilisée à des fins prédictives. Nous avons choisi de simuler une structure dont la composition chimique se caractérise par un rapport Ca/Si = 1 avec 4 H<sub>2</sub>O/maille. Clairement, la structure à 14 Å est proche de la forme 11 Å dont elle est issue : les feuillets d'oxyde de calcium et les chaînes de silice infinies sont maintenus. La différence majeure entre les deux formes 11 et 14 Å se situe dans la configuration des molécules d'eau et des ions calcium interlamellaires. En effet, dans la forme 14 Å, les molécules d'eau sont adsorbées dans une région médiane de l'espace interfeuillets à proximité des contre-ions calcium. La répartition des ions calcium est donc le facteur pilotant l'organisation de la phase aqueuse. Il est intéressant de noter que la configuration des ions calcium reste symétrique par rapport au plan médian de l'espace interlamellaire. Le même calcul a été conduit avec les données structurales expérimentales de Merlino *et al* [12] (C/S = 0,83, i.e. avec 1 atome de calcium labile/maille sans groupement hydroxyle) en considérant 4 molécules d'eau par maille élémentaire. Nous rappelons que la structure de Merlino se distingue nettement de celle d'Hamid par le fait que les chaînes de silice créent des ponts entre les feuillets définissant ainsi des cavités dites « zéolithiques » qui contiennent des molécules d'eau et des ions calcium. Une telle structure est a priori rigide à cause de la présence de ces ponts chimiques entre les feuillets. Les résultats de la simulation sont comparés à l'expérience dans le tableau II. La comparaison avec les résultats de Merlino *et al* [12] montre que les dimensions de la maille de tobermorite simulée sont en bon accord avec les données cristallographiques expérimentales. En revanche, on note que les angles caractéristiques de la maille élémentaire simulée sont significativement différents de ceux obtenus par l'expérience. On peut noter par exemple que l'angle β de la boîte de simulation s'est accru de 12,3 % alors que la distance interfeuillets est environ 0,3 Å plus petite que la valeur expérimentale. Il apparaît que la simulation n'est pas

Tableau II - Paramètres structuraux pour la tobermorite 11 Å (structure de Merlino *et al*, groupe d'espace C1m1).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CaO (Å)	SiO (Å)	O-Si-O (Å)
Exp.	11,92	11,92	6,732	80,26	99,73	35,99	2,28-2,61	1,60-1,68	---
Sim.	12,61	11,75	6,713	98,61	107,2	35,66	2,22-2,43	1,54-1,66	98,81-124,2

capable de retrouver la symétrie de la maille proposée par Merlino *et al* pour les concentrations en molécules d'eau et en calcium interfoliaire considérées.

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de l'énergie potentielle du système de feuillets non liés en fonction de la distance interlamellaire (voir *figure 6*). Nous avons considéré la structure d'Hamid avec un rapport C/S = 0,83 (hydratée : 4 H<sub>2</sub>O/maille).

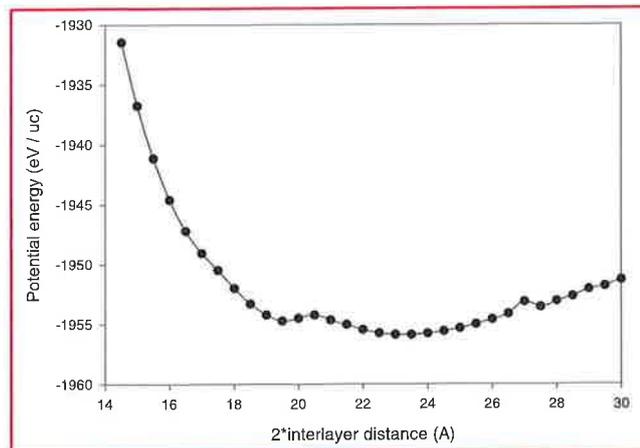


Figure 6 - Énergie potentielle du système de feuillets non liés en fonction de la distance interlamellaire (structure d'Hamid avec un rapport C/S = 0,83 et 4 H<sub>2</sub>O/maille).

Il est intéressant de noter que la courbe énergie potentielle (à 0 K) *versus* la distance interlamellaire fait apparaître plusieurs minima pour des distances interlamellaires de 9, 11,6 et 13,8 Å respectivement ; le premier et le dernier sont clairement moins énergétiques que le second et correspondent donc à des états métastables. A grande distance l'énergie est constante ; elle correspond à deux fois l'énergie d'un feuillet isolé. La courbe d'énergie libre à 300 K est similaire ; la différence entre les deux est constante à grande distance mais varie à plus faible distance, soulignant le rôle de l'entropie de vibration dans ce domaine de distance. La dérivée première de ces courbes d'énergie par rapport à la distance interfoliaire donne la pression à 0 K et 300 K respectivement (voir *figure 7*). La courbe de pression ainsi obtenue à partir de calculs à l'échelle atomique est à comparer avec celle donnée par simulation de Monte-Carlo des forces de corrélation ionique dans le cadre du modèle primitif [17-18] (voir *figure 2*). Si les deux approches prévoient un comportement cohésif pour la tobermorite avec deux minima, les pressions de cohésion (pression négative) diffèrent d'un facteur 100. En effet, le modèle primitif prévoit un maximum de raideur du « ressort » qui couple deux feuillets à -0,06 GPa tandis que le calcul atomique donne un minimum de pression à -5 GPa. Nous avons vu précédemment qu'un des paramètres du modèle primitif est la constante diélectrique du solvant (l'eau) considéré comme un continuum diélectrique ; ces calculs ayant été menés avec une valeur de constante diélectrique choisie égale à celle de l'eau liquide (80). Si on considère que la constante diélectrique de l'eau confinée entre les feuillets de tobermorite est égale à l'unité (*i.e.* interaction non écrantée entre ions calcium interfoliaires), alors la pression de cohésion entre les feuillets devient -0,06 x 80 = -4,8 GPa ; on retrouve ainsi le résultat du calcul atomique pour une densité surfacique de charge correspondant au rapport C/S

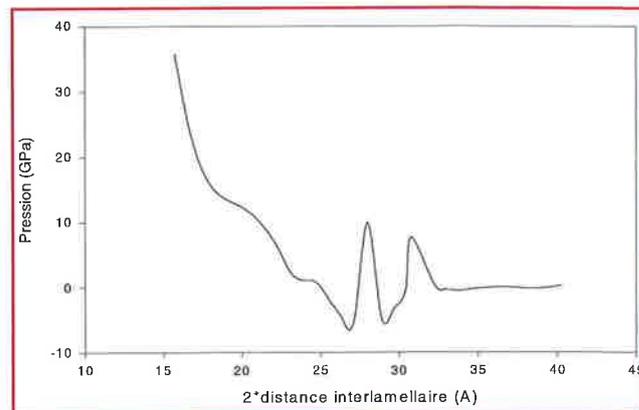


Figure 7 - Pression interne à 300 K en fonction de la distance interlamellaire (structure d'Hamid avec un rapport C/S = 1 et 4 H<sub>2</sub>O/maille).

unité. Une autre façon de tester la validité du modèle primitif consiste à remplacer chaque ion calcium (Ca<sup>2+</sup>) interfoliaire par deux ions sodium (Na<sup>+</sup>) dans les simulations à l'échelle atomique. Nous rappelons que le modèle primitif prévoit dans ce cas un comportement répulsif (gonflant), la pression de cohésion étant toujours positive. Nos résultats préliminaires à l'échelle atomique montrent que le système a un minimum d'énergie stable (à 0 K) aux alentours de 14 Å. Ceci montre donc les limites du champ d'application du modèle primitif.

A partir des courbes énergie/distance interlamellaire, on peut calculer le module élastique d'un système de feuillets tobermoritiques indépendants (non chimiquement liés). Dans la région proche du minimum absolu, on calcule un ensemble de points que l'on ajuste par l'équation de Murnaghan [22] : nous avons obtenu un module élastique à 81 GPa et 76 GPa à 0 K et 300 K respectivement pour la structure d'Hamid avec un rapport C/S unité hydratée à hauteur de 4 molécules d'eau par maille élémentaire. Notons que seules des déformations perpendiculaires au plan des feuillets ont été considérées. Le module élastique calculé est donc relatif à cette direction ; on le note  $B_0^\perp$ . On peut également calculer un module d'élasticité dans le plan des feuillets en n'autorisant que des déformations à distance interlamellaire fixée :  $B_0^{\parallel}$ . Le calcul donne  $B_0^{\parallel} = 105$  GPa. Le module élastique moyen est obtenu en autorisant des déformations isotropes de la maille. L'ajustement par la loi de Murnaghan donne  $B_0^{\text{moyen}}(\text{isotrope}) = 71,8$  GPa. Ces différentes valeurs de module élastique à pression nulle sont à comparer avec celles de la calcite, de la brucite, du talc, et bien entendu avec les valeurs mesurées pour le « vrai » ciment, le béton et les phases constitutives du clinker. Le *tableau III* rassemble ces données. Notons que le module élastique isotrope calculé pour la structure de Merlino *et al* est de 79,3 GPa, cette valeur est comparable à celle obtenue pour la structure d'Hamid.

Les valeurs calculées pour la tobermorite sont de l'ordre de grandeur de celles mesurées pour des solides lamellaires comme la portlandite ou la brucite dans la direction perpendiculaire aux feuillets. La liaison interfeuillets dans ces matériaux n'est pas de même nature que celle dans la tobermorite : les feuillets de portlandite ou de calcite interagissent par des interactions faibles de nature dispersive [25] ou par liaisons hydrogène. Il n'est donc pas surprenant de trouver qu'un module perpendiculaire de la tobermorite ait une valeur plus grande ; il reste néanmoins

Tableau III - Module élastique pour divers matériaux.

Pour les solides lamellaires,  $B_0^//$  et  $B_0^\perp$  sont respectivement le module dans le plan et perpendiculaire au plan des feuillets (E/C est le rapport eau sur ciment en masse).

Minéral	Talc	Portlandite	Brucite	CaO	Ciment E/C=0,4	Béton	C3S	C2S	Tobermorite Ca/Si = 1
$B_0^{\text{moyen}}$ (GPa)	41,6	38,1	41,0	111	18,0	25,0	135	130	71,8
$B_0^//$ (GPa)	---	188	313	---	---	---	---	---	105
$B_0^\perp$ (GPa)	---	64,5	57,0	---	---	---	---	---	81,0
Référence	[40]	[41]	[41]	[42]	[43]	[44]	[45]	[45]	Calcul

nettement inférieur à celui de solides tridimensionnels comme CaO ou encore les constituants du clinker ( $C_3S$  et  $C_2S$ ). Enfin, on note que le module élastique moyen mesuré pour le ciment et le béton est environ trois fois plus faible que celui calculé pour la tobermorite. Ceci peut être attribué à la présence de défauts d'empilement des petites briquettes constitutives du ciment à l'échelle nanométrique, elles-mêmes constituées de quelques feuillets tobermoritiques d'extension latérale de l'ordre de 5 nm [36]. On peut utiliser l'image de briques jetées en vrac. La configuration finale de ces objets contient nécessairement des fautes d'empilement. Ces défauts à grande échelle affaiblissent la tenue mécanique du matériau ; la valeur calculée pour la tobermorite peut donc être considérée comme une limite supérieure pour un « ciment cristallin ».

Nous avons utilisé les configurations obtenues précédemment par minimisation de l'énergie potentielle et pour différentes valeurs de la distance interlamellaire. Il est donc intéressant d'utiliser ces configurations dans un calcul quantique. Un premier résultat est la constance des charges électroniques avec la distance interfoliaire. Ceci indique que la nature des liaisons inter et intrafeuillets reste inchangée ; il n'y a donc pas de distance interlamellaire caractéristique d'un processus chimique particulier. La nature des liaisons peut être mieux définie à partir de la charge électronique partielle (encore appelée charge de Mulliken) portée par chaque espèce atomique. Le rapport entre charge partielle et charge ionique formelle est de 0,613 pour toutes les espèces de la phase inorganique définissant ainsi un taux d'ionicité des liaisons intrafeuillets autour de 60 %. Cette situation attendue pour les silicates [39] se confirme pour les calcio-silicates. En particulier, la charge partielle des calciums interlamellaires est de + 1,38 (e), légèrement supérieure à celle des calciums des feuillets mais significativement inférieure à la valeur attendue pour une liaison purement ionique. Ce résultat est très important et indique que les calciums interfoliaire établissent des liaisons avec les feuillets de tobermorite ayant un fort caractère iono-covalent. Ceci est incompatible avec la notion d'ions interfoliaires échangeables du modèle primitif anisotrope : le calcul quantique indique que les ions calcium de l'espace interlamellaire sont chimiquement liés aux feuillets inorganiques. L'analyse des positions d'équilibre de ces ions calcium par rapport aux atomes d'oxygène des feuillets montre qu'ils sont situés à des distances très voisines de celles des liaisons Ca-O intrafeuillets. Il est donc raisonnable de trouver des charges comparables pour tous les calciums qu'ils soient dans ou entre les feuillets. On peut donc considérer que les calciums interlamellaires sont réellement dans des sites cristallographiques précis et font partie de la structure. La nature de la liaison feuillet-calcium interfeuillet telle que donnée par le calcul quantique exclut donc la tobermorite du champ d'application du modèle

primitif. Nous avons calculé l'énergie de cohésion *ab initio* de la structure d'Hamid (feuillets indépendants, C/S = [1 ; 0,83], 4 H<sub>2</sub>O/maille) et de celle de Merlino *et al* (feuillets chimiquement liés, C/S = [0,83], 4 H<sub>2</sub>O/maille) à partir des configurations à l'équilibre issues du calcul classique présenté précédemment. Pour cela, nous avons soustrait de l'énergie totale à la convergence du calcul quantique, l'énergie de formation du système. Les résultats montrent que la structure d'Hamid avec un rapport C/S = 0,83 à son minimum d'énergie est la forme la plus stable (8 % plus stable que la structure de Merlino) avec une densité d'énergie de 0,41 eV/Å<sup>3</sup>. A titre de comparaison, le calcul quantique Hartree-Fock (incluant la corrélation ionique) pour la brucite [25], un solide lamellaire faiblement cohésif, donne une densité d'énergie de cohésion de l'ordre de - 1,2.10<sup>-3</sup> eV/Å<sup>3</sup>.

## Conclusion

L'usage du ciment est d'une étrange facilité : son simple mélange avec de l'eau (et du gravier) permet d'obtenir un matériau possédant des propriétés de résistance mécanique et de durabilité remarquables. Et pourtant, aussi paradoxal que cela puisse paraître, les mécanismes qui régissent la prise du ciment, la structure des hydrates et les paramètres qui contrôlent la force de leurs liaisons ou de leurs textures ne sont pas maîtrisés. Le problème posé est celui de la nature des liaisons responsables de la cohésion des hydrates de ciment. Le produit essentiel issu de l'hydratation et dont dépendent en grande partie les propriétés mécaniques est la phase CSH (silicates de calcium hydratés). Les CSH sont des matériaux quasi amorphes à grande échelle dont la composition et la structure sont difficiles à cerner. Cependant, de l'ensemble des travaux menés depuis des décennies pour découvrir leur structure, ressortent des caractéristiques sur lesquelles un consensus semble acquis : les CSH possèdent une certaine organisation à l'échelle nanométrique et ont une forte ressemblance structurale avec un silicate naturel, la tobermorite. La compréhension du phénomène de la cohésion macroscopique du ciment passe forcément par une compréhension et une maîtrise de la structure et de la cohésion à l'échelle nanoscopique de ce minéral.

Nous avons montré qu'une approche colloïdale ne permettait pas de retrouver une explication satisfaisante pour analyser la cohésion entre des feuillets de CSH à l'échelle du nanomètre. En revanche, il est indéniable que cette approche reste pertinente à plus grande distance.

Nous donnons quelques pistes montrant que la cohésion entre les feuillets indépendants de la tobermorite (configuration d'Hamid) est essentiellement due aux interactions coulombiennes entre les atomes au sein du système au sens de l'énergie de réseau de Madelung pour les cristaux ioniques.

Pour prendre un peu de recul, il est intéressant de noter qu'en 1958, T.C. Powers, un des pionniers de la science du ciment, écrivait : « *As to the source of strength of the gel itself, there is no adequate theory. It is perhaps a fair speculation to assume that strength arises from two general kinds of cohesive bonds: (1) physical attraction between solid surfaces and (2) chemical bonds. Since gel pores are only about 1.5 nm wide on the average, it seems that London-van der Waals forces ought to tend to draw the surfaces together or at least to hold the particles in positions of least potential energy. In either case, those forces give rise to cohesion. Since water cannot disperse gel particles, i.e., since cement gel belongs in the limited-swelling category, it seems that the particles are chemically bonded to each other (cross-linked). Such bonds, much stronger than the van der Waals bonds, add significantly to over-all strength; there is good reason to believe, however, that only a small fraction of the boundary of a gel particle is chemically bonded to neighboring particles and that physical bonds are perhaps the most important. Pertinent evidence is that converting gel to well-organized crystals by curing in steam of about 400°F destroys cohesion* ».

Presque 50 ans plus tard, il nous faut saluer l'intuition de Powers sur le caractère dual de la cohésion des hydrates de ciment ; finalement, nous n'avons fait que préciser sa pensée.

## Références

- [1] Soroka I., Sereda P.J., Symposium international sur la chimie du ciment, Tokyo, *Suppl. Paper III-4*, **1968**, p. 67.
- [2] Sereda P.J., Feldman R.F., Ramachandran V.S., 7<sup>e</sup> Congrès international de chimie du ciment, *Rapports principaux*, **1980**, 1, Paris.
- [3] Powers T.C., Brunauer T.L., Research Laboratories of the Portland Cement Association, *Bull.* **22**, **1948**.
- [4] Taylor H.F.W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, p. 464.
- [5] Cong X., Kirkpatrick R.J., *Adv. Cem. Bas. Mat.*, **1996**, 3, p. 133.
- [6] Cong X., Kirkpatrick R.J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, p. 1585.
- [7] Yu P., Kirkpatrick R.J., Poe B., Mc Millan P.F., Cong X., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82, p. 742.
- [8] Kirkpatrick R.J., Brown G.E., Xu N., Cong X., *Adv. Cem. Bas. Mat.*, **1997**, 9, p. 31.
- [9] Lequeux N., Moreau A., Philippot S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 8, p. 1299.
- [10] Gmira A., thèse de l'Université d'Orléans, **2003**.
- [11] Hamid S.A., *Zeitschrift für Kristallographie*, **1981**, 154, p. 189.
- [12] Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T., *Am. Min.*, **1999**, 84, p. 1613.
- [13] Delville A., Lazlo P., *New. J. Chem.*, **1989**, 13, p. 481.
- [14] Acker P., Baroghel-Bouny V., Garcia S., *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International RILEM Symposium*, A. Nonat, J.-C. Mutin (eds), **1997**.
- [15] Kjellander R., Marcelja S., Pashley R.M., Quirk J.P., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, p. 6489.
- [16] Kjellander R., Marcelja S., Quirk J.P., *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 126, p. 194.
- [17] Pellenq R. J.-M., Caillol J.M., Delville A., *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, p. 8584.
- [18] Pellenq R. J.-M., Delville A., Van Damme H., *Characterisation of porous solids IV*, B. McEnaney, T.J. Rouquerol, J. Rodriguez-Reinoso, F. Sing, K.K. Unger (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, p. 596-603.
- [19] Delville A., Pellenq R. J.-M., *Mol. Simul.*, **2000**, 24, p. 1.
- [20] Delville A., Pellenq R. J.-M., Caillol J.M., *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, p. 7275.
- [21] Lesko S., Lesniewska E., Nona A.T., Mutin J.-C., Goudonnet J.-P., *Ultramicroscopy*, **2001**, 86, p. 11.
- [22] Pisani C., *Lecture in chemistry, Quantum Mechanical ab initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Springer, **1996**, p. 169.
- [23] Gale J., *Phil. Mag. B*, **1996**, 73, p. 3.
- [24] Gale J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, 93, p. 629.
- [25] D'Arco P., Causa M., Roetti C., Silvi B., *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, p. 3522.
- [26] Pellenq R. J.-M., Nicholson D., *Mol. Phys.*, **1998**, 95, p. 549.
- [27] Dick B.G., Overhauser A.W., *Phys. Rev.*, **1958**, 112, p. 90.
- [28] Jackson R.A., Catlow C.R.A., *Mol. Sim.*, **1988**, 1, p. 207.
- [29] Banerjee A., Adams N., Simonns J., Shepard R., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, p. 52.
- [30] De Leeuw N.H., Watson J.W., Parker S.C., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 17219.
- [31] De Leeuw N.H., Parker S.C., *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, p. 13901.
- [32] Sainz-Diaz C.I., Hernandez-Laguna A., Dove M.T., *Phys. Chem. Min.*, **2001**, 28, p. 130.
- [33] Sainz-Diaz C.I., Hernandez-Laguna A., Dove M.T., *Phys. Chem. Min.*, **2001**, 28, p. 322.
- [34] Faucon P., Delaye J.-M., Jacquinet J.F., Adenot F., *Cem. Conc. Res.*, **1997**, 10, p. 1581.
- [35] Maurin G., Bell R.G., Devautour S., Giuntini J.-C., communication privée, soumis à *J. Phys. Chem.*, **2003**.
- [36] Gauffinet S., Finot E., Nonat A., *Proc. 2<sup>nd</sup> RILEM Workshop on Hydration and Setting*, Nonat J.-C, Mutin Eds, **1997**.
- [37] Boumiz A., Vernet C., Cohen Tenoudji F., *Adv. Cem. Bas. Mat.*, **1996**, 3, p. 94.
- [38] Martin L.P., Lindgren E.A., Rosen M., Sidhu H., *Mat. Sci. Eng.*, **2000**, 279, p. 87.
- [39] Nada R., Catlow C.R.A., Dovesi R., Pisani C., *Phys. Chem. Min.*, **1990**, 1, p. 353.
- [40] Bailey E., Holloway J.R., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2000**, 183, p. 487.
- [41] Pavese A., Catti M., Ferraris G., Hull S., *Phys. Chem. Min.*, **1997**, 24, p. 85.
- [42] Pal V., Kumar M., Gupta B.R.K., *Phys. Chem. Min.*, **1998**, 25, p. 227.
- [43] Cho S.W., Yang C.C., Huang R., *J. Marine Sci. Tech.*, **2002**, 10, p. 8.
- [44] Su J.K., Cho S.W., Yang C.C., Huang R., *J. Marine Sci. Tech.*, **2000**, 8, p. 1.
- [45] Velez S.M., Damidot D., Fantozzi G., Sorrentino F., *Cem. Conc. Res.*, **2001**, 31, p. 555.



**Roland J.-M. Pellenq**

est chargé de recherche CNRS au Centre de recherche en matière condensée et nanosciences\* de Marseille. Il a reçu le Prix 2002 de la division Chimie physique de la SFC.

- \* CNRS-UPR 7251, Campus de Luminy, 13288 Marseille Cedex 09.  
Tél. : 06 62 92 28 33. Fax : 04 91 41 89 16.  
Courriel : pellenq@crmcn.univ-mrs.fr  
<http://www.crmcn.univ-mrs.fr/>



Pont de l'île de Ré – Crédit : Groupe Bouygues – Source : Laboratoire central des Ponts et Chaussées (<http://www.lcpc.fr>).

# Extraction d'ions par le CO<sub>2</sub> supercritique

## Apport des simulations de dynamique moléculaire

Rachel Schurhammer

### Abstract **Ion extraction to supercritical CO<sub>2</sub>. Contribution from the molecular dynamics simulations**

Supercritical fluid carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) with its moderate critical constants, nonflammable nature and low cost provides an attractive alternative for replacing organic solvents traditionally used in liquid/liquid processes. A recently developed technique uses SC-CO<sub>2</sub> as organic phase with suitable complexant molecules to extract metallic cations from water. We illustrate the contribution from molecular dynamics simulations to describe, at the molecular level, the solvation, complexation and migration of various species involved in the supercritical fluid extraction of cesium by calixarene, and of uranyl nitrate by TBP. Both systems are important in the context of nuclear waste partitioning with « green » solvents. The simulations demonstrate the importance of the interfacial phenomena in ion extraction to CO<sub>2</sub>. Water and CO<sub>2</sub> do not mix and display an interface where the ligands adsorb and the complexation takes place. In the case of the uranyl extraction, spontaneous complexation and extraction has been observed in the simulations, which show the importance of the concentration in extractant and nitric acid. At high TBP and acid concentrations, the interface evolves from a well-defined border to a « local third phase » where CO<sub>2</sub>, TBP, acid and complexes mix, allowing the final extraction of uranyl.

**Mots-clés** **Dynamique moléculaire, CO<sub>2</sub> supercritique, extraction liquide/liquide, espèces hydrophobes, interfaces.**

**Key-words** **Molecular dynamics, supercritical CO<sub>2</sub>, liquid/liquid extraction, hydrophobic species, interfaces.**

La séparation sélective d'ions métalliques à partir d'un milieu aqueux est à la base de nombreuses applications comme la récupération de métaux précieux et/ou toxiques dans les processus industriels, la décontamination des eaux ou les traitements des déchets radioactifs. Les préoccupations environnementales devenant de plus en plus importantes, les chimistes essaient de développer des solvants et des méthodes alternatives, notamment dans le cas des réactions organiques, des processus catalytiques ou des processus de séparation, qui nécessitent souvent des quantités importantes de solvants. Le solvant « idéal » devrait être très peu volatil, chimiquement et physiquement stable, facile à utiliser et recyclable. Deux types de tels solvants sont particulièrement à « la mode » actuellement : le CO<sub>2</sub> supercritique (« SC-CO<sub>2</sub> ») (voir encadré 1) et les liquides ioniques, dont l'utilisation s'accroît de façon spectaculaire dans de nombreux domaines. Ces milieux non conventionnels peuvent par exemple servir à conduire des réactions chimiques présentant une spécificité et une sélectivité plus élevées que celles obtenues avec des solvants traditionnels. Une facette particulièrement prometteuse concerne la solubilisation d'ions radioactifs, en vue de leur séparation par des voies électrochimiques ou autres. Si les applications dans ces solvants se développent chaque jour, leur compréhension est très limitée et leur développement reste relativement empirique, faute de bien connaître leur structure et leurs propriétés de solvation.

### Utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique pour l'extraction d'ions

Le CO<sub>2</sub> supercritique est un solvant « vert » utilisé aussi bien dans des applications quotidiennes comme le nettoyage à sec ou l'extraction de produits naturels (caféine du café, arômes des épices), qu'en chromatographie et extraction en phase supercritique, procédés des matériaux, cosmétologie, industrie pharmaceutique, réactions catalytiques et de polymérisation, ou bien encore synthèses organique et organométallique [1].

Des avancées récentes, auxquelles on s'intéresse dans cet article, concernent l'extraction de métaux et d'ions à partir d'une phase aqueuse. Comparé aux solvants organiques classiques (hydrocarbures et leurs dérivés halogénés, composés aromatiques), le SC-CO<sub>2</sub> présente en effet de nombreux avantages comme la minimisation des déchets de solvants et la non-contamination de la phase aqueuse. De plus, son évaporation facile, sa diffusion importante ainsi que sa faible viscosité permettent une extraction rapide. Sa nature inerte permet de l'utiliser dans les applications nucléaires (comme le traitement de l'uranium ou le tri des déchets radioactifs) où les solvants traditionnels risquent d'être dégradés par hydrolyse ou radiolyse. Les ions métalliques contenus dans des matrices solides ou liquides peuvent être extraits par le CO<sub>2</sub> lorsqu'ils sont chélatés par des ligands L appropriés. L'extraction supercritique est un

**Encadré 1**

**Propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique (SC-CO<sub>2</sub>)**



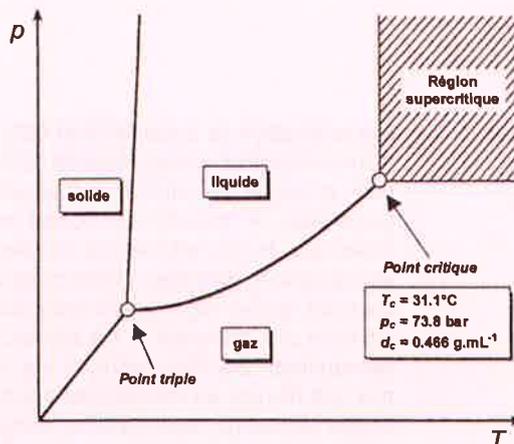
**Figure A1** - Changement de phase du CO<sub>2</sub> jusqu'au CO<sub>2</sub> supercritique (de gauche à droite). Source : page Internet de l'équipe du Pr W. Leitner et coll., MPI Kohlenforschung, Allemagne.

Un fluide supercritique est un fluide qui a été chauffé et comprimé au-delà de ses température et pression critiques. La figure A2 représente le diagramme de phase du CO<sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression. Le point critique est la limite en température de l'équilibre gaz/liquide et est caractérisé par la température  $T_c$  égale à 31,1 °C, et la pression  $p_c$  égale à 73,8 bars. Au-delà de ce point, il n'existe plus de phases liquide ou gazeuse distinctes, la phase supercritique ayant les propriétés intermédiaires entre les états liquide et gazeux.

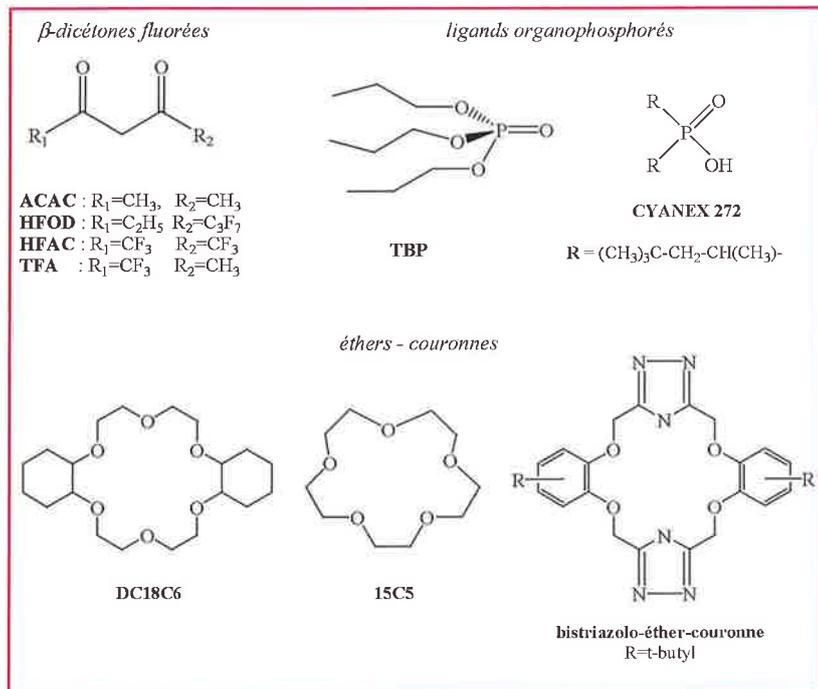
Comme les gaz, le CO<sub>2</sub> supercritique possède en effet une très faible tension de surface, une faible viscosité, ainsi qu'une vitesse de diffusion importante. La densité du CO<sub>2</sub> au point critique ( $d_c = 0,466 \text{ g.mL}^{-1}$ ) est la moyenne des densités des phases liquide et gazeuse juste avant d'entrer dans le domaine supercritique. En modifiant la température et la pression, on peut ajuster sa densité à celle d'un liquide. Cependant, la densité locale peut fluctuer énormément, notamment autour des solutés.

De nombreuses propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique varient avec sa densité, notamment la constante diélectrique, ce qui influence

directement ses propriétés de solvation. Celles-ci peuvent aussi être modifiées par l'ajout de co-solvant comme le méthanol ou l'éthanol. Des molécules « CO<sub>2</sub>-philes » portant des groupements perfluorés ou polysiloxanes sont connues pour avoir la propriété de « comprimer » le CO<sub>2</sub>, augmentant ainsi sa constante diélectrique et permettant d'y solubiliser des espèces polaires comme des polymères ou des complexes d'ions métalliques. Ces agents jouent également le rôle de surfactants ou d'agents de dispersion, et peuvent être utilisés pour générer des microémulsions, ou des émulsions, du SC-CO<sub>2</sub> avec des liquides organiques non miscibles, voire même avec l'eau.



**Figure A2** - Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>.



**Figure 1** - Exemples de différents ligands utilisés pour l'extraction de cations métalliques par le CO<sub>2</sub> supercritique.

la température, la forme chimique du métal (espèces ioniques, composés inorganiques) et, éventuellement, la nature de la matrice solide.

**Ligands utilisés pour l'extraction d'ions par CO<sub>2</sub> supercritique**

De nombreux ligands efficaces pour l'extraction classique d'ions le sont également pour l'extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique (voir figure 1). L'article de revue de Erkey donne des références concernant plus d'une quarantaine d'ions et de nombreux ligands [2]. Par exemple, les ligands β-dicétonates fluorés extraient les cations « durs » tels que Ni<sup>2+</sup> ou Cr<sup>3+</sup> et des cations lanthanides ou actinides, alors que les ligands organophosphorés, comme le TBP (acronyme anglais de « tributylphosphate ») extraient des cations UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Th<sup>4+</sup> ou lanthanides à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique [3-4]. L'extraction des cations alcalins K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et du Sr<sup>2+</sup> par des éthers-couronnes (DC18C6 ou 15C5) [5] ou des glymes, en présence d'acide carboxylique perfluoré (qui modifie la nature du CO<sub>2</sub>) a également été étudiée, tout comme l'extraction de Hg<sup>2+</sup> ou de Au<sup>3+</sup> par des bistriazolo-éthers-couronnes.

**Pourquoi des simulations ?**

processus complexe qui dépend d'un grand nombre de facteurs comme la stabilité et la solubilité des complexes L·M<sup>n+</sup> dans le CO<sub>2</sub>, la quantité d'eau et le pH, la pression et

L'extraction liquide/liquide « classique » est généralement effectuée en mettant en contact une solution aqueuse contenant les ions à extraire avec une solution organique non

## Encadré 2

## Principe de l'extraction liquide/liquide

L'extraction liquide/liquide consiste à mélanger une solution aqueuse contenant les espèces à séparer (ici, des cations métalliques) et une solution organique (« huile ») contenant des molécules extractantes. Ces dernières, en se coordonnant sélectivement aux espèces à extraire, forment un complexe hydrophobe soluble dans la phase organique. Le complexe peut ensuite être récupéré par décantation, centrifugation ou évaporation du solvant (dans le cas d'un fluide supercritique).

