

l'actualité chimique

Mensuel - Décembre 2005 - N° 292



La chimie célèbre
l'Année mondiale de la physique



AMP les acquis d'une mobilisation planétaire
Total retour sur une année d'exception
Ostéogénèse imparfaite les bisphosphonates



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Yann-Antoine Gauduel

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Yann-A. Gauduel, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation, TP : Nicolas Cheymol, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Informations générales : Séverine Bléneau-Serdel, Activités de la SFC et Manifestations : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité scientifique et de lecture :

P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Méjean, N. Moreau, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, P. Rigny, F. Secherresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Journaliste scientifique en formation :

Émérance Marcoux

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

L'Actualité Chimique bénéficie du soutien du Ministère de la Culture et de la Communication (Délégation générale à la langue française et aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par :
Chemical Abstracts, 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 : redaction@lactualitechimique.org
<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Armand Lattes,

président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design
<http://www.magdesign.info>

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, <http://www.edif.fr>
Index des annonceurs : p. 68

© SFC 2005 - Tous droits réservés

Dépôt légal : décembre 2005

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 2005 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 90 € - Étranger 95 €

Institutions : France 190 € - Étranger 200 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

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
Créer des conditions propices au dialogue interdisciplinaire, par Y.-A. Gauduel	2
A propos de	3
2005 : Année Mammedaliyev. Yusif Heydar Oglu Mammedaliyev : un éminent chimiste, un patriote et un humaniste, par A. Lattes	3
Année mondiale de la physique	6
Pérenniser les acquis de l'Année mondiale de la physique, par M. Ducloy	6
Yves Parlier : une approche scientifique du sport, par E. Marcoux et L. Joumel	7
Photomagnétisme de solides moléculaires étudiés par diffraction de neutrons polarisés : une approche microscopique du magnétisme photo-induit, par A. Goujon , B. Gillon , A. Gukasov , J. Jestic , E. Codjovi et F. Varret	9
Les sources de particules ultra-brèves : des développements innovants pour la chimie et les domaines transdisciplinaires, par V. Malka , J. Faure , Y. Glinec et Y.-A. Gauduel	18
De la physique à la chimie, et inversement, par J.-M. Lehn	31
Chimie et santé	33
La maladie des os de verre : l'espoir des bisphosphonates, par L. Joumel	33
Industrie	37
Total : un groupe aux résultats performants, par R. Messal	37
Enseignement et formation	40
Les travaux pratiques	
Synthèses multi-étapes sous micro-ondes en solvant ou sur support solide en « milieu sec », par X. Bataille , E. Przedpelska et M. Ziminska	40
Histoire de la chimie	48
Électro-chimie et chimie au cours du XIX ^e siècle, par F. Cœuret	48
Fiche catalyse n°49	55
Acide triflique et dérivés : applications en catalyse, par J.-P. Simonato	55
En direct de l'UIC	57
Informations générales	58
Livres et médias	60
Manifestations	62
Calendrier	62
Hommage	63
Christian-Pierre Pinazzi (1918-2005), par J.-C. Brosse , D. Reyx et J.-B. Orvöen	63
Index 2005	64



Couverture : L'os cortical désigne la paroi externe des os qui leur confère rigidité et élasticité. Le squelette est ainsi constitué de 90 % d'os cortical formé d'une couche dense de tissu calcifié. L'os cortical entoure la cavité médullaire constituée de travées remplies de moelle osseuse. Observation en lumière polarisée. Photo : Marie P. © Inserm.



Yann-Antoine Gauduel
Rédacteur en chef

Créer des conditions propices au dialogue interdisciplinaire

Exercice accompli ! Mais il était loin d'être gagné d'avance tant il est difficile de rendre cohérent, dans un temps imparti et relativement bref, une activité rédactionnelle d'envergure mettant en scène plus de 70 acteurs, motivés autour d'un scénario original « La chimie célèbre l'Année mondiale de la physique ». L'unité de lieu d'expression était connue de tous : les colonnes de *L'Actualité Chimique*. Une fois le décor planté, les acteurs devenant auteurs, l'œuvre collective pouvait voir le jour.

Certes l'exercice par lui-même s'avérait être périlleux car il ne s'agissait pas d'établir une série de monologues pour lesquels chaque acteur aurait utilisé ses propres vocables. En réalité, il fallait bel et bien créer des conditions propices au dialogue interdisciplinaire de qualité ; une communication entre scientifiques, reconnue comme telle par les physiciens et chimistes, mais devant satisfaire aussi un large lectorat dont j'aime à dire qu'il s'étend, typiquement, du bac + 2 au prix Nobel.

L'année 2005 a donc été le théâtre de douze représentations au cours desquelles des thèmes innovants ont été abordés, tant sur le plan fondamental qu'au niveau des applications réelles ou supposées. Les deux dernières contributions ont pour dénominateur commun l'usage combiné de photons et de particules neutre (neutron) ou chargée (électron) pour percer certains aspects de la chimie physique de systèmes moléculaires. Du photomagnétisme dans un solide à la chimie préthermique en phase liquide, les aspects quantiques des interactions laser-matière sont omniprésents.

Pour conclure cette aventure rédactionnelle collective, trois personnalités de sensibilité très différente ont accepté de porter un regard croisé sur leur perception de la physique et de la chimie dans la société. Du physicien spécialiste des lasers et initiateur de l'Année mondiale de la physique au spécialiste internationalement reconnu de la chimie supramoléculaire en passant par l'ingénieur navigateur, parrain de l'AMP en France, une idée essentielle semble se dégager. L'année du centenaire

de la publication des travaux majeurs d'Einstein a été opportune à l'établissement de nombreux échanges entre les scientifiques et la société. Alors que certaines disciplines estiment que leur image auprès du public n'est pas excellente et mérite donc d'être améliorée, il est frappant de constater combien les préjugés s'estompent lorsque sont réunies, à grande échelle, les conditions favorables à la vulgarisation des connaissances scientifiques. Probablement cela nécessite-t-il un peu d'écoute de part et d'autre, entre ceux qui souhaitent communiquer des savoirs pas toujours aisés à rendre audibles et ceux dont l'oreille attentive est avide d'explications afin de mieux comprendre le monde qui les environne ?

Par étapes successives, l'effort de communication devrait donc porter ses fruits. Cela peut prendre du temps et nécessiter de l'opiniâtreté dans l'effort. Encore faut-il que les scientifiques eux-mêmes acceptent de descendre le plus souvent possible dans l'arène. Non pas celle faite du décor feutré généralement dévolu aux conférences ou colloques spécialisés, mais plutôt dans des lieux où l'atmosphère est créée par un auditoire hétérogène, intrépide, souvent critique envers l'homme de science. Un récent forum organisé par une caisse d'assurance maladie de province, et dont le thème était la place de la chimie dans la santé environnementale, a été l'occasion de me prêter à l'exercice du débat avec un cancérologue... devant environ 1 200 personnes, pas obligatoirement acquises à la cause de la chimie. L'exercice fut passionnant, voire enrichissant pour tout le monde, dès lors que les échanges de vue restèrent courtois. Mais pour avancer dans de tels débats, les échanges doivent être alimentés par des arguments étayés, vérifiables, clairs et utiles à tous. L'arène des temps modernes n'est donc plus vraiment celle des gladiateurs. Il n'y a ni vainqueur ni vaincu ! Seule l'ouverture d'esprit peut en ressortir un peu grandie car de sa relation avec la société, le scientifique acquiert progressivement le sentiment qu'il n'a pas le monopole du parler juste ou du penser vrai.

A son tour, il s'interroge.

2005 : Année Mammedaliyev

Yusif Heydar Oglu Mammedaliyev : un éminent chimiste, un patriote et un humaniste

Armand Lattes

Le 13 septembre dernier à Paris, l'UNESCO a officiellement célébré la mémoire et l'œuvre du chimiste azerbaïdjanais Yusif Mammedaliyev à l'occasion du centième anniversaire de la naissance du savant fondateur et président de l'Académie des sciences d'Azerbaïdjan, disparu en 1961. A cette occasion, Armand Lattes a prononcé le discours suivant.



Nous célébrons aujourd'hui le centième anniversaire de la naissance du grand chimiste azéri Yusif Mammedaliyev. C'est un grand honneur pour moi, et pour la Société Française de Chimie que je préside, d'avoir à m'exprimer sur la vie et l'œuvre de ce scientifique de talent qui a marqué profondément une génération de chercheurs à une époque difficile et redoutable.

Je me bornerai à rappeler les aspects scientifiques d'une carrière totalement consacrée à la recherche et au développe-

ment. C'est à l'Université d'État de Moscou que Yusif Mammedaliyev a obtenu ses premiers grades universitaires. Sollicité par le grand chimiste russe, l'académicien N.B. Zeminskaya, qui souhaitait le garder près de lui pour préparer sa thèse, il préféra rejoindre son pays car il avait conscience que l'industrie pétrochimique représentait un enjeu important pour le développement de celui-ci. Il fut ainsi l'un des fondateurs de la discipline pétrochimique en Union Soviétique et le fondateur de la même discipline en Azerbaïdjan.

En 1933, il rejoint l'Institut de Recherche Scientifique des traitements du pétrole d'Azerbaïdjan au sein duquel il devait travailler jusqu'en 1945 et le diriger jusqu'en 1951, occupant progressivement toutes les fonctions, d'assistant à académicien.

Dès le début de ses travaux, Yusif Mammedaliyev comprit le rôle important que devait jouer le gaz naturel, non pas seulement comme source d'énergie, mais aussi comme matière première de l'industrie chimique. C'est ainsi qu'il fut le premier au monde à réaliser la chloration directe du gaz naturel obtenant de cette façon des intermédiaires réactifs pour la synthèse organique. En 1942, il a soutenu une thèse brillante sur la synthèse du toluène par alkylation et désalkylation des hydrocarbures aromatiques. Ceci explique qu'à la même époque, il fut le premier au monde à monter sa propre production de toluène, matière première pour la production d'explosifs. En très peu de temps, il construisit

une installation industrielle pour alimenter ainsi les armées en guerre, et cela grâce aux méthodes originales qu'il avait mises au point.

Dans le domaine de l'énergie, il suggéra l'idée d'une utilisation progressive de l'hydrogène comme source alternative de carburant, résolut les problèmes posés par la fabrication de caoutchouc synthétique et les cocktails Molotov largement utilisés pendant la Seconde Guerre mondiale. C'est durant cette période qu'il mit au point le carburant pour avion à haut indice d'octane fournissant ainsi aux avions une essence de grande qualité. Ce succès était dû aux remarquables études d'alkylation catalytique des aromatiques qui lui permirent de développer la production industrielle du cumène. Cette découverte a été reconnue par les grands scientifiques soviétiques S. Zelinsky et A.A. Balandine qui affirmaient qu'il s'agissait d'une grande nouveauté dans l'industrie du pétrole, tandis que l'académicien B.A. Kazansky écrivait que « *cette réalisation conduisait à une solution originale, simple et économique... dont la signification dans l'industrie des carburants était très forte* ».

Cette reconnaissance, on la retrouve aussi dans un texte de la *Revue de la Technologie du Pétrole*, un magazine américain où il est écrit : « *La monographie de Mammedaliyev sur la réaction d'alkylation pour la production de carburants d'avion est digne de la plus haute estime en ce qui concerne l'aspect théorique de la réaction d'alkylation* ».

L'Ordre de Lénine (1944), puis le prix Staline, la plus haute distinction, lui furent attribués pendant la Seconde Guerre mondiale, comme aux constructeurs d'avions Ilushin, Nikulin et Yakovlev.

Sa créativité, enfin, s'est exprimée dans les travaux qu'il a réalisés en chimie thérapeutique pour combattre les maladies infectieuses qui décimaient la population de la région.

Ses qualités de chercheur scientifique, dont je viens de rappeler quelques-uns des apports les plus marquants, s'accompagnaient de qualités pédagogiques remarquables que tous ses anciens élèves se plaisent à souligner. Ce goût pour l'enseignement débuta très tôt car dès l'âge de 16 ans, dans sa ville d'Ordubad, il instruisait les enfants l'après-midi et les adultes le soir. Toute sa vie, il fut un enseignant, depuis l'époque où il était simple professeur à l'École Technique Pédagogique de Ganja, jusqu'au moment où il devint recteur

de l'Université d'État d'Azerbaïdjan. Plusieurs générations d'étudiants ont apprécié ses cours parmi lesquels plusieurs sont, à leur tour, devenus académiciens : Ali Guliyev, Magerram Magerramov, Nadir Seyidov, Musa Rustamov, etc.

En 1945, le président de l'Académie des sciences d'Union Soviétique vint à Bakou pour étudier l'opportunité de fonder l'Académie des sciences d'Azerbaïdjan. Après une conversation avec Yusif Mammedaliyev, il dit ; « *Ne serait-ce que pour Mammedaliyev seul, cela vaut la peine de créer l'Académie des sciences de Bakou* ». Yusif Mammedaliyev devint ainsi l'un des quinze académiciens qui fondèrent cette haute institution scientifique.

Immédiatement invité à Moscou pour participer à la stratégie de développement de l'Union Soviétique, il devint le président du Conseil scientifique et technique du Ministère de l'Industrie du Pétrole de l'Union Soviétique. En 1947, ce fut une grande joie pour lui d'être rappelé d'urgence à Bakou pour devenir président de l'Académie des sciences d'Azerbaïdjan, grande joie car il pensait sans cesse à son pays. Président, pour la première fois, de 1947 à 1950, il déploya une énergie énorme à faire de l'Académie des sciences d'Azerbaïdjan la première des académies des autres républiques. Mais cette volonté, ce patriotisme, son amour de sa langue natale furent mal interprétés par le régime communiste qui vit là une preuve d'un nationalisme, très mal vu à cette époque, ce qui conduisit à sa révocation. Le pire était à craindre, mais ses titres de guerre contre le fascisme et le prix Staline le protégèrent de la mort.

Il fallut attendre 1958 pour le voir à nouveau rétabli dans ses fonctions de président de l'Académie des sciences d'Azerbaïdjan. A la tête de cette Académie, il fut à l'origine de nombreuses réalisations dont la création de nombreux instituts : l'Institut des Procédés pétrochimiques, l'Institut de Cybernétique, l'Institut de Médecine expérimentale, l'Institut d'Orientalisme, l'Institut des Problèmes de l'Eau, etc... etc. Il organisa l'observatoire Shemakha et acquit le plus grand télescope en Europe. Il créa les archives des manuscrits d'Azerbaïdjan et commença la construction du campus de l'Académie. Il acheta aux États-Unis un équipement technologique pour la production de polymères.

Malheureusement, sa mort, en 1961, alors qu'il n'avait pas encore 56 ans, ne lui permit pas de mettre en œuvre tous les projets qu'il avait imaginés.

Ce grand scientifique a reçu de son vivant, comme je l'ai déjà dit, les plus hautes récompenses de l'Union Soviétique. A l'initiative du président Heydar Aliyev, un musée a été créé à Ordubad. Un monument à sa mémoire a été érigé près du bâtiment de l'Académie des sciences, tandis que l'Institut de Recherche scientifique des Procédés pétrochimiques de l'Académie des sciences d'Azerbaïdjan, l'Institut Pédagogique Nakhchyvan, la filature de soie d'Ordubad et une rue de Bakou portent tous le nom de l'académicien Yusif Mammedaliyev.

J'ajouterais à cela, et c'est la raison pour laquelle nous nous retrouvons ici aujourd'hui, que l'UNESCO a décrété l'année 2005 : année de l'académicien Yusif Mammedaliyev.



Yusif Mammedaliyev (au milieu), lors du congrès mondial de catalyse à Paris en juillet 1960.

La France se souvient qu'en juillet 1960, il avait honoré de sa présence le 2^e congrès mondial de catalyse qui se tenait à Paris. Sa communication intitulée « La chloration des alcanes dans le lit fluidisable du catalyseur » avait fait une forte impression et confirmé les grandes qualités scientifiques de l'auteur.

Ce serait une joie immense pour lui de voir les succès de sa fille Sevda Khanym Mammedaliyeva et sa remarquable réussite. S'il n'a pas eu de fils, ce qu'il souhaitait ardemment, la deuxième génération l'a particulièrement choyé en lui apportant ses quatre petits-fils Murad, Farkhad, Ziya et Yusif. Tous sont conscients d'avoir eu un grand-père d'exception dont ils célèbrent les réalisations et vénèrent la mémoire.

Ils savent, par ce que Sevda leur a dit, que leur grand-père était aussi un homme cultivé, aimant les arts, la littérature et la musique. Sa maison était toujours ouverte à tous, étudiants, collègues, amis. C'était aussi un homme de cœur et d'une grande conscience. J'en veux pour preuve ce qu'il écrivit un jour à sa fille : « *La chose la plus intéressante de cette vie, ce n'est pas le kaléidoscope des successions fréquentes d'évènements, et les impressions externes, mais votre propre vie intérieure* ».

Par cette attitude, par la qualité de ses travaux, par ce rapprochement de la pensée philosophique et de la science, Yusif Mammedaliyev nous rappelle ces humanistes des siècles passés, intelligents, cultivés dans tous les sens du terme, honnêtes et dévoués. L'Azerbaïdjan a toutes les raisons d'être fier de ce fils si doué. Les chimistes à leur tour s'inclinent devant lui et devant son œuvre qui le rend immortel.



Armand Lattes

est président de la Société Française de Chimie.

Pérenniser les acquis de l'Année mondiale de la physique

Martial Ducloy

2005, année du centenaire de la publication des travaux fondateurs d'Albert Einstein, touche à son terme. L'initiative prise par la Société Européenne de Physique, alors que je la présidais en l'an 2000, de faire de 2005 l'Année mondiale de la physique (AMP), a été successivement entérinée par l'Union Internationale de Physique Pure et Appliquée (IUPAP) en 2002, l'UNESCO en 2003 et l'Assemblée générale de l'ONU l'année suivante. Cette action planétaire, après un démarrage assez lent, a finalement mené à une mobilisation sans précédent des physiciens et scientifiques, des sociétés de physique, des instituts et départements de physique, dans le but de faire partager leur vision de la science d'aujourd'hui et faire connaître à un public le plus large possible les progrès et l'importance des sciences physiques dans le monde contemporain. Plus de 85 pays⁽¹⁾ en provenance des cinq continents, incluant des pays en voie de développement d'Afrique, d'Asie et d'Amérique latine, se seront mobilisés à cette occasion. Tous ces pays ont été le théâtre de manifestations et d'événements de tout ordre, aussi bien dans le cadre restreint de la communauté scientifique, que dirigés vers une audience plus large incluant jeunes, étudiants, grand public et politiques. Plus de 200 manifestations ont été ainsi organisées à travers la France. A cet égard, il faut remercier tous les acteurs qui ont permis le succès de cette Année mondiale de la physique.

Le principal objectif de l'AMP est d'augmenter la visibilité des sciences physiques auprès du grand public, et de rappeler leur caractère central dans la vie de tous les jours – le corollaire visé étant de contrecarrer la désaffection actuelle des jeunes pour les études de physique. Des enquêtes menées par la Société Européenne de Physique à la demande de la Commission européenne ont montré que cette désaffection relative ne concernait pas que la physique, mais globalement l'ensemble des études scientifiques au niveau universitaire en Europe et notamment la chimie. Pour cette raison, l'interdisciplinarité a été placée au cœur de l'AMP, et de nombreuses manifestations ont mis en évidence le caractère interdisciplinaire des sciences physiques et leur forte implication en chimie, biologie, médecine, etc. La conférence de lancement de l'AMP à l'UNESCO en janvier 2005⁽²⁾ avait ainsi intégré des exposés de Harry Kroto (Royaume-Uni), co-découvreur des fullerènes, prix Nobel de chimie 1996 et C.N.R. Rao (Inde) sur les relations physique-chimie au niveau des nanosciences. Cette manifestation internationale avait également permis d'examiner l'impact croissant de la physique en médecine, avec Denis Le Bihan (CEA) et d'animer une table ronde sur



Martial Ducloy en discussion avec Koichiro Matsuura, directeur général de l'UNESCO (cliché de gauche) et Claude Cohen-Tannoudji, prix Nobel de physique 1997 (cliché de droite), lors de la conférence inaugurale de l'Année mondiale de la physique à l'UNESCO.

les grands problèmes socio-économiques se posant à l'orée du XXI^e siècle.

Quelles leçons peut-on tirer de l'année qui s'achève ? On constate que la mobilisation des scientifiques a donné une formidable impulsion à la communication grand public des problématiques scientifiques, des objectifs et des enjeux de la recherche contemporaine en sciences physiques, ainsi que de leur forte implication dans les grands problèmes sociétaux (énergie, environnement, santé...). Cette fantastique mobilisation ne doit pas s'arrêter au 31 décembre 2005. Une réflexion doit être maintenant menée sur la manière de conserver l'impulsion acquise au-delà de l'événement, afin d'assurer la pérennité de la communication entre la communauté scientifique et la société civile. C'est un enjeu capital pour la physique, qui a besoin de changer durablement son image dans le public, et de façon générale pour toutes les disciplines scientifiques.

⁽¹⁾ Ces pays ainsi que les coordinateurs nationaux des activités AMP sont listés sur le site <http://www.wyp2005.org>

⁽²⁾ <http://www.wyp2005.org/unesco/>

Martial Ducloy

Président du Comité de pilotage international de l'AMP.
Chair of the WYP2005 International Steering Committee,
Laboratoire de physique des lasers, UMR CNRS 7538,
Institut Galilée, Université Paris-Nord, 99 avenue J.-B.
Clément, 93430 Villetaneuse.

Tél. : 01 49 40 39 00/34 01 (secr.). Fax : 01 49 40 32 00.
Courriel : ducloy@galilee.univ-paris13.fr

Yves Parlier : une approche scientifique du sport

Émérance Marcoux et Laure Joumel

Passionné par la mer depuis sa plus tendre enfance, Yves Parlier a choisi la voie de la physique pour concevoir ses bateaux et celle de la météorologie pour se diriger sur les océans, des connaissances qui ont fait une nette différence avec ses concurrents durant toute sa carrière. Ce navigateur innovateur a parrainé en 2005 l'Année mondiale de la physique.

Avez-vous fait vos études en vue d'être navigateur ou est-ce votre passion de la mer qui a pris le pas sur votre métier ?

J'ai toujours été passionné par la mer et les bateaux. A l'âge de 12 ans, décidé à faire le tour du monde en bateau, j'ai construis mon premier radeau. Après cela, je n'ai jamais arrêté. Après mon DUT, j'ai enchaîné sur un DEST plus spécialisé car c'était la fin des coques en aluminium et l'avènement des matériaux composites qui ont révolutionné la navigation. Cela m'a passionné et j'ai d'ailleurs fait mon mémoire de fin d'étude sur les mâts en fibres de carbone.

Vous êtes le parrain de l'Année mondiale de la physique, comment ce rôle s'est-il présenté à vous ?

Mon père, astrophysicien, a fait toute sa carrière au CEA sur les rayons gamma. Mon nom a donc été proposé et vu mon parcours, j'ai tout de suite accepté. Je me suis toujours intéressé à la voile, la météorologie, ou l'astronomie qui permet de se repérer avec un sextant grâce à la position des étoiles. Dans ce sport, mon approche est très théorique : je dois comprendre comment ça marche. En cela, je me sens proche de la démarche du chercheur. Pendant toute une période de ma carrière, j'ai eu une longueur d'avance grâce à mes connaissances en météo, notamment dans les courses au large. Cela m'a même valu le surnom d'extraterrestre !

En quoi ce parrainage a-t-il consisté ?

J'ai participé à différents événements comme le salon nautique, la cérémonie inaugurale au Sénat clôturant un séminaire international avec des étudiants et le président de l'UNESCO, ou le festival du film scientifique de Deauville. J'apprécie de jouer ce rôle car c'est l'occasion pour les jeunes de rencontrer des gens passionnés, et j'espère susciter des vocations auprès d'eux. On a tellement besoin de chercheurs ! Alors si je peux entraîner les jeunes dans cette voie, ce serait bien.

A propos de votre bateau, quelles sont ces particularités ?

C'est un catamaran, à la différence de tous les bateaux de cette catégorie qui sont plutôt des trimarans : il a deux mâts latéraux alors que les autres n'en ont qu'un (voir figure). Le concept de la coque à redan vient des hydravions, c'est le seul moyen pour le bateau de planer à partir d'une certaine vitesse. Jusque là, cela n'avait jamais été fait pour un bateau à voile. Cette technique sert à s'affranchir de la poussée

d'Archimède qui, à mesure que le bateau accélère, devient de plus en plus pénalisante. Sans cette innovation, on serait obligé d'augmenter la puissance du bateau et les efforts. C'est un vrai pari technologique !

Pouvez-vous nous expliquer le fonctionnement du redan ?

A partir d'une certaine vitesse, l'eau devient très dure. La pression hydrostatique devient pression hydrodynamique : la

Yves Parlier

Parcours

Bac C.

DUT Génie mécanique à Cachan.

1984 : DEST Matériaux composites à Bordeaux.

Dates clés

1985 : à seulement 24 ans, il construit son premier bateau. A la pointe de l'innovation – c'est le premier monocoque à avoir un mât en fibre de carbone –, il lui permet de remporter la Mini-Transat et de devenir recordman de l'épreuve en 31 j 20 h 37 min et 15 s.