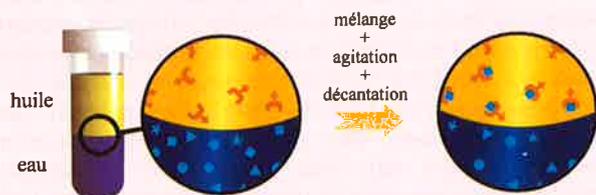


Figure B - Schéma du principe de l'extraction liquide/liquide.

miscible contenant des molécules extractantes. Le mélange est réalisé mécaniquement par agitation. Puis, lors de la relaxation du système, les ions complexés sont extraits dans la phase organique (voir encadré 2). La plupart des informations expérimentales dans ce domaine proviennent de mesures électrochimiques et thermodynamiques, de modèles cinétiques ou de spectroscopies de surface effectuées à des interfaces eau/air, qui présentent des analogies avec les interfaces liquide/liquide. De telles études spectroscopiques et physicochimiques sont cependant difficiles à mettre en œuvre dans le cadre de conditions supercritiques devant être bien contrôlées.

Depuis une dizaine d'années, les simulations moléculaires (voir encadré 3) ont permis d'apporter des informations nouvelles en produisant des vues microscopiques des phénomènes complexes qui ont lieu en solution, notamment lors des processus d'extraction liquide/liquide (solvatation, complexation, transfert de phase). Afin d'étudier leur comportement et leur solvatation, les différents partenaires peuvent être simulés dans leurs environnements avant (ions dans la phase aqueuse, ligands dans la phase organique) ou après extraction. Il est également possible de considérer simultanément les deux liquides (eau + solvant organique) et d'y placer les solutés pour simuler leur évolution en fonction des forces qu'ils subissent. La taille des systèmes simulés (de l'ordre de 10 nm) permet aujourd'hui d'étudier des systèmes complexes et de suivre leur composition (mélange, phases séparées, micelles, microémulsion) à des échelles de temps de 0,1 à quelques nanosecondes ( $10^{-12}$  s). Ces calculs permettent de décrire des processus rapides, à ces échelles de temps, comme la solvatation, mais aussi des phénomènes plus collectifs de diffusion, de transfert ou de séparation de phase.

Plusieurs types « d'expériences sur ordinateur » ont été développées au laboratoire du Pr G. Wipff dans le cadre de l'extraction liquide/liquide. L'une d'elles consiste à placer les solutés à l'interface entre deux boîtes de liquides purs et à laisser évoluer le système, les molécules pouvant ainsi migrer, en principe, « au choix » dans la phase où elles sont le plus soluble. Une autre expérience consiste à simuler la démixtion d'un mélange eau/« huile » parfaitement homogène contenant les molécules de solvant et de solutés réparties de manière aléatoire. De nombreux exemples ont

## Encadré 3

## Simulations sur ordinateur de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet de simuler, à partir des lois de la mécanique classique ( $F_i = m_i \gamma_i = - \text{grad } U_i$ ), les trajectoires des atomes au cours du temps. Une résolution numérique des équations classiques du mouvement conduit aux trajectoires atomiques et aux énergies cinétique et potentielle à une température donnée. L'énergie potentielle est calculée avec un modèle empirique (« champ de forces ») où le système est constitué d'un ensemble de « boules » (atomes) et de « bâtonnets » (liaisons). Les interactions entre les atomes se décomposent en une composante intramoléculaire (énergies de déformation harmoniques des liaisons, des angles et dièdres) et une composante « intermoléculaire » décrivant les interactions entre atomes « non liés » (c'est-à-dire séparés par plus de deux liaisons), comme l'indique la figure C1. Les interactions « non liées » sont décrites par un terme coulombien (en  $q_i q_j / r_{ij}$ ) et un terme de van der Waals (potentiel en 6-12). La distribution des électrons, considérée comme implicite, est localisée sur les liaisons et représentée par des charges atomiques. Ces charges peuvent être ajustées de façon à reproduire le moment dipolaire de la molécule ou la surface de potentiel électrostatique obtenue par des calculs *ab initio*. En pratique, la trajectoire de chacun des atomes  $i$  est obtenue en résolvant pas à pas (à environ chaque femtoseconde, soit  $10^{-15}$  s) les équations du mouvement, ce qui limite, pour des systèmes contenant quelques dizaines de milliers d'atomes, les durées de simulations de quelques centaines de ps à quelques ns. Après calcul des trajectoires, la représentation infographique du système permet d'analyser les interactions entre les solutés et les solvants en simplifiant le système à souhait (couches de solvatation, tranches de solvant) ainsi que les propriétés structurales et énergétiques.



Figure C1 - Composantes du champ de force. De gauche à droite : déformations des liaisons, angles, dièdres et interactions entre atomes non liés.

En pratique, les simulations décrites ici sont effectuées sur une boîte d'environ  $50 \times 50 \times 100 \text{ \AA}^3$  contenant environ 800 molécules de solvant organique ( $\text{CO}_2$  ou chloroforme) et 2 500 molécules d'eau (voir figure C2). Pour plus de détails, voir les références [6-12].

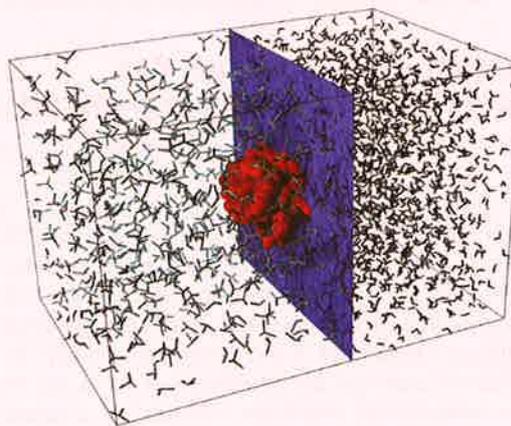


Figure C2 - Boîte de simulation d'une interface liquide/liquide.

ainsi été étudiés avec un solvant organique classique (le chloroforme) : la complexation et l'extraction de cations alcalins par des éthers-couronne [6], des calixarènes [7] ou des cryptands [8], l'extraction d'anions halogénures par des cages tétrammonium [9], d'ions lanthanides et actinides par des ligands phosphorylés comme le TBP [10] ou par des molécules plus élaborées développées dans le cadre du tri des déchets radioactifs [11]. Ces « expériences » ont mis en évidence le rôle primordial de l'interface entre les deux liquides. Dans cet article, nous montrons l'apport de telles simulations étendues au cas de l'extraction « supercritique ». Après la question de la nature de l'interface entre l'eau et le CO<sub>2</sub> supercritique, nous illustrerons deux exemples d'extraction d'ions : celle du césium par un calixarène [12], puis celle du nitrate d'uranyle par le TBP [10, 13]. Ces deux exemples sont intéressants du point de vue fondamental, mais aussi pour leurs applications potentielles en chimie « verte » (séparation d'ions radioactifs en utilisant un solvant écologique).

### Propriétés de l'interface eau/CO<sub>2</sub> supercritique

La figure 2 nous montre une vue instantanée de la surface de l'interface entre l'eau et le CO<sub>2</sub> supercritique. Elle indique que celle-ci n'est pas plane, mais rugueuse et présente des creux et des bosses qui s'échangent de manière dynamique pendant la simulation. L'interface est plus épaisse que dans le cas des solvants classiques (comme le chloroforme), ce qui est dû à un mélange de solvants plus important, l'eau et le CO<sub>2</sub> supercritique étant légèrement miscibles. Il en résulte une tension de surface plus faible dans le cas du CO<sub>2</sub> supercritique, ce qui devrait être favorable pour l'extraction, la surface pouvant être plus facilement franchie par les solutés que l'on désire extraire.

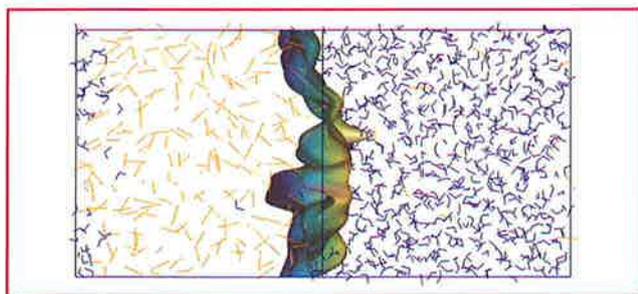


Figure 2 - Surface « séparant » le CO<sub>2</sub> (à gauche) et l'eau (à droite).

### Extraction du césium par des calixarènes : des calculs prospectifs...

Dans les solvants organiques « classiques », l'extraction sélective du Cs<sup>+</sup> est effectuée par des ligands de type calixarène comme le « calixC6 » (Calix[4]arène-couronne-6 de conformation 1,3-alternée, voir figure 3) dont l'éther-couronne et les cycles aromatiques piègent le cation de façon très efficace et sélective. Aucune expérience sur ce type de système n'a encore été effectuée en condition supercritique. Cependant, il est intéressant de simuler leur comportement dans un but prospectif et de comparer les résultats obtenus aux interfaces CO<sub>2</sub>/eau et chloroforme/eau.

La simulation d'une solution concentrée de ligands calixC6 libres à l'interface CO<sub>2</sub>/eau montre que ce sont des

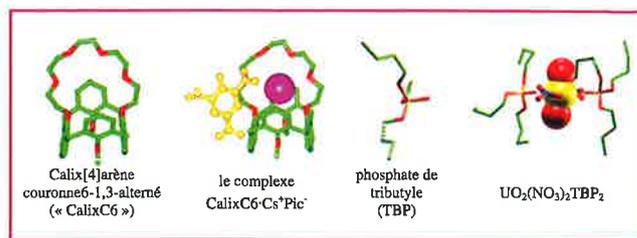


Figure 3 - Ligands et complexes simulés.

tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface entre les deux liquides (voir figure 4). Au cours de la dynamique, ils oscillent à l'interface tout en restant du côté de la phase organique. Malgré leur caractère hydrophobe, tous les calixC6 sont restés adsorbés à l'interface. Au début de la simulation, tous étaient orientés avec leur partie hydrophile (couronne polyéther) pointant vers l'eau et leur partie hydrophobe (cycles aromatiques) dans la phase organique. Après 1 ns, certains ont gardé leur orientation initiale, tandis que d'autres se sont retournés de 180° de façon à complexer une molécule d'eau du côté CO<sub>2</sub>, liée à l'eau massive par un cône d'eau (« doigt d'eau », voir figure 4). Ce réseau d'eau conduit à des interactions attractives par liaisons hydrogène. Le fait que ces ligands ne migrent pas dans l'eau, mais restent adsorbés à l'interface, résulte d'un compromis entre cette attraction et l'énergie qu'il faudrait fournir pour « faire un trou » dans l'eau (énergie de cavitation).

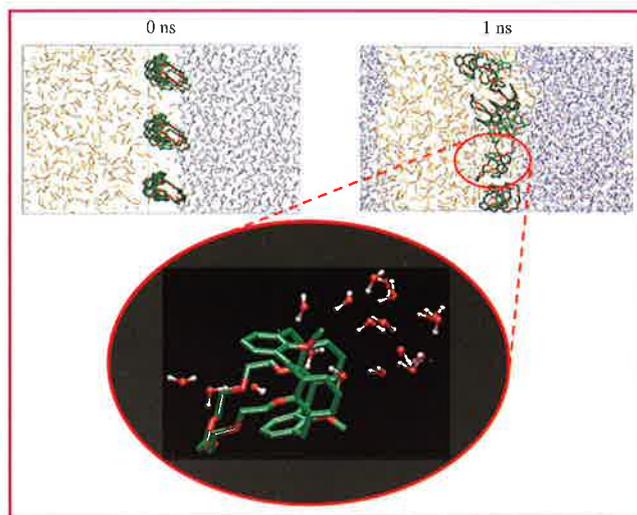


Figure 4 - Simulation d'une monocouche de 9 calixC6 à l'interface CO<sub>2</sub>/eau.

En haut : vues initiale (à 0 ns) et finale (après 1 ns de dynamique moléculaire). En bas : vue agrandie d'un calixarène en interaction avec un « doigt d'eau ».

Nous avons ensuite simulé 9 complexes de calixC6-Cs<sup>+</sup>Pic<sup>-</sup> placés initialement en « monocouche » à l'interface. En se basant sur les résultats d'extraction classique, on s'attendrait à les voir migrer vers le CO<sub>2</sub>, mais ce n'est pas le cas. En effet, après 1 ns de simulation, tous ces complexes restent adsorbés à l'interface entre les deux liquides qui forment à nouveau deux phases bien distinctes (voir figure 5). Les complexes calixC6-Cs<sup>+</sup>, plus hydrophiles que les ligands libres calixC6, se situent plus profondément du côté eau de l'interface, les cations Cs<sup>+</sup> étant hydratés par des molécules d'eau interfaciale. Les contre-ions picrate (Pic<sup>-</sup>) se trouvant aussi à l'interface, ils forment avec les complexes une monocouche insaturée quasiment neutre.

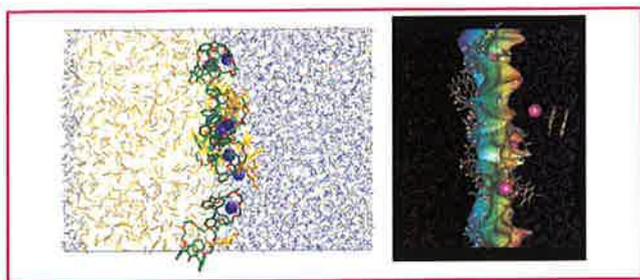


Figure 5 - Simulation d'une monocouche de 9 complexes calixC6-Cs<sup>+</sup>Pic<sup>-</sup> à l'interface CO<sub>2</sub>/eau.

A gauche : vue finale après 1 ns de simulation. A droite : surface de l'eau où s'adsorbent complexes et contre-ions.

Ces anions ont un caractère tensioactif et ont tendance à s'empiler par interactions  $\pi$ - $\pi$ , du côté eau de l'interface (comme dans l'eau massique), pour former des oligomères de 2 à 5 anions. D'autres simulations ont montré que les anions picrates (dans des sels CsPic) et les complexes calixC6-Cs<sup>+</sup> (sans contre-ions), étaient intrinsèquement tensioactifs. Ce caractère tensioactif est donc renforcé ici par leurs interactions mutuelles à l'interface.

### Extraction du nitrate d'uranyle par le TBP : des simulations de démixtion de mélanges binaires en lien direct avec l'expérience

La complexation et l'extraction des ions uranyle et plutonyle par le TBP sont les processus clés du procédé industriel PUREX utilisé pour séparer ces ions des déchets radioactifs. Dans ce procédé, on part des combustibles irradiés dissous dans une solution concentrée d'acide nitrique (environ 6 à 7 M), et l'on procède à l'extraction des ions en utilisant un mélange de solvants organiques (kérosène, dodécane) contenant 30 % de TBP en volume. L'uranium (VI) est extrait sous forme du complexe UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub> à cause des fortes concentrations en acide nitrique. Il a été montré par Wai *et coll.* que l'on pouvait de même extraire l'ion uranyle par du TBP à partir d'une solution aqueuse vers le CO<sub>2</sub> supercritique. Un nouveau procédé permet même de traiter directement l'oxyde d'uranyle solide par un mélange d'acide nitrique et de TBP, en solution dans le CO<sub>2</sub>, ce qui évite de le dissoudre dans une solution acide aqueuse comme dans le cas du procédé PUREX [14-15].

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu lors de ces expériences d'extraction supercritique, nous avons simulé, par dynamique moléculaire, différents systèmes contenant des sels d'uranyle, du TBP et de l'acide nitrique, et étudié l'influence de la concentration en TBP et en acide nitrique sur la complexation et l'extraction de cations uranyle vers le CO<sub>2</sub>. Nos interrogations majeures ont concerné la nature de l'interface entre l'eau et le CO<sub>2</sub> et la façon dont les complexes se forment et sont extraits.

Les simulations montrent que pour des solutions faiblement concentrées en TBP (30 molécules de TBP dans la boîte de simulation, soit une concentration de 0,7 M, voir figure 6), l'eau et CO<sub>2</sub> se séparent complètement et forment une interface qui est plus ou moins couverte par les molécules extractantes. Comme les deux phases, totalement mélangées à 0 ns, se séparent rapidement (en environ 1 ns), on peut considérer qu'en réalité l'eau et le CO<sub>2</sub> ne sont jamais mélangés au niveau microscopique, mais qu'ils

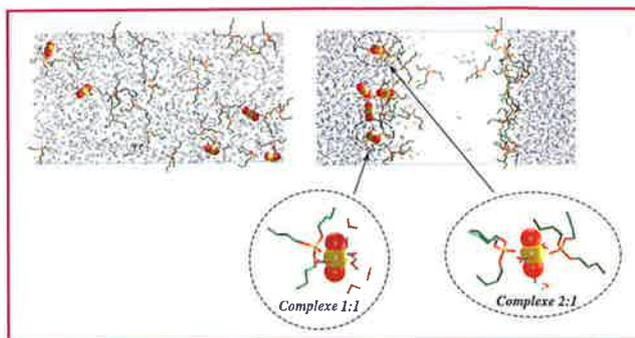


Figure 6 - Séparation de phases d'un système binaire CO<sub>2</sub>/eau contenant 5 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 30 TBP.

Vues initiale (à gauche) et finale (à droite) ; seule l'eau est montrée pour plus de clarté.

forment des microphases distinctes séparées par des interfaces « abruptes » où s'adsorbent molécules extractantes et complexes. Le résultat le plus important concerne la complexation spontanée « sur ordinateur » des cations uranyle par une ou deux molécules de TBP, conduisant aux espèces UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP) et UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub>. C'est cette dernière qui est extraite expérimentalement, mais d'après les simulations (figure 6), on n'observe pas d'extraction de ces complexes, ceux-ci s'adsorbant à l'interface.

Quand la concentration en TBP est doublée ou quadruplée (voir figure 7), on n'observe plus d'interface bien définie entre les deux solvants mais des « bulles » d'eau entourées d'une phase mixte TBP/CO<sub>2</sub>. Ainsi, à des concentrations élevées (environ 1,5 M), le TBP ne se comporte plus comme un tensioactif, mais comme un co-solvant hydrophobe de la phase CO<sub>2</sub>. Il joue également le rôle de complexant du nitrate d'uranyle et, en accord avec le principe de Le Chatelier, quand sa concentration augmente, celle de ses complexes avec l'uranyle et celle du complexe UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub> augmentent également.

Les simulations du même système dans lequel on a ajouté de l'acide nitrique (voir figure 7) montrent l'importance de l'acidité. En effet, on observe également la formation des complexes d'uranyle, mais ceux-ci sont maintenant extraits vers la phase supercritique ! L'acide nitrique (représenté par les espèces HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) est en compétition avec le

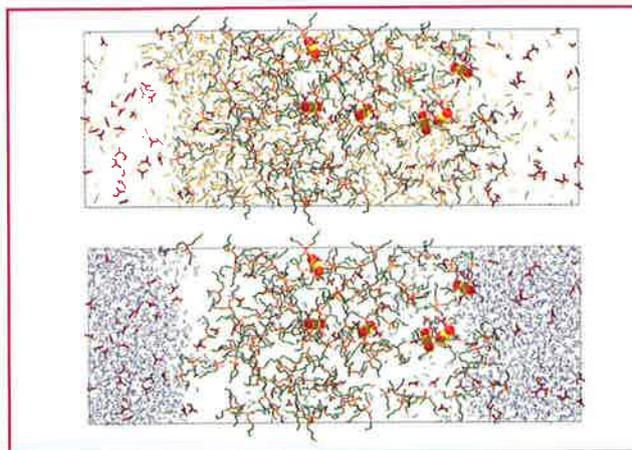


Figure 7 - Résultat de la simulation de la séparation de phase d'un mélange binaire CO<sub>2</sub>/eau contenant 6 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 120 TBP + 36 (HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).

Le CO<sub>2</sub> (en haut) et l'eau (en bas) sont montrés séparément pour plus de clarté.

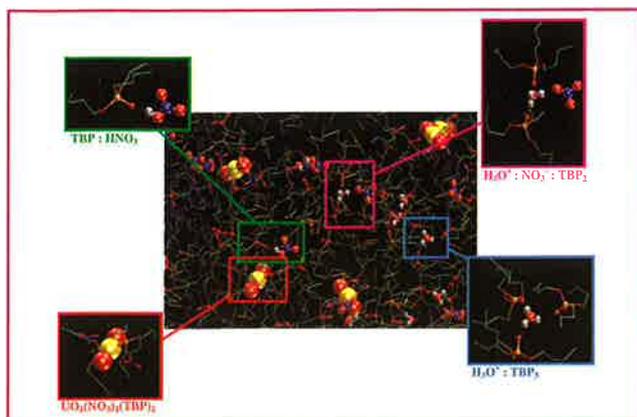


Figure 8 - Vue agrandie du système de la figure 7, montrant les différents « complexes » formés spontanément au cours de la simulation.

nitrate d'uranyle pour complexer le TBP. A l'interface, les espèces  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  effectuent des liaisons hydrogène avec des molécules de TBP, formant des complexes  $\text{HNO}_3(\text{TBP})$  et  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{TBP})_3$  dont certains sont extraits dans la phase organique (figure 8). Pour former et extraire des complexes  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ , il faut donc utiliser une concentration élevée en TBP, en excès par rapport à l'acide. On observe un effet de synergie entre les molécules de TBP et d'acide, qui facilite l'extraction du nitrate d'uranyle. En effet, les interactions acide/TBP accroissent la concentration de TBP à l'interface, ce qui réduit la tension de surface et conduit à la formation d'une phase mixte où la complexation est facilitée par la forte concentration locale en eau.

Ces simulations avec des concentrations croissantes en TBP montrent l'évolution d'une interface  $\text{CO}_2$ /eau bien définie vers des microémulsions, ce qui favorise la capture et l'extraction des ions métalliques. En effet, sans agent de synergie, la concentration en ions « durs » comme les lanthanides ou les actinides à l'interface est très faible ; ces ions sont en effet « repoussés » par l'interface, ce qui rend difficile leur complexation par des molécules extractantes qui se trouvent à l'interface. Lorsque la concentration en agents de synergie, comme le TBP et l'acide, augmente, la tension de surface diminue, ce qui facilite l'approche des ions à l'interface, où ils peuvent être complexés. Nous pensons que des agents perfluorés utilisés en extraction pour « modifier » le  $\text{CO}_2$  changent également les propriétés de l'interface avec l'eau et induisent la formation d'assemblages supramoléculaires de type microémulsions ou micelles. Des études récentes ont montré que l'extraction de lanthanides est particulièrement facilitée par le CMPO (dérivé de carbamoylphosphine oxyde) à la surface de micelles anioniques [16]. Cette tendance est en accord avec nos simulations.

### Apport des simulations... importance de l'expérience

Les simulations de dynamique moléculaire permettent d'obtenir des vues microscopiques des phénomènes mis en jeu lors de l'extraction par un fluide supercritique et de comprendre les interactions moléculaires multiples dans ces mélanges complexes.

Ces résultats, comparés à ceux obtenus avec des solvants organiques classiques, montrent beaucoup d'analogies : eau et « huile » (chloroforme ou  $\text{CO}_2$  supercritique) forment des phases distinctes séparées par une interface bien définie

où molécules extractantes et complexes s'adsorbent. Dans le cas du  $\text{CO}_2$ , les interfaces entre liquides purs sont néanmoins moins abruptes et plus « épaisses », ce qui est dû à une plus grande mobilité des molécules de  $\text{CO}_2$  et à une plus grande miscibilité du  $\text{CO}_2$  avec l'eau.

Les résultats des simulations ont des implications importantes en ce qui concerne le mécanisme d'extraction : comme la majorité des ligands et des complexes étudiés se trouvent à l'interface, il est clair que la capture de l'ion et sa sélection (reconnaissance) par le ligand doivent avoir lieu à l'interface. Sur le plan méthodologique, les calculs effectués sur des systèmes qui tiennent compte des effets de concentration, d'acidité et de co-solvant (voir figure 6) indiquent qu'il faut tenir compte de la complexité et de l'hétérogénéité des systèmes lors des simulations.

Ces simulations ont été motivées par des études expérimentales en phases organique classique et supercritique. Les résultats doivent stimuler de nouvelles études expérimentales, en particulier sur les problèmes interfaciaux et sur la nature des solutions liquides hétérogènes. En ce qui concerne les simulations, il s'agira de passer du microscopique au mésoscopique pour étudier, par exemple, les interactions entre des microgouttelettes d'eau formées dans un milieu organique, ou bien des micelles constituées de molécules extractantes complexant des ions métalliques. On passe ainsi à des échelles de temps plus longues mais, avec le développement de l'informatique et des outils théoriques, la mise en œuvre de ces simulations devient envisageable.

### Remerciements

Je remercie l'équipe du laboratoire MSM, particulièrement son directeur Georges Wipff pour son soutien permanent et Étienne Engler sans qui ces calculs n'auraient jamais pu être effectués, et tous les membres de l'UMR 7551 (dirigée par Alain Dedieu), notamment Chantal Daniel pour ses bons conseils.

Je tiens également à remercier la division Chimie physique pour m'avoir décerné le prix de thèse en 2002.

### Références

- [1] Hauthal W.H., *Chemosphere*, **2001**, *43*, p. 123.
- [2] Erkey C., *J. Supercrit. Fluids*, **2000**, *17*, p. 259.
- [3] Smart N.G., Carleson T.E., Elshani S., Wang S., Wai C.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, p. 1819.
- [4] Wai C.M., Wang S., *J. Chromatogr. A*, **1997**, p. 369.
- [5] Wai C.M., Kulyako Y., Yak H.-K., Chen X., Lee S.-J., *Chem. Comm.*, **1999**, p. 2533.
- [6] Troxler L., Wipff G., *Anal. Sci.*, **1998**, *14*, p. 43.
- [7] Muzet N., Engler E., Wipff G., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 10772.
- [8] Jost P., Galand N., Schurhammer R., Wipff G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, p. 335.
- [9] Chaumont A., Wipff G., *J. Comput. Chem.*, **2002**, *23*, p. 1532.
- [10] Baaden M., Schurhammer R., Wipff G., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 434.
- [11] Coupez B., Boehme C., Wipff G., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 9484.
- [12] Schurhammer R., Berny F., Wipff G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, p. 647.
- [13] Schurhammer R., Wipff G., *Separations and Processes using supercritical Carbon Dioxide*, A.S. Gopalan, C. Wai, H. Jacobs (eds), ACS, **2003**, vol. 860, Chap. 15, p. 223-244.
- [14] Wang S.F., Lin Y.H., Wai C.M., *Separ. Sci. Technol.*, **2003**, *38*, p. 2279.
- [15] Enokida Y., Yamamoto I., Wai C.M., *Acs Sym. Ser.*, **2003**, *860*, p. 10.
- [16] Naganawa H., Suzuki H., Tachimori S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *270*, p. 3247.



**Rachel Schurhammer**

est maître de conférences au Laboratoire de modélisation et simulations moléculaires\* dirigé par le professeur Georges Wipff. Elle a reçu le prix thèse 2002 de la division Chimie physique de la SFC.

\* Laboratoire MSM-UMR 7551, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Courriel : rschurhammer@chimie.u-strasbg.fr

# Discrimination chirale dans des complexes formés en jet supersonique

## Une étude spectroscopique des forces responsables de la discrimination chirale

Nathalie Seurre, Katia Le Barbu-Debus, Françoise Lahmani et Anne Zehnacker-Rentien

### Abstract

#### Chiral discrimination in jet-cooled complexes

Chiral discrimination plays a key role in life chemistry and rests on the formation of diastereoisomeric contact pairs, which are often transient in nature and involve specific interactions. The use of supersonic expansions, combined with laser spectroscopy, offers a unique tool to stabilise and characterise these weakly bound complexes in the gas phase. These experiments give information on the nature of the forces responsible for chiral recognition at the molecular level. The principle of the experiment rests on complexation of a fluorescent chiral chromophore, in a given enantiomeric form, by both enantiomers of a chiral molecule. The non-equivalence of the diastereoisomeric complexes manifests itself by a specific shift of the energy levels, in the ground or excited electronic states, as well as in the vibrational states or in the ion. The specificity of the shift of the electronic or vibrational transitions is used to characterise spectroscopically the diastereoisomeric complexes. We present here energetic and structural aspects. The binding energy of diastereoisomeric complexes formed between two chiral alcohols has been obtained by measuring the appearance threshold of the fragment ions resulting from the dissociative ionisation of the complexes. In the case presented here, (1-phenyl-ethanol/butan-2-ol), the homochiral complex is more stable by 0.7 kcal/mol. than the heterochiral pair. Systems involving several hydrogen bonds have also been studied. We present here complexes containing a fluorescent alcohol and an aminoalcohol. Vibrational spectroscopy experiments, together with quantum chemistry calculations, show that both interaction sites of the aminoalcohol (OH and NH<sub>2</sub>) compete in the H-bond formation with the chromophore, and that this competition depends on chirality.

### Mots clés Key-words

**Complexes de van der Waals, jet supersonique, discrimination chirale, spectroscopie laser.**  
**Van der Waals complexes, supersonic expansion, chiral discrimination, laser spectroscopy.**

La chiralité est une notion qui, depuis les travaux de Pasteur (1848), est bien connue des chimistes [1]. Elle caractérise la propriété qu'ont certaines molécules de ne pas être superposables à leur image dans un miroir. Le cas particulier du carbone asymétrique, possédant quatre substituants différents, est illustré *figure 1*. Ces molécules existent sous la

forme de deux énantiomères et jouent un rôle fondamental dans la chimie du vivant. Les acides aminés, constituants des protéines, sont chiraux (à l'exception de la glycine), et seul leur énantiomère L existe à l'état naturel. De même, les sucres n'existent que sous leur forme énantiomère D, et l'ADN que sous la forme droite de sa double hélice.

Outre la découverte de l'aspect moléculaire de la chiralité (l'acide tartrique possède un pouvoir rotatoire en solution bien qu'il ait perdu sa structure cristalline), l'importance des travaux de Pasteur a été de relier la chiralité à la chimie du vivant et d'en faire l'une de ses caractéristiques essentielles. Les processus impliqués dans la chimie du vivant sont hautement énantiosélectifs. En effet, deux énantiomères possèdent des propriétés identiques quand ils sont dans un environnement symétrique, mais distinctes quand ils sont confrontés à un environnement lui-même chiral, ce qui est fréquent dans les processus liés au vivant : les sites d'action des médicaments sont souvent chiraux, ce qui conduit les deux énantiomères d'un même produit à posséder des propriétés très différentes. Il est communément admis que cette différence de comportement, ou discrimination chirale,

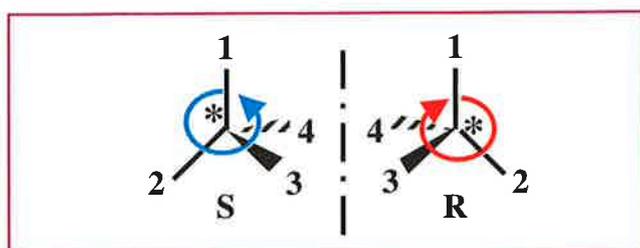


Figure 1 - Schéma illustrant le phénomène de chiralité dans le cas d'un carbone asymétrique, pour lequel on utilise la notation de Cahn-Ingold-Prelog R et S. L'isomère R n'est pas superposable à son image spéculaire, l'isomère S.

se produit par l'intermédiaire de paires de contact faiblement liées, qui impliquent des interactions spécifiques. La spécificité de ces interactions joue aussi un rôle important dans les techniques de séparation d'énantiomères par chromatographie. Pour que deux énantiomères soient séparables sur une colonne à phase stationnaire chirale, il faut que se forment entre les espèces à séparer et la colonne, des diastéréoisomères sièges d'interactions spécifiques. Un schéma communément admis invoque la règle dite « des trois points d'ancrage » avancée par Pirkle [2], et décrite *figure 2*. Ce modèle empirique suppose que deux espèces peuvent être séparées si elles présentent trois points d'interaction avec la phase stationnaire, dont un au moins est énantiosélectif.

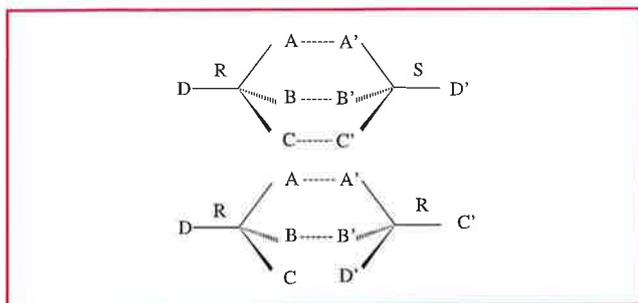


Figure 2 - Schéma illustrant les interactions spécifiques entre deux espèces chirales.

La nature transitoire des paires de contact impliquées dans la discrimination chirale rend leur étude difficile en phase condensée. C'est dans l'optique de comprendre la structure de ces paires de contact et la nature des forces qui y entrent en jeu que nous avons abordé l'étude en phase gazeuse de complexes formés entre molécules chirales.

La démarche que nous suivons consiste à former et à isoler en jet supersonique des complexes faiblement liés entre molécules chirales, et à sonder leur structure par des méthodes spectroscopiques, afin d'étudier au niveau microscopique la nature des forces responsables de la reconnaissance chirale [3-6]. Nous avons d'abord étudié ces interactions énantiosélectives dans des complexes formés entre deux alcools. L'interaction principale est dans ce cas la liaison hydrogène entre les deux groupements alcools. Les autres interactions, dont nous avons étudié le rôle, peuvent être les forces de dispersion impliquant un nuage aromatique, ou des liaisons hydrogène plus faibles qui existent entre une fonction alcool et des électrons  $\pi$ . Nous avons ensuite étendu ce travail à des composés bifonctionnels pour comprendre le rôle de liaisons hydrogène multiples dans la discrimination chirale.

## Méthodes expérimentales

### Le jet supersonique

Les jets supersoniques sont aujourd'hui couramment utilisés pour l'étude en phase gazeuse de molécules ou d'agrégats atomiques ou moléculaires. Ils consistent en une détente adiabatique des espèces à étudier maintenues à une température comprise entre 20 et 200 °C, diluées dans un gaz neutre (hélium) à une pression de quelques atm, à travers une tuyère de faible diamètre, dans une enceinte maintenue

sous vide ( $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  torr). On obtient ainsi un alignement des vitesses des molécules selon l'axe de la détente (d'où le nom de « jet ») et un refroidissement de leurs degrés internes de liberté. Ces conditions expérimentales permettent donc d'obtenir des molécules isolées (elles ne subissent pas de collision pendant la durée d'observation), froides (quelques K), ainsi que des complexes faiblement liés qui seraient détruits par l'agitation thermique à température ambiante.