1994 : premier de la Route du Rhum.

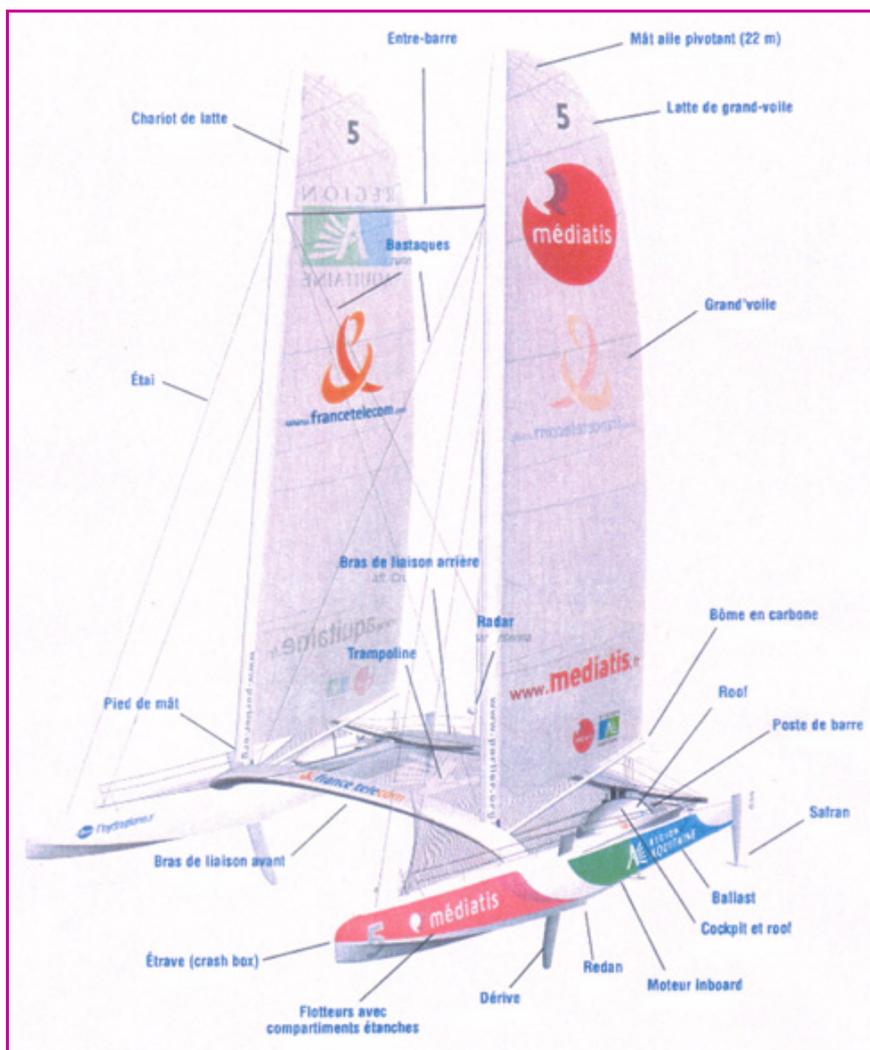
1997 : premier de la Transat Jacques Vabre avec Éric Tabarly, recordman de l'épreuve en 19 j 23 h 19 min et 10 s.

2000-2001 : 13^e du Vendée Globe. Il démâte au sortir des 50^e hurlants, effectue les réparations sur place et est accueilli en héros à son arrivée.

2002-2003 : conception et construction de l'hydraplaneur Médiatis Région Aquitaine.



Arcachon, le 9 juin 2005 : « Il faut transmettre l'envie aux jeunes de se dépasser » (©L. Joumel).



Soixante pieds de long (18,28 m), 15,05 m de large et 536 m² de voilure au portant, le catamaran d'Yves Parlier est à la pointe de l'innovation. Une fois le bateau réparé, le skipper retentera les « runs » de vitesse en équipage.

partie en avant du redan se comporte comme l'intrados d'un avion (partie de l'aile inférieure) et le bateau décolle.

« J'ai décidé qu'après le Vendée Globe 2001, mon prochain bateau serait un multicoque innovant. »

Comment et pourquoi en êtes-vous venu à créer Médiatis Région Aquitaine ?

Notre objectif était de construire le bateau le plus rapide du monde sur de petites distances, en solitaire. La genèse du projet remonte à 1997 quand j'ai entamé une saison avec Éric Tabarly. J'ai alors décidé qu'après le Vendée Globe 2001, mon prochain bateau serait un multicoque innovant. Cette collaboration a été une occasion formidable pour discuter avec Éric du projet hydroptère et de la façon dont il voyait les multicoques de demain. Mon premier choix s'est porté sur les foils. J'étais réticent à l'idée de choisir des redans, mais le projet de Jean-François Morice, un ancien de chez Dassault qui insistait pour me faire tester cette technique, s'est imposé de lui-même.

Votre entreprise, Aquitaine Design Team, travaille avec des grands groupes industriels comme le CEA, l'ESA...

Que vous apportent-ils concrètement dans la conception de votre bateau ?

Aquitaine Design Team, fondée en 2001, est la cellule d'architecture de ma société OCÉA qui gère mes bateaux et leurs partenaires. J'ai tenu à ce que toutes les personnes travaillant dans cette entreprise soient à la fois scientifiques et marins. En fait, ces grands groupes nous aident dans le choix des matériaux et des technologies à appliquer. Ils prennent aussi part aux contrôles des pièces fabriquées (résistance, force...), pour les calculs de structure, d'aérodynamisme et les simulations par ordinateur. Mais il ne s'agit en aucune manière d'une aide financière.

Et vous prenez part directement à la fabrication ?

Aujourd'hui, je ne fabrique plus tout seul mes bateaux ! Mais je me tiens régulièrement au courant des tous les nouveaux matériaux et je supervise la conception du début à la fin. Pour cela, j'ai fondé avec Thierry Eluère, en 2001, le chantier Naval de Larros où le bateau a été construit ; Thierry en est le patron.

Quelles techniques utilisez-vous ?

Pour la coque, nous avons utilisé des tissus pré-imprégnés, cuits et polymérisés à chaud sous vide. Certaines pièces ont été directement faites en autoclave. On reprend là les mêmes technologies que celles de l'aérospatial.

Vous avez chaviré le 28 avril dernier au large de l'Espagne, lors des premiers « runs » de vitesse en solitaire. Quels sont vos projets aujourd'hui ?

D'abord recoller mes trois vertèbres cassées et ma côte ! Puis réparer le bateau avec mon équipe. Nous allons en profiter pour l'améliorer et travailler sur sa sécurité. Nous souhaitons tenter d'installer des systèmes électroniques pour pouvoir lâcher les écoutes en cas de fortes gîtes. On a failli perdre le bateau et le bonhomme ; alors maintenant, on va évoluer étape par étape : on réfléchit à la meilleure méthode pour maîtriser le bateau et connaître ses limites.

Note : en raison d'un timing trop juste, Yves Parlier n'a pas pris le départ de la Transat Jacques Fabre le 6 novembre dernier. Le skipper aquitain maintient cependant un programme de record en 2006 (source : www.parlier.org).



E. Marcoux

Émérence Marcoux et Laure Joumel sont journalistes scientifiques.

Courriels :
marcoux@lactualitechimique.org
joumel@lactualitechimique.org



L. Joumel

Photomagnétisme de solides moléculaires étudiés par diffraction de neutrons polarisés

Une approche microscopique du magnétisme photo-induit

Antoine Goujon, Béatrice Gillon, Arsen Gukasov, Jelena Jetic, Epiphane Codjovi et François Varret

Manuscrit reçu le 17/12/2004, accepté le 7/10/2005

Résumé La diffraction de neutrons polarisés est employée pour la première fois pour étudier les propriétés photomagnétiques de solides moléculaires. Le nouveau dispositif expérimental permettant l'éclairage *in situ* a été testé et validé sur le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole). Le processus de photo-excitation a ainsi été suivi et mis en évidence sur la carte de densité de spin de l'état photo-induit.

Mots-clés Photomagnétisme, magnétisme moléculaire, bistabilité moléculaire, diffraction neutronique, carte de densité de spin.

Abstract Photomagnetism of molecular solids studied by polarized neutron diffraction: a microscopic approach of the photo-induced magnetism.

Polarized neutron diffraction is used for the first time to investigate the photomagnetic properties of some inorganic molecular solids. Spin transition solids provide the best documented examples for understanding the typical features of the photo-switching processes. A new experimental set up allowing for both *in situ* light illumination and polarised neutron diffraction measurements (PND) has been developed and tested on the well known $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) spin cross-over compound. We studied the photo-excitation kinetics and the photo-induced magnetic properties of the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ compound by PND, which evidenced a complete photo-process. The thermal relaxation towards the stable electronic state was observed in the 55-60 K temperature interval. The first spin density map of a photo-induced magnetic state has been obtained.

Keywords Photomagnetism, molecular magnetism, molecular bistability, neutron diffraction, spin density map.

Le magnétisme moléculaire fait l'objet d'un intérêt croissant en physico-chimie et en sciences des matériaux. En effet, il y a une grande activité de préparation de matériaux moléculaires ou inorganiques [1-4] qui suit plusieurs décennies de remarquable créativité en méthodes de synthèse, comme par exemple la synthèse par auto-organisation de la chimie supramoléculaire. D'autre part, des techniques physiques fournissent maintenant des moyens extrêmement puissants pour la mesure des propriétés magnétiques de matériaux moléculaires, bien que l'aimantation de ceux-ci soit en général de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des matériaux magnétiques traditionnels tels que les oxydes et les alliages. Ces méthodes sont la magnétométrie SQUID, la diffraction de neutrons polarisés et la magnéto-optique à l'aide du rayonnement synchrotron.

Face à la demande croissante en capacité de stockage de l'information, les chercheurs ont commencé à étudier des systèmes à base d'aimants moléculaires [3]. La chimie moléculaire offre en effet d'innombrables possibilités de synthèse de systèmes polyfonctionnels. Certains de ces composés peuvent passer d'un état électronique à un autre sous l'effet d'une perturbation extérieure (température, pression, lumière...) [1]. Le photomagnétisme émerge ainsi depuis

quelques années comme une thématique prometteuse du magnétisme moléculaire. Les matériaux inorganiques « photo-excitables », dont l'archétype est le solide à conversion (ou transition) de spin, sont ainsi étudiés en vue de futures mémoires optiques réinscriptibles de forte densité.

Deux objectifs sont poursuivis :

- Un objectif « chimique », qui consiste à synthétiser et caractériser de « bons matériaux » pour le photomagnétisme. De nouveaux systèmes photo-excitables sont apparus : cyanures bimétalliques analogues du Bleu de Prusse, préparés par l'équipe « Matériaux moléculaires magnétiques » de Michel Verdaguer au Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires à Paris 6 ; composés octacyanométallates, synthétisés par l'équipe de Corine Mathonière à l'ICMCB à Bordeaux ; tautomères de valence cobalt-semiquinone, préparés par Andréa Dei au Laboratoire de chimie inorganique de Florence. Ces composés combinent transfert d'électron et conversion de spin. La finalité de l'étude de ces matériaux « apparentés » aux complexes à conversion de spin est d'obtenir de longues durées de vie de l'état métastable, à la température la plus haute possible, afin d'aboutir à des matériaux « photobasculables » fonctionnant à des températures facilement accessibles [4-6].

• Un objectif « physique », qui est d'expliquer les phénomènes de photo-excitation et de relaxation de l'état métastable dans les matériaux photocommutables mais aussi de connaître la structure (électronique, magnétique, optique) de l'état photo-induit.

Les effets photomagnétiques dans les solides à transition de spin sont traditionnellement examinés en employant un magnétomètre SQUID équipé d'une fibre optique pour l'irradiation lumineuse. Les propriétés thermo- et photochromiques qui leur sont éventuellement associées peuvent être examinées en mesurant la lumière réfléchie par la surface, en fonction de la température ou de la longueur d'onde. L'approche macroscopique constitue la première étape dans la compréhension des mécanismes de la photo-excitation et la connaissance de l'état photo-induit. L'étape suivante est l'étude microscopique. Les techniques d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES) et de diffraction des rayons X sont des outils précieux pour comprendre les changements structuraux au cours de la photo-excitation ainsi que caractériser les structures photo-induites [7-10]. Néanmoins, ces méthodes ne donnent pas accès au magnétisme.

Le plus souvent, la recherche en magnétisme moléculaire concerne encore les bases mêmes du magnétisme : existence de moments localisés et d'interactions magnétiques, apparition d'ordre magnétique. L'étude microscopique du magnétisme de ces composés peut être effectuée par la diffraction de neutrons. Par des expériences de neutrons polarisés, il est possible d'obtenir la densité d'aimantation. C'est cette grandeur, la distribution spatiale des « électrons magnétiques », qui nous intéresse pour comprendre les mécanismes de photo-excitation dans les solides moléculaires.