### Principe de l'expérience

Le principe de l'expérience, représenté *figure 3*, repose sur l'observation du déplacement des transitions électroniques ou vibrationnelles du chromophore chirale utilisé comme sonde, quand il est complexé avec les deux énantiomères d'une molécule chirale. La formation d'un complexe se traduit par un abaissement des niveaux d'énergie par rapport au chromophore isolé (effet de solvant au niveau microscopique). A cause de la non-équivalence des paires homochirale (RR) et hétérochirale (RS), cette stabilisation est différente dans le complexe homochiral et dans le complexe hétérochiral. Comme le déplacement des niveaux d'énergie n'est pas le même dans l'état fondamental, les états vibrationnel ou électronique excité, ou dans l'ion, on observe une différence dans les énergies de transition électronique ou vibrationnelle et dans le potentiel d'ionisation. Ces différences sont infimes, quelques  $\text{cm}^{-1}$ , c'est-à-dire moins de 1 % de l'énergie de transition totale pour une transition électronique. C'est pourquoi l'utilisation conjointe des jets supersoniques et de la spectroscopie laser, qui conduit à l'obtention de spectres fins, est indispensable.

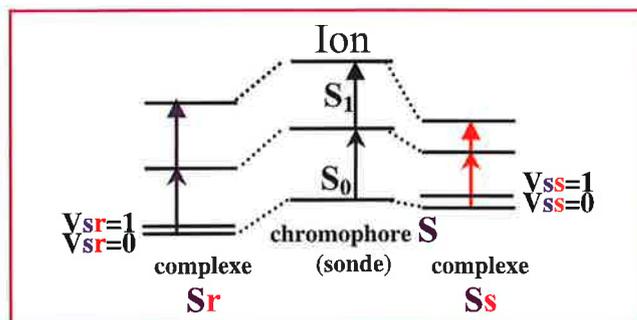


Figure 3 - Déplacement sélectif des niveaux d'énergie d'un chromophore chirale complexé par les deux énantiomères d'un solvant chirale.

Les premières expériences réalisées ont consisté à montrer que la non-équivalence des paires diastéréoisomères se traduit par des spectres d'excitation de la fluorescence différents, ainsi que des durées de vie de fluorescence différentes. Toutefois, la différence de signature spectroscopique observée dans les spectres de la transition électronique  $S_0$ - $S_1$  repose sur une différence d'énergie d'interaction à la fois dans l'état électronique fondamental et dans l'état électronique excité. Ces spectres ne donnent donc pas d'information directe sur la géométrie de la paire de contact et sur son énergie d'interaction. Nous avons donc abordé ces deux aspects en utilisant d'une part la spectroscopie vibrationnelle et d'autre part la mesure d'énergies de liaison par l'ionisation dissociative des complexes. Les techniques utilisées sont détaillées dans l'*encadré*.

## Les méthodes spectroscopiques

La plupart des expériences présentées ici reposent sur la fluorescence induite par laser d'un chromophore chiral dérivé du benzène ou du naphthalène. On étudie la modification de l'énergie de la transition électronique  $S_0-S_1$  du chromophore, due à la complexation, ou on utilise la fluorescence comme sonde dans des expériences de double résonance qui donnent accès à la spectroscopie vibrationnelle.

### Spectroscopie électronique

Le spectre de la transition électronique  $S_0-S_1$  est obtenu par fluorescence induite par laser (l'absorption vers l'état électroniquement excité est détecté par la fluorescence qu'il émet) ou par ionisation biphotonique par l'intermédiaire d'un état résonnant (REMPI). Dans ce type d'expérience, on utilise deux photons (figure A). Le premier induit la transition  $S_0-S_1$ , le complexe est ensuite porté dans l'état ionique  $D_0$  par l'absorption d'un deuxième photon. La condition de résonance augmente énormément l'efficacité du processus : quand le premier photon  $h\nu_1$  n'est pas accordé sur une transition électronique, l'efficacité d'ionisation est très faible. De plus, le fait qu'on forme des ions permet une sélection en masse des espèces par un spectromètre à temps de vol. On obtient ainsi, en faisant varier la fréquence  $h\nu_1$ , un spectre de la transition  $S_0-S_1$  d'une espèce possédant une masse donnée.

### Ionisation

L'énergie nécessaire pour ioniser le système est souvent inférieure à deux fois l'énergie de la transition  $S_0-S_1$ . L'ionisation peut alors être « à une couleur », les deux photons induisant respectivement les transitions  $S_0-S_1$  et  $S_1-D_0$  sont issus du même laser et ont la même longueur d'onde. Elle peut aussi être « à deux couleurs », quand les deux photons sont issus de lasers différents, soigneusement synchronisés et superposés. Dans ce cas, on peut fixer  $h\nu_1$  et faire varier  $h\nu_2$ . On mesure ainsi le seuil d'ionisation et le seuil de fragmentation des complexes. Il faut toutefois tenir compte du fait qu'on mesure un potentiel d'ionisation dit « vertical » : à cause du principe de Franck-Condon, l'absorption d'un photon conduit à un état excité ou un ion dont la géométrie est la même que celle de l'état fondamental. Si la géométrie d'équilibre de l'ion est différente de celle du neutre, et

c'est souvent le cas, on forme l'ion dans un état vibrationnellement excité, comme représenté sur la figure A. On ne mesure donc pas le potentiel d'ionisation adiabatique, qui correspondrait à la géométrie d'équilibre de l'ion. En revanche, le fait qu'on atteigne par excitation verticale des niveaux vibrationnels élevés des complexes rend optiquement accessibles des états situés au-dessus de la limite de dissociation, ce qui permet des expériences de fragmentation dans l'état ionique.

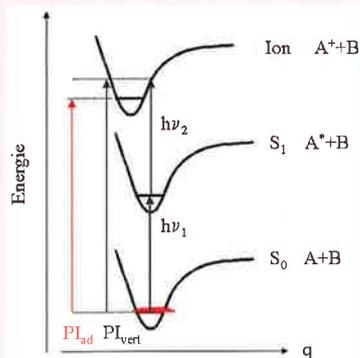


Figure A - Vue schématique de l'énergie potentielle d'un système AB, où A désigne le chromophore, en fonction d'une coordonnée intermoléculaire, dans l'état fondamental  $S_0$ , le premier état électronique excité  $S_1$ , et l'ion.

### Spectroscopie infrarouge : les techniques de double résonance

Pour obtenir directement des données sur l'état fondamental, on utilise la spectroscopie vibrationnelle. L'absorption infrarouge semble a priori le moyen le plus simple d'obtenir un spectre vibrationnel. Elle n'est néanmoins pas assez sensible pour détecter la faible concentration d'espèces présentes dans le jet. D'autre part, le spectre obtenu par absorption directe consiste en la superposition des spectres de toutes

les espèces en présence, molécules ou complexes, et n'est donc pas sélectif.

On utilise alors des méthodes de double résonance, reposant sur l'utilisation de deux lasers, qui émettent respectivement dans l'IR (laser « pompe ») et dans l'UV (laser « sonde »). La fréquence du laser sonde est accordée sur une transition électronique d'une espèce donnée. Il induit une fluorescence qui est une mesure de la population de cette espèce. On fait ensuite varier la fréquence du laser pompe dans le domaine des transitions vibrationnelles de cette espèce. Si sa fréquence est en résonance avec une transition issue de l'espèce sondée, le laser pompe induit une dépopulation de cet état. On observera alors une diminution de la fluorescence induite par la sonde (figure B). En faisant varier la fréquence du laser pompe, on obtient le spectre vibrationnel de l'espèce sondée sous forme de trous dans la fluorescence induite par le laser sonde. Outre sa sensibilité, due au fait qu'elle repose sur la fluorescence induite par laser, cette technique est très sélective : on n'enregistre que le spectre vibrationnel de l'espèce sélectionnée par la sonde. L'utilisation conjointe des jets supersoniques (basse température) et de la spectroscopie laser (résolution spectrale) permet de distinguer des entités dont les transitions électroniques diffèrent de quelques  $\text{cm}^{-1}$ . Des molécules dont les spectres d'absorption se recouvrent en solution, ou en phase gazeuse à température ambiante, se différencient aisément : on distingue des rotamères d'une molécule dans laquelle la rotation est libre à température ambiante (rotation du groupement OH dans le naphthol par exemple). Cette technique permet donc d'enregistrer séparément le spectre vibrationnel d'espèces qui absorbent dans le même domaine, en particulier différents conformères d'une molécule, différents isomères d'un complexe, ou les deux diastéréoisomères de complexes formés entre molécules chirales.

La figure C résume les dispositifs expérimentaux utilisés. Les spectres de la transition  $S_0-S_1$  par fluorescence induite par laser sont obtenus en focalisant le laser sur le jet supersonique et en détectant la fluorescence à angle droit avec un photomultiplicateur précédé d'un monochromateur utilisé en bande large. Les expériences de double résonance utilisent le même dispositif, on y ajoute un laser IR synchronisé et superposé avec le laser UV. Les expériences d'ionisation mettent en jeu une deuxième chambre, maintenue sous un vide plus poussé que la première, et dont elle est séparée par un écorceur, pour permettre l'utilisation d'un spectromètre de masse à temps de vol qui permet de sélectionner les ions formés selon leur masse.

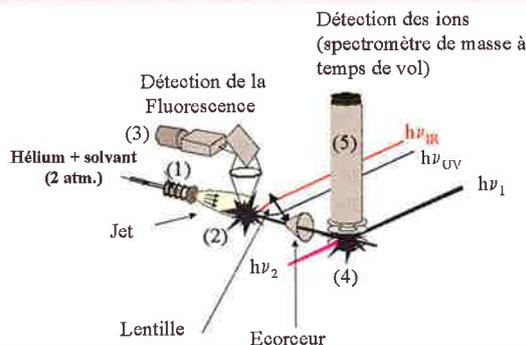


Figure C - Dispositif expérimental.

Le chromophore est vaporisé dans un four (1) et entraîné par un flux d'hélium. La détente de ce mélange provoque un refroidissement et un alignement des espèces qui sont alors soumises à l'excitation laser (2). La fluorescence émise est collectée par une lentille et envoyée sur un photomultiplicateur (3). Dans les expériences mettant en jeu l'ionisation, le jet écorcé entre dans la chambre d'ionisation (4) et les ions formés sont détectés par un spectromètre de masse à temps de vol (5).

## Aspect énergétique : mesure directe de l'énergie de liaison de complexes diastéréoisomères

La mesure directe de l'énergie de liaison de complexes diastéréoisomères en phase gazeuse est une donnée importante, car on peut la relier directement à la différence d'énergie d'interaction entre un substrat chiral et les deux énantiomères de l'espèce avec laquelle il interagit, et ce en l'absence des perturbations apportées par le solvant ou l'environnement [7]. La méthode utilisée repose sur la mesure de l'intensité du courant d'ions fragments issus de la dissociation du complexe en fonction de l'énergie déposée dans le système. Le *figure 4* résume le principe de l'expérience : un premier laser, de fréquence  $\nu_1$ , est en résonance avec une transition électronique d'une espèce donnée (la condition de résonance assure la sélectivité : on n'excite que l'espèce, molécule ou complexe, qui absorbe à cette longueur d'onde). Le deuxième laser, dont on fait varier la fréquence  $\nu_2$ , ionise le système : si l'énergie totale  $h\nu_1 + h\nu_2$  apportée au complexe est suffisante, l'ionisation s'accompagne d'une dissociation. On déduit l'énergie de liaison  $D_0$  du complexe dans son état fondamental de la mesure du seuil d'apparition (AP) des ions fragments en fonction de l'énergie apportée au système et du potentiel d'ionisation adiabatique ( $IP_{ad}$ ) de la molécule  $M$  isolée, selon l'équation suivante :

$$D_0 = AP(M^+ - \text{solvant} \rightarrow M^+ + \text{solvant}) - IP_{ad}(M)$$

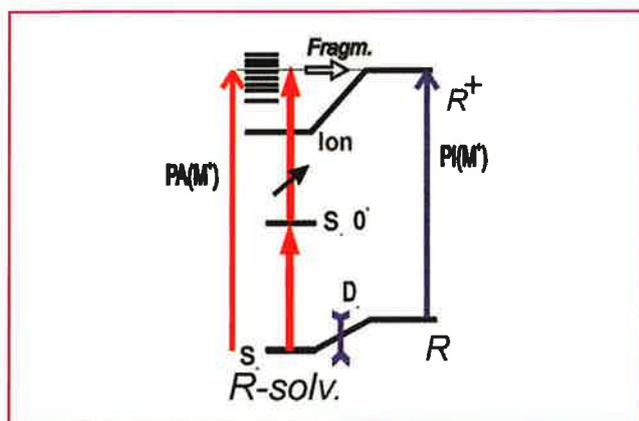


Figure 4 - Schéma de principe de la mesure de l'énergie de liaison d'un complexe de van der Waals dans son état fondamental par ionisation biphotonique résonnante à deux couleurs.

La *figure 5* montre le spectre de la transition électronique  $S_0-S_1$  du mélange 1-phényl-éthanol/butan-2-ol, obtenu par ionisation biphotonique à une couleur. Dans les conditions d'ionisation à une couleur, l'énergie totale déposée dans le complexe est très supérieure à celle qui est nécessaire pour provoquer l'ionisation dissociative du complexe. Les complexes subissent une fragmentation importante dans ces conditions expérimentales. Ceci montre clairement que la zone de Franck-Condon qu'on atteint à ces énergies est située bien au-dessus de la limite de dissociation du complexe dans son état ionique. Par conséquent, il est possible de diminuer progressivement l'énergie du deuxième photon jusqu'à ce qu'on atteigne le seuil de fragmentation. Il faut noter que le taux de fragmentation, très élevé dans les deux cas, est énantiosélectif : il est de 97 % pour le complexe RS et de 92 % pour le complexe RR. A cause de

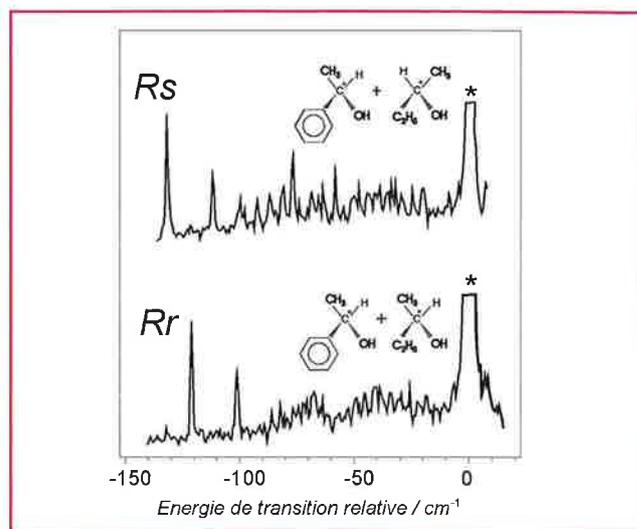


Figure 5 - Spectre électronique  $S_0-S_1$  des formes homochirales (Rr) et hétérochirales (Rs) du complexe 1-phényl-éthanol/butan-2-ol. La transition origine du 1-phényl-éthanol isolé, saturée dans les conditions de l'expérience, est repérée par \*.

la fragmentation, le spectre présenté ici a été enregistré à la masse du 1-phényl-éthanol. C'est pourquoi la transition origine 0-0 du chromophore, à  $37\,636\text{ cm}^{-1}$ , apparaît saturée. La formation de complexes se manifeste par l'apparition vers les basses énergies de raies peu intenses, dont l'origine est déplacée de  $-132$  et  $-121\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe hétérochiral et homochiral respectivement. Le spectre de chacun de ces complexes présente une progression vibrationnelle de  $17\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique d'un mouvement de torsion intermoléculaire. La similitude entre les deux signatures spectroscopiques montre que les complexes RR et RS possèdent des structures moléculaires similaires.

La *figure 6* représente la quantité d'ion fragment 1-phényl-éthanol<sup>+</sup> en fonction de l'énergie totale fournie au système, qu'on fait varier en modifiant la fréquence  $\nu_2$ . Le seuil de fragmentation est placé à  $72\,400\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe RR

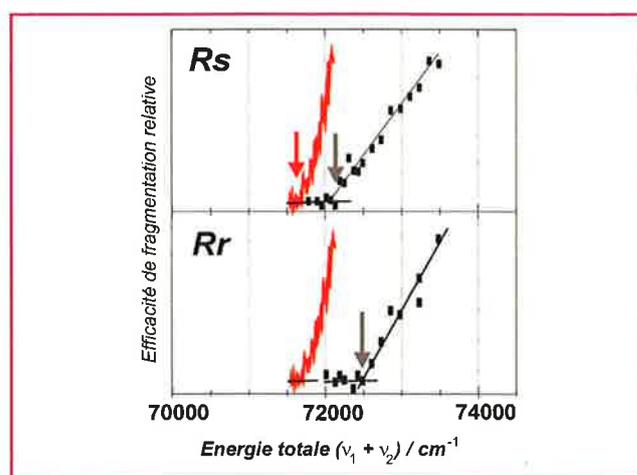


Figure 6 - Efficacités d'apparition de l'ion fragment 1-phényl-éthanol<sup>+</sup> issu de l'ionisation dissociative des complexes formés entre le R 1-phényl-éthanol et le S et R butan-2-ol. Le seuil est indiqué par une flèche. La courbe décrivant l'efficacité d'ionisation du chromophore en fonction de l'énergie est montrée en rouge. Le potentiel d'ionisation vertical est indiqué par une flèche.

et à  $72\,150\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe RS. Le complexe homochiral est donc plus stable de  $0,7\text{ kcal/mol}$  que le complexe hétérochiral. Cette différence est importante, elle est de l'ordre de l'énergie thermique à température ambiante. Il faut toutefois se garder de tirer des conclusions trop générales : la préférence homochirale observée ici dans le cas précis d'un complexe entre deux alcools ne peut pas être généralisée à d'autres systèmes.

Des calculs de chimie quantique ont montré que l'interaction qui contribue majoritairement à la formation d'un complexe est la liaison hydrogène, dans laquelle le 1-phényl-éthanol joue le rôle de donneur et le butan-2-ol celui d'accepteur. Cette liaison, qui constitue le point d'ancrage majoritaire, est très semblable dans les deux diastéréoisomères. C'est pourquoi les structures sont similaires. Les autres points d'ancrage sont assurés par la dispersion, résultant d'un repliement partiel de la chaîne alkyl du butan-2-ol sur le cycle aromatique du chromophore. Dans ce type de complexes, formés entre deux alcools dont l'un contient un noyau aromatique, la discrimination chirale repose donc sur l'énergie de dispersion.

Nous avons poursuivi ce travail par l'étude de complexes dans lesquels plusieurs points d'ancrage par liaison hydrogène sont possibles. On s'attend dans ces systèmes à une discrimination plus marquée, qui est observée dans les complexes formés entre un alcool et un aminoalcool décrits ci-après.

## Aspect structural

La spectroscopie infrarouge, en caractérisant les vibrations de molécules ou de complexes, apporte des informations structurales directes. La région que nous explorons est centrée autour de  $3\text{ }\mu\text{m}$ . C'est là que se situe la vibration d'élongation  $\nu(\text{OH})$  d'un alcool, qui est une sonde extrêmement sensible de la nature de la liaison hydrogène dans laquelle il est impliqué. Le plus souvent, plus l'interaction est forte, plus la liaison OH est affaiblie et par conséquent la fréquence du mode d'élongation  $\nu(\text{OH})$  déplacée vers les faibles énergies. Ce déplacement s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de la transition, et dans le cas d'une interaction très forte, d'un élargissement de la raie observée. On analyse les spectres de vibration en observant d'abord de façon qualitative la position, la largeur et l'intensité des bandes observées, selon l'échelle schématisée *figure 7*, puis en comparant les fréquences expérimentales à celles calculées pour les molécules isolées ou les complexes, dont la géométrie a auparavant été optimisée par des méthodes de chimie quantique [8].

Nous allons illustrer ceci sur l'exemple de complexes formés entre un chromophore chiral, le 2-naphtyl-éthanol, avec des

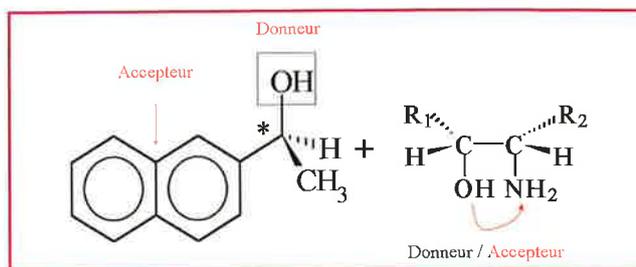


Figure 8 - Chromophore (2-naphtyl-1-éthanol), noté NapOH, et aminoalcool utilisés.

aminoalcools (*figure 8*). Comme on le verra plus loin, le chromophore possède une fonction alcool qui se comporte comme un donneur dans la liaison hydrogène qu'il forme avec les molécules auxquelles on le complexe. Le cycle aromatique se comporte en outre comme un accepteur de liaison hydrogène.

Les aminoalcools sont des molécules bifonctionnelles et présentent à ce titre deux sites de complexation potentiels, le groupement amino et le groupement hydroxy, qui entrent en compétition pour former une liaison avec le groupement OH du chromophore. Toutefois, dans leur forme la plus stable en phase gazeuse, le site  $\text{NH}_2$  n'est pas disponible parce qu'il est engagé dans une liaison intramoléculaire avec OH. La situation est très différente en phase liquide où la liaison intramoléculaire s'ouvre au profit de liaisons intermoléculaires. Nous allons décrire ici deux cas caractéristiques impliquant des molécules similaires, comportant respectivement un alcool secondaire et un alcool primaire, le 1-amino-2-propanol et le 2-amino-1-butanol.

## Discrimination sur la nature de la liaison intermoléculaire : cas du complexe NapOH/1-amino-2-propanol

La *figure 9* montre le spectre d'excitation de la fluorescence d'un mélange racémique NapOH/1-amino-2-propanol. Les

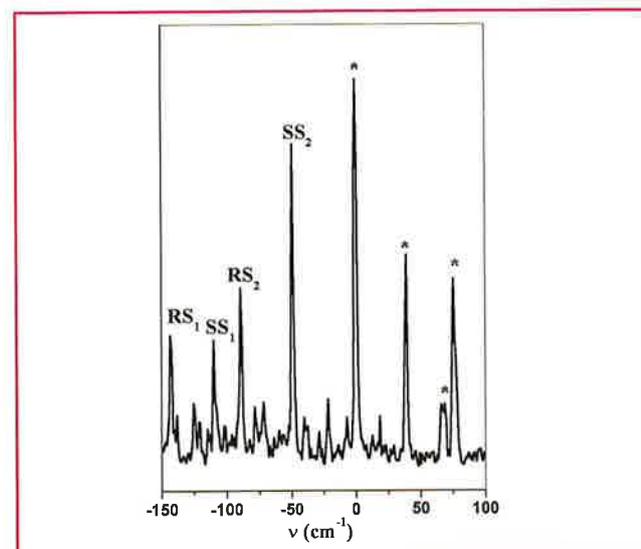


Figure 9 - Spectre d'excitation de la fluorescence d'un mélange racémique NapOH/1-amino-2-propanol.

Les transitions dues au chromophore isolé sont désignées par \*. Les complexes homochiraux et hétérochiraux sont désignés respectivement par SS et RS. Chacun d'entre eux existe sous deux formes, désignées par les indices 1 et 2.

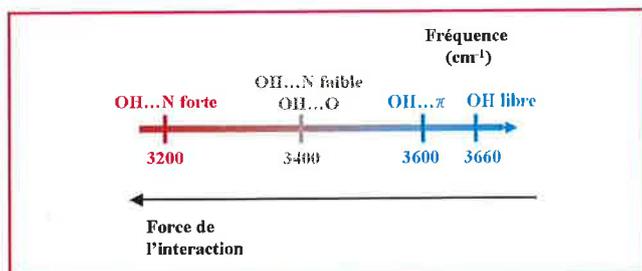


Figure 7 - Échelle de déplacement de la fréquence du mode d'élongation  $\nu(\text{OH})$  d'un alcool en fonction de l'environnement.

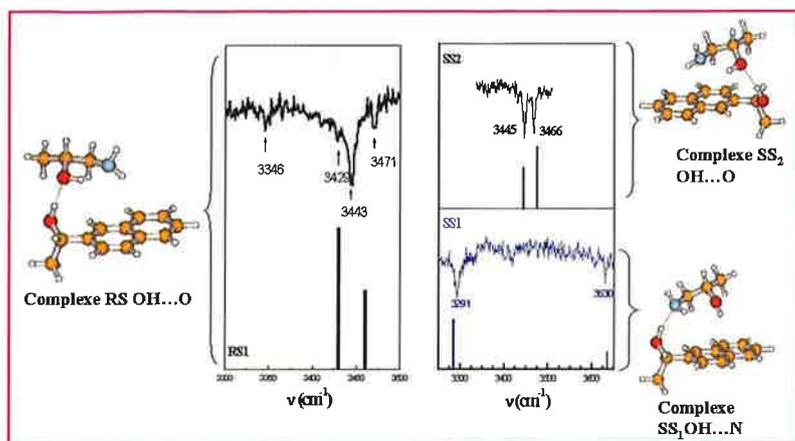


Figure 10 - Structures calculées et spectres infrarouges expérimentaux et simulés des complexes formés entre le 2-naphtyl-1-éthanol et le 1-amino-2-propanol.

Les calculs sont faits au moyen d'une approche de type « fonctionnelle de la densité ». La structure des complexes auxquels ces spectres sont attribués est désignée par une accolade.

molécules sont utilisées ici sous leur forme racémique. Le spectre présenté est donc la superposition des absorptions dues aux complexes SS et RS, mais l'utilisation de produits énantiomériquement purs permet d'attribuer les bandes observées à chacun des diastéréoisomères.

Pour connaître la structure des complexes responsables des raies  $RS_1$ ,  $RS_2$ ,  $SS_1$  et  $SS_2$ , nous avons enregistré le spectre infrarouge dans la région du mode d'élongation  $\nu(\text{OH})$ , en plaçant la sonde sur chacune de ces transitions électroniques. Les raies  $RS_1$  et  $RS_2$  correspondent à deux complexes RS aux structures semblables, comme l'atteste la similitude de leurs spectres vibrationnels. La figure 10 montre le spectre vibrationnel obtenu en plaçant la sonde sur  $RS_1$ . La fréquence des deux principales transitions, observées à 3 443 et 3 471  $\text{cm}^{-1}$ , les situe dans le domaine des liaisons hydrogène de force moyenne. On conclut de la comparaison entre les spectres expérimentaux et ceux calculés par des calculs de chimie quantique que ce complexe consiste en l'addition du groupement OH du chromophore sur l'atome d'oxygène de l'aminoalcool, dont la liaison intramoléculaire est maintenue intacte. On appellera cette structure « complexe d'addition de type OH...O », sa structure calculée est présentée figure 10. Les vibrations  $\nu(\text{OH})$  du complexe (3 443 et 3 471  $\text{cm}^{-1}$ ) sont déplacées vers les faibles énergies par rapport aux modes d'élongation  $\nu(\text{OH})$  localisé sur le chromophore (3 647  $\text{cm}^{-1}$ ) mais aussi sur le solvant (3 556  $\text{cm}^{-1}$ ). La formation de la liaison hydrogène intermoléculaire a donc pour conséquence de renforcer la liaison intramoléculaire. On observe également dans le spectre des raies de plus faible intensité, à 3 346 et 3 429  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique localisés sur le groupement  $\text{NH}_2$ .

Contrairement au complexe RS, le complexe SS existe sous deux formes radicalement différentes. Le complexe  $SS_2$  est un complexe d'addition de type OH...O, similaire aux complexes RS. Le spectre du complexe  $SS_1$  est très différent, comme le montre son spectre présenté figure 10. On y observe une raie intense et large à 3 291  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique d'une liaison hydrogène forte entre le groupement OH du chromophore et le groupe amino de l'aminoalcool, et une raie beaucoup moins intense, à 3 630  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique d'une interaction entre un groupement OH et un cycle aromatique. La liaison

hydrogène intramoléculaire est donc détruite au profit de la liaison hydrogène intermoléculaire et d'une interaction supplémentaire entre le groupe OH de l'aminoalcool et le nuage d'électrons  $\pi$  du chromophore qui ajoute à la stabilité et à la rigidité du complexe. Ce complexe est appelé « complexe d'addition de type OH...N ».

Dans ce système, la discrimination chirale se fait donc sur la nature de la liaison hydrogène formée : la forme OH...N n'est observée que pour le complexe SS.

Ce comportement n'est pas observé pour les complexes du NapOH avec tous les aminoalcools, la compétition entre la formation de complexes OH...O et OH...N dépend de la force relative des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Dans certains cas, on n'observe que la forme OH...O pour les deux diastéréoisomères, qui implique alors le même type de liaison et des structures similaires.

### Discrimination chirale dans des structures similaires

Le complexe NapOH/2-amino-1-butanol illustre ce cas. Dans ce système, on n'observe qu'une forme de complexe RR et qu'une forme de complexe RS, dont les spectres vibrationnels sont similaires. Dans les deux cas, les transitions vibrationnelles (figure 11) apparaissent dans une région caractéristique du complexe d'addition OH...O. La comparaison entre les spectres calculés et les fréquences observées permet d'attribuer les deux bandes à 3 434 et 3 460  $\text{cm}^{-1}$  dans le complexe RR, et 3 454 et 3 485  $\text{cm}^{-1}$  dans le complexe RS, aux modes d'élongation  $\nu(\text{OH})$  du chromophore et du 2-amino-1-butanol, qui sont couplés. Les autres bandes visibles dans le spectre proviennent de transitions vibrationnelles dans l'état excité, qui apparaissent ici pour des raisons expérimentales. Les différences dans les fréquences observées montrent que les structures, bien que semblables et d'énergies de liaison calculée similaires, impliquent des liaisons hydrogène légèrement différentes. En particulier, l'angle OH...O de la liaison hydrogène intermoléculaire est plus proche de la linéarité dans le cas du complexe RR (176°) que dans le complexe RS (170°), conduisant à une liaison hydrogène intermoléculaire plus

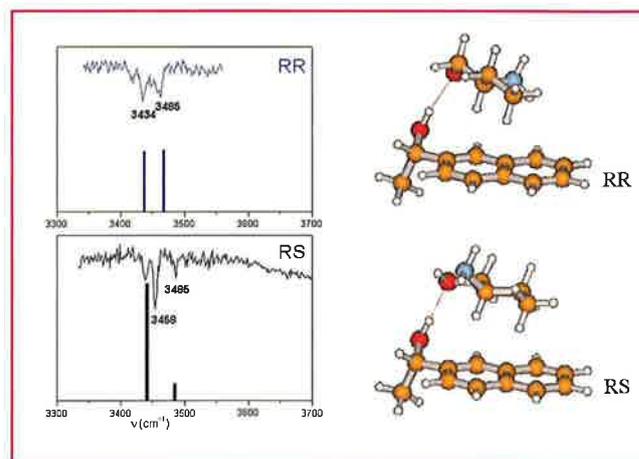


Figure 11 - Structures calculées et spectres vibrationnels expérimentaux et calculés des complexes formés entre le 2-naphtyl-1-éthanol et le 2-amino-1-butanol. Les deux diastéréoisomères sont des complexes d'addition de type OH...O.

forte et donc un abaissement des fréquences des modes d'élongation  $\nu(\text{OH})$  plus grand dans le complexe RR.

Cet exemple montre que la spectroscopie infrarouge permet d'accéder à des différences subtiles entre les paires homochirale et hétérochirale, concernant en particulier la nature des liaisons hydrogène qui y entrent en jeu.

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons appliqué la technique des jets supersoniques, associée à la spectroscopie laser, à l'étude des forces mises en jeu dans la reconnaissance chirale. Outre une méthode photophysique originale de discrimination entre deux énantiomères par complexation avec un chromophore chiral, cette technique fournit un moyen d'étudier la nature des forces impliquées dans la discrimination chirale, dans un complexe moléculaire isolé, en l'absence des perturbations apportées par le solvant ou l'environnement. Nous avons présenté ici l'aspect énergétique de ces interactions dans le cas particulier de deux alcools chiraux, en mesurant la différence d'énergie de liaison de complexes diastéréoisomères. Nous avons étendu ce travail à des systèmes impliquant plusieurs liaisons hydrogène, comme les complexes formés entre un chromophore portant un alcool et un aminoalcool, que nous avons caractérisés par spectroscopie infrarouge. Dans ces systèmes, la liaison intramoléculaire qui existe dans l' aminoalcool isolé entre en compétition avec une liaison intermoléculaire avec le chromophore, et cette compétition dépend de la chiralité. Ces études sont actuellement étendues à des systèmes plus complexes, mettant un jeu des liaisons hydrogène multiples, formant des réseaux dont on tentera de comprendre le rôle dans la reconnaissance chirale. On s'intéressera aussi à des molécules d'intérêt pharmaceutique, comme le Naproxène® [9], dont on étudiera les complexes avec des molécules modèles de ses récepteurs.

## Remerciements

Les mesures des énergies de liaison des paires diastéréoisomères ont été réalisées en collaboration avec

M. Mons, F. Piuze et I. Dimicoli du Laboratoire F. Perrin du CEN Saclay, que nous remercions vivement.

## Références

- [1] Les symétries de la nature, dossier hors série, *Pour la Science*, 1998.
- [2] Pirkle W.H., Pochapsky T.C., *Chem. Rev.*, 1989, 89, p. 347.
- [3] Al Rabaa A., Le Barbu K., Lahmani F., Zehnacker-Rentien A., *J. Photochem. Photobiol.*, Part A, 1997, 105, p. 277.
- [4] Lahmani F., Le Barbu K., Zehnacker-Rentien A., *J. Phys. Chem.*, 1999, A 103, p. 1991.
- [5] Le Barbu K., Brenner V., Millié P., Lahmani F., Zehnacker-Rentien A., *J. Phys. Chem.*, 1998, A 102, p. 128.
- [6] Filippi A., Giardini A., Piccirillo S., Speranza M., *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, 198, p. 137.
- [7] Mons M., Piuze F., Dimicoli I., Zehnacker A., Lahmani F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, p. 5065.
- [8] Le Barbu K., Lahmani F., Zehnacker Rentien A., *J. Phys. Chem.*, 2002, A 106, p. 6271.
- [9] Lahmani F., Le Barbu-Debus K., Seurre N., Zehnacker-Rentien A., *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 375, p. 636.



N. Seurre



F. Lahmani

**Nathalie Seurre** est étudiante en thèse, **Katia Le Barbu-Debus** est chargée de recherche au CNRS, **Françoise Lahmani** et **Anne Zehnacker-Rentien** sont directrices de recherche CNRS au Laboratoire de photophysique moléculaire\*.

Anna Zehnacker-Rentien (auteur correspondant) a reçu le prix 2002 de la division Chimie physique de la SFC.

\* Laboratoire de photophysique moléculaire du CNRS, Université Paris XI, bât. 213, 91405 Orsay Cedex.  
Tél. : 01 69 15 61 29. Fax : 01 69 15 67 77.  
Courriel : anne.zehnacker@ppm.u-psud.fr



K. Le Barbu-Debus



A. Zehnacker-Rentien

## La verrerie hermétiquement étanche sans graisse et ultra propre

### Bagues d'étanchéité PTFE Glindemann®

Informations techniques : [www.glindemann.net](http://www.glindemann.net), Echantillons libres : [dglinde@aol.com](mailto:dglinde@aol.com).

Une alternative économique et étonnamment efficace aux manchons et bouchons en PTFE pour joints coniques en verre. Les fuites sont extraordinairement faibles : Taux de fuite d'air <math>10^{-8}</math>...<math>10^{-6}</math> mBar \* Litre / sec. Taux de fuite de solvant <math>0.1</math>...<math>0.03</math> mg/jour. Température -200...+300 °C. Utiles pour le stockage hermétique de produits chimiques et d'échantillons dans des pots en verre ou bien des appareils. S'adaptent aux pinces en plastique pour joints. La verrerie chimique pharmaceutique et organo-métallique et l'échantillonnage de chimie environnementale sont quelques-unes des nombreuses applications.



50 bagues en PTFE sur un tube pour un joint de 29 mm.  
L'anneau ne se déforme pas et est réutilisable.  
Prix : environ 25 Euros par paquet de 50 bagues PTFE.

Distributeurs et numéros de catalogue : (Aldrich, Carl Roth (Roth-Sochiel), Fisher Scientific, Quadrolab (Sodipro), VWR)

[www.glindemann.net](http://www.glindemann.net)  
GLINDEMANN cherche un distributeur français en France.



## Que pensons-nous chez GBX de la baisse du dollar ?

Pour des produits standards et simples, c'est-à-dire que tout le monde sait faire, il est vrai que la baisse du dollar est un point critique. Le choix du matériel ou du produit dépendra essentiellement de son prix (coût de fabrication et main d'œuvre). Cela est vrai pour tout fabricant à travers le monde non géré par le cours du dollar.

Hors, nous savons très bien qu'un produit avec une valeur ajoutée technologique très forte peut traverser les frontières sans problèmes techniques (concurrence technologique) et financières (devises..) que ce soit dans l'instrumentation scientifique ou dans des domaines aussi concurrentiels que l'industrie du tissu par exemple.

C'est pourquoi l'entreprise GBX a toujours eu comme objectif de pouvoir mettre dans les mains de ses clients des appareils :

- 1/ performants afin de pouvoir leur permettre de formuler plus facilement, plus rapidement et plus précisément.
- 2/ innovants pour leur permettre pouvoir effectuer de manière industrielle, un type de mesure qu'ils n'auraient pas pu réaliser sans nos appareils

En effet, à partir de publications scientifiques intéressantes et des conseils avisés de nos consultants, les scientifiques et ingénieurs de GBX vont imaginer, concevoir et concrétiser des appareils pointus.

Cela est possible car au sein de l'entreprise, l'esprit de liberté de penser, liberté de proposer et liberté d'essayer sont totales, jusqu'à la concrétisation complète du projet.

Les matériels conçus par l'entreprise se différencient sans problème des matériels existants

GBX est devenu un choix stratégique pour ses clients, non seulement par sa technologie mais aussi par son image de marque.

En effet, l'image qu'une entreprise peut émaner est importante. En 15 ans, la société a su créer une image forte auprès de ses clients universitaires, industriels et chercheurs, que nous remercions pour la confiance qu'ils nous témoignent. Même si nous n'allons parfois pas aussi vite que nous le voudrions, néanmoins tous les moyens ont toujours été mis en œuvre pour atteindre les objectifs demandés et souhaités.

C'est pourquoi malgré une baisse du dollar, et une décroissance importante du nombre de sociétés fabricant et développant de l'instrumentation, pour la détermination des paramètres physico-chimiques en France, GBX continue non seulement à se développer fortement sur son marché préféré, mais aussi à l'export.

De plus, la baisse du dollar ne pourra jamais compenser une qualité de service et un support technique de très haut niveau dispensé en permanence à nos clients, indépendamment du cours des devises.

Les challenges, quel qu'en soit les origines, nous ont toujours stimulés et par suite les objectifs atteints.

Pour finir voici les compétences internes de l'entreprise.

Au sein de GBX nous avons un savoir faire :

- 1/ en conception mécanique en CAO et DAO
- 2/ en développement de carte électroniques en analogique et digitale
- 3/ des développeurs logiciels en C++ et Java.
- 4/ des scientifiques spécialisés dans chacun des domaines dans lesquels nous travaillons

De la part de toute l'équipe de GBX, l'entreprise à vivre.

Jean-Théodore Busson

Forum Labo - Stand E87  
(hall Pierre Curie)

**GBX**

ACTIVITE D'EAU

ILMS

ANGLE DE CONTACT

TENSIOMETRIE

# Un Univers de Solutions

## NOUVEAU PRODUIT

LUMifuge 114®

Le LUMifuge 114 est un appareil pour la mesure de stabilité des émulsions, pour l'analyse des phénomènes de sédimentation et des solutions dispersées.



- Analyse simultanée de 8 ÉCHANTILLONS
- Système CENTRIFUGE pour accélérer jusqu'à 2500 fois le temps de mesure
- Solutions concentrées jusqu'à 90% en vol.

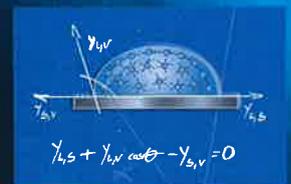
### SOLUTIONS POUR L'ÉTUDE DE :

#### Tensiométrie

- La Méthode de la goutte Sessile
- La Méthode de la lame de Wilhelmy

#### Mouillabilité

- D'une surface
- D'une poudre
- D'une fibre



#### Stabilité

- Des dispersions
- Des émulsions

#### Détermination du Point de CMC

#### Activité de l'eau



# L'industrie chimique finlandaise

## Des visions stratégiques complémentaires

Gilbert Schorsch



© Stora Enso.

### Le contexte industriel finlandais

L'industrie chimique finlandaise occupe la 3<sup>e</sup> place en Europe, après la Suisse et l'Irlande : ramené à la population, son chiffre d'affaires est pratiquement le double de celui de l'industrie chimique en France !

Les indicateurs de la R & D de la Commission européenne, que nous avons analysés récemment (voir *L'Act. Chim.*, janv. 2003, p. 26), placent aussi la Finlande en tête du classement européen des moyens et des résultats en matière d'innovation industrielle.

Cette course en tête de l'industrie finlandaise résulte d'une réflexion prospective constante, engageant l'ensemble des acteurs essentiels de toute innovation : la recherche scientifique et technologique, les entreprises, les milieux financiers... et les responsables politiques. Cette réflexion fixe des priorités concrètes, périodiquement réactualisées. Depuis une vingtaine d'années, trois secteurs sont favorisés pour y tirer la croissance : les TIC (technologies de l'information et de la communication), les biotechnologies et les ressources forestières (cf. *L'Act. Chim.*, oct. 2001, p. 21).

Les produits chimiques interviennent pour 13 % en moyenne dans le coût de production du papier, dont l'évolution suit directement celle du PIB. La prévision de croissance à long terme de la production mondiale de papier se situe entre 2,3 et 2,7 %. Elle serait même de 4 % pour le papier couché en Asie. Une dizaine d'usines à papier doivent donc être construites tous les ans dans le monde. Avec, à la clef, une demande concomitante de produits chimiques pour traiter les pâtes (les agents de blanchiment), pour ennoblir les papiers (les agents d'encollage, les pigments et liants pour le couchage des papiers d'impression...) et, de plus en plus, de produits de désencrage pour recycler les fibres papetières. Trois sociétés chimiques finlandaises (**Kemira**, **Nestlé Oy** et **Raisio**) disputent ce marché à leurs principaux concurrents mondiaux : BASF, Hercules, Dow et Akzo pour résumer.

Elles tiennent à profiter de la position dominante de leurs grands clients finlandais. En effet, trois sociétés papetières finlandaises se placent parmi les cinq leaders européens et deux sociétés finlandaises – *UPM Kymmene* et *Stora Enso* – se placent même, avec deux papetiers américains – *International Paper* et *Georgia Pacific* – aux quatre premières places mondiales.

Il était donc normal de satisfaire notre curiosité et de donner suite à l'invitation de Finnfacts – *une agence privée, chargée de la promotion de l'industrie finlandaise à l'étranger* – pour voir comment ces sociétés chimiques finlandaises avaient poursuivi leur réflexion stratégique...

### L'industrie chimique au service de la valorisation des ressources forestières nationales

Il y a deux ans, à l'occasion du voyage de presse organisé lors de l'Assemblée générale du CEFIC – *qui regroupe les fédérations nationales des industries chimiques en Europe* –, les trois entreprises, reconnaissons-le, se marchaient un peu sur les pieds.

La valorisation des ressources forestières, c'est la mise à disposition du bois et de ses dérivés dans toutes leurs applications – *construction et mobilier essentiellement* – et leur utilisation pour fabriquer papiers ou cartons. Entre-temps, les grandes lignes stratégiques ont été tracées et mises en application. Les lignes de partage sont à présent clairement établies :

- A **Dynea**, le **collage du bois** sous toutes ses formes, du contre-plaqué au parquet en passant par les panneaux de particules, ainsi que l'imprégnation des papiers et leur traitement de surface. C'est le domaine de choix des résines thermodurcissables, à base de phénol, de mélamine, d'urée et de formol.

Après ces regroupements, la capacité de production de Dynea en résines à base de formol dépasse les 3 millions de tonnes, loin devant Borden, BASF, Georgia-Pacific et... Total. Ses usines et centres de compétences sont installés, à présent, dans les grandes régions productrices de bois (Amérique du Nord, Brésil, Europe du Nord et Asie du Sud-Est, Indonésie et Thaïlande, et plus récemment la Chine...).

- A **Kemira**, les **produits chimiques pour le traitement des pâtes à papier** – *dont le peroxyde d'hydrogène est le produit majeur* –, ainsi que les produits de traitement des eaux en général (sels d'Al, de Fe... et floculants polymères)... et des eaux résiduaires des papeteries en particulier.

- A **Raisio**, les **produits pour le couchage** : les liants à des produits naturels (amidon et cellulosiques) et synthétiques (latex styrène/butadiène et styrène/acrylates), les produits

	Kemira	Dyna	Raisio Chemicals
CA 2002 (millions €)	2 612	955,8	843,1
Effectif (personnes)	10 377	3 000	2 654
Résultat opérationnel (Rop) (millions €)	46	28,70	20,6
Activité (% CA)	Agrochimie 43	Liants, traitements de surface 90	Nutrition 53
	Produits chimiques 39	Récupération assistée pétrole 10	Produits chimiques 44
	<i>dont pâtes papiers 47</i>		<i>dont latex 34</i>
	<i>spécialités industrielles 36</i>		<i>amidons 29</i>
	<i>traitement de l'eau 17</i>		<i>spécialités 37</i>
	Peintures et revêtements 16		Science de la vie 3
	<i>dont peintures décoratives 71</i>		
	<i>revêtements industriels 29</i>		
R & D (% CA)	3,5 %	4 %	2 %
CA/personne (millions €)	0,250	0,320	0,320
Rop/1 000 personnes	4,43	9,57	7,76

d'encollage (à base de cellulose), ainsi que les spécialités telles que les agents de rétention d'eau (à base de polymères spéciaux) et les produits de désencrage pour le recyclage du papier.

L'incidence de ces rectifications de frontières apparaît déjà dans les résultats publiés pour 2002. Ils laissent bien augurer de la compétitivité future de ces trois entreprises.

Disons que leurs performances économiques globales se valent. C'est Dynea qui affiche d'emblée de bons résultats. Des trois entreprises, c'est incontestablement celle qui s'est le plus transformée. Cela est prometteur pour le futur (tableau I).

### Les « nuits blanches » propices aux échanges

Notre voyage en Finlande s'est déroulé pendant les « nuits blanches » d'Helsinki, toutes aussi lumineuses que celles de Saint-Pétersbourg, sa voisine du Golfe Baltique. Trois types de commentaires ont meublé nos soirées dans le grand Nord.

Les participants au voyage ont d'abord salué, unanimement, **l'extraordinaire capacité d'adaptation de l'industrie chimique finlandaise**. Nokia, fabricant de pneumatiques, reconverti dans la téléphonie mobile dont il est devenu leader mondial en moins de 5 ans, a fait école. La restructuration entreprise par Nestlé est exemplaire, par son envergure et sa vitesse d'exécution. Nestlé, le « Total finlandais », s'est séparé, en l'espace de 3 ans, de son raffinage et de sa pétrochimie, pris en charge à présent par Fortum (CA : 10 milliards d'euros). Le « Dynea nouveau » que nous avons rencontré résulte de la fusion de sa filiale Nestlé Oy Chemicals avec le norvégien Dyno Kjemis – *sous la direction du fond d'investissements suédois Industri Kapital qui vient d'y adjoindre les résines du suédois Perstorp...* Exemplaire aussi la répartition des marchés de la filière bois que nous avons décrite. Il est dommage qu'en France, nos deux grandes sociétés chimiques n'aient pas pu s'entendre, alors qu'il était encore temps, pour mieux se répartir leurs activités

respectives. Observons aussi que ces concertations d'activités dépassent les clivages des organisations respectives. Elles mettent en jeu trois sociétés à statut différent : une société publique – *l'état finlandais détient 55 % du capital de Kemira* –, une société privée, Raisio, cotée à la bourse d'Helsinki depuis 1988, et Dynea, à présent géré par un fond d'investissement. Preuve que **la stratégie industrielle doit prendre le pas sur les structures des organisations qui la mettent en œuvre, et non l'inverse**. Nous avons observé ensuite **la coexistence réussie entre chimie et sciences de la vie au sein de deux des trois entreprises visitées**. Pour combien de temps encore ? L'examen attentif des activités des trois acteurs de la chimie finlandaise est particulièrement instructif. Celles-ci sont résumées dans le *tableau II*.

Pour Kemira, comme pour Raisio, la chimie n'a jamais été, et n'est toujours pas, l'activité principale. Celle de Kemira se situe majoritairement dans l'agrochimie (voir aussi *encadré 1*), et celle de Raisio dans l'alimentation humaine et animale (*encadré 2*). Signalons que la création de Kemira a justement été motivée par la volonté politique d'assurer, en 1917, au moment de l'indépendance de la Finlande vis-à-vis



Calandre Optiload. Photo : Gero Mylius, Indav Ltd. © Raisio.

	Kemira	Dynea	Raisio
Activité majeure	Nutriments pour végétaux et animaux... : - engrais azotés - produits phytosanitaires - nutrition animale (phosphates...) - produits d'enrobage	Résines thermodurcissables pour applications du bois... : - collage du bois (contreplaqué, panneaux de particules...) - traitement de surface (papiers imprégnés, parquets, lambris...)	Nutrition humaine et animale : - minoteries, malteries - fabrication de margarine et de flocons de pommes de terre - farines pour animaux de rente et poissons
Objectif affiché dans la valorisation des ressources de l'industrie papetière	Traitement des pâtes et des eaux usées en papeterie	Services dans les applications du bois et de ses dérivés	Finition (couchage, impression...) et recyclage des papiers d'impression
Structure du capital	Société publique à 55 %	Détenue à 100 % par un fond d'investissements (Industri Kapital)	Société privée par actions
Spécificité affichée dans le domaine de la chimie	Pigments minéraux et dispersants pour papier et couchage du papier	Tous services dans le collage et le traitement de surface du bois et ses dérivés	Produits chimiques pour le couchage, l'encollage et le recyclage du papier
Sociétés concurrentes pour bois et dérivés	Hercules, Akzo-Nobel...	Borden, Georgia-Pacific, BASF...	BASF, Dow...

**Encadré 1***Une nouvelle jeunesse pour l'acide formique de Kemira*

L'acide formique est sécrété, depuis l'origine, par les fourmis et les orties comme moyen de défense naturelle. Depuis quelques années, les responsables de Kemira fondent beaucoup d'espoir sur l'emploi d'acide formique comme additif d'ensilage de matières végétales.

En effet, à nos latitudes, les matières végétales de fourrage sont habituellement broyées, mises sous bâches et tassées, à l'abri de l'oxygène, pour éviter leur fermentation et leur pourrissement. Mais les conditions climatiques dans les contrées septentrionales rendent le recours à l'ensilage obligatoire et nécessitent par conséquent une optimisation de cette pratique. Des travaux systématiques, menés entre 1925 et 1928 par A.I. Virtanen, au Laboratoire de biochimie de Valio à Helsinki sur la conservation des matières végétales, avaient mis en évidence l'action favorable des acides organiques de la série C<sub>1</sub> à C<sub>16</sub>. Un brevet avait été déposé en 1933. Plus récemment, il a été montré que l'activité antibactérienne de ces acides était due simultanément à l'acidité du milieu et à une activité bactéricide de l'acide non dissocié, et que l'acide formique se révélait particulièrement intéressant. L'effet porterait principalement sur l'inhibition des entérobactéries, et partiellement sur celles des bactéries lactiques qui participent elles-mêmes à l'acidification naturelle du milieu.

Kemira a donc, depuis 1981, augmenté le nombre de ses lignes

de production d'acide formique à Oulu. Leur capacité atteint actuellement une production annuelle de 80 000 tonnes, ce qui place Kemira comme 2<sup>e</sup> producteur mondial, derrière BASF... mais loin derrière la production annuelle des fourmis, estimée de l'ordre du million de tonnes !

Le procédé utilisé par Kemira fait appel simultanément :

- à l'hydrocarbonylation ( $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ ) pour produire d'abord le méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,

- et à la carbonylation du méthanol ainsi formé ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ ) pour obtenir le formiate de méthyle  $\text{HCOOCH}_3$ ,

- puis à la décomposition par hydrolyse de ce formiate de méthyle pour aboutir à l'acide formique  $\text{HCOOH}$ .

D'autres applications plus générales, de l'acide ou de ses sels, sont entrevues pour la conservation d'aliments (viandes dans les abattoirs) ou de boissons (bières, produits laitiers frais...), ou comme fluides caloporteurs ou comme antigels, en revendiquant le faible impact sur l'environnement (formation d' $\text{H}_2$  et de CO).

Le professeur Virtanen avait reçu dès 1945 le prix Nobel pour l'ensemble de ses travaux sur la chimie de l'agriculture, et en particulier de l'ensilage, et de la nutrition. Ce prix aura donc aussi des retombées pratiques, au service des problèmes spécifiques des pays nordiques ! Cela explique l'attachement que les Finlandais continuent à porter à leur unique prix Nobel !

de la Russie, l'autosuffisance alimentaire, et de disposer d'une production locale d'engrais. Celle de Raisio ensuite, par la nécessité de disposer de céréales et de margarine... au moment de l'affrontement soviéto-finlandais de 1939, date de sa création. C'est dire que pour ces deux sociétés, la chimie n'a été qu'un moyen de répondre initialement au besoin pressant d'indépendance nationale. Très récemment encore, alors que le fond d'investissement Industri Kapital – *décidément très actif* – affichait des visées sur Kemira, le Parlement finlandais s'y est opposé – *pour le moment ?* – pour garder la main sur les produits pour l'agriculture et l'élevage finlandais. Bel exemple de démocratie parlementaire !

Balayons enfin les remarques de ceux qui pourraient juger qu'un article sur la chimie finlandaise dans L'Actualité Chimique n'intéresse pas les chimistes français, et qu'il

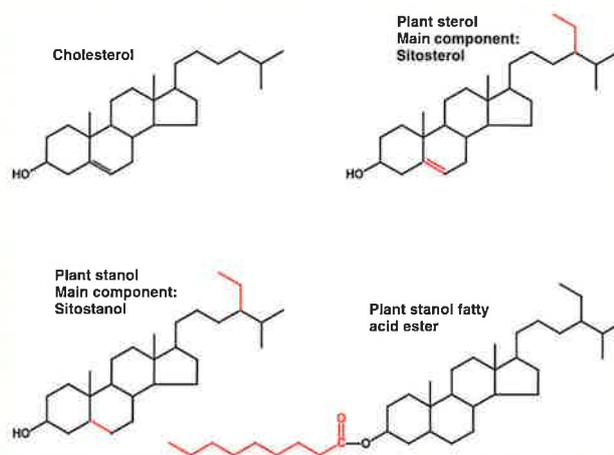
vaudrait mieux rendre compte des activités de l'industrie chimique française. Constatons d'abord que, pour le moment, les initiatives des deux grandes sociétés nationales sont davantage orientées vers des cessions d'activité que l'explication de leurs stratégies industrielles. Détrompons-les ensuite car **ces réorientations stratégiques finlandaises ont et auront des répercussions directes en France**. Raisio ne vient-il pas d'acheter respectivement à Dynea ses activités latex – *en fait sa filiale commune avec Rhodia* – et directement à Rhodia ses activités latex pour papiers, pour augmenter ses capacités de production et ses parts de marchés ? La fabrication des latex SB à Ribécourt et la recherche au Centre de recherche de Rhodia à Aubervilliers, au sein de la filiale Latexia, se font actuellement sous direction finlandaise. Les responsables de Raisio se sont d'ailleurs montrés ravis de l'aboutissement de leurs

## Encadré 2

## Deux réactions chimiques simples pour réduire le taux de cholestérol

Le développement du Benecol® par Raisio constitue une bonne illustration de la « manière finlandaise » d'aborder les problèmes. Il y a une vingtaine d'années, des statistiques alarmantes de décès par crise cardiaque, comparées à celles des autres pays développés, avaient conduit les autorités finlandaises à prendre une série de mesures complémentaires : favoriser davantage l'exercice physique, mettre aussi à la disposition de la population une alimentation plus saine. Tout naturellement, cette tâche fut assignée à Raisio, le fabricant national de margarine. Après des années de recherche, des formulations d'origine végétale furent mises sur le marché en Finlande à partir de 1995. Quelle en fut l'idée ? Limiter l'absorption intestinale du cholestérol présent dans l'alimentation journalière, en l'engageant dans des micelles mixtes pour en limiter sa concentration sanguine. Pour cela, il suffit d'ajouter divers stérols végétaux, éventuellement modifiés chimiquement. En effet, le sitostérol (voir figure) ou le campostérol ont une structure chimique voisine de celle du cholestérol, ce qui facilite la formation de ces micelles mixtes. Le taux d'adsorption intestinale dépend de la nature des groupements hydrocarbonés présents sur la chaîne latérale du stérol et détermine donc le choix du stérol de départ. Dans un premier temps, l'hydrogénation de la double liaison réduit de manière significative, de 10 à 1, l'adsorption du cholestérol, sans que l'on connaisse les raisons précises de cette réduction. Ensuite, l'estérification de la fonction alcool par un acide gras permet d'améliorer la compatibilité du stanol avec les matières grasses (voir figure). Raisio a ainsi développé le Benecol®, dont les effets positifs sur la réduction du taux de cholestérol ont été reconnus par la FDA. En gros, une diète journalière de 2 g de stanol permet une réduction rapide – au bout de

2 semaines – et significative – de l'ordre de 15 % – « du mauvais cholestérol ». Il s'agit d'un des premiers « alicaments » du marché, dont l'efficacité a été établie scientifiquement. Depuis 1999, Raisio, le David de la margarine défie le Goliath, Unilever, en Grande Bretagne et aux États-Unis. Le produit d'Unilever, le Pro-Active™, repose sur un mécanisme d'action similaire. Il avait été breveté pratiquement simultanément. Comme quoi, contrairement à l'opinion publique, la chimie peut faire bon ménage et être utile dans l'alimentation !



© Raisio Life Sciences.

discussions avec Rhodia. Le devenir des latex de Rhodia, pour autant que nous ayons pu nous en rendre compte, paraît à présent être entre de bonnes mains.

Dynea également possède en France un site de production de 40 000 t/an de résines, de même que Kemira-Agro qui dispose de deux sites de production dans le Nord, l'un à Fresne/Escaut et l'autre à Ribécourt, décidément une enclave finlandaise en France. Inversement, Leiras Fine Chemicals vient d'être acquis par CFPI, une moyenne entreprise française particulièrement dynamique. C'est dire que **les échanges franco-finlandais dans le domaine de la chimie vont s'intensifier**. On ne peut que s'en réjouir !

## Conclusion

Une nouvelle fois, notre expédition dans le « Grand Nord » s'est donc révélée instructive.

Elle nous a permis de mesurer l'intérêt de réflexions stratégiques particulièrement adaptées aux spécificités locales et menées de façon rigoureuse et constante.

Comme l'a bien fait ressortir la dernière réunion consacrée aux repères sur l'innovation, organisée par l'ANRT (Association Nationale pour la Recherche Technologique) l'automne dernier à Paris, la Finlande est un vieux pays, certes, mais une jeune nation, indépendante depuis 1917, isolée à nouveau en 1939, et ouverte sur le monde seulement depuis 1990. Avec une éthique forte, elle se donne les moyens de sa volonté d'indépendance. Son système de formation a encore été classé en tête de la dernière étude PISA (évaluation périodique des systèmes de formation). Est-ce ce bon niveau de formation qui fait que la chimie est mieux admise qu'ailleurs par la population qui en voit les avantages et qui fait confiance à son industrie pour en limiter les inconvénients ? Nous découvrons aussi, à chacune de nos

visites, des exemples concrets qui montrent la prédisposition des Finlandais pour les technologies avancées. Quelques exemples récents ? Le Palais des concerts Sibelius de la ville de Lahti, d'une architecture en bois aux traits harmonieux, dont les cloisons des balcons sont des portes amovibles à l'aide desquelles il est possible d'adapter les caractéristiques acoustiques de la salle. Des étiquettes sur les bouteilles qui indiquent que la bière est suffisamment froide pour être appréciée des connaisseurs. Ou l'inventaire des forêts par satellite qui permet de suivre de près l'évolution des ressources forestières et de faire l'état sur la biodiversité et la santé des forêts. Autant de preuves de l'intégration de l'économie, de l'art de vivre avec la technique.



## Gilbert Schorsch\*

est Vice-Président de la Fondation Industrielle Franco-Suédoise pour la Recherche (AFSR).

\* Contact : L'Actualité Chimique, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.  
Courriel : CGSchorsch@aol.com



© Stora Enso.

# La chimie algérienne

L'Actualité Chimique voulait apporter sa contribution à l'Année de l'Algérie en France, l'année 2003, en faisant mieux connaître la chimie et les chimistes de ce pays. Nous sommes clairement en retard au rendez-vous et il faut essayer de trouver quelques excuses. La principale est bien qu'en 2003 nos collègues algériens, et notamment ceux d'Alger et de ses environs, ont connu des événements qui ne leur ont laissé que peu de temps pour prendre la plume. La seconde est qu'un journal comme le nôtre se fabrique avec beaucoup de sueur et de temps. Les articles de nos collègues, bien qu'envoyés à la fin de l'Année de l'Algérie, paraissent ainsi pour l'Année de la Chine.

Quelle importance au fond ? Avons-nous besoin de commémorations officielles et d'un prétexte pour accueillir nos collègues algériens dans la revue ? Qu'ils s'y sentent chez eux ; les amis n'ont qu'à pousser la porte et n'ont pas à attendre que quelque événement offre l'occasion de les y inviter.

Invoquer l'amitié n'est pas ici figure de style. Tous les chimistes du monde sont nos amis, mais il en est quelques-uns qui le sont plus affectivement que d'autres. Beaucoup de nos lecteurs ont une relation particulière à l'Algérie, son peuple et, bien sûr, ses chimistes. Ce peut être quelquefois des mois ou des années passées sur les mêmes bancs de l'université, le souvenir de thèses préparées dans leur laboratoire, de coopérations d'enseignement et de recherche et, pour les plus âgés d'entre eux, la marque encore cuisante d'années de guerre. Certains, se souvenant qu'ils ont été associés après 1962 à l'édification de l'Université algérienne, saisiront ce moment pour exprimer leur gratitude aux anciens collègues et étudiants pour leur confiance, la foi en un monde que le partage du savoir rendrait plus juste et la courageuse poursuite de cet objectif.

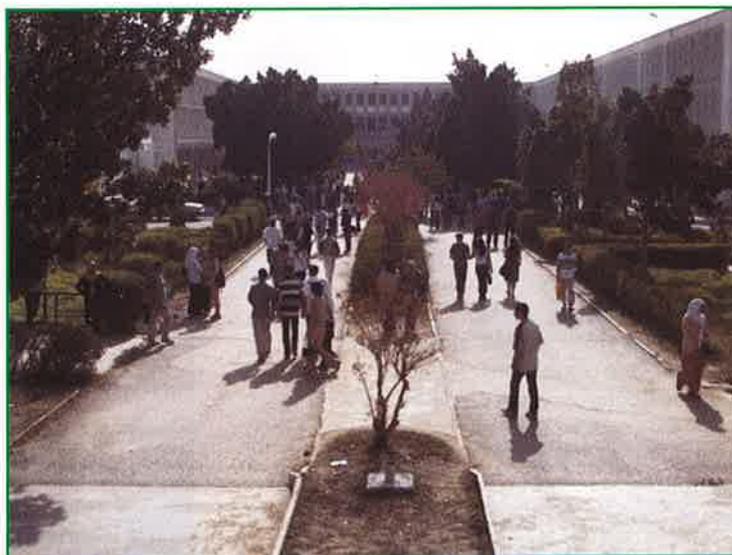
Nous savons aussi que pendant plusieurs années, les années les plus sombres pour nos collègues, la coopération scientifique a été de fait suspendue, les laissant bien seuls quand la solidarité et l'ouverture sur le monde étaient source d'espoir. Les deux articles qu'ils nous ont envoyés pour les faire mieux connaître ont donc un poids singulier.

Fidèles à notre philosophie, nous n'avons pas voulu des articles sur la chimie en Algérie, que des Français auraient bien pu écrire, mais des articles sur la chimie que des Algériens vivent et font progresser et qu'eux seuls peuvent décrire. Et le choix qu'ils ont fait de nous présenter leur enseignement et leur journal est significatif. C'est leur identité et leur espoir qu'ils affirment.

Ces deux articles n'auront pas épuisé la soif de connaître de nos lecteurs. Nous aurons envie d'en savoir bien plus sur la chimie que nos collègues algériens pratiquent, sur leurs priorités d'enseignement et de recherche, sur leurs coopérations nationales, régionales, internationales, sur ce qu'ils nous apportent et ce que nous pouvons leur apporter. Les bonnes habitudes sont, dit-on, difficiles à prendre ; mais, quand elles sont prises, elles sont une seconde nature. Nous sommes donc persuadés que ces deux articles auront une suite prochaine.

Se mieux connaître pour mieux coopérer, c'est bien sûr notre but. C'est vrai pour nos Sociétés de chimie et pour nos chimistes. Ce devrait être vrai aussi, nous l'espérons, pour nos décideurs des deux pays, qui lisent à l'occasion notre revue, et qui peuvent tant pour développer les échanges entre nos chercheurs et nos enseignants.

**Josette Fournier et Pierre Vermeulin**



L'université de Annaba, siège de la faculté des sciences.  
Photo : Louisa Zouiouche-Aribi.

# L'enseignement de la chimie en Algérie

Louisa Zouioueche-Aribi

L'enseignement de la chimie doit être situé dans le contexte général de l'université et de la société algériennes de 2003. En effet, l'université, comme partout, est le reflet de la prospérité du pays et du développement de sa société.

Depuis plusieurs années, l'université algérienne doit faire face aux flux croissants d'étudiants, à l'insuffisance d'encadrement pédagogique de haut rang, à la faiblesse des crédits alloués aux universités, au manque de cohérence des programmes et à la difficulté de définir des objectifs de formations clairs, dans le cadre d'un projet national de société, du développement international et de la mondialisation.

La structuration de l'enseignement en Algérie est davantage sollicitée par l'accroissement de la capacité d'accueil et d'orientation des flux d'apprenants que par une prise en charge pédagogique efficace.

La communauté universitaire est soucieuse d'une reconnaissance qu'elle estime souvent avoir été négligée par ceux qui toutes ces années ont eu la charge de l'enseignement supérieur. Elle attend la formulation de missions claires où le rôle de chacun soit bien défini, assorti d'une stabilité à long terme.

Nous tenterons de situer la place de l'enseignement de la chimie, à tous les stades de la formation.

## L'initiation à la chimie

L'enseignement de la chimie et de la physique, considérées comme matières fondamentales pour la connaissance du monde contemporain, est introduit au niveau de l'enseignement moyen (le collège), sous l'angle de la technologie. Il s'agit de développer la pensée logique, l'aptitude à observer, d'apprendre à analyser des idées et des concepts, à construire des raisonnements afin de commencer à argumenter avec rigueur.

## La chimie au lycée

La chimie, qui intervient à tous les niveaux de l'activité humaine, s'est développée à l'interface de nombreuses spécialités telles que la biologie, la pharmacie, la médecine, les mathématiques, la physique, etc. Malheureusement, son mode d'enseignement ne contribue pas à valoriser cette omniprésence de la chimie. C'est au cours des trois années du cycle secondaire (lycée) que les notions de base sont dispensées : structure de la matière, éléments du tableau périodique, réaction chimique, initiation à la chimie organique et à la thermodynamique sont intégrés dans des programmes où la physique est très majoritaire. La chimie est perçue comme une sous-discipline de la physique. Les étudiants nourrissent souvent pour la chimie des préjugés défavorables, aggravés par les difficultés du langage chimique et son abstraction.

## La chimie à l'université

L'université algérienne dispense un enseignement généraliste, afin d'assurer la diffusion, la production et le renouvellement du savoir universel. Le réseau d'enseignement supérieur est étendu sur 37 villes ; l'Algérie de 2003 comprend 56 établissements composés de 26 universités dont l'université de la formation continue, 14 centres universitaires, 6 écoles nationales, 6 instituts nationaux et 4 écoles normales supérieures.

En 2002, l'université Algérienne comptait environ 550 000 étudiants et 19 000 enseignants dont 17 % de professeurs et maîtres de conférences, 40 % de chargés de cours, 33 % de maîtres assistants et 9 % d'assistants, assuraient l'encadrement. Plus de 80 % des enseignants universitaires ne sont pas de rang magistral, une part importante sont des chercheurs en formation doctorale.