Nous décrivons ici le nouveau dispositif expérimental qui a été mis au point en vue d'effectuer des expériences de photomagnétisme par diffraction de neutrons polarisés. Nous présentons des résultats typiques illustrant la pertinence et l'intérêt du dispositif pour une approche microscopique de l'étude du photomagnétisme. Cette expérience de faisabilité a été menée sur le matériau archétype des composés à transition de spin photocommutables, $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole), voir *figure 1*, dans le but de comparer et vérifier les résultats obtenus par diffraction de neutrons polarisés à ceux connus dans la littérature.

Une introduction au photomagnétisme

Le photomagnétisme est un domaine fascinant qui couvre tous les changements de propriétés magnétiques induites par l'application de la lumière et pouvant impliquer les photo-électrons dans les semi-conducteurs, les transferts optiques d'électrons dans les isolants, les défauts photo-induits, les excitons à courte durée de vie, et les états photo-excités de longue durée de vie. On peut observer des effets irréversibles et réversibles. Les premiers exemples ont été fournis par des isolants, Si^{4+} dopé YIG, des spinelles et des ferrites, des verres d'aluminosilicates et des matériaux amorphes, aussi bien que les semi-conducteurs magnétiques et semi-magnétiques.

Les premiers exemples prometteurs sont apparus dans les années 80, dans le domaine des solides inorganiques, avec la découverte de la possibilité de piéger l'état de spin excité induit par lumière (LIESST) [11-12] dans les systèmes à transition de spin (*encadrés 1 et 2*). En utilisant différentes longueurs d'onde, la transformation bas spin/haut spin (BS/HS) s'est avérée réversible, une propriété attrayante pour le

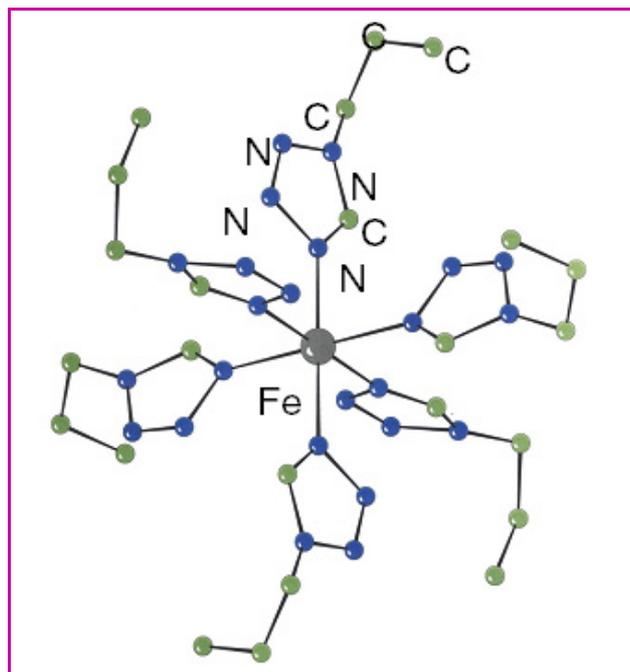


Figure 1 - Structure du complexe $[\text{Fe}(\text{1-n-propyltetrazole})_6]^{6+}$. La sphère grise correspond à l'atome de fer, les bleues aux atomes d'azote et les vertes aux atomes de carbone.

stockage optique de l'information (voir *encadré 3*). En conséquence, le système a été appelé « photo-commutable ». Cette approche est largement étudiée et développée dans l'article d'Olivier Kahn *et al.* [6] et dans celui de Joel Miller [1]. Le long temps de vie de l'état photo-excité est dû à la barrière d'énergie liée à la relaxation structurale impliquée dans le changement d'état de spin. En fait, la température de fonctionnement des dispositifs photocommandés basés sur des matériaux à transition de spin ne semble pas excéder ~ 70 à 80 K [13]. Un autre grave inconvénient de ceux-ci est la faible efficacité du processus de photo-excitation : jusqu'à récemment, on admettait qu'un photon ne pouvait faire commuter qu'une molécule à transition de spin au plus. Actuellement, les efforts sont en cours dans plusieurs groupes afin de produire des processus de photo-excitation multi-sites dans les solides à transition de spin. Des expériences récentes dans un solide binucléaire ou en utilisant une impulsion intense de lumière laser ont donné les premières preuves de ces effets collectifs. Le processus collectif de photo-excitation ou « transition de phase photo-induite » (PIPT) a été observé pour la transition neutre ionique et présentait comme l'« effet domino » par les équipes d'Hervé Cailleau [14] à Rennes et du professeur Koshiara au Japon [15].

Les propriétés magnétiques des systèmes à transition de spin sont celles des substances paramagnétiques : la valeur du moment magnétique effectif augmente avec la conversion de BS à HS. Les systèmes à transition de spin sont les systèmes inorganiques photocommutables les plus étudiés ; ils sont thermochromiques, photochromiques et piézo-chromiques. En effet, les changements structuraux associés au changement d'état de spin modifient profondément les propriétés optiques, notamment dans le visible (voir *figure 2*). L'existence de ces propriétés fournit diverses méthodes optiques pour étudier la photo-excitation.

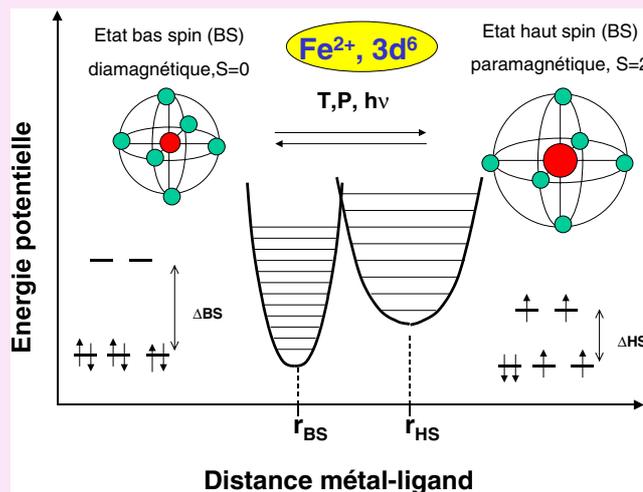
D'autres matériaux photomagnétiques peuvent être conçus en combinant des fragments à transition de spin et des ligands photo-isomérisables (par exemple le styrène).

Encadré 1

Solides à transition de spin

Le phénomène de transition de spin (TS) est l'un des exemples les plus spectaculaires de bistabilité moléculaire. Il a été observé pour la première fois en 1931, mais c'est seulement durant les années 1980 que les chercheurs ont réalisé que les composés à transition de spin pourraient être utilisés comme des éléments actifs pour des systèmes mémoires. Il est principalement observé pour les composés de coordination dont l'ion métallique appartient à la première série des métaux de transition avec une configuration électronique $3d^4$ à $3d^7$. La majeure partie des études concerne Fe^{2+} , Fe^{3+} et Co^{2+} . Occasionnellement, des complexes à base de Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{2+} et Ni^{2+} peuvent présenter une transition de spin. Il est indispensable que le métal se trouve en symétrie octaédrique ou quasi-octaédrique pour qu'une TS soit observée. Par ailleurs, le métal doit être si possible dans un environnement de type FeN_6 avec des ligands azotés tels que la pyridine, les diimines ou divers hétérocycles (pyrazole, tétrazole, triazole...). Le mécanisme de la TS pour le cas du Fe^{2+} est schématisé ci-dessous. L'ion Fe^{2+} possède six électrons de valence occupant les orbitales 3d. Toutes les cinq orbitales 3d ont la même énergie lorsque l'ion Fe^{2+} est libre. D'un autre côté, lorsque l'ion Fe^{2+} est entouré par six groupes, appelés ligands, localisés aux six coins d'un hexagone, les orbitales 3d se divisent en deux sous-niveaux ; le sous-niveau inférieur contient trois orbitales et le niveau supérieur deux orbitales. Ces sous-niveaux sont respectivement appelés t_{2g} et e_g . Pour la plupart des composés, la différence d'énergie entre les niveaux e_g-t_{2g} n'est pas très grande, et l'état fondamental suit la loi de Hund, i.e. c'est l'état de plus haut spin (HS). C'est le cas de la configuration électronique $t_{2g}^4 e_g^2$. Cependant, pour quelques composés, le gap d'énergie e_g-t_{2g} est grand et l'état fondamental (BS) est t_{2g}^6 . C'est la configuration pour laquelle les orbitales de plus basses énergies

sont occupées. Les molécules à transition de spin sont celles pour lesquelles l'état fondamental hésite entre les états HS et BS. Une perturbation extérieure comme un changement de température, de pression ou un éclairage lumineux peut donner lieu à une conversion entre ces deux états. A l'échelle moléculaire, la transition de spin correspond à un transfert de charge intra-atomique entre les orbitales t_{2g} et e_g . Il en résulte un allongement des distances Fe-ligands typiquement de 0,15 à 0,20 Å [29]. Cette augmentation de la taille de la molécule lorsqu'elle passe de l'état BS à l'état HS joue un rôle crucial dans la coopérativité donnant lieu à des transitions abruptes avec des cycles d'hystérésis [30].



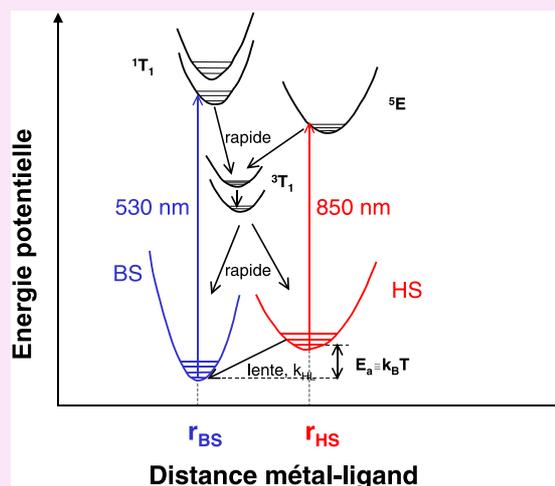
Encadré 2

Découverte du phénomène de LIESST dans $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$

La première observation d'effets de photo-excitation sur les composés à transition de spin a été faite sur le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$. En 1984, Decurtins *et al.* trouvent qu'en irradiant ce composé à basse température ($T < 40$ K), avec une lumière de $\lambda = 530$ nm, les ions Fe^{2+} passent à l'état haut spin (HS). Ce phénomène a été décrit sous le nom de LIESST (« light induced excited spin state trapping »). Le principe de ce processus photochimique consiste à agir sur les bandes d'absorption du centre métallique par irradiation lumineuse. L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS peuple les niveaux excités 1T_1 . Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet, 3T_1 , puis de cet état intermédiaire vers l'état métastable HS. A cause de l'importante augmentation de volume lors de la conversion BS \rightarrow HS, la barrière d'énergie entre les deux états est suffisamment grande pour piéger durablement le système dans l'état HS. Ainsi pour un système maintenu en dessous de 50 K, le temps de vie de l'état photo-induit est de 15 jours.

Decurtins *et al.* [11] ont aussi mis en évidence l'effet LIESST-inverse : le même composé précédemment porté par effet LIESST direct dans l'état métastable HS est ensuite irradié avec une lumière de $\lambda = 850$ nm. Il revient dans l'état stable BS. Le

mécanisme proposé pour cet effet inverse est un passage par l'état excité 5E suivi d'un passage rapide à l'état 3T_1 , puis d'un retour à l'état BS. Les deux derniers processus sont non radiatifs.



Leur avantage résiderait dans le fait que la barrière d'énergie associée à l'isomérisation de conformation (cis-trans pour le styrène) est très élevée et permettrait de commuter à température ambiante. Cependant, la conception de solides à trois dimensions capables d'engraisser les changements géométriques dus à l'isomérisation de conformation semble être un vrai défi. Les premiers résultats de cette recherche sont venus du groupe d'Orsay qui a réussi à synthétiser un

solide où la transition de spin est déclenchée par photo-isomérisation du ligand [16].

Une autre voie prometteuse pour obtenir des systèmes photomagnétiques concerne les composés à valence mixte présentant un transfert d'électrons entre sites métalliques. Sous l'effet de la lumière, une délocalisation électronique est possible et nécessite le passage d'une barrière d'énergie.