### L'université algérienne en quelques chiffres (2001-2002)

Nombre d'étudiants à l'université en 2002 :	550 000
Nombre d'enseignants :	17 600
Effectif estimé en 2010 :	1 000 000
Nombre d'universités :	26
Centres universitaires :	14
Écoles nationales d'enseignement :	6
Instituts nationaux d'enseignement :	6
Écoles nationales supérieures :	4

La langue d'enseignement est généralement la langue nationale en tronc commun, mais c'est le français qui est utilisé dans l'enseignement des sciences à l'université.

Tout titulaire du bac peut accéder à l'université, mais la possession de ce diplôme n'est pas suffisante pour choisir son orientation. Celle-ci est basée sur des critères quantitatifs, afin de réguler les flux d'étudiants.

La société attend de son université qu'elle contribue au développement de l'esprit critique, du rationalisme, de la créativité et confère aux étudiants la capacité d'adaptation si souvent requise dans les nouveaux emplois.

L'université algérienne délivre trois types de diplômes en chimie :

- Le diplôme d'ingénieur d'état, qui se prépare en cinq ans ;
- Le diplôme d'études supérieures (DES), qui se prépare en quatre années ;
- Le diplôme d'études universitaires appliquées (DEUA), qui se prépare en trois années.

## Enseignement de longue durée

La formation supérieure débute par un tronc commun de 1 à 2 ans :

- on peut accéder à la formation au **DES** de chimie après une année de tronc commun Sciences exactes, technologie et informatique (SETI) ;

- on peut accéder aux **ingénieurats de chimie** après deux années de tronc commun SETI. Les filières sont la chimie industrielle ou la chimie analytique.

### Enseignement de courte durée

- Le **DEUA** dispense en trois années une formation aux métiers de l'industrie chimique.

Les meilleurs étudiants d'une promotion ( $\approx 10\%$ ), titulaires du DEUA, peuvent accéder à la troisième année d'ingénieur chimiste.

- Le **DES** ne constitue pas un titre reconnu dans le monde du travail, les étudiants préfèrent donc tenter d'obtenir un diplôme d'ingénieur ou de DEUA. En chimie, la gestion pédagogique des enseignements est compliquée par la nécessité d'actualiser et de réformer les programmes régulièrement et d'assurer convenablement la formation pratique nécessaire en chimie.

## Bilan et problèmes des formations en chimie

La chimie est une science expérimentale qui exige de former les étudiants par des manipulations ; elle nécessite donc des installations appropriées souvent insuffisantes devant l'afflux d'étudiants. Les moyens mis à la disposition des universités sont très faibles pour cette spécialité dont les besoins sont toujours sous-évalués en matière de crédits, de moyens pédagogiques et de personnel de laboratoire formé. Les budgets alloués à la chimie sont en général égaux à ceux attribués aux mathématiques ou à la physique, spécialités moins coûteuses en matière de consommables (produits chimiques, solvants, verrerie...). Par ailleurs, l'organisation de travaux pratiques avec des sections dont les effectifs dépassent 600 élèves est très laborieuse. Le problème est analogue avec les stages de validation des formations ; les départements de chimie sont confrontés chaque année à la recherche de stages pratiques concluant les importantes promotions d'ingénieurs et de DEUA.

Les nombreux rapports de réflexion sur l'enseignement de la chimie dénoncent des conditions d'exercice jugées insatisfaisantes.

### Taux de réussite

Les effectifs restent stables surtout en DEUA. Néanmoins, on observe des délais trop longs pour terminer la formation de graduation (50 à 80 % en plus), ou des changements de filière répétés, résultat bien souvent d'une mauvaise orientation ou d'une orientation basée sur l'échec.

Le contrôle des connaissances est continue, avec des épreuves écrites de moyenne durée (3 h pour un module annuel, 2 h pour un module semestriel), des notes de travaux pratiques, l'évaluation de travaux dirigés, des projets et les mémoires de fin de cycle.

Le passage d'une année à l'autre est conditionné par l'obtention d'une moyenne générale compensée égale ou supérieure à 10/20, avec une moyenne d'au moins 5/20 dans chaque matière. L'étudiant non admis aux sessions de juin a droit à la session de septembre.

## Taux d'intégration dans la vie professionnelle, secteur utilisateur et formation pour la recherche

L'intégration des jeunes diplômés en chimie dans la vie professionnelle est actuellement assez faible. Les petites et

moyennes industries recrutent peu. La grande majorité des nouveaux diplômés se présentent aux concours d'entrée en 3<sup>e</sup> cycle pour préparer une formation post-graduée.

Le rapprochement du secteur industriel et de l'université est un sujet souvent débattu dans le cadre des manifestations scientifiques organisées par la Société Algérienne de Chimie. L'équilibre à observer entre le caractère fondamental des enseignements universitaires et l'intéressement au développement qui caractérise le secteur industriel est délicat. Les performances dans de nombreux secteurs économiques dépendent de l'évolution de la chimie ; c'est le cas de la santé, l'agriculture, la chimie fine, l'environnement, les matériaux, les polymères, les biotechnologies ou l'électronique. Actuellement, l'industrie, tournée vers la production, soutient assez peu l'enseignement et la recherche universitaires.

## La formation de 3<sup>e</sup> cycle

La formation doctorale est organisée pour toutes les filières et disciplines (Décret du 19 août 1998) et se compose de deux étapes : le mémoire de magister et la thèse de doctorat.

### Le mémoire de magister

L'accès à la formation en vue de l'obtention du diplôme de magister est ouvert sur épreuves, par voie de concours national, aux titulaires d'un diplôme de graduation de longue durée (DES, ingénieurs). Le nombre d'inscriptions est déterminé chaque année par une commission spécialisée chargée de l'habilitation aux formations doctorales.

La formation, en deux ans, comporte la première année des enseignements théoriques et pratiques ainsi que l'enseignement des langues ; elle est complétée, la 2<sup>e</sup> année, par un stage d'initiation à la recherche menant à la rédaction et à la soutenance d'un mémoire.

Plusieurs options dans différentes spécialités de la chimie sont ouvertes chaque année dans les établissements d'enseignement supérieur en fonction du potentiel d'encadrement qualifié disponible.

### La thèse de doctorat

L'inscription en thèse de doctorat n'est accessible qu'aux titulaires du magister crédités de moyennes générales supérieures ou égales à 12/20. La thèse de doctorat est l'aboutissement d'un travail de recherche original qui doit contribuer à l'avancement des connaissances ou conduire à des applications nouvelles. L'impétrant doit présenter l'aptitude et les capacités nécessaires à mener des travaux d'une façon autonome.

### L'habilitation universitaire

Les professeurs-assistants titulaires d'une thèse de doctorat l'acquièrent par la soutenance de travaux et par des publications scientifiques et pédagogiques. Elle leur permet de diriger des recherches et d'accéder au rang magistral.

### La formation par la recherche

La formation par la recherche se fait essentiellement au sein des universités. Le nombre d'enseignants chercheurs a évolué, ces dernières années, pour atteindre près de 12 000 chercheurs à temps partiel en 2002.

Le financement de la recherche se fait dans le cadre du Fond National de Recherche (FNR), subvention de l'état correspondant à environ 1 % du PIB.

Un nouvel essor a été donné à la recherche depuis deux ans par la création de laboratoires de recherche dotés d'une certaine autonomie financière (environ 500 ont été agréés en 2000). L'espoir naissant !

### La réforme du système éducatif

La volonté actuelle du gouvernement est de réformer l'ensemble de notre système éducatif. En ce qui concerne l'enseignement supérieur, de nouvelles architectures des enseignements et l'actualisation des programmes pédagogiques sont proposées dans le cadre de la normalisation internationale : une refonte en profondeur, en réponse aux nombreux problèmes posés.

Cependant, la réforme entreprise, prévue initialement pour la rentrée 2003-2004, est malheureusement reportée, à l'instar de la réforme du système éducatif également mise en veille depuis deux années. Les différentes commissions ou assemblées auxquelles sont conviés les professeurs sont souvent le siège de luttes d'influence qui retardent les délais d'application, ce qui affecte la qualité de l'enseignement et suscite déception et désillusion dans la communauté universitaire.

### Conclusion

Les jeunes étudiants aujourd'hui veulent trouver leur place dans une société sur laquelle ils sont impatients d'agir.

Le problème majeur demeure celui de l'adaptation des études au progrès scientifique et à la diversité croissante des métiers. La priorité est d'œuvrer à l'aboutissement et à la réussite des réformes en cours afin de mettre en place un système plus flexible et mieux adapté.

Grande est la responsabilité du professeur qui doit susciter de nouvelles vocations scientifiques.

Dans ce contexte difficile, la Société Algérienne de Chimie œuvre au rassemblement de tous les scientifiques ayant un lien avec la chimie, qu'ils soient chercheurs, enseignants ou industriels, en favorisant le rapprochement interdisciplinaire. Elle assure l'animation scientifique et technique, et valorise les résultats de la recherche par leur publication et leur diffusion à l'échelle nationale et internationale. Au sein de sa section spécialisée « Enseignement de la chimie », la réflexion sur l'enseignement et la didactique de la chimie est stimulée et des débats sont organisés autour de thématiques telles que l'organisation des travaux pratiques ou les méthodologies d'enseignement à l'heure des nouvelles technologies de l'information et de la communication.

*Les statistiques sont extraites du Guide de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique 2001-2002.*

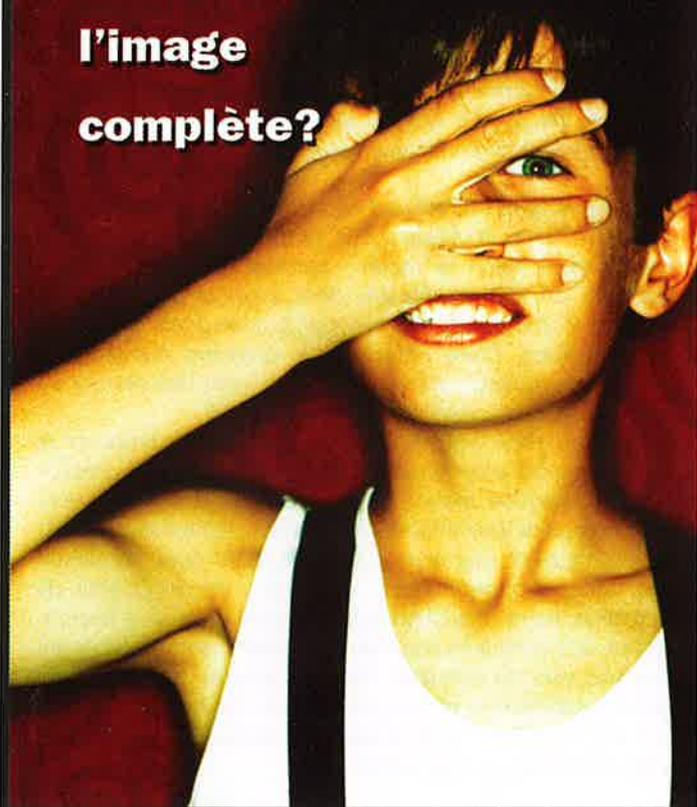


**Louisa Zouioueche-Aribi**

est professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba\*.

\* Université Badji Mokhtar-Annaba, Faculté des sciences, Département de chimie, LCOA Groupe de synthèse asymétrique et biocatalyse, BP 12 El Hadjar, Annaba, Algérie.  
Courriel : lzouioueche@yahoo.fr

**Voyez vous  
l'image  
complète?**



### Quels résultats obtenez vous de vos analyses par GPC/SEC?

En utilisant un seul détecteur pour l'analyse par GPC/SEC de polymères et biopolymères vous fermez peut-être les yeux devant d'autres résultats importants.

### Masse moléculaire avec une confiance absolue

Mesurée directement par l'unique détecteur de diffusion de lumière à petit angle (LALS)

### Analyses de structure sans compromis

Réalisées par le viscosimètre 4 capillaires, démontré comme donnant la meilleure sensibilité pour les études de branching et de structure.



**Viscotek**

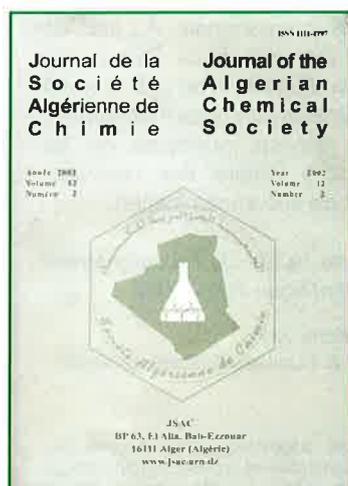
Setting the standard for GPC

[www.viscotek.fr](http://www.viscotek.fr)

Germany: +49 7244 55100 • UK: +44 (0)1256 473000 • France: +44 (0)1256 473000 • BeNeLux: +31 412 639963  
Scandinavia: +45 7010 1088 • Italy: +39 051 732 351 • Spain: +34 91 683 0500 • Portugal: +351 22 939 7260

# Le JSAC : un journal de douze ans d'âge

Ouassini Benali-Baitich



Le premier numéro du *Journal de la Société Algérienne de Chimie (JSAC)* est paru à l'occasion du premier Congrès de la Société Algérienne de Chimie (SAC), organisé à Oran en mai 1991. Il était vendu à la criée à son prix de revient de l'époque, soit 50 dinars algériens (0,5 euro) dans les couloirs durant les pauses-café des séances du congrès. C'était une surprise et en même temps une attraction pour les congressistes présents. Le nombre d'exemplaires

vendus durant les trois jours du congrès constitue un record de vente jamais égalé.

De format 19 x 24 cm, encore actuel, le premier numéro était jaune ocre, évoquant le désert saharien. Sa couleur est passée à l'orange dès le numéro suivant, couleur des fameuses oranges Thomson d'Algérie ou de celle du logo de la Sonatrach (Compagnie nationale des hydrocarbures). A l'occasion de son 10<sup>e</sup> anniversaire, sa couleur est passée au vert pistache.

Le premier numéro comportait dix articles, dont cinq étaient signés par les membres du Comité de rédaction qui, par militantisme, avaient relevé le défi de le faire paraître à l'occasion de la tenue du premier Congrès de la SAC.

En effet, dès la constitution de la Société Algérienne de Chimie, le principal objectif du Bureau élu était la création d'une revue scientifique de chimie, à l'image de celles qui existaient dans la plupart des pays, en France (*Bulletin de la Société Chimique de France*) ou chez nos voisins en Tunisie (*Journal de la Société Chimique de Tunisie*).

Après l'examen de plusieurs propositions, le nom retenu à l'unanimité fut *Journal de la Société Algérienne de Chimie (JSAC)*, dont les initiales en anglais *JACS* se veulent un clin d'œil au prestigieux journal américain !

Le choix des langues de publication fut rapidement réglé, sans polémique ni passion, par le Comité de rédaction qui à l'époque comprenait cinq membres : O. Benali-Baitich, M.M. Bettahar, A. Boucekkine, M.H. Guermouche et B.Y. Meklati (rédacteur en chef). Il était évident que le JSAC, à l'instar de son homologue tunisien, ne pouvait être que trilingue (anglais, arabe, français) et pour bien revendiquer ce caractère trilingue, chaque article devait comporter un résumé dans les trois langues. Il est clair que malgré l'ouverture aux trois langues, le JSAC reste tout de même un journal « largely French » !

Pour tout le reste, c'est-à-dire la nature des articles et leur expertise, le Comité de rédaction a repris les normes des revues internationales.

Le JSAC ne dispose évidemment ni de bureaux ni d'un personnel permanent. Le Comité de rédaction, composé actuellement de trois membres (O. Benali-Baitich, M.H. Guermouche et H. Kerdjoudj), tous trois professeurs à l'USTHB, collègues et bons copains, se réunit au moins trois fois par mois dans la bonne humeur, autour d'un café, dans le laboratoire du rédacteur en chef, en présence d'un enseignant chercheur chargé du secrétariat. Au menu de ces réunions, il y a d'abord la réception des articles soumis pour lesquels un choix de deux rapporteurs doit être fait dès lors qu'ils répondent aux critères de publication du JSAC. Il y a ensuite l'examen des rapports d'expertise pour les articles en cours qui se conclut par la notification des décisions d'acceptation ou de refus. Enfin, lorsque des manquements à l'éthique en matière de publication sont constatés, le Comité de rédaction délibère et prend les sanctions qui s'imposent. Gare aux faussaires, aux plagiaires et aux auteurs indélicats, on ne badine pas avec les règles de l'éthique éditoriale au JSAC ! Pour la fréquence de parution du journal, la modestie devait être de mise. Il paraissait raisonnable de commencer par deux numéros par an pour être sûr de tenir la route. La hantise du Comité de rédaction était que le JSAC ne connaisse le sort de la plupart des périodiques algériens, celui d'en rester au vol. 1, n° 1 ! Il était possible de jouer sur le nombre d'articles à faire paraître par numéro, mais un minimum de 8 à 10 articles était nécessaire pour donner consistance et pérennité au journal.

Pour des raisons évidentes d'économie et de gain de temps, il a été décidé d'utiliser pour l'impression du journal la reproduction selon le mode « camera ready », ce qui à l'époque, en 1991 en Algérie, donc avant la généralisation des micro-ordinateurs, ne manquait pas de poser beaucoup de problèmes. C'est pourquoi les premiers numéros du JSAC ressemblaient plus à des photocopies des années 60 qu'à des revues scientifiques des années 90.

A partir de 1994 (vol. 4), il a été décidé de recomposer le numéro, ce qui a contribué à donner au journal une présentation homogène mais a allongé les délais d'impression. Pour ne pas différer encore leur parution, les articles recomposés n'étaient pas envoyés aux auteurs pour correction des fautes typographiques, mais relus par le Comité de rédaction, travail fastidieux qui engageait en plus la responsabilité de l'éditeur en cas d'erreurs. Heureusement, il n'y eut que très peu de coquilles dans les articles complètement recomposés (saisie et composition) de ces numéros (vol. 4, n° 1 et 2 ; vol. 5 n° 1 et 2). A partir du volume 6, une disquette a été exigée de chaque auteur.

Après avoir été de 1 000 exemplaires, le tirage est maintenant de 500. La moitié est diffusée aux abonnés (peu nombreux malheureusement), aux membres du Bureau, aux rapporteurs, aux sociétés savantes étrangères avec lesquelles la SAC a des échanges et enfin, à certaines bibliothèques de recherche en chimie.

Depuis sa création en 1991, soit maintenant douze ans, le *JSAC* est paru régulièrement 2 fois par an (juin et décembre), véritable miracle compte tenu de la situation qu'a connue notre pays durant cette période. Avec le terrorisme et l'isolement de l'Algérie, l'édition d'une revue scientifique dont la majorité des rapporteurs étaient à l'étranger, relevait du défi.

C'est ainsi qu'ont paru 12 volumes ordinaires, comportant en tout 24 numéros et 1 volume spécial (vol. 3S), constitué de 2 numéros, édité à l'occasion du Colloque franco-maghrébin de catalyse qui s'est tenu à Alger (Sidi Ferruch) en mai 1993. En douze ans, ce sont 295 articles, rédigés pour la très grande majorité en français (248), qui ont été publiés dans les 24 numéros du *JSAC*, 43 articles en langue anglaise et seulement 4 en langue arabe.

Parmi les manuscrits soumis, près de 10 % sont rejetés sans expertise car ne répondant pas aux critères de publication. Tous les manuscrits recevables sont envoyés à deux experts. Un certain nombre de manuscrits sont rejetés en première lecture (environ 10 %), les autres sont renvoyés aux auteurs accompagnés des rapports d'expertise pour révision. Lorsque la révision est majeure, le manuscrit corrigé par les auteurs est envoyé une nouvelle fois aux rapporteurs pour s'assurer que toutes les observations et les recommandations ont été suivies. Certains manuscrits sont rejetés à cette étape, les autres sont enfin acceptés. Pour les six dernières années, en moyenne 54 % des articles soumis ont finalement été retenus. Il n'est donc pas donné de publier dans le *JSAC* facilement et sans faire le « parcours du combattant » exigé par toutes les revues.

Les articles publiés relèvent de tous les domaines de la chimie : synthèse organique, catalyse, chimie des matériaux, polymères, électrochimie, chimie de coordination, chimie théorique... Bien que la plupart des contributions proviennent de laboratoires algériens, les co-auteurs des publications sont originaires d'une douzaine de pays, ce qui ne confère pas pour autant au *JSAC* le caractère d'une revue internationale à proprement parler. En effet, très peu de travaux effectués totalement dans des laboratoires étrangers y ont été soumis et publiés. Par contre, les rapporteurs du *JSAC* sont en général étrangers et dans leur grande majorité français. D'ailleurs comme il a été relevé plus haut, le *JSAC* est bel et bien un journal francophone. Il est, avec son homologue tunisien, l'un des deux seuls journaux francophones de chimie dans le monde à continuer de paraître ! Le plus paradoxal, c'est qu'il n'est plus indexé dans le *Pascal* (bulletin signalétique du CNRS), seule source bibliographique francophone, depuis 1994, la direction du centre de documentation INIS (Nancy) l'ayant décidé sans donner d'explication. Le *JSAC* est par contre indexé jusqu'à ce jour dans les *Chemical Abstracts*, ce qui est très important. Les photocopies d'articles peuvent être acquises auprès de la British Library qui dispose de la collection complète grâce à l'abonnement payant souscrit dès le premier numéro.

Les références du *JSAC* sont :

Nom du journal (abréviation) : J. Soc. Alger. Chim.

Code du journal (CCDC) : 1298

Code International : JSACEX

ISSN : 1111-4797

Le talon d'Achille du journal, c'est sa diffusion. Le *JSAC* reste encore méconnu, même dans son propre pays. Les premières années, un exemplaire de chaque numéro était gracieusement envoyé à chaque bibliothèque universitaire d'Algérie en espérant que cela les inciterait à souscrire un abonnement. Cette mesure a été étendue à quatre bibliothèques universitaires en France que nous considérons comme des bibliothèques de référence pour la chimie, ce sont celles de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), de l'Université Claude Bernard (Lyon I), de la Faculté des Sciences de Saint-Jérôme (Aix-Marseille III) et enfin plus récemment de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg I).

Depuis un an, le *JSAC* est sur le web. Son site gracieusement offert et hébergé par le Centre de recherche et de documentation scientifique et technique d'Alger (CERIST) a pour adresse : [www.jsac.arn.dz](http://www.jsac.arn.dz)

Il est mis à jour à chaque parution d'un nouveau numéro, c'est-à-dire tous les six mois. Il contient, outre les informations générales et les recommandations aux auteurs, les résumés de tous les volumes parus depuis 1996.

L'audience reste limitée. L'un de nos objectifs est de figurer dans la liste des revues classées selon leur facteur d'impact. Pour cela, nous recommandons aux auteurs de soumettre des articles en anglais, et aux membres de l'Advisory Board ou du comité scientifique de faire l'honneur au *JSAC* de lui proposer un article de temps en temps.

Enfin, un autre objectif du journal est d'être diffusé plus largement, non seulement en Algérie, mais également à l'étranger.

Nous adressons nos plus vifs remerciements aux auteurs qui ont fait confiance au *JSAC* en lui soumettant leurs travaux, aux rapporteurs qui ont fait preuve de patience et consacré beaucoup de leur temps à l'expertise des articles, et enfin à toutes les entreprises publiques et privées qui ont contribué financièrement à l'impression du journal.

Enfin, un hommage doit être rendu aux membres des Comités de rédaction du *JSAC* durant ces douze ans, ainsi qu'aux présidents successifs de la Société Algérienne de Chimie (SAC), qui ont toujours respecté l'autonomie de gestion du journal, et l'ont toujours soutenu moralement et matériellement.



#### Ouassini Benali-Baitich

est professeur de chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB)\* et rédacteur en chef du *JSAC*\*\*.

\* Laboratoire d'hydrometallurgie et chimie inorganique moléculaire, USTHB, BP 32

El Alia, Bab-Ezzouar, Alger, Algérie.

Courriel : [benali-baitich@netcourrier.com](mailto:benali-baitich@netcourrier.com)

\*\* <http://www.jsac.arn.dz>

# Les Olympiades nationales de la chimie

## 20 ans de construction entre l'industrie et l'enseignement de la chimie au lycée

Larbi-Mourad Bouldjennet



« De tuyau en tuyau ainsi nous remontons  
A travers le désert des canalisations  
Vers les produits premiers, vers la matière abstraite  
Qui circulait sans fin, effective et secrète.  
On lave et on distille, et puis on redistille  
Et ce ne sont pas là exercices de style :  
L'éthyl-benzène peut et doit même éclater  
Si la température atteint certains degrés. »  
Raymond Queneau (*Le chant du styrene*)

Voilà maintenant vingt ans que les Olympiades nationales de la chimie œuvrent à la construction d'un espace de confiance, d'échanges et de communication entre deux milieux, celui des chimistes industriels et celui des professeurs de chimie au lycée, qui ont pour point commun une discipline : la chimie.

Si l'industrie chimique française éprouve aujourd'hui une grande satisfaction à l'endroit de ces Olympiades et du rôle majeur qu'elles ont tenu dans la redynamisation de son capital humain en cadres et techniciens chimistes de haut niveau, il en est de même chez les professeurs de physique et de chimie, notamment dans l'enseignement secondaire, en ce qui concerne le renouvellement, la restructuration et la contextualisation de l'enseignement de la chimie, que ce soit sur le plan notionnel ou procédural. L'expérimentation y est considérée comme un facteur fondamental lors de l'apprentissage. Mais surtout, et c'est essentiel, les Olympiades aident à (re)motiver des élèves, à vocation scientifique ou non, et à susciter leur curiosité pour une discipline qui fait partie intégrante de leur vie quotidienne. Ces points seront développés après une brève revue rétrospective des Olympiades nationales de la chimie depuis leur naissance en 1984.

### Les Olympiades nationales de la chimie

#### La naissance des Olympiades

Avant les années 1980, les représentations sociales de la chimie ont toujours été à son désavantage : de la dangerosité et la toxicité du « produit chimique », méconnu, voire mal aimé du grand public – qui, ne possédant pas ou peu de « culture chimique », l'accusait en permanence d'être un danger pour l'environnement –, à l'enseignement très théorique où les lois fondamentales étaient introduites plus ou moins comme des postulats. Le côté abstrait dominait et l'expérimentation était peu pratiquée.

Vu l'importance de la chimie dans tout processus de développement économique d'un pays, il fallait repenser sa présentation au sein de la société et, de ce fait, revaloriser sa pratique et son enseignement. Les chimistes devaient, plus que jamais, expliquer et faire connaître leur discipline, sa richesse et sa spécificité, et montrer son omniprésence dans la vie quotidienne et ce qu'elle apporte en confort et bien-être.

Beaucoup d'initiatives ont été prises dans ce but, à l'exemple des efforts consentis par le professeur Jacques Bénard entre les années 1950 et 1960, alors professeur de chimie à la Sorbonne, en vue de faire évoluer l'enseignement de la chimie dans les lycées et de rendre cette discipline plus attrayante. Elles rassemblaient à chaque fois des industriels et des enseignants qui combinaient leurs efforts pour montrer l'importance dans la formation des jeunes de l'enseignement expérimental de la chimie à côté de son approche théorique.

Des groupes de jeunes professeurs se sont constitués pour réfléchir à un renouveau de l'image de la chimie, à l'instar de celui créé par Marc Laffite dans les années 1960-1970, alors maître de conférences et ancien élève de Jacques Bénard. De ces travaux de réflexion est née la revue *Unichimie* qui servait de support de liaison entre enseignants et professionnels de la chimie.

Le problème central était alors de réfléchir à l'image scientifique et sociale de la chimie et à sa compréhension, tâche difficile vue l'abstraction que ses conceptualisations mettent en jeu. L'enseignement de la chimie devait être dispensé tant dans sa partie conceptuelle que dans ses pratiques expérimentales. Ces dernières nécessitent des moyens matériels certes non négligeables, mais c'est là que la chimie construit son identité propre.

Durant les années 1980, le nombre insuffisant d'étudiants poursuivant des études en chimie pouvait laisser craindre une décroissance notable du recrutement en cadres et techniciens dans l'industrie chimique. La chimie s'enseignait d'avantage par ses aspects théoriques et abstraits, au

détriment de l'expérimentation, ce qui lui valait d'être moins attractive et motivante, et ce dans une période où elle était considérée comme un des symboles du progrès social, une composante économique fondamentale soumise à une rude concurrence mondiale. Les industriels de la chimie, ainsi que les professeurs du secondaire et de l'enseignement supérieur, se devaient d'articuler leurs efforts de réflexion pour promouvoir la chimie et son enseignement. C'est dans cette conjoncture qu'en 1983, l'idée d'une opération de grande portée, destinée à susciter l'intérêt des jeunes pour la chimie – *et ce, dès l'enseignement secondaire* – est venue à Louis Barboteau, alors chef de la division des relations scientifiques extérieures du groupe Elf-Aquitaine. Il la baptisa « les Olympiades nationales de la chimie » et l'annonce fut faite le 9 décembre 1983.

Pour la première année, Elf-Aquitaine s'engagea dans la prise en charge financière de l'opération. Elle reçut le soutien d'autres partenaires du monde industriel et éducatif tels que la Société Française de Chimie (SFC), l'Union des Physiciens (UdP, devenue en 2003 et ce, grâce à la place de l'enseignement de la chimie, UdPPC, Union des Professeurs de Physique et de Chimie), le Comité National de la Chimie, le Ministère de l'Éducation nationale et l'Union des Industries Chimiques (UIC). Ces sociétés jouent encore actuellement un rôle formidable dans la réussite de cette opération, à l'instar de l'UIC qui consolide le lien entre industrie chimique et lycéens en organisant des conférences pour présenter la chimie et ses applications aux élèves de la Seconde à la Terminale. Ces conférences traitent de sujets liés aux programmes scolaires tels que « produits naturels et synthétiques », « arômes et parfums », « chimie et alimentation », ou encore « chimie et couleur ». Elles présentent également les métiers, filières et débouchés de la chimie.

Les Olympiades nationales de la chimie s'adressaient à l'origine aux élèves des Terminales scientifiques (C, D, E et F), encadrés par des professeurs de sciences physiques en collaboration avec des ingénieurs chimistes. La première Olympiade a été organisée en octobre 1984.

### Les objectifs des Olympiades

Plusieurs objectifs ont été assignés aux Olympiades dès leur naissance. Ils sont multidimensionnels : cela va de la formation scientifique de l'individu à son intégration sociale par sa compréhension et sa reconnaissance de l'importance de la chimie dans son environnement immédiat, en passant par sa motivation pour la chimie et sa prise de conscience de la place que celle-ci occupe dans l'économie du pays.

Le rapport de la journée disciplinaire « Quels savoirs enseigner dans les lycées ? » [1] définit la chimie comme une « discipline d'enseignement et de recherche, mais aussi une activité essentielle au développement économique d'un pays avec des implications innombrables dans la vie des citoyens : la formation de ceux-ci ne peut pas ne pas incorporer des notions de base en chimie ».

Substrat d'expérimentation pédagogique et épistémologique, les Olympiades nationales de la chimie ont été, et demeurent à ce jour, un lieu de prise de contact avec l'aspect expérimental de cette science de l'architecture de la matière, permettant à l'élève de faire le lien entre les connaissances apprises à l'école et la vie quotidienne. C'est un lieu de contextualisation de la chimie enseignée à l'école, contribuant par là à la formation citoyenne de l'élève, comme le disait Jean-Michel Lefour [2] : « L'enseignement de la chimie, au collège comme au lycée, doit se donner comme priorité la

*formation du futur citoyen avant celle du futur chimiste. [...] Il s'agit d'aider le futur citoyen responsable à comprendre le monde chimique dans lequel il vit ».*

Les Olympiades ont été également le lieu de rencontre, de coopération et de communication entre les enseignants, les industriels et les chercheurs. En effet, pendant ces vingt années d'existence, elles ont été au cœur de la question des rapports entre la sphère de la chimie industrielle et la communauté éducative, particulièrement les professeurs de chimie. Elles ont été, et demeurent encore, une esplanade où le travail théorique et l'expérimentation, deux activités différentes, interagissent et s'associent pour permettre aux élèves de Terminale scientifique de développer leurs connaissances. C'est un environnement qui permet en effet à l'élève d'être actif dans le façonnage de la connaissance, comme le constate De Landsheere [3] : « *puisque la connaissance n'existe que façonnée par l'élève, celui-ci doit nécessairement être matériellement et intellectuellement actif à l'échelle de ses propres moyens. L'apprentissage s'opère en un va-et-vient permanent entre la pensée et l'action* ».



Des candidats autonomes mais responsables en pleine séance de préparation au concours (lycée Paul Eluard, Saint-Denis).

C'est un lieu qui sollicite l'élève – *qui a choisi volontairement d'y participer* – à avoir un autre rapport aux savoirs que celui qu'il a ordinairement à l'école dans le domaine scientifique particulier de la chimie. Comme le disait Katia, élève au lycée Camille-Sée de Paris, en réponse à un questionnaire que je leur ai soumis pendant les séances de préparation au concours de cette année, dans le cadre de mon mémoire de DEA : « *Les séances de travaux pratiques sont différentes de celles du lycée qui ont un rythme beaucoup plus rapide ; le professeur n'a pas le temps suffisant pour s'occuper de tous les groupes. Par contre, aux Olympiades elles sont beaucoup plus agréables, quand on sait qu'elles ne constituent pas une obligation et que c'est un choix personnel. Le climat est agréable et l'entourage (l'encadrement) attentif. Les Olympiades ont permis une approche plus concrète de la chimie, plus conviviale, plus intéressante... On était bien encadrés et on avait une certaine liberté que l'on n'a pas en cours : liberté de se déplacer, de poser les questions... On a beaucoup manipulé par nous-même* ».

Si cet environnement d'apprentissage a pu se construire, c'est grâce à la compétence et à la volonté des organisateurs et, fondamentalement, à la ténacité et à la bonne volonté des professeurs travaillant volontairement à la conception des sujets de manipulations et à leurs sélections, prenant sur leur temps qu'ils considèrent déjà insuffisant pour leur propre

activité d'enseignement. A ce propos, j'ai eu l'honneur de m'entretenir avec quelques pionniers, parmi tant d'autres au niveau national, qui participent à l'organisation des Olympiades avec autant d'enthousiasme qu'au début. Ils m'ont donné l'impression de professionnels avec la volonté affirmée d'être au service de la transmission du savoir, encadrant dans la foulée de jeunes professeurs stagiaires des IUFM (Institut universitaire pour la formation des maîtres). Ces valeureux acteurs ont gardé un grand humanisme dans les relations qu'ils entretiennent avec les candidats, qui le leur rendent bien d'ailleurs ! Et ce, après quelque vingt années de pratique !

Les Olympiades ont, on peut le dire aujourd'hui, atteint de nombreux objectifs comme, et c'est essentiel, l'amélioration de l'image de la chimie chez les élèves du secondaire qui déclarent à présent « *aimer faire de la chimie* » (selon mes propres investigations auprès des élèves). Pour beaucoup, elles ont aidé à la reconsidération de la dimension expérimentale de la chimie dans le secondaire. Les travaux pratiques en chimie se sont, il faut le dire, améliorés grâce aux efforts consentis par les autorités concernées (ministère, régions, rectorats...). De nouvelles conditions de travail dans les laboratoires de sciences physiques des lycées sont apparues suite à l'amélioration des salles de travaux pratiques et au renouvellement du matériel nécessaire à l'enseignement expérimental, ce qui permet aujourd'hui aux élèves et aux professeurs de réaliser de nouveaux travaux pratiques exigés par les programmes.

Un autre objectif d'ampleur nationale, qui ne concerne pas uniquement la chimie mais toutes les autres disciplines scientifiques, est de conjurer la désaffection des lycéens pour les matières scientifiques en général. Là encore, les Olympiades nationales de la chimie ont joué un rôle important dans l'attraction des élèves vers les filières scientifiques, en donnant un nouvel intérêt aux matières essentielles qui les composent, par le renouvellement des programmes. Pour M. Caillot [4], ce renouvellement « *se comprend par le rôle fondamental joué par les Olympiades de la chimie dans lesquelles les industries chimiques ont joué un rôle majeur* ». Ou encore, G. Montel affirme à l'occasion de la réforme des programmes du lycée de 1992 [5] : « *Les nouveaux programmes des lycées et collèges élaborés par le groupe technique disciplinaire de chimie du Ministère de l'Éducation nationale, sont inspirés du modèle des Olympiades nationales de la chimie* ».

A la question de savoir si les nouveaux programmes ont effectivement apporté des changements dans l'attraction des lycéens pour les filières scientifiques, j'ai réalisé une enquête, certes pas représentative mais instructive, concernant les vœux d'orientation pour la classe de Première, auprès de 86 élèves de Seconde, à l'issue du 1<sup>er</sup> trimestre 2003-2004, dans un lycée d'enseignement général. Les résultats de l'enquête montrent que 48 élèves veulent aller en classe de Première scientifique (55,8 %, 24 garçons et 24 filles), 24 souhaitent poursuivre en lettres (27,9 %, 22 filles et 2 garçons), 7 en sciences économiques et sociales (8,1 %, 6 filles et 1 garçon), 2 en sciences et techniques tertiaires (2,3 %, 2 filles) et que 5 filles sont encore indécises (5,8 %). De cet échantillonnage, on peut aisément considérer que la filière scientifique est convoitée par les élèves, autant par les garçons que par les filles, dans une proportion assez satisfaisante. C'est peut être le sursaut pour les disciplines scientifiques ! Rappelons ici que l'objectif ayant présidé à l'élaboration des programmes de 2000 était « *d'orienter un nombre croissant d'élèves vers*

*les filières scientifiques à l'issue de la classe de Seconde, mais aussi d'initier à la poursuite d'études scientifiques dans le supérieur à l'issue du cursus secondaire* » [6].

Un autre intérêt des Olympiades réside dans le complément de formation qu'elles peuvent apporter aux élèves qui y participent. Selon le Comité organisateur des Olympiades internationales de la chimie [7], les élèves y trouvent : « *une solide formation complémentaire à leur programme scolaire. Les séances de travail, présentées sous un angle original et attrayant, ont pour but d'attiser leur vocation pour cette matière. Pour beaucoup la possession d'une « matière forte » constitue alors un réconfort moral extrêmement important. De fait, la préparation semble porter ses fruits et inciter les jeunes étudiants (élèves de classes préparatoires) à s'orienter vers la chimie, puisque généralement bon nombre d'étudiants du magistère de chimie de l'École Normale Supérieure et d'élèves chimistes de 3<sup>e</sup> année à l'École polytechnique, anciens élèves de classes préparatoires, ont un jour participé aux Olympiades nationales de la chimie* ». En effet, procédant à une enquête ponctuelle au niveau d'une classe préparatoire (PC\*) dans un lycée parisien, sur 22 élèves, 10 avaient participé en Terminale aux Olympiades nationales de la chimie. L'objectif le mieux réalisé, au-delà même des attentes des initiateurs de cette opération, est celui du renouvellement de l'enseignement de la chimie dans le secondaire, de la Seconde à la Terminale. Il a en effet beaucoup bénéficié de la transposition de ce qui se fait aux Olympiades, que ce soit du point de vue des méthodes ou des contenus. Cet enseignement doit nécessairement passer par des apprentissages où l'expérience occupe une place prépondérante. Les initiateurs et tous les autres acteurs des Olympiades nationales de la chimie l'ont aisément compris et largement développé dès le début. L'enseignement en a profité par la suite.

### Déroulement et organisation

Depuis vingt ans, les Olympiades accueillent chaque année quelque 3 000 élèves des classes de Terminale, encadrés par 700 à 800 professeurs et ingénieurs dans différents centres de préparation (lycées, instituts universitaires et grandes écoles). Elles sont organisées au niveau national pour que tout lycéen scientifique puisse y participer. Depuis la 15<sup>e</sup> édition, elles sont ouvertes également aux élèves de Première littéraire sous une autre forme de concours que nous décrirons plus loin.

En tant qu'activité parascolaire, les Olympiades sont organisées en dehors du temps scolaire obligatoire, généralement les mercredis après-midi et les samedis matin. Pour les élèves participants, cette activité prolonge et enrichit les connaissances acquises en cours.

L'organisation des Olympiades est décentralisée : il existe une délégation régionale au niveau de chaque centre académique (une trentaine au niveau national), constituée généralement d'un délégué de l'enseignement supérieur, d'un professeur du secondaire, délégué de l'UdPPC, et d'un délégué industriel de l'UIC, avec la participation d'un membre de l'inspection académique. La délégation régionale coordonne et veille au bon fonctionnement des Olympiades au niveau régional. Elle met en place des centres de préparation dans les lycées (publics ou privés) souvent bien équipés, les universités et les grandes écoles de chimie. Elle compose les équipes de professeurs et ingénieurs pour l'encadrement et établit avec l'aide des professeurs les protocoles de travaux pratiques liés au thème général. Elle organise également des

visites d'usines et laboratoires de recherche, comme pour les élèves du lycée Paul Eluard (Saint-Denis) qui ont visité cette année, à l'issue des séances de préparation au concours, une usine de parfums en Ile-de-France avec la collaboration de la mairie. Les visites sont très souvent liées au thème étudié par les Olympiades. Enfin, la délégation assure l'information sur les Olympiades au niveau des lycées, auprès des professeurs et les élèves, en distribuant des affiches et dépliants réalisés par l'UIC, sur lesquels se trouvent notamment les modalités d'inscription.

Au niveau national, les Olympiades nationales de la chimie sont organisées au sein de l'Association des Olympiades nationales de la chimie comportant un Conseil d'administration, réglant notamment les questions budgétaires, et un Comité d'orientation définissant le programme d'activité et les actions pédagogiques. Les membres de ces deux conseils comprennent des représentants des différents partenaires industriels et institutionnels et des représentants des délégations régionales ; ils sont présidés par le président de l'UIC et le président des Olympiades, professeur d'université ; la coordination générale est assurée par le coordinateur mis à disposition par l'UIC.

#### **Encadrement des séances de préparation au concours et rôle des professeurs stagiaires des IUFM**

Les séances de préparation au concours régional s'étalent généralement sur dix semaines, d'octobre à janvier. Généralement, six séances sont organisées les mercredis après-midi et/ou samedis matin dans les centres de préparation (lycées) et durent environ 3 h. L'encadrement de ces séances est assuré par des professeurs du secondaire ou du supérieur, secondés par de jeunes professeurs stagiaires de physique et de chimie des IUFM. En effet, du moins pour l'IUFM de Paris, l'encadrement des Olympiades par les professeurs stagiaires est une activité intégrée à la formation de ces derniers depuis 1991. L'initiative revient à Hélène Mestdagh [8] et Michel Boyer [9], à l'époque respectivement professeur de chimie à l'IUFM de Paris et délégué régional des Olympiades de l'Académie de Paris, en collaboration avec d'autres collègues et des responsables administratifs de l'IUFM. Cette opération a permis d'une part, de résoudre le problème de la baisse relative du nombre de professeurs de l'enseignement secondaire pour encadrer la préparation au concours régional et d'autre part, de faire bénéficier les stagiaires d'une solide formation à la fois scientifique et pédagogique. Les stagiaires ayant choisi cette formation sont généralement répartis en binômes dans les différents centres de préparation. Sous la direction du professeur chargé du centre, ils encadrent environ cinq à six séances de 3 h de TP, de novembre à février, et ils participent également aux deux demi-journées réservées au concours régional, en février. En contre-partie, ils sont dispensés du stage de pratique accompagnée (10h) et d'une partie des compléments disciplinaires de chimie (10h) qui consistent en l'étude d'un thème de chimie lié à l'environnement quotidien. Loin d'être une évaluation, comme pour le stage de pratique accompagnée, la formation « Olympiades » est validée par une lettre du professeur responsable attestant de l'activité du stagiaire, figurant dans son dossier de titularisation.

Pour mesurer l'impact pédagogique et épistémologique de la formation « Olympiades » sur les stagiaires, une enquête par questionnaire a été réalisée en mai 1995 [10] et nous livre ces quelques résultats qualitatifs :

- Dans leur majorité, les stagiaires sont satisfaits de leur participation aux Olympiades ;

- Cette expérience a été d'un apport considérable pour leur formation globale d'enseignants tant sur leur culture générale par rapport à la chimie et ses applications, les techniques et références de manipulations (différents TP et sujets en rapport avec le thème général) et le mode d'évaluation des activités expérimentales (grilles d'évaluation des gestes, comportement...), que sur le plan communication et échanges d'idées avec les autres collègues et l'aspect relationnel avec les élèves candidats.

Beaucoup d'entre eux trouvent que cette formation nécessite un supplément de travail non négligeable, lié notamment à la préparation des TP et leur mise au point expérimentale avant les élèves. Cependant, la plupart souhaite continuer à participer à l'encadrement des Olympiades après leur sortie de l'IUFM.



Un professeur expérimenté (au 1<sup>er</sup> plan) montre la voie à un professeur stagiaire de l'IUFM (lycée Louis le Grand, Paris 5<sup>e</sup>).

Les professeurs responsables de la préparation aux Olympiades (les « vétérans ») attestent très positivement de l'aide certaine apportée par ces stagiaires ; dans bien des cas, grâce à leur compétence et autonomie très suffisante, des binômes se sont vus confiés la responsabilité d'une salle de préparation. Ainsi au lycée Louis le Grand à Paris, cinq stagiaires sont encadrés par un professeur très expérimenté, qui assure à la fois les Olympiades et prépare la relève en transmettant son expérience et son savoir-faire à de jeunes professeurs débutants. C'est aussi le cas dans bien d'autres centres de préparation de l'Académie de Paris à l'exemple des lycées A. Rodin, Fénelon Ste-Marie..., ou dans d'autres régions de France. Voici donc un objectif intéressant et fondamental pour l'enseignement de la chimie que les Olympiades nationales de la chimie permettent de réaliser, sachant que dans les années à venir, un nombre considérable de professeurs souvent experts dans la préparation vont partir en retraite.

#### **Le personnel technique de laboratoire**

A côté des professeurs et ingénieurs qui encadrent les Olympiades, il y a les préparateurs (agents techniques, aides et aides techniques de laboratoire et techniciens) qui préparent solutions, produits et matériel et mettent en place les TP en dehors de leur service et à qui les Olympiades doivent une reconnaissance immense. Grâce à leur compétence et leur implication volontaire, les travaux pratiques se déroulent dans de bonnes conditions. Pour ce corps technique, les Olympiades octroient une rémunération compensatoire. Les préparateurs ont un rôle incontournable au bon fonctionnement des Olympiades. Ils veillent à l'aspect technique car ils sont là au moindre problème pour apporter les solutions adéquates dans les plus brefs délais. En combinant leurs compétences et leur savoir-faire avec l'équipe des professeurs qui encadrent, les séances de préparation et de concours des Olympiades se sont toujours

passées dans de bonnes conditions de travail, selon les uns et les autres ; de quoi les encourager et prendre en considération, encore d'avantage, leur apport, car le nombre insuffisant de préparateurs pourrait constituer un problème pour l'organisation des Olympiades.

### **L'organisation du concours et le mode d'évaluation**

Dans un premier temps, à la fin des séances de préparation, chaque délégation régionale organise un concours régional. Ce dernier consiste à sélectionner les meilleurs élèves (2 à 3, voire 4 selon l'importance de la délégation) dans chaque région pour participer au concours national qui se déroule à Paris vers la fin du mois de mars. Cette année, il aura lieu du 31 mars au 1<sup>er</sup> avril.

Environ 48 candidats (80 à l'origine) sont retenus chaque année pour le concours national. Leur séjour, voyage et visites d'usines et de laboratoires de recherche dans le domaine de la chimie, sont pris en charge par la coordination nationale des Olympiades.

#### **Les épreuves du concours national**

Les organisateurs des Olympiades, aidés des professeurs, ont travaillé d'année en année pour innover et trouver les solutions les plus adéquates afin de rendre le mode d'évaluation égalitaire entre les candidats, vus les décalages possibles de progression en programme de chimie d'une région à une autre.

Le concours se présente en trois épreuves : l'entretien de groupe, le questionnaire et enfin l'épreuve pratique.

##### *- L'entretien de groupe*

Cette première épreuve a remplacé le traditionnel oral où le candidat était interrogé individuellement. Une formule très originale et caractéristique des Olympiades, car elle ne se retrouve dans aucun autre concours, selon D. Ayroles, coordinateur des Olympiades et représentant de l'UIC [11]. Cette épreuve consiste en un entretien, non pas avec un seul candidat comme cela se pratique couramment, mais avec un groupe généralement constitué de 6 candidats, face à un jury composé de professeurs et cadres industriels. Un animateur expose un sujet à partir duquel les candidats doivent répondre, par intervention personnelle, aux questions posées.

Hormis l'évaluation de ses connaissances scientifiques, le but de cette épreuve est également d'apprécier la capacité et la pertinence de chaque candidat prenant la parole dans un groupe (en public), sa capacité de communiquer et d'argumenter, son comportement. L'évaluation se fait selon une grille de notation préétablie. Généralement, l'épreuve se passe dans une bonne ambiance, grâce au savoir-faire pédagogique de l'animateur.

##### *- Le questionnaire*

Cette épreuve a beaucoup évolué. A l'origine, elle consistait à répondre à des questions portant sur les connaissances de chimie acquises en cours ou pendant les préparations au concours. Actuellement, les candidats assistent à une conférence d'environ 30 min sur un thème de chimie, présentée par un industriel. Ils répondent ensuite, pendant 1 h 15, à un questionnaire préalablement élaboré par un jury et qui porte sur la conférence.

Cette méthode d'évaluation se veut une réponse au souci d'égalité des chances entre les candidats. A ce propos, Michel Boyer, professeur émérite et actuel président des Olympiades, écrivait : « L'utilisation d'un support commun et identique pour tous les candidats permet de s'affranchir

d'une part des problèmes de programmes qui ne sont pas tous traités suivant la même organisation dans tous les lycées et, d'autre part, d'éviter le traditionnel « bachotage des concours » » [12].

Là encore, le but est de juger le candidat tant sur ses connaissances scientifiques que sur sa capacité à prendre des notes, écouter et se concentrer, sa capacité d'analyse et de synthèse et d'assimilation de nouvelles connaissances.

##### *- L'épreuve expérimentale*

Comme on l'a déjà vu plus haut, les Olympiades accordent un grand intérêt à l'aspect expérimental de la chimie. De ce fait, cette épreuve expérimentale de 3 h 30 compte pour la moitié de la note finale. Outre les résultats bruts de la manipulation, le candidat est noté sur sa façon de manipuler, ses gestes, son application des règles de sécurité à la manipulation du matériel, verrerie et produits mis en œuvre. L'évaluation est effectuée par un examinateur pour deux candidats ; il porte ses observations sur une grille, selon un barème préétabli par le jury. C'est le même mode d'évaluation que celui appliqué actuellement au baccalauréat dans l'épreuve expérimentale de chimie.

#### **Le concours destiné aux élèves de Première littéraire**

Dans leur rôle de formation citoyenne, les Olympiades sont ouvertes également aux élèves de Première littéraire. Les élèves inscrits aux Olympiades travaillent collectivement en petits groupes sur un « projet de communication » traitant un sujet choisi librement par les élèves, lié à leur environnement immédiat et local (activités industrielles ou ressources naturelles de leur région) et ayant un rapport avec la chimie. Ils peuvent mener leurs recherches selon plusieurs aspects : scientifique, historique ou économique. C'est le principe de la pluridisciplinarité qui consiste à articuler au moins deux disciplines dans un même thème.

Cette méthode – le libre choix du sujet à traiter et le travail collectif – a montré que les élèves accordent plus d'intérêt à l'objet de savoir investi. Elle est, selon Michel Boyer, « un moteur pédagogique puissant pour amener les jeunes à un apprentissage scientifique de rigueur et productif ».

Parmi les thèmes abordés jusqu'à présent, on trouve « la chimie de la pomme » ou encore « la chimie au secours des monuments historiques : exemple de la cathédrale de Reims », etc.

Les candidats exposent leur projet collectivement pendant 15 min devant un jury, puis suit un échange de questions/réponses. Le groupe est évalué sur la capacité des candidats à mener un travail de recherche scientifique, articulé avec d'autres disciplines, et ce sur divers supports de communication : transparents, vidéos ou encore CD-Rom...

Les épreuves du concours s'étalent sur deux jours, généralement mercredi et jeudi. Après la délibération le jeudi soir, les prix sont remis le vendredi matin lors d'une cérémonie qui rassemble tous les candidats et les membres du jury ainsi que de nombreuses personnalités.

#### **La certification et les prix des Olympiades**

Hormis le diplôme certifiant la participation honorable aux Olympiades qui est souvent un atout considérable pour les candidats dans leur vie d'étudiant et leur carrière professionnelle, les Olympiades nationales de la chimie décernent de nombreux prix conséquents, allant de 500 à 2 400 € pour les lauréats. Ces prix sont offerts par des entreprises de l'industrie chimique, des syndicats professionnels de la chimie, des ministères, la Société Française de Chimie, le CNRS et également les grandes

écoles et universités, comme l'École polytechnique et bien d'autres.

Depuis le concours 2003, l'Académie des Sciences décerne une médaille spéciale au premier lauréat lors d'une cérémonie solennelle sous la Coupole ; c'est une reconnaissance au plus haut niveau du rôle des Olympiades dans le renouveau de l'enseignement scientifique en France et de la valeur pédagogique de ses actions en faveur des jeunes lycéens. Par ailleurs, les équipes pédagogiques qui ont encadré les premiers lauréats se voient également récompensées lors de cette cérémonie.

### Les Olympiades nationales de la chimie comme institution de savoir

L'industrie chimique, dans toutes ses composantes, comporte des activités multiples, scientifiques et techniques, et utilise un savoir savant théorique utile à la fois pour la recherche et la production. Elle est au service de la société et de son évolution et doit donc avoir en son sein des cadres compétents.

De ce fait, et pour se faire comprendre et créer des liens notamment avec la sphère éducative et les jeunes qui lui servent de base pour le renouveau de son capital humain en cadres compétents, l'industrie chimique a su, par le biais des Olympiades, contribuer positivement à l'enseignement des savoirs qu'elle produit. Elle a su les développer dans le sens d'une nécessaire contextualisation, si l'on se réfère aux différents thèmes abordés depuis la naissance du concours. Ces thèmes sont étroitement liés au quotidien social et étudiés d'une manière scientifique élaborée. A titre d'exemple, on peut citer : « chimie et sport » (1991-92), « chimie, art et loisir » (1995-96), « chimie, an 2000, quelles perspectives ? » (1999-2000), « chimie et alimentation » (2000-02), « chimie et beauté » (2002-04). Chaque thème est retenu pour deux années consécutives, un temps suffisant pour une étude large et approfondie. Cette contextualisation des savoirs est le produit de l'articulation réflexive de la science et de la société, que ne doit pas minimiser l'enseignement des sciences, et particulièrement celui de la chimie, s'il se veut productif et attrayant. La conception des programmes doit tenir compte de ce lien fort entre les savoirs enseignés en chimie et les pratiques sociales, comme le souligne M. Caillot : « C'est le lien très fort entre savoir savant en chimie et pratiques sociales dans les industries chimiques, les laboratoires ou la vie quotidienne qui va guider les concepteurs des nouveaux programmes » [4].

Plus l'enseignement d'une discipline est contextualisé, plus la connaissance produite est mieux perçue par l'apprenant. Le rapport au savoir de l'apprenant change selon la manière dont on lui présente l'objet de savoir à investir.

Prenons l'exemple de l'enseignement de spécialité en classe de Terminale (2 h/semaine) qui s'adresse aux élèves désireux d'approfondir et d'enrichir leur culture scientifique via une mise en situation de sujets touchant au monde environnant. Pour la chimie, les différentes activités proposées portent sur l'étude des produits du quotidien sous forme de thèmes complémentaires à l'enseignement obligatoire. En chimie organique, ces thèmes abordent la synthèse de médicaments, parfums et autres, et en chimie minérale, les dosages acido-basiques, par pH-métrie et conductimétrie de produits ménagers domestiques usuels. Dans cette activité, le professeur est libre de choisir les thèmes et l'ordre des travaux pratiques à réaliser parmi ceux proposés dans le programme.



Candidate au concours attentive aux conseils prodigués par son professeur (lycée Paul Eluard, Saint-Denis).

Les élèves, selon l'avis de leurs professeurs, sont plus attirés et motivés ; ils ont envie de savoir et de s'investir, de sorte que les séances de travaux pratiques débordent souvent de l'horaire imparti. « Le professeur arrive plus sûrement à accrocher l'attention des élèves. Les élèves acquièrent alors mieux les notions conceptuelles, les appliquent mieux. Ils passent même de bons moments ; l'ennui est chassé et cela devient alors un bonheur d'enseigner », estime un professeur de spécialité en Terminale [13].

Les Olympiades nationales de la chimie ont donc été créées pour rendre possible le lien entre l'industrie et l'enseignement. Elles ont joué un rôle d'institution de production d'un savoir contextualisé qui a fait évoluer, selon les professeurs de physique et de chimie, les programmes scolaires de chimie, notamment par le renforcement de la partie expérimentale.

« Les Olympiades sont très formatrices, autant au niveau scientifique parce que complémentaires de l'enseignement scolaire, qu'au niveau social et culturel. Leur apport a été fondamental au niveau de l'enseignement de la chimie parce qu'elles ont été le creuset dans lequel se sont constituées et d'où émergent les principales orientations des nouveaux programmes. L'un de leurs objectifs est de relier les savoirs à la réalité qui nous entoure ; on retrouve bien là l'un des objectifs de l'enseignement actuel de la chimie : faire rentrer la vie, la société, à l'intérieur de la classe », ajoute le même professeur.

Les professeurs perçoivent les Olympiades comme une participation à la formation scientifique des élèves volontaires et ce en parallèle avec les programmes scolaires. En effet, les objectifs des deux institutions, le lycée et les Olympiades, convergent sur plusieurs points, comme asseoir les bases d'une véritable culture en chimie et amener un grand nombre d'élèves à prendre conscience de l'importance de la discipline dans les différents domaines scientifiques, culturels et économiques. Sachant qu'aujourd'hui l'industrie chimique se doit d'être performante, elle demande par conséquent des jeunes réunissant dans une même et une seule personne une multiplicité de compétences et qualités, à l'image de l'archétype que définissait Gilbert Schorsch en 1998, dans

son éditorial *Comment élever le « chimiste nouveau » ?* [14] :  
 « - de solides connaissances techniques, approfondies et étendues, gages de rigueurs et d'ouverture ;  
 - une bonne formation humaniste, alliant connaissances des hommes, langues, cultures, et pouvoir de conviction ;  
 - une personnalité créative, enthousiaste et dynamique ».

### Le rapport des élèves aux Olympiades

« Le rapport au même savoir ainsi que les objets de savoir de l'élève est différent selon l'institution où il se trouve, car ils sont pris dans des rapports institutionnels différents », remarquait Y. Chevalard en 1989 [15].

Les élèves qui participent aux Olympiades ont des motivations souvent différentes, le leitmotiv est « d'apprendre plus », « la chimie m'intéresse ».

Les Olympiades, activité destinée à l'origine aux élèves de Terminale scientifique, s'est ouverte maintenant aux élèves de Première scientifique qui peuvent s'inscrire dans la mesure du possible. Les élèves qui participent ont un tout autre rapport au savoir, sachant que les préparations et la présentation au concours n'ont rien d'obligatoire et la façon autonome de travailler, qui diffère souvent, d'après les élèves, des travaux pratiques réalisés dans l'enseignement obligatoire, suscite plus leur motivation. « L'homme est avant tout un sujet institutionnel, et c'est à travers les institutions auxquelles il appartient qu'il rentre en rapport avec le savoir » [16].



La précision du geste (lycée Louis le Grand, Paris 5<sup>e</sup>).

En effet, les Olympiades présentent une autre forme d'apprentissage de la chimie ; les conditions environnementales et comportementales sont différentes. Les élèves, candidats au concours, trouvent une certaine autonomie qui leur permet de construire par eux-mêmes leurs connaissances, tout en ayant la certitude de trouver une aide, en cas de nécessité, de la part du professeur qui les encadre. Ces TP sont une activité extrascolaire non évaluée, bien qu'ils soient réalisés dans le même établissement et parfois dans les mêmes salles de TP, quand il s'agit des élèves qui préparent les Olympiades dans leur propre lycée. Mais les élèves se trouvent dans un processus d'apprentissage actif, centré sur la manipulation et la découverte. Des élèves n'ayant

jamais fait telle ou telle expérience montrent un grand enthousiasme quant à la progression de l'expérience et au résultat (produit fabriqué) qu'ils attendent, notamment quand il s'agit d'un produit utilisé dans le quotidien comme les parfums, crèmes...

Après la manipulation, le professeur rassemble les candidats pour analyser les résultats obtenus et développer la partie théorique par des échanges de questions/réponses et d'explications scientifiques. La relation avec l'enseignant qui encadre est très détendue ; les élèves osent très facilement poser leurs questions et obtiennent généralement les réponses attendues, ce qui leur permet de progresser sur de bonnes bases et de mener à bien leur tâche. Parmi les séances de préparations auxquelles j'ai pu assister, j'ai noté un fait marquant, celui de la solidarité et l'entraide entre les élèves, tant sur le plan pratique que théorique.

### Quelques témoignages d'élèves sur les Olympiades

Ces témoignages sont extraits de l'enquête par questionnaire que j'ai réalisée dans le cadre du DEA auprès des élèves ayant participé aux Olympiades de cette année au niveau de quelques centres de préparation en Ile-de-France. J'espère pouvoir étendre cette étude aux autres régions où les Olympiades sont très développées. Cependant, on peut visiter leurs sites Internet pour plus d'informations.

A la question « Comment avez-vous connu les Olympiades ? », les élèves répondent en général « grâce à mon professeur de chimie ».

Katia (lycée Camille-Sée, Paris), dont une partie du témoignage a déjà été reportée ci-avant, trouve « le thème de cette année (chimie et beauté) « très féminin », les synthèses de parfums, décoctions et autres ont été intéressantes... J'aime beaucoup la chimie organique. La place de la chimie est très importante, déjà aujourd'hui, elle est présente partout : les fibres textiles, les crèmes... Mais aussi, la chimie représente l'avenir avec toutes les découvertes à venir (découvertes de nouvelles molécules...) ».

Pour Nasséra (en Terminale STL (Sciences et techniques de laboratoire), lycée Paul Eluard, Saint-Denis) : « les séances de préparations au concours sont pratiquement similaires à celles qu'on réalise dans mon lycée, mais aux Olympiades, on nous donne beaucoup plus d'information sur les TP [...] Les Olympiades ne présentent pas une charge supplémentaire de travail, je trouve que ça m'aide plus dans mes travaux pratiques en cours. Et en même temps, je me prépare mieux pour le bac [...] Le thème de cette année m'a beaucoup intéressée, car plus tard j'aimerais me former dans la « chimie et beauté », donc c'était un avantage pour moi d'être inscrite aux Olympiades [...] L'organisation est très bonne [...] Les Olympiades nous permettent aussi de voir le niveau des autres chimistes et de nous évaluer par rapport à eux [...] Je pense faire un BTS chimie ou un BTS esthétique-cosmétique, et si cela n'est pas possible, j'essaierais de me rapprocher le plus possible de la chimie ».

Quant à Céline (lycée Hélène Boucher, Paris), elle explique : « ce qui m'a motivée à participer, c'est mon intérêt pour la chimie... J'apprends beaucoup de choses ».

Pour Thomas (lycée Cours Morvan, Paris) : « les Olympiades m'ont permis d'avoir des connaissances nouvelles et j'ai enrichi mon savoir-faire expérimental. J'ai trouvé très intéressant le thème de cette année (chimie et beauté) et l'organisation était très bonne. La chimie a une place très importante dans notre monde actuel, notamment dans la résolution des problèmes de l'environnement par exemple ». Quant à Lucie, du même lycée, concernant le thème de cette année, elle pense que « ce thème permet de rendre plus concret la chimie, en montrant qu'il existe une relation entre les produits que l'on utilise tous les jours et la chimie [...] La première séance était un peu difficile, mais à la deuxième séance j'ai réussi à me débrouiller très bien. Les professeurs nous ont bien aidés [...] Je pense que la chimie n'est pas mise en valeur et on en parle moins que la biologie dans les journaux... je pense que ce serait mieux si on en parlait plus ».

### Les Olympiades et leur rôle dans l'évolution de la chimie expérimentale dans l'enseignement

La partie expérimentale de la chimie aux Olympiades a toujours été majeure, avec un coefficient important, comme nous l'avons mentionné auparavant. Si depuis la réforme de



Préparation collective au concours (lycée Rodin, Paris 13<sup>e</sup>).

1992 puis 2000, les programmes scolaires ont su redonner une place primordiale à l'expérimental, c'est grâce en partie aux Olympiades nationales de la chimie, comme l'affirme la majorité des professeurs que j'ai rencontrés.

Beaucoup de recherches ont été réalisées pour montrer l'efficacité des travaux pratiques (TP) dans la compréhension des différents aspects du savoir scientifique, à l'instar de celles effectuées dans le cadre du projet européen Labwork « Labwork in Sciences Education » [17], qui conclut sur quelques objectifs des TP que je cite : *lier la théorie et la pratique (apprentissages conceptuels), apprendre des savoir-faire expérimentaux (apprentissages procéduraux), et enfin connaître les méthodes de la pensée scientifique (connaissances épistémologiques).*

En effet, la manipulation est le chemin qui mène l'élève à la compréhension, car l'intellection est facilitée par l'effectuation matérielle des choses, pour reprendre la formule de J.-P. Astolfi [18].

Les TP sont destinés tout autant à l'apprentissage des gestes de la chimie qu'à l'introduction expérimentale des contenus étudiés en cours. Pour contribuer et faire bénéficier gracieusement les professeurs de chimie, des TP et techniques expérimentales mises en œuvre aux Olympiades, les instances des Olympiades nationales de la chimie et leurs animateurs, avec l'aide et le soutien de la SFC, l'UIC, et en accord avec le Ministère de l'Éducation nationale, éditent un recueil des épreuves régionales et nationales pour chaque thème, distribué dans tous les lycées. Ce recueil constitue une banque de données remarquable pour les professeurs, un outil didactique de qualité désormais disponible aussi sur le site Internet des Olympiades [19].

« *La connaissance progresse par l'expérience dans les laboratoires de recherche, pourquoi n'en serait-il pas de même à l'école ?* » se demandait J.-P. Astolfi quant au rôle que peut jouer le laboratoire à l'école dans le cheminement vers la connaissance [20]. Certes, des investissements non négligeables ont été réalisés dans le but de redonner au laboratoire la fonction qui lui revient – *faire progresser la connaissance par la pratique* –, même si beaucoup reste à faire. Ces dernières années, les aménagements de laboratoires et salles de TP dans nos lycées, sans oublier les financements revus à la hausse pour les équipements pédagogiques afin d'améliorer la qualité et la quantité de

matériel de laboratoire et de produits chimiques permettant aux élèves de manipuler dans des conditions correctes, sont remarquables.

L'évolution de l'enseignement de la chimie s'est traduite par des exemples comme la mise en place de l'option « sciences expérimentales » en classe de Première, puis « l'enseignement de spécialité » en Terminale, et en Seconde par l'introduction d'un enseignement thématique où le professeur choisit en fonction du centre d'intérêt de ses élèves le(s) thème(s) à étudier, par exemple en chimie : le sucre, l'aspirine, les colorants... Enfin, par l'institutionnalisation de l'évaluation de l'épreuve expérimentale au baccalauréat pour les élèves scientifiques. Cependant, les professeurs de physique et de chimie attribuent des points forts mais aussi quelques points faibles qui devraient être améliorés. A cette question, Laurette Krivine, professeur de Terminale [21], nous livre ses sentiments :

- *les TP de chimie sont plus attrayants, plus proches de la vie quotidienne : exemple du thème des médicaments ;*
- *les protocoles expérimentaux sont mieux rédigés, et les questions posées se prêtent à de meilleurs échanges scientifiques avec les élèves ;*
- *les notions à acquérir, en enseignement de spécialité, sont bien mises en évidence à travers les différents TP proposés ;*
- *La mise en place des séances de TP en spécialité aboutit, de fait, à donner plus d'autonomie et à faire plus confiance aux élèves quant à leur investissement à rentrer en rapport avec le savoir.*

Néanmoins, il existe quelques difficultés liées principalement au facteur temps :

- *Manque de temps pour certains TP pour traiter de façon exhaustive et judicieuse les résultats obtenus par les élèves, ainsi que le manque de temps pour aborder les difficultés que les élèves rencontrent pendant ces séances et pister les améliorations possibles.*

Concernant les TP en classe de Seconde, elle ajoute : « *je serais pour plus de travaux pratiques, car les élèves ont beaucoup d'enthousiasme pendant ces séances, et l'enthousiasme est un moteur essentiel dans le processus d'apprentissage* ».