Encadré 3

Applications pratiques potentielles du photomagnétisme

Les solides moléculaires ou inorganiques « photocommutables » sont étudiés en vue de futures mémoires optiques réinscriptibles de forte densité. La température de maintien de l'état photo-induit, *i.e.* la température pour laquelle le temps de vie de l'état photo-excité est encore assez long, joue un rôle crucial pour les applications au stockage optique de l'information. La recherche de matériaux ayant une température de maintien la plus élevée possible est primordiale. Beaucoup d'efforts sont actuellement consacrés à l'augmentation des températures de maintien jusqu'à la température ambiante, et à cet égard, l'utilisation de nouveaux ligands photocommutables semble prometteuse.

Quant à la possibilité d'applications (écriture et lecture d'une information) sur ces systèmes, des mesures de magnéto-optique sur le système $\text{Rb}_5\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,82}$ ont été réalisées au LPS à Orsay par J.-P. Jamet et J. Ferré. Des résultats encourageants ont été obtenus : l'écriture d'un point ferrimagnétique sur la couche mince diamagnétique a été possible sous fort flux lumineux (laser

rouge de puissance $P = 70 \text{ mW/mm}^2$), et la lecture magnéto-optique de ce point réalisable sous faible flux (laser rouge de puissance $P = 0,7 \text{ mW/mm}^2$), à une puissance pour laquelle le système diamagnétique a été obtenu.

Cependant, les applications pratiques des propriétés photomagnétiques des solides inorganiques restent à l'heure actuelle tout à fait hypothétiques. Ils pourraient être utilisés dans les matériaux « intelligents » qui répondent à une stimulation externe. Parmi les inconvénients pour des dispositifs éventuels, le rendement bas du processus de photo-excitation est le plus évident, et les dispositifs doivent faire face au problème crucial de la densité optique. Des échantillons en couche mince ou le recours aux appareils de mesure optiques et magnéto-optiques par réflexion pourraient résoudre le problème. Pour toutes ces raisons, des applications optiques comme des mémoires optiques effaçables devraient précéder les applications magnétiques spécifiques.

Des exemples récents de solides inorganiques photomagnétiques impliquant à la fois un transfert de charge et une transition de spin sont ceux de l'analogue du Bleu de Prusse (PB), le cobalt hexacyanoferrate $\text{A}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) et du système Co-semiquinone tautomère de valence (Co-sq) [17-20]. Tous les deux impliquent un transfert optique inter-atomique d'électron, associé à un changement de spin de l'état photo-induit de Co^{II} , de LS ($S = 1/2$) à HS ($S = 3/2$). Ce mécanisme est exactement le mécanisme de tautomérie de valence précédemment présenté par Hendrickson *et al.* [21] pour expliquer la transition de phase thermo-induite observée dans Co-sq, avec le transfert (spontané) d'électron lié au changement de spin de Co^{II} . Tandis que les investigations sur les propriétés photomagnétiques de Co-sq sont à leur commencement, les dérivés analogues du PB ont pu faire l'objet d'études plus développées par le groupe japonais du professeur Hashimoto et celui du professeur Varret à Versailles. Une application du ferrimagnétisme photo-induit est la conception « d'une inversion photo-induite de pôle magnétique » [22].

D'autres systèmes comme les molécules à haut spin photomagnétiques ($[(\text{MeOH})_{24}\text{Mn}_9\text{Re}_6(\text{CN})_{48}]$, $[\text{Mo}^{4+}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{CuL})_6]^{8+}$) et les composés octacyanométallates impliquent uniquement un transfert de charge d'un site métallique à un autre. La caractérisation et la détermination des mécanismes de photo-excitation de ces systèmes en est encore à son début. Par exemple, dans le cas du cluster $[\text{Mo}^{4+}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{CuL})_6]^{8+}$, le mécanisme suggéré est un transfert de charge du Mo^{4+} au Cu^{2+} . L'augmentation de l'aimantation s'explique par le fait que le molybdène est devenu Mo^{5+} . Cet ion paramagnétique interagit alors avec les ions Cu^{2+} . Pour ces cas, des expériences de diffraction de neutrons polarisés sur l'état fondamental et l'état

photo-induit devraient établir les mécanismes de photocommutation [23].

Enfin, à la suite de la découverte du « spin-flop » photo-induit dans MnTeOPP-TCNE , la famille des « aimants réglables doux-durs » est apparue comme une nouvelle famille de composés inorganiques photomagnétiques. Évidemment, l'objectif d'accorder toutes les propriétés magnétiques en appliquant la lumière sera probablement atteint dans les années à venir, et le défi supplémentaire sera d'obtenir des états photo-excités avec de longues durées de vie, à des températures et avec un rendement raisonnablement élevés. Les applications pratiques concerneront l'affichage numérique et le stockage de l'information. En outre, une transition de phase magnétique provoquée par la lumière a été récemment démontrée dans un manganite de Pr-La, promettant de ce fait un nouvel accès au sujet chaud de la magnéto-résistance colossale [24].

Diffraction de neutrons polarisés

La diffusion de neutrons a progressé au cours des 50 dernières années, devenant un outil précieux pour l'étude de la matière condensée [25] (voir encadré 4). Le pouvoir de diffusion du neutron repose principalement sur ses propriétés physiques. Sa masse donne au neutron, une fois thermalisé, une longueur d'onde de Broglie comparable aux distances atomiques dans les cristaux (1-3 Å) permettant ainsi des effets d'interférences lorsque ceux-ci sont diffractés par la matière. Ces effets d'interférences sont utilisés pour déterminer à la fois les structures nucléaires et magnétiques par diffraction (diffusion élastique) des neutrons. A cause de sa neutralité électrique, le neutron possède un grand pouvoir de pénétration dans la matière, ce qui permet de sonder les matériaux dans leur volume. De plus, le spin nucléaire du neutron interagit avec le champ magnétique créé par les électrons non appariés des matériaux magnétiques. Cela permet donc de sonder les propriétés magnétiques des matériaux à l'échelle microscopique et avec une grande précision.

Au-delà de l'arrangement des moments magnétiques d'une structure ordonnée, il est possible d'obtenir par diffraction de neutrons la densité d'aimantation (densité de spin) des atomes magnétiques, *i.e.* la description du nuage magnétique électronique autour de chaque atome. La densité d'aimantation $m(r)$ [24] est la somme de la densité

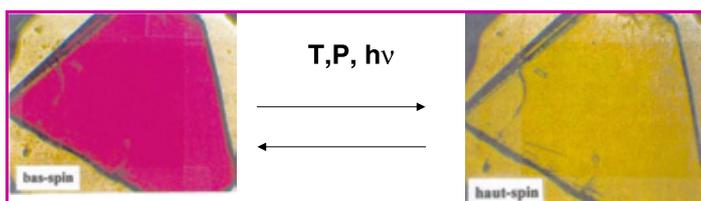


Figure 2 - Photochromisme de $[\text{Fe}(1-n\text{-ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ lors de la transition de spin.

Encadré 4

Diffraction des neutrons : principes généraux

La diffraction de neutrons sur des solides mono- ou polycristallins est, en bien des points, analogue à la diffraction de rayons X, mais donne des résultats complémentaires comme la position des hydrogènes et permet surtout l'exploration du magnétisme. Une des principales limitations de cette méthode est la nécessité d'avoir à sa disposition une pile atomique afin de produire un flux suffisant de neutrons. Dans le réacteur Orphée à Saclay (voir *photo* ci-dessous), les neutrons sont produits par fission nucléaire. Un faisceau monochromatique est obtenu par diffraction sur un cristal monochromateur. Le flux d'un faisceau de neutrons est faible par rapport à celui d'un faisceau de rayons X, et il faut travailler avec des faisceaux qui sont de 10 à 20 fois plus larges que les faisceaux X si l'on veut obtenir des effets observables. La taille de l'échantillon doit être de dimension correspondante, les expériences sont donc réalisées sur des cristaux de quelques mm³. La diffraction par un cristal d'un faisceau de neutrons de vecteur d'onde incident k et diffusé k' est schématisée ci-dessous. On ne considère ici que la diffraction, c'est-à-dire la diffusion élastique, sans changement d'énergie, soit avec conservation de la longueur d'onde incidente λ .



Le réacteur Orphée à Saclay.

Lorsque un faisceau de neutrons monochromatique est diffracté par un échantillon, il interagit avec les noyaux des atomes et l'intensité du faisceau diffracté est proportionnelle au carré du facteur de structure nucléaire :

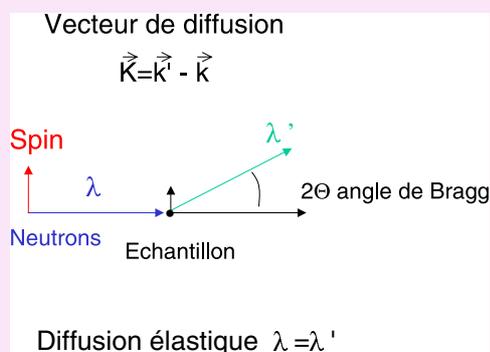
$$F_N(\vec{K}) = \sum_{\text{atomes}} b_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i}$$

où b_i est la longueur de diffusion de l'élément chimique i .

Le neutron, porteur d'un moment magnétique, interagit aussi avec le champ magnétique créé par les électrons non appariés, porteurs d'un moment magnétique. S'il y a un ordre magnétique, cette diffusion se fait de façon cohérente (*i.e.* il y a une relation de phase entre les amplitudes diffusées). Cette interaction magnétique se traduit par un terme supplémentaire dans l'intensité diffractée, proportionnel au carré du facteur de structure magnétique :

$$F_M(\vec{K}) = \int_{\text{maille}} m(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

qui est un coefficient de Fourier de la densité d'aimantation $m(\vec{r})$.



Encadré 5

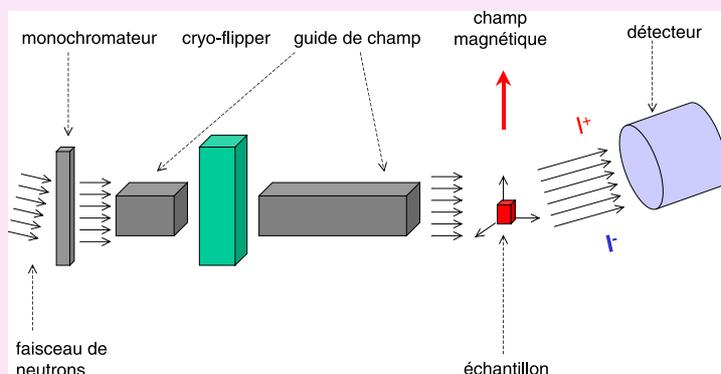
Expérience de diffraction de neutrons polarisés

Dans le cas de neutrons non polarisés, l'intensité des pics de Bragg est donnée par : $I = |F_N|^2 + |F_M|^2$, où F_N et F_M sont les facteurs de structure nucléaire et magnétique. Dans le cas de F_M petits, la sensibilité peut être améliorée énormément par les neutrons polarisés puisque l'intensité des pics de Bragg dépend de la polarisation du faisceau de la façon suivante : $I^+ = |F_N + F_M|^2$ et $I^- = |F_N - F_M|^2$. Une expérience avec des neutrons polarisés, dans le but de mesurer la densité d'aimantation, consiste à collecter sur un ensemble de pics de Bragg le rapport de flipping R , qui se définit comme suit :

$$R(\vec{K}) = \frac{I_+(\vec{K})}{I_-(\vec{K})} = \frac{|F_N(\vec{K}) + F_M(\vec{K})|^2}{|F_N(\vec{K}) - F_M(\vec{K})|^2}$$

La structure nucléaire (donc l'ensemble des F_N) est supposée connue et si le composé est centro-symétrique, les F_N et F_M sont des grandeurs réelles et l'on déduit F_M directement de l'expression ci-dessus. Puisque l'ensemble des F_M constitue l'ensemble des coefficients de Fourier de la densité d'aimantation, il est donc possible de remonter

ensuite à celle-ci. La densité d'aimantation est alors reconstruite soit par des méthodes directes (somme de Fourier ou maximum d'entropie), soit en modélisant la densité d'aimantation (méthode des multipôles) [31].



d'aimantation due au spin et de celle due aux orbites (boucles de courant) des électrons non appariés. La détermination de ces distributions d'aimantation demande une mesure précise des facteurs de structure magnétique, même de

petite intensité. Grâce à sa grande sensibilité, la diffraction de neutrons polarisés est particulièrement adaptée pour ce type de problème (voir *encadré 5*). Cette technique fournit la distribution spatiale des électrons « magnétiques » (non

appariés) dans la maille cristallographique. Dans le cas de composés moléculaires, la densité de spin peut être délocalisée sur l'ensemble de la molécule. Le tracé de la carte de densité de spin permet de visualiser cette répartition et fournit des informations essentielles sur la structure électronique et sur les chemins d'interaction magnétique intra- et intermoléculaire, les phénomènes de délocalisation et de polarisation de spin. Le traitement des données permet d'obtenir des informations quantitatives comme les populations de spin et d'établir la nature des orbitales magnétiques.

Photomagnétisme étudié par diffraction de neutrons polarisés

Le but de ces études est de comprendre la structure électronique de l'état magnétique photo-induit et la nature du mécanisme de photo-excitation (transition de spin, transfert de charge interatomique). Une expérience de faisabilité a été menée sur le matériau archétype des composés à transition de spin photocommutables, $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole). Dans le cas des composés à transition de spin, la densité de spin est essentiellement localisée sur les ions métalliques.

Les expériences de neutrons polarisés sur le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ont été effectuées sur le diffractomètre 5C1 du Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), auprès du réacteur Orphée à Saclay (voir encadré 4). C'est un diffractomètre 2-axes avec un compteur bras levant. L'expérience a été menée à la longueur d'onde $\lambda = 0,845 \text{ \AA}$ (monochromateur Heusler, polarisation du faisceau incident $P_0 = 0,91$).

Le principe d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés est détaillé dans l'encadré 5. Le faisceau de neutrons polarisés permet de mesurer le rapport de flipping R de raies de Bragg (hkl), qui est le rapport des intensités diffractées « up » (spin des neutrons incidents parallèle au champ magnétique appliqué dans la bobine) et des intensités diffractées « down » (spin des neutrons incidents antiparallèle au champ magnétique appliqué dans la bobine).

La figure 3 présente les modifications effectuées sur le diffractomètre à neutrons polarisés pour suivre *in situ* des

expériences de photo-excitation [26]. Ces modifications prennent en compte les contraintes liées aux études à basses températures et à la diffraction neutronique, ainsi que les contraintes liées à la photo-excitation. Dans ce but, un accès a été créé pour permettre à une fibre optique d'être insérée le long de la canne. Un laser continu $\lambda = 473 \text{ nm}$, $P_{\text{sortie}} = 34 \text{ mW}$ (Laser Corp, model LCS-DTL-364) a été employé pour maximiser le rendement de la photo-excitation pour le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Le dispositif optique vise à maximiser le rendement de la photo-excitation et optimiser le rapport signal sur bruit de l'intensité diffractée. Pour ce test, une fibre optique plastique, de 1 mm de cœur, a été employée. Le porte-échantillon est fabriqué en aluminium, avec une fenêtre de quartz qui permet la photo-excitation du cristal. Le cristal, placé à l'intérieur d'un cryoaimant, est soumis à l'éclairement. Une canne porte-échantillon spécialement dédiée au photomagnétisme a été construite depuis. La fibre optique est désormais en silice et est insérée dans un accès spécifique passant au centre de la nouvelle canne. La qualité optique de la silice devrait améliorer le rendement lumineux. Un nouveau porte-échantillon est actuellement testé. Il est constitué de deux coquilles en aluminium poli, formant une sphère d'intégration. Ce type de géométrie devrait permettre d'optimiser le rendement de la photo-excitation.

Le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ a été synthétisé suivant le procédé décrit en 1982 par les chercheurs de l'Université de Leiden, puis cristallisé [23]. La structure de ce complexe moléculaire du Fe^{2+} est représentée dans la figure 1. L'état fondamental diamagnétique de petit volume est dit bas spin (BS), tandis que l'état excité paramagnétique et de plus grand volume est noté haut spin (HS). Les études de diffraction de neutrons polarisés nécessitent des monocristaux d'une taille assez grande d'environ 10 mm^3 . Les cristaux ont une morphologie de plaques hexagonales avec la face large perpendiculaire à la direction c . La structure cristallographique de l'état HS a été déterminée à 150 K par diffraction de RX [27]. La transition de spin à 125 K vers l'état BS est accompagnée d'un changement de structure cristallographique du groupe d'espace R3i vers le groupe P1i, qui peut provoquer l'apparition de fissures dans le cristal. Si l'on refroidit rapidement le cristal pour passer la transition de spin, il est possible de bloquer la phase cristallographique R3i pour les deux états de spin, et d'éviter ainsi que le cristal ne se casse. Pour cette raison, le cristal a été refroidi très rapidement par trempe dans l'azote liquide, de la température ambiante 295 K à 77 K, puis ensuite à 2 K, la température de l'expérience [28].

Le mécanisme de photo-excitation est l'effet LIESST. Sous l'effet de la lumière visible, produite par une lampe halogène ou un laser, le composé commute à basse température de l'état BS vers un état HS métastable. Le processus est coopératif et obtenu facilement en dessous de 50 K. De plus, en dessous de 20 K, le temps de vie de l'état photo-induit se compte en jours, voire en mois pour le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. La photo-excitation est accompagnée d'une modification des propriétés optiques (photochromisme) : ainsi la couleur d'un cristal de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ passe du rouge à l'état BS à l'incolore transparent à l'état HS obtenu par commutation optique comme le montre la figure 2. Le retour vers l'état fondamental peut être obtenu soit par activation thermique, soit en éclairant le composé avec de la lumière rouge qui permet le dépeuplement de l'état HS et le retour à l'état fondamental BS (effet LIESST-inverse ou « reverse-LIESST »).

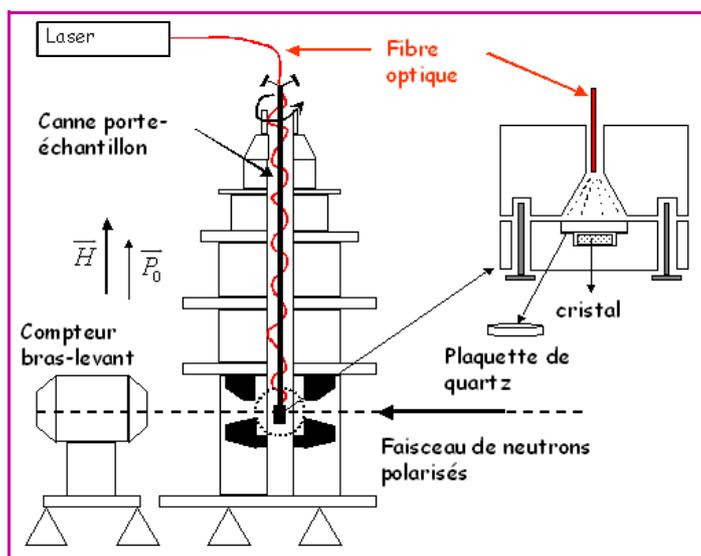


Figure 3 - Schéma de l'appareillage de diffraction des neutrons polarisés pour la photo-excitation *in situ*.

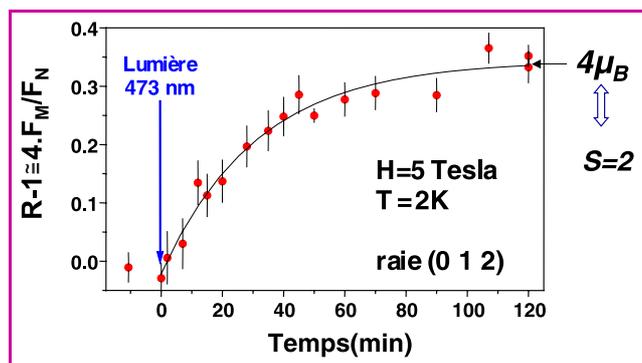


Figure 4 - Cinétique de la photo-excitation ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $T = 2 \text{ K}$, $H = 5 \text{ T}$) pour $[\text{Fe}(1\text{-n-ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.

La *figure 4* présente l'évolution du rapport de flipping de la raie (0 1 -2) en fonction du temps d'éclairement. On constate une augmentation de (R-1) dès le début de l'éclairement qui correspond à l'apparition de moments magnétiques. Des paliers ont été effectués (laser éteint) pour permettre la thermalisation de l'échantillon. En deux heures et avec une puissance en sortie de laser de 5 mW, une saturation est atteinte. L'analyse de l'ensemble des réflexions mesurées montre que le moment induit sur chaque atome de fer est égal à $3,75 \mu_B$. La totalité de la photo-excitation de l'échantillon a donc été obtenue. Ainsi, pour la première fois, il a été possible de suivre par diffraction de neutrons polarisés la cinétique de la photo-excitation. L'état photo-induit a ensuite été caractérisé de façon plus précise. La *figure 5* montre l'évolution de l'aimantation en fonction de la température obtenue par diffraction de neutrons polarisés sur la raie (0 1 -2). Lorsque l'on compare cette courbe à celle obtenue par des techniques macroscopiques (SQUID), on constate un bon accord. Ceci signifie que l'état obtenu est bien l'état HS. De même, la chute brusque de l'aimantation à 55 K correspond à la relaxation vers l'état électronique fondamental.

Première carte de densité de spin d'un état photo-induit

Pour les composés à transition de spin, la photo-excitation induit une transition dia/paramagnétique. La carte de densité de spin de l'état fondamental (BS) ne présente donc pas de population magnétique. Dans l'état photo-induit, elle suffit pour comprendre le mécanisme de la photo-excitation qui est un transfert de charge intra-atomique. Il apparaît des populations magnétiques sur les sites du Fe^{2+} passant de l'état BS à l'état HS sous éclairement, comme le montre la *figure 6* représentant la projection selon l'axe c de la densité de spin dans l'état photo-induit de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Cette carte de densité de spin a été obtenue en reconstruisant la densité de spin à l'aide d'un modèle analytique à partir d'une collecte de rapports de flipping sur 31 raies (hkl) indépendantes. L'image de tous les moments magnétiques électroniques alignés parallèlement au champ magnétique appliqué est ainsi directement visualisée. Ces moments sont essentiellement localisés sur les atomes de Fe^{2+} . La population de spin de chaque atome de Fe^{2+} est de $3,75 \mu_B$, ce qui est en accord avec un spin local $S = 2$ pour Fe^{2+} haut spin. On n'observe pas de délocalisation significative sur chacun des six atomes d'azote voisins de l'atome de fer.

Une analyse précise de la densité de spin nécessite de connaître avec précision la structure nucléaire du composé étudié. Dans le cas du photomagnétisme, il faut aussi connaître la structure nucléaire de l'état photo-induit. Le système optique pour la photo-excitation a été installé sur le nouveau diffractomètre Låue neutron (VIVALDI) de l'ILL. Les premières études structurales d'états photo-induits que nous avons menées ont été concluantes quant à l'observation des changements structuraux impliqués par la photo-excitation. La détermination des structures nucléaires de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ dans l'état fondamental et dans l'état photo-induit a été obtenue et utilisée pour obtenir la carte de densité de spin.

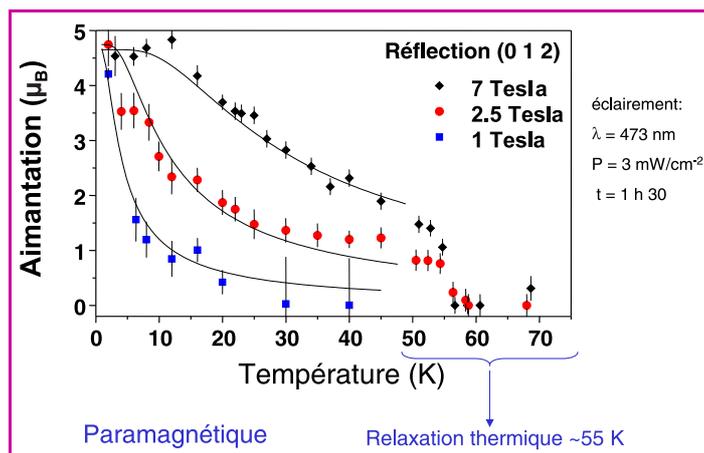


Figure 5 - Comparaison de l'aimantation mesurée par SQUID et déduite des mesures de neutrons polarisés ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $T = 2 \text{ K}$, $H = 5 \text{ T}$) pour $[\text{Fe}(1\text{-n-ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.

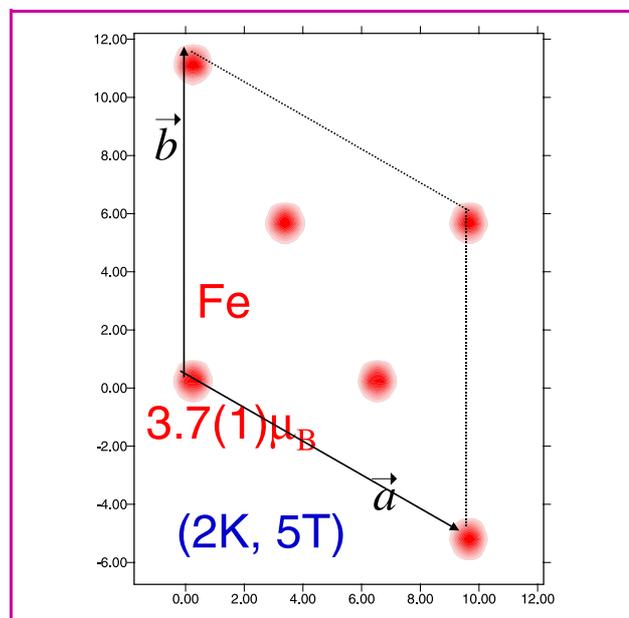


Figure 6 - Carte de densité de spin de l'état photo-induit de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ à une température de 2 K sous un champ magnétique de 5 Tesla projeté le long de l'axe cristallographique c . L'échelle de densité est présentée en magnéton de Bohr par Å^2 et les axes en angströms. La maille rhomboédrique est superposée à la carte de densité de spin et les régions rouges représentent une densité positive maximale autour des ions de fer.