L'expérience, notamment dans l'enseignement de la chimie, constitue un moyen indéniable pour motiver l'élève et lui faciliter l'apprentissage, si bien que les professeurs lui accorde toute son importance. « *L'expérimental, disait M. Secrétan (Inspecteur Général) en 1997 [22], a considérablement évolué ces 15 dernières années. On peut, par exemple, constater : qu'il est devenu assez exceptionnel que des professeurs remplacent des séances de travaux pratiques par du cours ou par des exercices alors que cela était relativement fréquent dans le passé [...] l'horaire qui doit être consacré à la chimie est mieux respecté que par le passé où nous constatons que le professeur sacrifiait plutôt la chimie que la physique lorsqu'il avait pris du retard dans son programme* ».

## Conclusion

L'analyse que l'on peut faire des Olympiades nationales de la chimie est très positive en regard des effets qu'elles ont générés pendant ces vingt années, non sans écueils, bien entendu !

Elles ont servi l'industrie chimique en jeunes cadres dynamiques et compétents, mais aussi les laboratoires de recherche, quand on sait que de nombreux chercheurs actuels ont un jour pratiqué l'expérience des Olympiades, ce

qui leur a donné un goût poussé pour la chimie. L'industrie chimique ne peut que se féliciter de ce succès.

Elles ont également servi l'enseignement de la chimie, notamment dans le secondaire. Elles ont su, par leur fonction contextualisatrice, redonner une autre image à la chimie enseignée dans les lycées, susciter l'intérêt et la motivation des élèves du secondaire, et par suite dans le supérieur.

Elles ont accompli leur rôle d'interface entre les milieux de l'industrie, de la recherche et de l'enseignement. Elles ont été, pendant ces vingt années, l'espace de travail en commun, d'échange de réflexions et de communication entre les professionnels de la chimie, les enseignants du secondaire, les universitaires et chercheurs qui ont mis leur savoir et savoir-faire à la disposition des élèves à travers cette opération qui a permis de réévaluer le rôle de la chimie dans l'imaginaire social.

Servant de laboratoire pédagogique-scientifique, les Olympiades, on ne peut le nier, ont hissé l'aspect expérimental de la chimie, démontrant par là que c'est dans l'expérience que progresse la connaissance. Elles ont aussi apporté un changement positif dans la façon de se représenter et d'enseigner la chimie chez les professeurs du secondaire.

En accord avec l'épistémologie de la chimie, les Olympiades ont joué le rôle de creuset où les savoirs théoriques interagissent avec l'expérimental, permettant à l'élève de prendre conscience que la connaissance se construit en entremêlant les notions et les procédures expérimentales dans une démarche heuristique.

Ce que l'on peut dire de ce lieu à double fonction, sociale et intellectuelle, est que les élèves qui participent aux Olympiades trouvent dans cette institution de savoir différente de l'école, un lieu propice pour développer leurs connaissances scientifiques en chimie, en mobilisant leurs propres acquis antérieurs et leurs méthodes de raisonnement. Les élèves, actifs dans le processus d'apprentissage, s'engagent en apprenant, ils sont constamment invités à se mettre en situation. Et c'est là que se situe la fonction constructrice des Olympiades.

Ce qui est réellement en jeu dans les Olympiades nationales de la chimie n'est rien que le progrès futur de la chimie. De ce fait, et afin de servir cette science très liée aux pratiques sociales, les Olympiades doivent se renforcer d'avantage pour accomplir encore mieux cette fonction de liaison entre l'enseignant, l'industriel et le chercheur.

Bon anniversaire et longue vie !

### Remerciements

Je remercie Nora pour sa patience et l'aide qu'elle m'a apportée.

Je remercie les professeurs du lycée Racine à Paris pour leur aide, les élèves qui ont répondu au questionnaire sur les Olympiades, ainsi que leur professeurs de chimie, les élèves de Seconde du lycée Racine qui ont participé à l'enquête sur les vœux d'orientation, les professeurs des Olympiades L. Fort, M. Faye et tous ceux qui m'ont accueilli avec beaucoup de gentillesse, ainsi que H. Mestdagh et M. Maouchi.

Enfin, je remercie avec une mention particulière, Michel Caillot et Michel Boyer pour leur aide précieuse.

### Notes et références

- [1] Delaire J., Fauque D., Gaudemer A., Lefour J.-M., Leray N. Rapport de synthèse du colloque « Quels savoirs enseigner au lycée ? », Journée disciplinaire sur l'enseignement de la chimie, Bordeaux 1<sup>er</sup> avril 1998, p. 1.
- [2] Lefour J.-M., Meheut M., Les nouveaux programmes de chimie du secondaire. Enseigner la chimie autrement, *L'Act. Chim.*, juillet-août 1994, p. 5.
- [3] De Landsheere V., *L'éducation et la formation*, PUF, Paris, 1992.
- [4] Caillot M., Raisky C., *Au-delà des didactiques le didactique : débat autour des concepts fédérateurs*, De Boeck Université, Paris, 1996.
- [5] Montel G., Les Olympiades de la Chimie, *La lettre*, Société de Chimie Industrielle, Paris, 1992, 5, p. 2.
- [6] Davous D., Feore M.-C., Fort L., Gleize R., Levêque T., Mauhourat M.-B., Zobiri T., Jullien L., La chimie au lycée : le nouveau programme de la classe de 1<sup>ère</sup> scientifique, *L'Act. Chim.*, octobre 2000, p. 23.
- [7] Eastes R.-E., Lalande J., Serani A., Lavergne D., Les Olympiades internationales de chimie, 30 ans déjà... et des médailles chaque année !, *L'Act. Chim.*, juillet-août 2000, p. 36.
- [8] Hélène Mestdagh est actuellement professeur-chercheur à l'Université Paris-Sud (Orsay) et déléguée régionale des Olympiades dans l'Académie de Versailles.
- [9] Michel Boyer, professeur émérite de l'Université Pierre et Marie Curie, est l'actuel président des Olympiades nationales de la chimie.
- [10] Mestdagh H., *Les Olympiades de chimie dans la formation à l'IUFM Paris*, bilan octobre 1996.
- [11] Ayroles D., dans le film réalisé par CAL audiovisuel, Concours national et cérémonie de la remise des prix des XV<sup>e</sup> Olympiades nationales de la chimie, 31 mars, 1<sup>er</sup> et 2 avril 1999.
- [12] Boyer M., Les XVII<sup>e</sup> Olympiades nationales de la chimie, *L'Act. Chim.*, septembre 2001, p. 50.
- [13] Professeur de spécialité de physique et chimie en classe de Terminale au lycée Racine, Paris 8<sup>e</sup>.
- [14] Schorsch G., Comment élever le « chimiste nouveau ? », *L'Act. Chim.*, mai 1998, p. 2.
- [15] Chevalard Y., Le concept de rapport au savoir, *Séminaire de didactique des mathématiques n° 108*, IREM, Aix-Marseille, 1989.
- [16] Caillot M., Maury S., *Rapport au savoir et didactique*, Ed. Fabert, Paris, 2000.
- [17] Psillos D., Niedderer H., Séré M.-G., « Labwork in Science Education », Les travaux pratiques dans l'enseignement des sciences, *Rapport de la Commission européenne, document 8*, Didasco. Orsay : Université Paris XI, 1998, p. 8.
- [18] Astolfi J.-P., L'œil, la main, la tête, *Cahiers pédagogiques*, décembre 2002, 409, p. 16.
- [19] <http://www.sfc.fr/Olympiades/olympiades.htm>
- [20] Astolfi J.-P. cité par Coquidé M. dans son éditorial « Faire de la chimie ? », *Cahiers pédagogiques*, décembre 2002, 409, p. 10.
- [21] Laurette Krivine est professeur de physique et chimie au lycée Racine, Paris 8<sup>e</sup>.
- [22] Secrétan D., L'enseignement de la chimie dans les collèges et les lycées, *L'Act. Chim.*, décembre 1997, p. 14.



### Larbi-Mourad Bouldjennet

est aide technique chargé des travaux pratiques en physique et chimie au lycée Racine (Paris 8<sup>e</sup>) et étudiant en DEA à l'Université Paris V-Sorbonne, au Laboratoire de recherche EDA\*.

\* Laboratoire de recherche Éducation et apprentissage, Université Paris V Sorbonne, 45 rue des Saints-Pères, 75006 Paris.  
Tél. : 01 45 22 11 51. Port. : 06 16 32 88 70.  
Courriel : Lassif@aol.com

# Histoire de la RMN

## Autour de ses premiers acteurs... et après

Maurice Goldman

### Abstract A history of NMR: around its first actors... and after

This is a description of the evolution of NMR, from its beginning to the present developments and applications, in relation with the tools and concepts available at each time. NMR, now mostly a tool of very diverse applications, in majority for chemistry and medicine, is essentially a discipline of physics. Each of its developments necessitated a complex and mostly abstract theoretical elaboration, which however lead, side by side with fundamental physical advances, to an enormous variety of practical uses, whose underlying basis is not always mastered by their practitioners. However, it works.

### Mots-clés Résonance, RMN, thermodynamique, haute résolution, spectroscopie multidimensionnelle, imagerie médicale, histoire.

### Key-words Resonance, NMR, thermodynamics, high resolution, multidimensional spectroscopy, medical imaging, history.

*Cet article fait suite à la conférence donnée par Maurice Goldman dans le cadre d'une réunion du club Histoire de la chimie de la SFC, le 14 décembre 2001 dans les laboratoires de chimie de l'École Normale Supérieure de Paris.*

La résonance magnétique nucléaire, ou RMN, fut découverte dans la matière condensée à la fin de 1945 par deux équipes américaines : Purcell, Torrey et Pound à Harvard ; et Bloch, Hansen et Packard à Stanford. Avant de la décrire, il convient d'évoquer ses précédents.

Les moments magnétiques nucléaires ont d'abord été observés sur des jets atomiques en 1936 par Rabi, Alvarez et Ramsey, par une méthode à trois gradients de champ, variante de la méthode inventée par Stern et Gerlach (1921), puis en 1938 par une méthode résonnante proposée par Gorter. La précision en était d'environ 1 %, ce qui paraissait pharamineux à l'époque. Une tentative d'observer directement l'absorption résonnante dans la matière condensée avait été faite par Gorter dès 1936, mais s'était soldée par un échec, dû au fait que Gorter avait utilisé des solides très purs à basse température et que la longueur des temps de relaxation, dont on ne connaissait rien alors, était prohibitive.

L'entreprise d'observation de la RMN, reprise dès la fin de la Seconde Guerre mondiale sur les protons, bénéficiait des progrès de l'électronique résultant en particulier des études sur les radars. Les principales difficultés résidaient dans la connaissance imparfaite des valeurs du moment magnétique du proton, de la nécessité de champs magnétiques étalonnés et d'une homogénéité inconnue à ce jour, et d'une ignorance complète du phénomène de relaxation. Son observation presque simultanée par les deux groupes souleva immédiatement un problème d'incompréhension mutuelle. Le groupe de Purcell considérait l'absorption résonnante d'énergie due à la transition entre niveaux quantifiés d'énergie Zeeman des noyaux, dans la ligne de pensée de la spectroscopie atomique, surtout développée depuis le début du siècle. Le groupe de Bloch parlait de la composante tournante de l'aimantation nucléaire macroscopique, et de la f.é.m. (force électromotrice) qu'elle induisait dans

une bobine. Pendant quelques mois, ils pensaient avoir découvert des phénomènes différents. L'origine de cette incompréhension provenait d'un aspect totalement inhabituel de cette nouvelle spectroscopie : elle utilisait une excitation cohérente, en l'espèce d'un champ de radiofréquence d'amplitude finie, au contraire de la spectroscopie optique dont les sources d'excitation étaient incohérentes. Ce n'est que beaucoup plus tard, avec l'invention des lasers due en grande partie aux concepts issus de la RMN, et aussi de la RPE (résonance paramagnétique électronique), que la spectroscopie optique bénéficia de sources cohérentes.

Pour Bloch tout au moins, la motivation première de l'observation de la RMN était le désir de mesurer les moments magnétiques de différents noyaux avec grande précision, dans l'espoir qu'ils apporteraient des lumières cruellement manquantes pour le progrès de la physique nucléaire. Au cours des années qui suivirent, il devint vite clair que la RMN était avant tout un outil d'investigation de la matière condensée : compte tenu de sa faible sensibilité, la RMN ne pouvait s'observer que sur un grand nombre de noyaux dans un espace limité, c'est-à-dire sur une matière condensée où les noyaux étaient proches les uns des autres et soumis à des interactions mutuelles, ainsi qu'à des interactions avec le milieu environnant. Bien plus intéressantes que la fréquence de résonance elle-même étaient les perturbations apportées à la résonance par ces interactions, et c'était elles qui représentaient l'objet principal d'investigation. Nous allons suivre maintenant le développement de la RMN en quelques tranches de dates à peu près significatives des principales étapes.

### De 1946 à 1956 (à peu près)

Depuis son début jusqu'à la date d'entrée de l'auteur « en RMN », celle-ci était considérée comme un domaine en soi,

largement physique, dont il fallait explorer la nature, les propriétés et les possibilités. Une communauté de chercheurs, encore réduite mais grandissante, avait effectué un énorme travail et beaucoup était déjà connu et compris à la fin de cette période, au point que certains prétendaient que « la RMN était morte », leitmotiv qui renaît constamment jusqu'à nos jours malgré les démentis continuels apportés par de nouveaux développements.

Les principales acquisitions ont été les suivantes (dans un ordre non chronologique) :

- Élaboration des équations de Bloch, classiques, macroscopiques et phénoménologiques, proprement justifiées plus tard, d'une utilité remarquable pour la description de la RMN des liquides.

- Compréhension de la relaxation dans les liquides par les théories de Bloembergen, Purcell et Pound (BPP) en 1948, puis de Solomon en 1955, qui a découvert la relaxation croisée entre espèces nucléaires différentes.

- Découverte (théorique) de l'effet Overhauser dans les métaux en 1953 : effet d'augmentation de la polarisation des spins nucléaires lorsqu'on sature la résonance des électrons de conduction (interprété plus tard par Solomon comme un effet de relaxation croisée et généralisé aux systèmes purement nucléaires). D'abord accueillie avec un complet scepticisme par les autorités de l'époque (« vous violez le second principe de la thermodynamique ! »), sa vérification expérimentale quelques mois plus tard a amené ces autorités à plus de modestie.

- Interprétation de la relaxation dans les solides isolants par Bloembergen en 1949, par l'effet des impuretés paramagnétiques à faible concentration, accompagnée de l'homogénéisation de la polarisation nucléaire par « diffusion de spin ».

- Description théorique de la forme des signaux de résonance dans les solides et calcul des premiers moments de la raie d'absorption par Van Vleck en 1948.

- Théorie du déplacement de fréquence dans les solides conducteurs sous l'effet des électrons de conduction (« Knight shift »), et relaxation nucléaire par ces mêmes électrons (théorie de Korringa).

- Théorie et observation de doublets de résonance pour les paires de noyaux identiques par Pake en 1948. Cette découverte a eu du retentissement car elle représentait une vérification directe du caractère quantique des moments nucléaires.

- Observation (fortuite), puis théorie des échos de spin par Hahn en 1949. Cette découverte a fait sensation car elle semblait remettre en cause l'irréversibilité des systèmes macroscopiques, pierre angulaire de la thermodynamique statistique. Outre leur utilité pratique pour compenser les inhomogénéités de champ, les échos de spin ont permis entre autres d'étudier la diffusion de translation brownienne de molécules identiques dans les liquides, tâche considérée jusque là comme impossible.

- Découverte de la résonance quadripolaire nucléaire dans les solides, pour des noyaux de spin plus élevé que 1/2 dans le gradient de champ électrique cristallin, par Dehmelt et Kruger en 1950.

- Effets de « température de spin », par Pound et Purcell en 1951, incompris à l'époque et dont on reparlera.

- Enfin, deux découvertes fondamentales qui ont fait entrer la chimie dans le domaine de la RMN (ou l'inverse) : celle du déplacement chimique (« chemical shift ») en 1950, fortuite et indépendamment par Proctor et Yu, et Dickinson ; et celle des interactions indirectes en 1951, toujours fortuite, indépendamment par Gutowsky et McCall, et Hahn et

Maxwell, qui en révélant la sensibilité de la fréquence de résonance à l'environnement électronique des noyaux, c'est-à-dire aux liaisons chimiques, allait faire de la RMN l'instrument d'une véritable révolution de la chimie structurale.

Il faut y ajouter la découverte de l'effet de l'échange chimique sur les spectres de RMN par les équipes Gutowsky-McCall-Slichter-Saika et Hahn-Maxwell en 1953, également d'une importance fondamentale.

Ces dernières découvertes ont suscité le commentaire suivant (en privé) de Félix Bloch : « *Quand les chimistes pénètrent dans un domaine, il est temps d'en sortir !* ». Boutade, bien sûr, de la part d'un physicien théoricien, mais aussi vision prémonitrice que les chimistes deviendraient les « clients » majoritaires de la RMN par rapport aux physiciens (il n'avait pas prévu l'IRM et son impact en médecine).

Du point de vue expérimental, la méthode presque exclusivement utilisée était l'excitation par un petit champ de radiofréquence et le balayage lent du champ, avec les problèmes de saturation et d'élargissement des raies lors de l'augmentation de l'intensité du champ. Les appareillages : générateur, sonde, amplificateur, détecteur et même parfois aimant, étaient fabriqués par l'utilisateur, souvent à la fois l'expérimentateur et le théoricien. Ce n'est qu'à partir de 1953-55 que sont apparus les premiers spectromètres commerciaux à électroaimants, de la firme Varian. Pour les physiciens, spectromètres « large bande » avec détection synchrone (2 à 16 MHz), et pour les chimistes spectromètres « haute résolution » à 30 MHz protons, puis 40 MHz. On peut ajouter qu'il n'existait pas encore d'ordinateurs sur le marché, que tous les spectres devaient être enregistrés sur papier, puis traités à la main, et que les méthodes d'amélioration du rapport signal-sur-bruit par accumulation de spectres étaient artisanales et rudimentaires.

## De 1956 à 1976

Les principales bases de la RMN établies, la période suivante vit leur consolidation, leur utilisation à des problèmes divers, fondamentaux et appliqués, la popularisation de plus en plus affirmée de la RMN comme outil, particulièrement chez les chimistes, et l'émergence de nouveaux concepts pour la « manipulation » des spins qui devaient par la suite acquérir une importance considérable.

En physique, études de plus en plus poussées des métaux, semi-conducteurs, puis des supraconducteurs, polymères, cristaux liquides, etc. On peut noter la découverte d'un magnétomètre à champ terrestre, en l'espèce d'un auto-oscillateur à protons polarisés par effet Overhauser, oscillant à leur fréquence de Larmor dans ce champ, de grande utilité pour le géomagnétisme, la prospection pétrolière, la détection d'objets aimantés : conduites de gaz enterrées, sous-marins, skieurs enfouis sous la neige, l'épave de la frégate « La Méduse », restes de tirs ratés de fusées Ariane, etc. Une autre découverte de grande importance pratique a été celle de la polarisation dynamique nucléaire dans les solides par Abragam en 1957, sous le nom initial d'« effet solide ». La possibilité de conférer aux spins nucléaires des polarisations proches de l'unité a été utilisée, et l'est encore, dans de nombreuses études de physique nucléaire et de physique des particules. Cependant, le développement le plus riche, du moins pour l'auteur, a été celui du concept de « température de spin » initié par Abragam dans le référentiel du laboratoire en 1957, et un peu auparavant dans le référentiel tournant par Redfield en 1955. L'hypothèse de

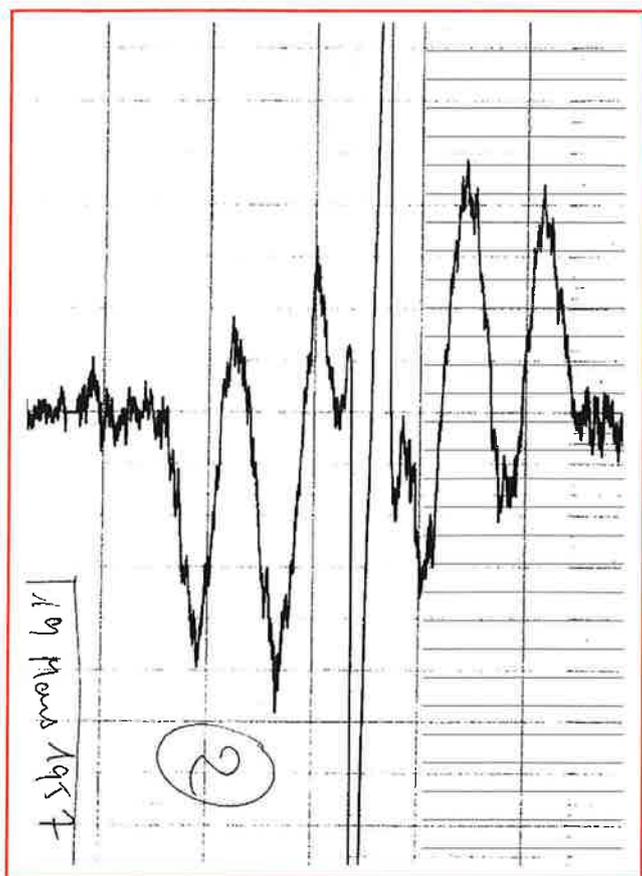


Figure 1 - Dérivée du signal d'absorption RMN d'un échantillon solide d'acide trichloroacétique obtenu à 8 MHz par irradiation par un petit champ de radiofréquence, balayage et modulation du champ principal et détection synchrone (méthode du « lock-in »). (Enregistrement de l'auteur, 1957).

l'existence pour les spins en interaction des solides d'un état de régime caractérisé par une ou plusieurs températures relatives aux interactions Zeeman, dipolaires, quadripolaires s'est avérée d'une extrême richesse, tant en développements théoriques qu'expérimentaux. Il s'agissait là d'études de thermodynamique statistique fondamentale sur des systèmes non triviaux, mais sur lesquels on avait plus de possibilités de manipulation que sur les systèmes macroscopiques habituels tels que la production de températures aussi bien positives que négatives. Même l'apparente violation de la température de spin, dans les expériences de « sandwich magique » (Rhim, Pines et Waugh, 1970), se reliait directement aux problèmes d'irréversibilité macroscopique ayant agité les milieux d'élaboration de la thermodynamique statistique à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle autour de Boltzmann, et prouvait qu'avec des spins on savait simuler expérimentalement un renversement du sens du temps, ce qui engendra un certain nombre d'applications fondamentales et pratiques. La combinaison de la théorie de la température de spin et de la polarisation dynamique a d'autre part permis de développer la physique de l'ordre magnétique nucléaire dans le référentiel tournant, à température positive et négative dans le domaine du micro kelvin, présentant beaucoup de nouveautés inconnues du magnétisme électronique, par une suite d'études longues et difficiles.

En chimie, les spectaculaires progrès conceptuels ont été rendus possibles par le développement des spectromètres

et l'apparition des premiers mais modestes ordinateurs. Ceux-ci ont conduit en particulier à l'abandon presque complet de la méthode en continu au bénéfice de la pratique des impulsions. Pour les spectromètres, des dates marquantes sont :

- 1961 : sortie du spectromètre A60 par la firme Varian, qui a connu une grande vogue et commencé à transformer la RMN en outil de chimie analytique important.
- 1964 : premier spectromètre (Varian) à aimant supraconducteur, à 200 MHz protons, bientôt poussé à 220 MHz.
- 1964 : expérience importante pour le développement immédiat, la première utilisation de la transformée de Fourier dans un liquide par Anderson et Ernst.
- 1972 : premier spectromètre (Bruker) entièrement dédié aux impulsions et à la transformée de Fourier.

Deux développements importants prennent place en chimie à partir de 1968. D'une part, le laboratoire de Ernst à Zurich développe la méthodologie des transformées de Fourier pour les molécules en solution. D'autre part, le laboratoire de Waugh au Massachusetts Institute of Technology (MIT) invente et développe la haute résolution dans les solides au moyen de séquences d'impulsions et élabore à cette occasion le concept de manipulation des hamiltoniens, en particulier pour la suppression des interactions dipolaires, tout en conservant les déplacements chimiques. Ces méthodes, de maniement délicat, seront supplantées en pratique par l'invention de la méthode d'observation directe de noyaux rares et peu sensibles, essentiellement <sup>13</sup>C dans les composés organiques, après polarisation croisée avec les protons, puis par l'utilisation de la rotation à l'angle magique (MAS et CP-MAS), inventée quelques années auparavant par Andrew.

Le début des années 70 connaît deux innovations fondamentales. En 1971, Jeener présente modestement, à une École d'été, l'idée et la première réalisation de la spectroscopie à deux dimensions dans les liquides, par la méthode de la double transformée de Fourier, découverte restée confidentielle jusqu'à la sortie en 1974 du célèbre article de Aue, Bartholdi et Ernst, qui décrit toute une panoplie de concepts et méthodes pour cette spectroscopie à deux dimensions avec quelques illustrations expérimentales de validation et fonde réellement cette discipline de toute première importance. Dans un registre différent, Lauterbur et Mansfield découvrent indépendamment l'idée de l'imagerie RMN qui mûrira très vite par des expériences « *in vivo* » sur petits animaux et suscitera un vif intérêt auprès des milieux médicaux, tandis que le laboratoire de Richards à Oxford développe la spectroscopie « *in vivo* », essentiellement celle du phosphore 31 dans les muscles.

## De 1976 à 1986

Cette période connaît un énorme développement, d'une part de spectromètres commerciaux de plus en plus élaborés, à des fréquences proton de plus en plus élevées pour augmenter la résolution spectrale et la sensibilité, et d'autre part d'ordinateurs de plus en plus puissants. Ces progrès technologiques rendent possible un développement spectaculaire des innovations de la décennie précédente.

En chimie et biochimie des liquides, élaboration de la plupart des méthodes utilisées dans la spectroscopie à deux dimensions pour les molécules, et surtout les grosses biomolécules en solution, par une panoplie de séquences donnant accès à la structure spatiale et à la dynamique de ces molécules. Dans cette période, ces développements sont pour la

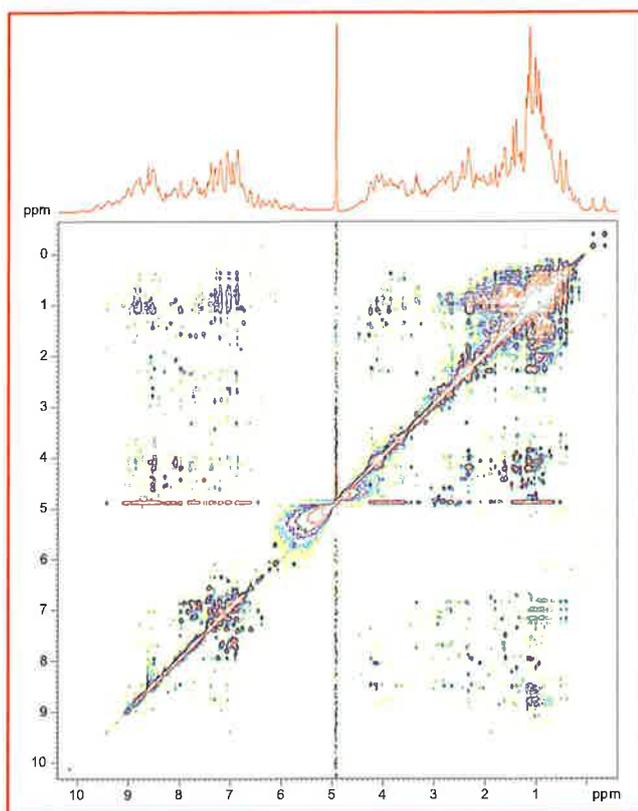


Figure 2 - Spectre des protons de la protéine HasA (178 résidus) à 500 MHz.

Haut : spectre normal à une dimension. Bas : spectre NOESY à deux dimensions.

L'étude des pics non diagonaux permet de mesurer les vitesses de relaxation croisée entre paires de protons dont on déduit la distance des protons correspondants. On en extrait la structure tridimensionnelle de la protéine. (Par courtoisie de H. Desvaux, CEA Saclay, 1993).

plus grande part l'œuvre des laboratoires de Ernst à Zurich et de Freeman à Oxford puis Cambridge, avec tout de même des contributions notables d'autres laboratoires. La pratique de la RMN de ces molécules se répand aussi bien dans les laboratoires de recherche que dans ceux des industriels.

En chimie des solides, développement de la spectroscopie de haute résolution par la méthode MAS par l'utilisation de rotors de plus en plus performants et rapides. Cette pratique ne se limite plus aux seuls composés organiques et au noyau de  $^{13}\text{C}$ , mais se généralise à tout un ensemble de systèmes et de noyaux.

En imagerie, le développement commercial de spectromètres à grand diamètre et d'ordinateurs puissants aboutit à une résolution spatiale submillimétrique et transforme l'IRM en outil pratique de diagnostic médical, adopté par un nombre croissant d'hôpitaux. La spectroscopie localisée « *in vivo* » reste limitée aux laboratoires médicaux de recherche mais connaît un développement continu, en particulier celle du phosphore 31 qui devient un outil de diagnostic des myopathies.

En physique, la RMN connaît encore des applications ponctuelles, mais la part du lion revient incontestablement à la chimie et à la médecine.

## De 1986 à nos jours

La RMN devient en chimie un outil d'importance croissante. Elle connaît une multiplication de méthodes nouvelles, telles

que l'utilisation généralisée de gradients de champ ou la spectroscopie à trois, puis quatre dimensions. Ces développements sont souvent réalisés dans des laboratoires spécialisés, surtout intéressés par l'élaboration de méthodes, pour lesquels les systèmes chimiques ne sont souvent que des « plans d'épreuve » de validation de ces méthodes. Le succès même de cette entreprise la fait pénétrer bien au-delà, et les spectromètres de RMN, toujours plus puissants et travaillant à des fréquences de plus en plus élevées, deviennent un instrument quasi obligé des laboratoires dont l'intérêt porte essentiellement sur les composés chimiques eux-mêmes. Ceci est surtout net en biochimie où, par exemple, un nombre croissant de structures de protéines est déterminée par RMN multidimensionnelle, de même que leur dynamique locale. La RMN des solides connaît une révolution comparable.

Ces développements servent également pour de nombreuses applications en physique. Par exemple, ce sont les études de RMN qui ont apporté le plus d'informations sur la nature des couplages dans les supraconducteurs à haute température.

L'imagerie et la spectroscopie localisée connaissent d'importants progrès, tels que la micro-imagerie et l'IRM fonctionnelle, instrument unique pour l'étude physiologique du cerveau. Les usages de l'IRM se répandent au-delà de l'utilisation médicale dans un nombre croissant de domaines tels que les problèmes d'extraction du pétrole dans les roches poreuses. Mais c'est surtout en diagnostic médical que l'IRM introduit une véritable révolution. Les spectromètres d'IRM sont maintenant présents dans tous les hôpitaux de quelque importance, ses images sont réalisées de façon systématique dans presque tous les domaines de la médecine et s'en passer est devenu impensable.

La RMN a définitivement quitté le seul cénacle des spécialistes, ce qui a une conséquence importante. D'une part, les méthodes élaborées qui en font son intérêt nécessitent pour leur conception et leur compréhension une sophistication théorique extrêmement poussée. D'autre part, les utilisateurs de ces méthodes, essentiellement intéressés par les substances et leurs propriétés, ne possèdent pas en général la culture en physique nécessaire à cette compréhension. Elle conduit par nécessité à la spécialisation des « RMNistes » en concepteurs de méthodes et en utilisateurs de procédures précises au courant de leur mode d'emploi, parfois qualifiées de « recettes ». La dichotomie n'est jamais absolue. Les utilisateurs doivent avoir quelque idée de ce qui se passe en dessous des recettes, et les constructeurs de méthodes bénéficient de l'intérêt des utilisateurs pour les motiver et les aiguiller, et ne pas voir leur activité réduite à un jeu stérile. Cette situation est loin d'être unique en science, par exemple dans la physique des basses températures. Pour la RMN, qui est et demeure une discipline très élaborée et complexe, les deux espèces de chercheurs doivent par nécessité cohabiter et collaborer pour valoriser mutuellement leurs travaux.

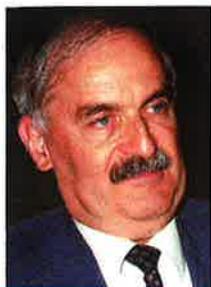


### Maurice Goldman

est conseiller scientifique au CEA\*, membre correspondant de l'Académie des Sciences.

\* Service de physique de l'état condensé (SPEC), Centre d'Études de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.  
Courriel : m.goldman@wanadoo.fr

## Marc Jacques Ledoux à la tête des sciences chimiques au CNRS



Le 1<sup>er</sup> février dernier, Marc Jacques Ledoux a été nommé Directeur scientifique du Département des sciences chimiques du CNRS. Il succède à Jean-Claude Bernier,

qui rappelons-le, a été choisi comme vice-président de la SFC par son conseil d'administration le 1<sup>er</sup> octobre 2003.

Directeur du Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse (LMSPC) et membre du Bureau d'économie théorique et appliquée (CNRS-ULP), Marc J. Ledoux est également chargé de mission « politique européenne » auprès du président de l'Université Louis-Pasteur

à Strasbourg. Entré au CNRS en 1974, ce spécialiste de la chimie catalytique devient chargé de recherche en 1979, puis directeur de recherche en 1988, avant de diriger plusieurs laboratoires et de créer un laboratoire européen associé (LEA). Son travail est couronné cette année par le grand prix de la Royal Society of Chemistry, le Centenary Lectureships Award 2004, décerné à des chimistes non britanniques, qu'il est le premier à recevoir dans le domaine de la catalyse, pour ses récents travaux sur la synthèse de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse.

Auteur de nombreux articles scientifiques et livres, il nous a fait le plaisir récemment de signer un article sur le carbure de silicium, avec ses collaborateurs du LMSPC, dans *L'Actualité Chimique* (octobre 2002, p. 8).

(voir interview page suivante)

## Chimistes roumains en France

Un groupe des chimistes roumains travaillant en France est en cours de

constitution. Certains se sont déjà fait connaître et leurs coordonnées ont été transmises à Mme Felicia Cornea. Si dans vos relations vous connaissez des chimistes roumains, informez-les de ce projet et demandez-leur de contacter la SFC par courrier ou par courriel, à l'attention de Mme Felicia Cornea.

• SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
marie-claude.vitorge@sfc.fr

## Thèses Andra 2004

En association avec son Conseil scientifique, l'Andra propose des recrutements pour la préparation de thèses de doctorat (allocation accordée pour 3 ans à compter du 1<sup>er</sup> octobre 2004). Les principales thématiques scientifiques sont : couplages et interactions, mécanisme de transfert, géo-dynamique et analyses numériques.

**Clôture au 15 avril 2004.**

• Dossier de candidature et informations :  
Andra, Direction scientifique - Bureau des Thèses,  
Martine Klajman, Parc de la Croix Blanche,  
1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry  
Cedex. Tél. : 0146 11 84 80. Fax : 01 46 11 84 10.  
Courriel : Martine.Klajman@andra.fr

Spectrométrie par RMN, RPE et IRM • Spectrométrie de Masse • Spectrométrie Infrarouge

**BRUKER**

[www.bruker.fr](http://www.bruker.fr)

## Marc J. Ledoux répond à la Rédaction

Interview réalisée le 13 février dernier

*Tout d'abord, la Rédaction de L'Actualité Chimique tient à vous féliciter pour cette nomination. Vous avez sûrement à peine eu le temps de vous installer dans vos nouveaux quartiers et peut-être est-il un peu prématuré de vous demander quelles vont être vos actions et objectifs immédiats ?*

D'abord merci d'accorder tant d'importance à la nomination d'un simple serviteur de la Chimie. Mes actions et objectifs immédiats : apprendre à connaître notre Département scientifique, d'une part à travers ses structures centrales de fonctionnement et le personnel admirable de dévouement et de travail que mon prédécesseur Jean-Claude Bernier m'a laissé en héritage, d'autre part à travers ses laboratoires propres ou associés, leurs directeurs et leur personnel que je vais essayer de rencontrer le plus vite possible quand mon agenda hyper saturé me laissera quelques possibilités de déplacement dans ces labos. Comme vous venez de le souligner, j'ai dirigé ou créé quelques laboratoires, je suis donc imprégné de cette culture, nos laboratoires sont et font le Département de chimie et l'administration que je dirige maintenant est avant tout à leur service.

La gestion quotidienne de ce Département est déjà une charge considérable ; à moins de 30 personnes, heureusement aidées par les services généraux et les Délégations régionales, il nous faut organiser le fonctionnement de plus de 200 unités animées par à peu près 2 000 chercheurs de statut CNRS, 3 000 enseignant-chercheurs universitaires, 1 500 ITA de statut CNRS, plus du personnel appartenant à d'autres organismes auxquels le CNRS est associé, le tout éparpillé sur l'hexagone.

A cette tâche s'additionnent les différentes missions d'un Directeur scientifique : participer avec ses collègues des autres départements auprès du Directeur général et du Président à la conduite de la maison, rencontrer les partenaires extérieurs publics, économiques et industriels, étrangers...

Comme vous le savez, la recherche française est dans la tempête en ce moment. Il n'est pas facile dans une période d'apprentissage, d'apprendre, certes vite par la force des choses, et en même temps de gérer cette crise. Mon objectif immédiat est de préserver les moyens de nos laboratoires pour qu'ils puissent continuer à travailler ; en cela, les décisions budgétaires prises par notre Directeur général avant mon arrivée nous permettent d'assurer aux laboratoires du Département une augmentation hors masse salariale de 3,8 % du budget fonctionnement + équipements mi-lourds 2004 par rapport au budget réel de 2003. Les directeurs de ces laboratoires vont recevoir cette notification dans les jours qui viennent.

*Quels sont les objectifs majeurs que vous envisagez à plus long terme ?*

Cette question est un peu prématurée dans la période que nous traversons où l'ensemble du système de recherche français va être conduit à se restructurer. Le Ministère de la Recherche et des Nouvelles Technologies lance la concertation sur l'avenir de la recherche en France, d'autres actions ou propositions se préparent. Il est clair que la Chimie est une discipline majeure et que sa place n'est remise en question par personne. Le CNRS a défini cinq grands secteurs interdisciplinaires prioritaires en 2002 dans son projet d'établissement et son contrat d'action pluri-annuel ; la Chimie a sa place peu ou prou dans chacun de ces secteurs et plus particulièrement dans « environnement, énergie et développement durable », « le vivant » et

« nanosciences, nanotechnologies et nanomatériaux ». Elle peut aussi avoir à intervenir dans « l'information et la communication » ou « les astroparticules ». Il faudra cependant veiller à ce que la pluridisciplinarité ne dilue pas le cœur dur de la discipline dans un bouillon utilitariste qui nuirait à la discipline, mais par ricochet aux objectifs transversaux eux-mêmes. Le meilleur moyen à mes yeux pour éviter cet écueil est de renforcer l'excellence en soutenant les meilleurs laboratoires, même si leurs travaux ne s'inscrivent pas directement dans les axes prioritaires. Pour repérer ces centres d'excellence, il faudra mettre en œuvre une politique d'évaluation efficace prenant en compte tous les aspects de l'excellence.

Un autre objectif est de placer la Chimie française (bien que je n'aime pas beaucoup ces termes car la Science est internationale par essence) à sa juste place dans la compétition internationale. Pour cela, il n'existe aujourd'hui qu'une issue, le nouvel espace européen de recherche. La Chimie doit « s'europeaniser » au plus vite. Le CNRS a beaucoup d'atouts en main (sa taille, sa notoriété, ses équipes et ses hommes de valeur internationale), il faut les abattre vite dans le cadre des programmes d'intégration mis en place par l'Union européenne, mais aussi par des actions bi ou plurilatérales.

Il n'est pas nécessaire de souligner un troisième objectif puisqu'il est déjà partiellement atteint dans le cas de la Chimie mais plutôt de maintenir l'effort, je veux parler des relations entre la recherche publique et le monde industriel. Je crois que dans notre discipline ces relations sont larges, relativement bien organisées, les acteurs se connaissent et collaborent beaucoup (voir la part des financements de nos laboratoires obtenus à travers les contrats de recherche), mais le monde des entreprises employant des chimistes, c'est-à-dire presque tous les secteurs de l'économie, ne recrute pas assez de docteurs de notre discipline. Le salut de notre économie réside dans ce que l'on a coutume d'appeler « l'économie de la connaissance » qui exige des emplois de très hauts niveaux que seule une formation par la recherche peut apporter. La balle n'est pas dans le camp du CNRS...

*D'autre part, que pensez-vous de l'action que peut avoir une société savante telle que la Société Française de Chimie ? Quel est son rôle selon vous par rapport par exemple au Département des sciences chimiques ?*

Je suis membre de la SFC et chaque année revient la sempiternelle question du faible taux d'adhérents à notre Société. Ce débat est vaste mais je n'ai pas d'explication toute prête. Peut-être faudrait-il définir des objectifs attractifs. Je rêve parfois d'une SFC égale à la DECHEMA allemande ; là encore, nos industriels ne jouent pas de la même façon que les industriels allemands. Nous pourrions discuter du rôle de la SFC dans un autre cadre que ce court entretien. Quant à son rôle par rapport au Département de chimie, votre (notre) nouveau vice-président a certainement quelques idées derrière la tête, allez-lui en parler. Cette boutade ne doit cependant pas nous empêcher de discuter sérieusement un de ces jours sur les relations entre le Département et la Société, j'ai aussi quelques idées à ce sujet.

*Avez-vous des remarques ou suggestions à faire concernant L'Actualité Chimique ?*

Non, si ce n'est de dire que j'aime beaucoup la lire quand elle arrive sur mon bureau. J'y apprends plein de choses et c'est surtout parce qu'elle couvre tous les champs de notre discipline. De nos jours, l'hyper spécialisation et l'inflation d'informations à traiter nous conduisent à perdre pied même dans ce qui est notre domaine.

*Le mot de la fin ?*

A bientôt !



## **UN NOUVEAU PARTENAIRE MAJEUR POUR VOS LABORATOIRES**

Les sociétés Alfa-Aesar et Avocado Organics ont récemment décidé de rassembler leurs compétences techniques et commerciales, afin d'apporter aux laboratoires une gamme très complète pour quasiment toutes les activités aux laboratoires.

Cette fusion s'est réalisée au sein du groupe JOHNSON-MATTHEY leader et innovateur dans de nombreux domaines technologiques (catalyseurs, pharmacie, métaux précieux et spécifiques,...).

Un nouveau catalogue de plus de 25 000 références est ainsi proposé aux acteurs de la recherche du développement, des techniques d'analyses ou des études de procédés.

Ce catalogue est gratuit et disponible sur CD-rom (avec recherche par structure), sur la plupart des bases données (scientifiques et commerciales) et sur notre site web : [www.alfa-chemcat.com](http://www.alfa-chemcat.com).

Le service offert pour l'Europe repose sur 3 sites de stockage : France, Allemagne et Angleterre. Alfa-Aesar et Avocado organics apportent un service direct et rapide à l'ensemble des laboratoires.

**AVOCADO France Sarl**

Z.A. Rhodes

38110 LA TOUT DU PIN

France

Tel. : (gratuit) 0800 777 133

Fax : (gratuit) 0800 575 123

e- : [avocadofrance@matthey.com](mailto:avocadofrance@matthey.com)

Depuis 1988

Les **E**ditions **D'**lle de **F**rance



PUBLICATION  
RÉGIE PUBLICITAIRE  
EDITION  
FINANCEMENT

# Expérience, la différence

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

**Régisseur exclusif**  
de la Revue  
**L'ACTUALITE CHIMIQUE**

**E**ditions **D'**lle de **F**rance

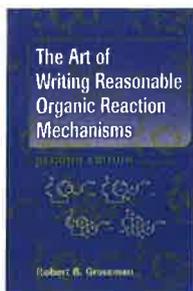
102, avenue Georges Clemenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00

e-mail : [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr)

[www.edif.fr](http://www.edif.fr)

## Livres


**The art of writing reasonable organic reaction mechanisms (2<sup>nd</sup> ed.)**

R.B. Grossman  
355 pages, 54,95 €  
Springer, 2003

Pour être maîtrisée, toute technique demande un apprentissage méthodique et rigoureux. C'est sans doute le message que Robert B. Grossman, professeur de l'Université du Kentucky à Lexington, veut faire passer aux étudiants en chimie organique. Selon lui, pour arriver à proposer des mécanismes, pour inventer sa chimie, il faut tout d'abord en avoir acquis les bases. A trop apprendre un mécanisme par type de transformation, on fait difficilement le lien entre des réactions qui paraissent totalement différentes et qui ont pourtant un mécanisme similaire. L'originalité de sa démarche tient donc à l'organisation du livre par types de mécanismes : polaires, en milieu acide ou basique, péricycliques, radicalaires, organométalliques, que l'on apprendra à reconnaître suivant les conditions réactionnelles.

L'auteur commence par rappeler les bases de l'écriture et notamment la règle de Grossman : il faut toujours dessiner les atomes d'hydrogène

portés par les atomes impliqués dans une réaction. Il remplit ainsi chapitre après chapitre une boîte à outils très complète pour le chimiste organicien – la chimie radicalaire, souvent négligée, est ici représentée.

Cela fait de cet ouvrage un bon complément à un manuel plus classique. La chimie présentée par les mécanismes évite le piège du catalogue de la chimie des transformations et fait ainsi passer le message aux étudiants par des moyens originaux. A la fin de chaque chapitre, un résumé rappelle les points importants à retenir sur le type de réaction envisagé. Les erreurs les plus fréquemment commises par les étudiants sont mises en exergue comme pour prévenir le néophyte : « j'ai déjà fait ça avant toi, ça ne marche pas ». La lecture de ce livre est ainsi toujours instructive : en l'ouvrant à n'importe quelle page, on découvre une idée intéressante, une vision personnelle de l'auteur, que l'on partage ou non, mais concise et pertinente.

Enfin, ce livre est également un bon appui pour un cours d'introduction original. C'est donc aux étudiants et aux enseignants que s'adresse R.B. Grossman, dans deux préfaces successives, et au travers d'un ouvrage enrichissant pour tous.

Les problèmes proposés par chapitre permettent d'assimiler progressivement les points importants. La correction en ligne évite la tentation de regarder trop vite la solution et permet une plus grande réflexion.

Ce livre est donc un bon outil pour les étudiants en chimie organique qui ont tendance à vouloir apprendre une liste de transformations et se retrouvent facilement emprisonnés dans un schéma type de cours. Néanmoins, il ne constitue pas une méthode infaillible pour tout comprendre à la chimie orga-

nique en une seule fois. Donc à vos flèches, artistes organiciens !

**Max Malacria et Dominique Leca**

## A signaler

- **Food safety handbook**  
R.H. Schmidt, G. Rodrick  
864 p., 136,40 €  
Wiley, 2003
- **Handbook of molecular physics and quantum chemistry**  
S. Wilson  
Vol. 1 : Fundamentals  
Vol. 2 : Molecular electronic structure  
Vol. 3 : Molecules in the physico-chemical environment : spectroscopy, dynamics and bulk properties  
3 vol. : 695 £  
Wiley, 2003
- **Handbook of porous solids**  
F. Schüth, K. Sing, J. Weitkamp  
3 210 p., 940,50 €  
John Wiley & Sons, 2002
- **Ingénierie des procédés électrochimiques**  
F. Cœuret  
288 pages, 22,50 €  
Ellipses, 2003
- **New aspects in phosphorus chemistry II**  
Topics in current chemistry, vol. 223  
J.-P. Majoral  
249 p., 168,75 €  
Springer, 2003
- **Plastics and the environment**  
A.L. Andrady (ed.)  
762 p., 138,90 €  
Wiley, 2003

**Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)**

La rédaction de l'AC a sélectionné pour vous quelques articles plus axés sur la chimie.

**N° 860 (janvier 2004)**

- Résultats de l'enquête sur le nouveau programme de terminale S, par R. Fanguet, J.-C. Jacquemin, M.-F. Karatchentzeff et E. Piganeau.
- Calorique et éther lumineux : rôle historique dans les modes d'explication, par A. Mayrargue.
- Les acides dans les produits naturels : mythe ou réalité ?, par C. Genin.
- Les actifs des produits solaires : filtres et écrans, par L. Coiffard.
- Micelle, miscible, confusion ?, par J.-F. Le Maréchal.
- Compte-rendu du séminaire « Avenir des Olympiades de la chimie », par M. Izbicki.

**N° 861 (février 2004)**

- Modèles et défauts : cas des propriétés chimiques et physiques d'oxydes métalliques, par J.-F. Le Maréchal.
- Méthode organisée de résolution d'exercices de chimie (MOREC), par A. La Piana.
- Mise en évidence de l'efficacité d'une colonne de distillation à anneaux de Raschig à l'aide d'analyses chromatographiques en phase gazeuse, par S. Monney, L. Barbier et G. Schmitt.

Sommaires complets et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr/>



19-21 avril 2004

**sfc**

## Fatipec 2004

*Les fonctions décoratives et protectrices des revêtements face aux contraintes de la réglementation internationale*

Aix-en-Provence

(*L'Act. Chim.*, mars 2004, p. 68)

• aftpva@wanadoo.fr  
http://www.aftpva.org

29-30 avril 2004

**sfc**

## 2<sup>e</sup> Journées de chimie France-Canada

Nice

(*L'Act. Chim.*, février 2004, p. 62)

• gingras@unice.fr ; valo.animation@unice.fr  
http://www.unice.fr/congres\_france-canada

11-14 mai 2004

**sfc**

## 20<sup>e</sup> JIREC

« *Que doit-on enseigner en chimie inorganique ?* »

Murol

Division Enseignement-Formation  
(*L'Act. Chim.*, février 2004, p. 61)

• jirec2004@chimie.univ-bpclermont.fr  
http://www.univ-bpclermont.fr/JIREC04/

12-14 mai 2004

**sfc**

## International symposium on molecular materials and organometallics

Rennes

(*L'Act. Chim.*, mars 2004, p. 68)

• molmat@univ-rennes1.fr  
http://molmat.univ-rennes1.fr

19-22 mai 2004

## 14<sup>e</sup> Festival des sciences, de la Terre et de ses hommes

Chamonix

Liens : s'associer, échanger, s'engager

• chamonix.festival@chamonix.com  
http://festival.chamonix-mont-blanc.fr

25-29 mai 2004

## 3<sup>rd</sup> International conference on metals and genetics *Metals and biochemistry, disease, environment*

Toronto (Canada)

• info@thirdmetalsandgenetics.com  
http://www.thirdmetalsandgenetics.com

26-28 mai 2004

## GFSM 2004

*Colloque du Groupe Francophone de Spectroscopie Mössbauer*

Piriac-sur-Mer

Thème :

Structure et réactivité des matériaux

• GFSM2004@cnrs-imn.fr  
http://www.cnrs-imn/GFSM2004/

3-5 juin 2004

## Dortmund symposium on chemical education

*Quality in practice-oriented research in science education*

Dortmund (Allemagne)

• http://www.chemie.uni-dortmund.de/groups/dc1/

6-11 juin 2004

## Gecom-Concoord 2004

Anglet

• gecom2004@lcc-toulouse.fr  
http://www.lcc-toulouse.fr/congres/gecom-concoord-2004/index.html

20-25 juin 2004

## X ICTAC

*X<sup>th</sup> International conference on theoretical aspects of catalysis*

Tropea (Italie)

• wpcc@qcc.ru

20-26 juin 2004

## MTAA-11

*11<sup>th</sup> Conference on modern trends in activation analysis*

Guildford (Royaume-Uni)

• MTAA-11@surrey.ac.uk  
http://www.MTAA11.com

29 juin-2 juillet 2004

## IFAT China 2004

*International trade fair for environmental protection*

Shanghai (Rép. Pop. de Chine)

• info@ifat-china.com  
http://www.ifat-china.com

4-8 juillet 2004

## MRPM7

*7<sup>th</sup> International conference on magnetic resonance in porous media*

Palaiseau

• mrpm7@collegepolytechnique.com  
http://www.collegepolytechnique.com/MRPM7.cfm

4-9 juillet 2004

## ICPC 2004

*16<sup>th</sup> International conference on phosphorous chemistry*

Birmingham (Royaume-Uni)

• pascal.metivier@eu.rhodia.com  
http://www.icpc2004.com

4-9 juillet 2004

## IPS 15

*15<sup>th</sup> International conference on photochemical conversion and storage of solar energy*

Paris

• c2s@club-internet.fr  
http://www.congres-scientifiques.com/IPS15/

6-9 juillet 2004

## ICCMR-6

*6<sup>th</sup> International conference on catalysis in membrane reactors*

Lahnstein (Allemagne)

• hermsdoerfer@dechema.de  
http://www.dechema.de/ICCMR6

11-14 juillet 2004

## Chirality 2004

*16<sup>th</sup> International symposium on chirality*

New York (NY, États-Unis)

• http://www.nyu.edu/chirality

22-26 août 2004

## 228<sup>th</sup> ACS National Meeting

Philadelphie (États-Unis)

• natlmtgs@acs.org  
http://www.chemistry.org/meetings

29 août-1<sup>er</sup> septembre 2004

**sfc**

## DCE 9

*9<sup>e</sup> Conférence FECS et 2<sup>e</sup> Journées Chimie et environnement*

Bordeaux

Groupe Environnement

(*L'Act. Chim.*, février 2004, p. 62)

Date limite de soumission :

15 avril 2004

• dce9@lptc.u-bordeaux.fr  
http://www.lptc.u-bordeaux.fr/DCE9

De nombreuses autres manifestations sont en ligne sur <http://www.sfc.fr>, rubrique Manifestations.

## Prix des divisions 2003

### Chimie physique

#### • Prix de la division : Philippe Poulin

Après son agrégation de sciences physiques en 1991, Philippe Poulin s'est tout d'abord intéressé aux phénomènes d'adhésion dans les émulsions et a obtenu son doctorat à l'université de Bordeaux I en 1995. Il effectue un post-doc à l'Université de Pennsylvanie-Philadelphie où il étudie le comportement de nouvelles émulsions à base de cristaux liquides. Contrairement aux émulsions classiques composées d'eau et d'huiles isotropes, elles présentent des structures et des propriétés anisotropes et il a été montré que les distortions élastiques et les défauts topologiques du cristal liquide peuvent conduire à de nouvelles interactions colloïdales et de nouveaux mécanismes de stabilisation d'émulsions.

Actuellement chargé de recherche CNRS au Centre de recherche Paul Pascal de Bordeaux, ses travaux actuels concernent, d'une façon générale, la formulation et la caractérisation de systèmes colloïdaux dans des fluides complexes. Les objectifs vont de la recherche de nouvelles phases et structures à la réalisation de nouveaux matériaux fonctionnels. Une part importante de son activité porte sur la structuration des nanotubes de carbone. L'étude fondamentale de diagrammes de phases de nanotubes dispersés dans des solutions de tensioactifs a permis de mettre au point un nouveau procédé de filage de ces matériaux. Les fils obtenus présentent l'avantage d'être constitués de nanotubes de carbone alignés macroscopiquement, ce qui permet des études et une exploitation plus efficaces des propriétés remarquables des nanotubes. Parmi les applications les plus prometteuses, on peut envisager la réalisation de textiles conducteurs, d'actionneurs électromécaniques, de fibres haute-ténacité ainsi que des micro-électrodes plus performantes que celles aujourd'hui réalisées à partir de fibres de carbone standard.

Membre du comité de révision de la revue *Science*, éditeur associé du *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Philippe Poulin est l'auteur d'une quarantaine d'articles dans des revues scientifiques et a présenté une vingtaine de conférences invitées dans des congrès scientifiques internationaux. Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2002.

#### • Prix de thèse : Fabien Ferrage

Après son DEA de biophysique moléculaire de l'université Pierre et Marie Curie (1999), Fabien Ferrage, 26 ans, poursuit ses travaux sur la RMN biomoléculaire au sein de l'École doctorale Inter/Bio, sous la direction du Pr. Geoffrey Bodenhausen au Département de chimie de l'École Normale Supérieure. En 2002, il y soutient sa thèse intitulée « Spectroscopie du proton en RMN hétéronucléaire des biomolécules : la polarisation croisée de transitions uniques et les échos stimulés hétéronucléaires ».

Le travail effectué dans le laboratoire du Pr. Bodenhausen aura été entièrement dédié à la méthodologie de RMN dès son stage de maîtrise. Deux axes principaux s'en dégagent : le développement d'expériences sélectives et la mesure de coefficients de diffusion. Une expérience de RMN sélective permet d'isoler le signal provenant d'un noyau ou d'un groupe de noyaux dans une molécule complexe, telle une protéine ou un acide nucléique. Il est ainsi possible de chercher une information donnée, structurale ou dynamique, en effectuant une unique expérience, simple et rapide. L'approche suivie emploie un transfert d'aimantation entre deux noyaux. Une partie de son travail de thèse a été de comprendre la mécanique quantique de ce transfert. Un aller-retour entre deux noyaux constitue un filtre très sélectif qui a permis de développer, à partir de celui-ci, de nombreuses expériences permettant d'extraire des informations structurales ou dynamiques au sein d'une protéine.

La RMN est un outil de choix pour mesurer des coefficients de diffusion. Il est cependant difficile de mesurer ceux de macromolécules biologiques avec le matériel dont dispose un laboratoire de RMN biomoléculaire. En effet, la mémoire du système observé est, en général, beaucoup plus courte que la durée de diffusion nécessaire. Une nouvelle méthode a été développée qui emploie la mémoire des noyaux d'azote-15 pouvant être jusqu'à deux ordres de grandeur plus longue que celle des protons habituellement employée. Il a ainsi été possible de mesurer le coefficient de diffusion d'une protéine membranaire solubilisée dans une solution micellaire de détergents.

Fabien Ferrage est actuellement « postdoctoral associate » au sein du New York Structural Biology Center, dirigé par le Dr. David Cowburn.

#### Guillaume Poulet

Guillaume Poulet, 28 ans, est agrégé de chimie et docteur-ingénieur (École Nationale Supérieure de Chimie Montpellier). Avant d'être affecté à un poste de professeur agrégé dans le département Mesures physiques de l'IUT d'Annecy, il a soutenu sa thèse en juin 2003 à l'ENS-Lyon sur « les phénomènes d'hydratation des aluminophosphates : étude couplée expérience-théorie ». Ce travail de recherche a été co-dirigé par Philippe Sautet (Laboratoire de chimie, ENS-Lyon) et Alain Tuel (Institut de recherches sur la catalyse, Villeurbanne).

Les aluminophosphates (ou  $AlPO_4-n$ ) ont des structures cristallines similaires aux zéolithes. Leur réseau présente de grandes mailles élémentaires avec une microporosité tridimensionnelle. Les applications de ces composés sont nombreuses et proches de celles des zéolithes (catalyseurs de réactions acido-basiques et d'oxydation). Cependant, ces matériaux sont très hydrophiles et des interactions avec l'eau provoquent une déformation réversible de la structure qui peut engendrer une modification de l'activité catalytique. Contrairement aux structures déshydratées, les spectres de diffraction des rayons X des structures hydratées sont souvent mal résolus, ce qui rend impossible l'application de la méthode de Rietveld permettant de remonter à la structure.

Le travail de thèse a eu pour objectif de synthétiser et caractériser des aluminophosphates et, conjointement, de mettre au point une méthode théorique de prévision de la déformation de leurs structures en présence d'eau. Cette étude s'appuie sur la réunion et la comparaison d'outils expérimentaux (diffraction RX, RMN du solide, spectroscopie IR, analyse thermique gravimétrique) et d'outils théoriques périodiques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce travail, tant expérimental que théorique, permet de proposer les mécanismes d'hydratation et de déshydratation des aluminophosphates. Il développe une synergie entre la dynamique moléculaire et l'approche statique de la diffraction RX. Le comportement des molécules d'eau au sein des canaux dévoile un état physique intermédiaire entre les phases condensées liquide et solide. Enfin, après une validation de la méthode théorique, plusieurs nouvelles structures sont proposées. La réactivité en présence d'eau de ces matériaux purs ou substitués étant singulièrement modifiée, le développement des appli-

cations de ces catalyseurs peut très largement tirer profit de la compréhension et de la prévision de la déformation du réseau provoquée par l'adsorption d'eau.

## Sections

### Centre-Ouest

#### Nouveau bureau

Les sections régionales Centre et Centre-Ouest ont fusionné pour ne former qu'une seule section appelée Centre-Ouest.

Président : Charles Kappenstein.

- Charles Kappenstein, Université de Poitiers, UFR des Sciences, LACCO-UMR CNRS 6503, 40 avenue du Recteur Pineau, BP 633, 86022 Poitiers Cedex.  
Tél. : 05 49 45 38 60. Fax : 05 49 45 40 20.  
Charles.Kappenstein@univ-poitiers.fr

## Parrainages

19-21 avril 2004

**Fatipec 2004**

Aix-en-Provence

Voilà déjà plus de 50 ans que la Fédération des Associations de Techniciens des Industries des Peintures, vernis, émaux et encres d'imprimerie de l'Europe Continentale (FATIPEC) a été créée et qu'elle rassemble ses adhérents dans un congrès international biennal, préparé en Europe par l'un des pays membres. En 2004, c'est la France qui convie la communauté scientifique à ce 27<sup>e</sup> congrès avec au programme quatre thèmes qui auront pour objectifs d'apporter des réponses à la question : « *Les fonctions décoratives et protectrices des revêtements peuvent-elles être maintenues face aux contraintes de la réglementation internationale ?* ». Ces thèmes aborderont les aspects scientifiques (nouveaux concepts structuraux des matériaux), les applications résultant des technologies avancées, les voies d'approches dans la perspective d'un développement durable et dans le respect des réglementations. Environ 80 conférences ont d'ores et déjà été proposées, émanant d'une vingtaine de pays et venant à parts égales de l'université et de l'industrie.

- aftpva@wanadoo.fr  
<http://www.aftpva.org>

12-14 mai 2004

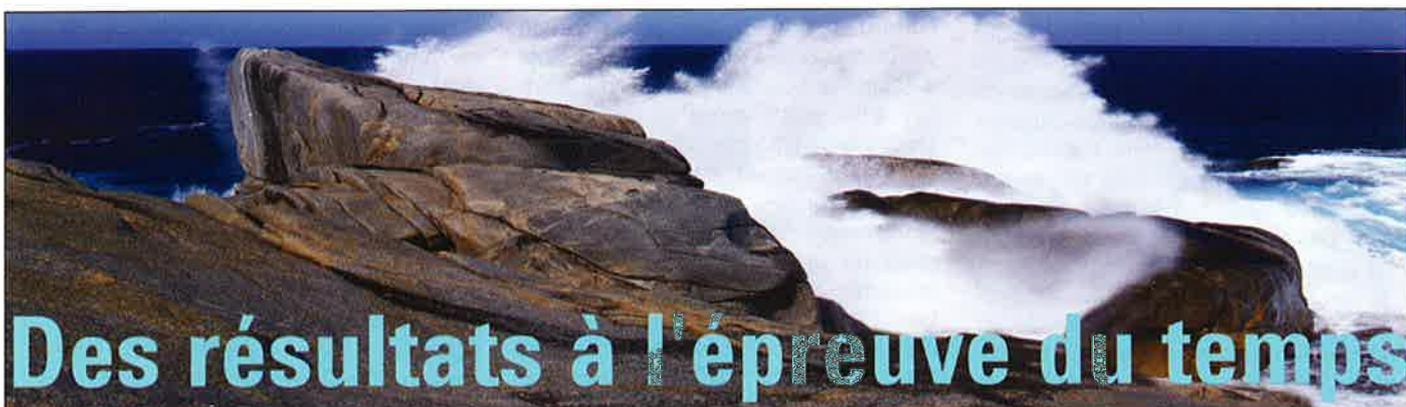
### International symposium on molecular materials and organometallics

Rennes

Le but de cette manifestation scientifique, parrainée par la division Chimie de coordination, est de réunir chimistes et physico-chimistes intéressés par tous les aspects de la chimie des matériaux moléculaires et leurs retombées. Cela englobe les nouvelles méthodes de synthèse de composés organométalliques, les aspects structuraux, la liaison chimique, les propriétés physico-chimiques, et leurs applications dans les domaines de l'électronique, l'optique non linéaire, les cristaux liquides, la luminescence, le magnétisme etc.

Ce symposium qui se tiendra sur le campus de Beaulieu de l'Université de Rennes 1 accueillera les conférenciers suivants : Peter Bäuerle (Ulm), Luisa De Cola (Amsterdam), Frédéric Fagès (Montpellier), Dominique Lorcy (Rennes), Klaus Müllen (Mainz), Lahcène Ouahab (Rennes), Jean Roncali (Angers), Jean-Pierre Sauvage (Strasbourg) et Vivian W.W. Yam (Hong Kong).

- molmat@univ-rennes1.fr  
<http://molmat.univ-rennes1.fr>



jour après jour.



N'attendez pas ! Pour en savoir plus sur le nouveau MSD Agilent 5973 inerte, visitez notre site [www.agilent.com/chem/inert](http://www.agilent.com/chem/inert).

Que vous possédiez déjà l'un de nos systèmes ou que vous soyez un nouveau client Agilent, nous saurons toujours trouver la solution adaptée à vos besoins.

Agilent Technologies France  
1 rue Galvani · F-91745 Massy Cedex  
Tél Azur 0810 446446 · Fax Azur 0825 010708  
E-mail [csc-france\\_analyse-chimique@agilent.com](mailto:csc-france_analyse-chimique@agilent.com)  
[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Le détecteur de masse Agilent 5973 inerte est notre dernière innovation destinée à vous fournir des performances, une fiabilité et une sensibilité inégalées.

Avec ce nouveau MSD, le leader mondial de la CPG et de la CPG/SM offre aux laboratoires du monde entier une avancée qui fera date.

Une source d'ions entièrement usinée dans un matériau inerte est au cœur de ce robuste système. Il n'y a donc pas de traitement de surface qui pourrait se détériorer et interférer avec les analyses, ce qui en fait l'instrument idéal pour l'analyse des composés actifs.

Le MSD Agilent 5973 inerte, associé au nouveau logiciel ChemStation, encore plus puissant, augmentera la productivité de votre laboratoire. En outre, grâce à la préparation améliorée des listes d'échantillons et d'autres fonctions d'utilisation intuitive, il est opérationnel en un minimum de temps.

Profitez des offres spéciales d'Agilent qui vous permettent de passer en douceur au nouveau MSD Agilent 5973 inerte. Une décision que vous ne regretterez pas.



**Agilent Technologies**

dreams made real



## Abonnement 2004

(11 numéros par an, numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

<b>France</b>	<input type="checkbox"/>	85 €	Particuliers	<b>Étranger</b>	<input type="checkbox"/>	90 €	Particuliers
	<input type="checkbox"/>	100 €	Lycées		<input type="checkbox"/>	120 €	Lycées
	<input type="checkbox"/>	183 €	Institutions		<input type="checkbox"/>	195 €	Institutions

## Complétez votre collection de numéros spéciaux

### Numéros à 15 €

- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999)
- La chimie combinatoire (septembre 2000)
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000)
- La femtochimie (février 2001)
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001)
- L'hydrogène, carburant propre ?  
Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001)
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002)
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002)
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002)
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002)



### Numéros à 18 €

- Quoi de neuf en chimie organique (avril-mai 2003)
- Les isotopes stables (août-sept. 2003)
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003)



## Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2003 ; 18 € à partir de 2003

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.sfc.fr>, rubrique L'Actualité Chimique

## Bon de commande

Nom ..... Prénom ..... Fonction .....

Adresse .....

Code Postal ..... Ville ..... Pays .....

Montant total de la commande :

..... €

### Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SFC
- par virement bancaire ou postal
  - France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87  
CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
  - Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)  Validité

L'Actualité Chimique

SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.  
Serveur : <http://www.sfc.fr>



## **ISOCHEM : L'architecte des molécules de la vie**

ISOICHEM vous accompagne pour améliorer la qualité de la vie en vous proposant les produits et services de chimie fine adaptés à vos marchés.

inventive



Santé



Intermédiaires  
de spécialités



Protection  
des plantes

**La chimie fine - notre vocation**

Santé : [jl.delbauffe@snpe.com](mailto:jl.delbauffe@snpe.com)

Protection des plantes et intermédiaires  
de spécialités : [l.pichon@snpe.com](mailto:l.pichon@snpe.com)

Etats-Unis : [d.slick@snpe.com](mailto:d.slick@snpe.com)

Japon : [s.nagai@snpe.com](mailto:s.nagai@snpe.com)

Angleterre : [g.morgan@snpe.com](mailto:g.morgan@snpe.com)

Allemagne : [k.reinhard@snpe.com](mailto:k.reinhard@snpe.com)

Italie : [g.dallocco@snpe.com](mailto:g.dallocco@snpe.com)



**ISOICHEM**

**GRUPE SNPE**