Cette étude d'un état magnétique photo-excité d'un composé à transition de spin (transfert de charge intra-atomique) est un premier pas dans l'étude de composés photomagnétiques impliquant un transfert de charge interatomique. Dans ce cas, la carte de densité d'aimantation de l'état photo-induit, par comparaison à celle de l'état fondamental, devrait permettre de visualiser le transfert électronique d'un site à l'autre dans une même molécule ou bien d'une molécule à l'autre. En effet, la variation de densité d'aimantation locale traduit la modification de la nature de l'état magnétique. Par exemple, dans le cas des molécules aimants photo-excitables comme MoCu_6 , des interactions magnétiques intramoléculaires se créent dans l'état photo-induit. D'autre part, la force de la technique de diffraction de neutrons polarisés apparaît au travers de la détermination des effets fins tels que la délocalisation de spin. Par exemple, dans le cas des composés tautomères de valence, le spin peut être délocalisé sur l'ensemble du ligand organique. Les informations attendues d'une telle étude neutronique du photomagnétisme sont : (i) la nature du transfert de charge, (ii) la nature des interactions entre sites métalliques, (iii) les effets de délocalisation et de polarisation de spin, (iv) les chemins d'échange magnétique.

Conclusions

A notre connaissance, ce travail constitue l'une des premières études d'un état magnétique photo-excité hors équilibre thermodynamique par diffraction de neutrons. Au travers de l'expérience décrite ici, la diffraction de neutrons polarisés se présente comme un outil puissant pour l'étude et la compréhension des mécanismes de photocommutation et de la nature magnétique des états photo-induits. Ces études expérimentales prometteuses permettent d'envisager par diffraction neutronique l'étude d'autres composés moléculaires photocommutables (transitions de spin, analogues du Bleu de Prusse, tautomère de valence, aimants moléculaires photo-excitables...).

La méthode qui est proposée pour comprendre les mécanismes de photo-excitation dans les solides moléculaires consiste à comparer la carte de densité de spin dans l'état fondamental et dans l'état métastable. Cette comparaison devrait permettre : (i) de localiser où se déroulent les transferts de charge dans la maille, (ii) d'identifier les types d'atomes, leur état de spin, d'oxydation et les orbitales mises en jeu, (iii) d'établir clairement le mécanisme de la photo-excitation, *i.e.* la nature des transferts de charge (métal-métal, métal-ligand, intra-atomique), (iv) de quantifier le rendement de la photo-excitation en déterminant la valeur du moment magnétique sur chaque site. La méthode a été validée pour un cas simple ; il en va autrement pour des systèmes magnétiques plus complexes. Ces résultats sont encourageants bien que de nombreux obstacles expérimentaux restent encore à surmonter (mise en forme des échantillons, absorption, flux lumineux sur les échantillons...). Les matériaux sont souvent très absorbants et un gros effort de préparation des échantillons est souvent à effectuer. De même, l'optimisation du dispositif optique s'avère nécessaire. Ces développements instrumentaux ont été réalisés et sont en cours de test. Cet article n'aborde que l'étude du magnétisme photo-induit par diffraction de neutrons polarisés ; néanmoins, des travaux sont menés simultanément sur la détermination des structures nucléaires d'états photo-excités par diffraction neutronique. Des résultats

prometteurs concernant l'étude de structures nucléaires photo-induites par diffraction Laue neutrons ont été obtenus. Des développements instrumentaux similaires ont été effectués sur le diffractomètre poudre G4.1 du LLB. Les premières expériences de faisabilité sont en cours et là aussi, les résultats sont prometteurs.

Ces développements permettront au LLB d'offrir des possibilités expérimentales variées pour les chimistes/physiciens étudiant le photomagnétisme et de promouvoir la diffraction neutronique comme une technique accessible à une large communauté pour l'étude du photomagnétisme.

Références

- [1] Miller J., Epstein A., Molecule-based magnets - an overview, *MRS Bulletin*, nov. 2000, p. 21.
- [2] Epstein A., New phenomena and opportunities in molecule-based magnets, *MRS Bulletin*, nov. 2000, p. 33.
- [3] Verdaguer M., Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn, *Polyhedron*, 2001, 20, p. 1115.
- [4] Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L., Towards spin crossover applications, *Top. Curr. Chem.*, 2004, 235, p. 221.
- [5] Zarembowitch J., Kahn O., Spin-transition molecular systems; towards information storage and signal processing, *New J. of Chem.*, 1991, 15, p. 181.
- [6] Kahn O., Jay-Martinez C., Spin-transition polymer: from molecular material toward memory device, *Science*, 1998, 279, p. 48.
- [7] Kusz J., Spiering H., Gütllich P., X-ray study of the light-induced metastable state of a spin crossover compound, *J. of App. Cryst.*, 2000, 33, p. 201
- [8] Erenburg S.B., Bausk N.V., Lavrenova L.G., Mazalov L.N., Optically induced spin transition effect on structure of Fe(II) polymeric complexes by XAFS spectroscopy, *J. of Mag. and Mag. Mat.*, 2001, 226-230, p. 1967.
- [9] Moritomo Y., Kato K., Nakamoto A., Kojima N., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Low-temperature structure of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ - determination by synchrotron-radiation X-ray powder study, *J. of Phys. Soc. of Jap.*, 2002, 4, p. 1015.
- [10] Huby N., Guérin L., Collet E., Toupet L., Ameline J.-C., Cailleau H., Photoinduced spin transition probed by x-ray diffraction, *Phys. Rev. B*, 2004, 69, p. 020101(R).
- [11] Decurtins S., Gütllich P., Köhler C.P., Hauser A., Spiering H., Light-induced excited spin state trapping in a transition metal complex: the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin crossover system, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 105, p. 1.
- [12] Gütllich P., Hauser A., Spiering H., Thermal and optical switching in iron(II) coordination compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, 106, p. 2109.
- [13] Desaix A., Roubeau O., Jecic J., Haasnoot J.G., Boukhezzaden K., Codjovi E., Linares J., Nogues M., Varret F., Light-induced bistability in spin transition solids leading to thermal and optical hysteresis, *Eur. Phys. J. B*, 1998, 6, p. 183.
- [14] Collet R., Lemee-Cailleau M.-H., Buron-Le-Cointe M., Cailleau H., Wulff M., Luty T., Koshihara S., Meyer M., Toupet L., Rabiller P., Teichert S., Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge-transfer crystal, *Science*, 2003, 300(5619), p. 612.
- [15] Koshihara S., Takahashi Y., Sakai H., Tokura Y., Luty T., *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, p. 2592.
- [16] Boillot M.L., Roux C., Audière J.P., Dausse A., Zarembowitch J., Ligand-driven light-induced spin change in transition-metal complexes: selection of an appropriate system and first evidence of the effect, in $\text{Fe}^{\text{II}}(4\text{-styrylpyridine})_4(\text{NCBPh}_3)_2$, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, p. 3975.
- [17] Verdaguer M., Molecular electronics emerges from molecular magnetism, *Science*, 1996, 272, p. 698.
- [18] Ohkoshi S., Hashimoto K., Photo-magnetic and magneto-optical effects of functionalised metal polycyanides, *J. of Photochem. and Photobio. C: Photochem. Rev.*, 2001, 2, p. 71.
- [19] Gütllich P., Garcia Y., Woike T., Photoswitchable coordination compounds, *Coor. Chem. Rev.*, 2001, 219-221, p. 839.
- [20] Epstein A., Organic-based magnets: opportunities in photoinduced magnetism, spintronics, fractal magnetism, and beyond, *MRS Bulletin*, 2003, 28(7), p. 492.
- [21] Adams D.M., Dei A., Rheingold A.L., Hendrickson D.N., Bistability in the $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{semiquinonate})_2]$ to $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{catecholate})(\text{semiquinonate})]$ valence-tautomeric conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, p. 8221 ; Adams D.M., Hendrickson D.N., Pulsed laser photolysis and thermodynamics studies of intramolecular electron transfer in valence tautomeric cobalt o-quinone complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, p. 11515.
- [22] Sato O., Iyoda T., Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide, A. Fujishima, K. Hashimoto (eds), *Science*, 1996, 272, p. 704.
- [23] Herrera J.-M., Marvaud V., Verdaguer M., Marrot J., Kalisz M., Mathonière C., Reversible photoinduced magnetic properties in the heptanuclear complex $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{CuL})_6]^{8-}$: a photomagnetic high-spin molecule, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2004, 43(41), p. 5468.

- [24] Schweizer J., Spin densities in magnetic molecular compounds, *Physica B*, **1997**, 234-236, p. 772.
- [25] Schweizer J., Neutrons et matériaux: introduction, *J. Phys. IV France*, **2003**, 103, p. 1.
- [26] Goujon A., Gillon B., Gukasov A., Jętic J., Nau Q., Codjovi E., Varret F., Photoinduced molecular switching studied by polarized neutron diffraction, *Phys. Rev. B*, **2003**, 67(22).
- [27] Franke P.L., Haasnoot J.G., Zuur A.P., Tetrazoles as ligands. Part IV. Iron(II) complexes of monofunctional tetrazole ligands showing high-spin \rightarrow low-spin transitions, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 59, p. 5.
- [28] Wiehl L., Structures of hexakis (1-propyltetrazole) iron (II) bis(tetrafluoroborate), $[\text{Fe}(\text{CHN}_4\text{C}_3\text{H}_7)_6](\text{BF}_4)_2$, hexakis (1-methyltetrazole) iron(II) bis (tetrafluoroborate), $[\text{Fe}(\text{CHN}_4\text{CH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$,

- and the analogous perchlorates. Their relation to spin crossover behaviour and comparison of Debye-Waller factors from structure determination and Mössbauer spectroscopy, *Acta. Cryst. Sect. B*, **1993**, 49, p. 289.
- [29] Hauser A., Cooperative effects on the HS \rightarrow LS relaxation in the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin crossover system, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, p. 65.
- [30] Enachescu C., Constant-Machado H., Codjovi E., Linares J., Boukheddaden K., Varret F., Direct access to the photo-excitation and relaxation terms in photo-switchable solids: non-linear aspects, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, **2001**, 62, p. 1409.
- [31] Schweizer J., Magnetic form factors and magnetization densities, *Cours Hercules 2*, **2004**, 120.



A. Goujon



B. Gillon



A. Goukassov



J. Jętic



E. Codjovi



F. Varret

Antoine Goujon est post-doctorant, **Béatrice Gillon** est chargée de recherche et **Arsen Goukassov** est ingénieur CEA au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay¹.

Jelena Jętic est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, où elle enseigne essentiellement la thermodynamique et la cristallographie, et poursuit ses recherches dans le Laboratoire Synthèses et activations de biomolécules².

Epiphane Codjovi est ingénieur de recherche CNRS et développe l'instrumentation liée à la photocommutation au Laboratoire de magnétisme et d'optique de Versailles³.

François Varret est professeur de physique à l'Université de Versailles Saint-Quentin. Il est directeur du Laboratoire de magnétisme et d'optique de Versailles³ depuis sa création et responsable du GdR CNRS n° 2429 Commutation moléculaire à l'état solide (www.lmov.uvsq.fr et www.gdrcomes.physique.uvsq.fr).

¹ Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette.

² Laboratoire Synthèses et activations de biomolécules, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, UMR CNRS 6052, Avenue du Général Leclerc, Campus de Beaulieu, 35700 Rennes.

³ Laboratoire de magnétisme et d'optique de Versailles (LMOV), CNRS-Université de Versailles UMR 8634, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles.



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience, la différence

www.edif.fr

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**

Editions D'Ile de France
102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Les sources de particules ultra-brèves

Des développements innovants pour la chimie et les domaines transdisciplinaires

Victor Malka, Jérôme Faure, Yannick Glinec et Yann-Antoine Gauduel

Manuscrit reçu le 12 décembre 2004 et accepté le 28 septembre 2005

Résumé Dans le domaine de la physique de l'interaction des lasers très intenses avec la matière, des champs électriques supérieurs au teravolt par mètre ($1 \text{ TV} = 10^{12} \text{ V}$) peuvent être obtenus à partir de cibles gazeuses ou solides. Ces champs électriques extrêmes permettent l'accélération efficace de particules dans le régime relativiste. Les propriétés exceptionnelles (brièveté, charge, énergie et émittance) de ces nouvelles sources de particules de plusieurs MeV ouvrent la voie à des recherches transdisciplinaires dont la physique des accélérateurs, la réactivité préthermique dans la matière molle, la radiobiologie et radiothérapie ou l'imagerie. Les enjeux de la femtochimie des hautes énergies seront abordés à travers l'eau, « le solvant de la vie ».

Mots-clés **Laser, plasma, particule relativiste, femtochimie, processus radicalaire, femtolyse, réactivité préthermique, imagerie, dosimétrie, radiobiologie.**

Abstract **Ultrashort particle sources: novating advances for chemistry and transdisciplinary domains.** High-energy laser interaction with matter (gaseous and solid targets) provides electric fields going beyond the limit of one teravolt per meter ($1 \text{ TV} = 10^{12} \text{ V}$) and permit efficient acceleration of particles in the relativistic regime, typically with MeV energy. Exceptional properties of these new particules sources (shortness, charge, emittance) may conjecture transdisciplinary researches such as physics' accelerators, prethermal reactivity in soft matter, radiobiology and radiotherapy, imaging. The challenge of high-energy femtochemistry is broached in the framework of water, « the life's solvent ».

Keywords **Laser, plasma, relativistic particle, femtochemistry, radical process, femtolysis, prethermal reactivity, imaging, dosimetry, radiobiology.**

Glossaire

Les mots indexés dans le glossaire sont repérés par un * dans le texte.

Cohérence : aptitude d'un rayonnement optique à produire des phénomènes d'interférences.

Dose : quantité d'énergie déposée dans un milieu par unité de masse, lors d'une interaction rayonnement électromagnétique ou particulaire-matière.

Électronvolt (eV) : énergie acquise par un électron lorsqu'il est accéléré par une différence de potentiel de 1 volt sur une distance de 1 mètre.

Femtochimie : domaine de la chimie qui couvre les mécanismes d'interaction, de transformation et de réaction intervenant à l'échelle de temps du mouvement des électrons, atomes et molécules. Cette échelle de temps s'étend typiquement entre 10^{-14} et 10^{-12} s.

Femtolyis : contraction de l'expression anglaise « femto(second) (radio)lysis ». En français : femtolyse.

Force pondéromotrice : force proportionnelle au gradient de l'éclairement du laser.

Laser : amplification de lumière par émission stimulée de rayonnement (« light amplification by stimulated emission of radiation »).

LINAC : accélérateur linéaire (« linear accelerator »).

Particule relativiste : particule dont l'énergie est suffisamment élevée (domaine du MeV ou du GeV) pour lui donner une vitesse

proche de la vitesse de la lumière. La masse relative d'une telle particule en mouvement est très supérieure à celle de sa masse au repos et son comportement avec la matière ne peut plus être décrit par les lois classiques de la mécanique.

Plasma : milieu ionisé globalement neutre constitué d'électrons et d'ions libres (le Soleil ou le cœur de la Terre sont des exemples de plasmas).

Régime préthermique : domaine temporel pour lequel l'énergie d'une entité chimique dans son environnement est supérieure à l'énergie d'agitation thermique kT du milieu. Pour un ion en solution polaire par exemple, ce domaine temporel est inférieur au temps de relaxation diélectrique. Pour des milieux aqueux, le régime préthermique s'étale entre 10^{-14} et 5×10^{-13} s à 294 K.

Principaux préfixes utilisés

Préfixe	Abréviation	Facteur	Préfixe	Abréviation	Facteur
atto	a	10^{-18}	mega	M	10^6
femto	f	10^{-15}	giga	G	10^9
pico	p	10^{-12}	tera	T	10^{12}
nano	n	10^{-9}	peta	P	10^{15}
micro	m	10^{-6}	exa	E	10^{18}

Que de chemin parcouru depuis l'énoncé d'Einstein en 1917 sur la théorie de l'émission stimulée et la mise en fonctionnement du premier laser à rubis par T.H. Maiman en 1960 ! Dès lors, ce champ de la physique fondé sur les propriétés de la lumière cohérente n'a cessé de s'affirmer comme une pièce maîtresse de nouvelles découvertes scientifiques, notamment dans le domaine des fibres optiques, des télécommunications, de l'aventure spatiale, dans la miniaturisation des données numériques (CD ou DVD), et d'une manière beaucoup plus générale, dans de nombreux secteurs de la physique, de la chimie et des sciences du vivant. Au niveau des pays industrialisés, le confort de la vie quotidienne bénéficie largement des avancées induites par la technologie des lasers, que ceux-ci fonctionnent dans un régime continu ou en mode pulsé.

Des avancées significatives concernent non seulement les gammes spectrales dans lesquelles le phénomène laser est obtenu, des rayons X durs à l'infrarouge lointain, mais aussi l'énergie délivrée par ces impulsions optiques. En une quarantaine d'année, les physiciens ont ainsi obtenu des impulsions laser de plus en plus brèves, de la milliseconde à la femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) en passant par le cap des picosecondes (10^{-12} s), atteint à la fin des années 70. Dans le même temps, l'énergie délivrée par ces impulsions optiques a été multipliée par plusieurs ordres de grandeur, cette évolution faisant ainsi passer leur puissance crête de quelques watts au gigawatt, puis progressivement au terawatt ($1 \text{ TW} = 10^{12} \text{ W}$). La voie vers les lasers de puissance supérieure au petawatt ($1 \text{ PW} = 10^{15} \text{ W}$) est maintenant ouverte.

Une observation s'impose : au cours de ces deux dernières décades, la synergie entre la physique des lasers pulsés et les sciences chimiques a significativement contribué au développement de recherches innovantes, notamment dans le domaine de la réactivité en phase gazeuse ou liquide [1-4]. Un nouveau champ disciplinaire de la chimie est ainsi apparu : la femtochimie* [5-9]. L'attribution du prix Nobel de chimie 1999 à Ahmed Zewail [10] pour ses travaux sur l'identification d'états transitoires pré-réactifs renforce, aux yeux de la communauté scientifique internationale dans son ensemble et même auprès du grand public, tout l'intérêt de telles études transdisciplinaires.

La série d'articles que *L'Actualité Chimique* a publié tout au long de 2005 pour célébrer l'Année mondiale de la physique met parfaitement en exergue l'utilité de fortes coopérations entre différentes communautés de scientifiques [11]. La présente contribution s'inscrit pleinement dans cette veine et se fixe pour principal objectif d'éclairer le lecteur sur les nouvelles potentialités offertes par les sources ultra-brèves de particules relativistes. En ce début de XXI^e siècle, le développement de recherches innovantes, centrées autour de « la science de l'ultra-court », implique des synergies de plus en plus marquées entre les physiciens de l'optique, des plasmas*, des hautes énergies, des matériaux, et les physico-chimistes du solide ou de la matière molle. Après une très rapide présentation historique du domaine, l'article abordera l'aspect physique des lasers de puissance au service de l'accélération d'électrons dans le régime relativiste. L'apport innovant des faisceaux d'électrons pulsés pour les sciences chimiques sera considéré à travers la femtochimie des hautes énergies. D'autres voies de recherche transdisciplinaire pour lesquelles la chimie est partie prenante seront également mises en perspective : production de faisceaux de protons pour le traitement de certains cancers profonds par protonthérapie, ou fabrication de radio-isotopes permettant le marquage moléculaire pour de l'imagerie par caméra à positron.

Sonder la matière avec des faisceaux de particules : un challenge pour les physiciens

Initialement, les physiciens ont utilisé des accélérateurs de particules pour sonder la matière à l'échelle de l'infiniment petit. A l'image du CERN, dont le 50^e anniversaire de sa création a été célébré en 2004, les performances des accélérateurs n'ont cessé de croître, permettant ainsi de réaliser des avancées majeures quant à la structure des constituants élémentaires des noyaux et de mieux comprendre leurs interactions. Actuellement, les accélérateurs de particules sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment pour la physique des solides, les traitements de surface, la production de radio-isotopes, la stérilisation des aliments et de certains matériels à usage unique, la visualisation des tumeurs cancéreuses et également la radiothérapie. La chimie sous rayonnement est un autre domaine pour lequel les accélérateurs de particules représentent des outils d'investigation majeurs.

Mais leurs grandes tailles, dues à la limite des champs électriques que peuvent supporter les structures accélératrices, ainsi que l'infrastructure lourde nécessaire pour assurer une parfaite radioprotection, sont autant de facteurs qui limitent le champ d'application des accélérateurs circulaires ou linéaires dans de petites infrastructures telles que des laboratoires de recherche ou des PME-PMI pour les applications industrielles.

En ce qui concerne les accélérateurs d'électrons utilisés pour produire un rayonnement synchrotron X pulsé (cas particulier de la source circulaire ESRF à Grenoble fonctionnant dans un régime « multi-bunch ») ou pour modéliser des paquets d'électrons de quelques MeV à partir d'un laser pulsé, d'une photocathode et d'une accélération dans un LINAC*, des limitations temporelles existent. Les faisceaux issus de ces grands équipements ont une largeur à mi-hauteur de quelques picosecondes : ~ 50 ps pour un rayon X de la source ESRF [12], entre 2 et 5 ps pour les meilleures sources LINAC [13]. Les faisceaux de particules de fortes charges issus de ces grands équipements ne peuvent donc pas permettre de sonder la matière dans une fenêtre temporelle comparable à celle qui caractérise le mouvement des atomes et des molécules, c'est-à-dire en dessous de 10^{-12} s . Les études en temps réel ne sont donc pas abordables avec de telles instrumentations. Depuis quelques années, l'apport conjugué de la physique des plasmas avec celle des lasers ultra-brefs et intenses a permis de faire émerger de nouvelles stratégies au service de l'accélération de particules (électrons et ions).

L'histoire de l'accélération de particules à l'intérieur d'un plasma a commencé en 1979. A cette époque, sur la base de simulations numériques, Tajima et Dawson [14], de l'Université de Californie de Los Angeles (UCLA), ont proposé l'utilisation d'ondes plasmas relativistes pour accélérer des électrons. Une dizaine d'années plus tard, des physiciens américains accéléraient pour la première fois des électrons injectés dans un plasma créé par laser. En France, des électrons injectés de 3 MeV ont ainsi été accélérés à des énergies de 4,7 MeV sur quelques millimètres avec le laser du LULI (10 J, 300 fs), à l'École polytechnique [15]. Les champs électriques correspondant à de telles énergies étaient de l'ordre du GV/m ($1 \text{ GV} = 10^9 \text{ V}$). C'est au Rutherford Appleton Laboratory, en 1995, qu'ont été produits pour la première fois des faisceaux d'électrons très énergétiques (jusqu'à 40 MeV) à partir d'un laser de forte puissance [16]. Les

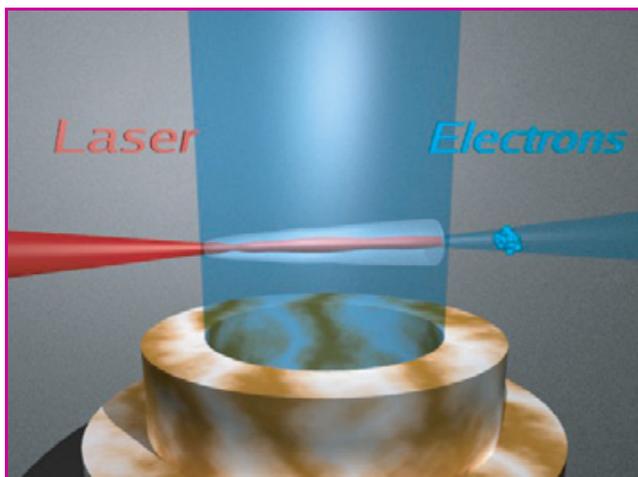


Figure 1 - Principe simplifié de l'accélération d'électrons par interaction laser-plasma.

Un faisceau laser titane-saphire (Ti :Sa) ultra-intense et ultra-bref (~ 30 fs) est focalisé dans un jet de gaz de quelques millimètres de long. Au cours de l'interaction, le laser génère une onde plasma (*encadré 1*) dans laquelle des électrons du milieu sont piégés et accélérés à de hautes énergies. Il en ressort un faisceau d'électrons très collimaté, de forte charge, ayant une largeur temporelle à mi-hauteur de quelques dizaines de femtosecondes et pouvant avoir un spectre quasi monoénergétique (tous les électrons ont quasiment la même vitesse) ou polyénergétique (les électrons possèdent des vitesses relativistes différentes).

champs électriques étaient si intenses, supérieurs à 10^{11} V/m, que même les électrons du plasma* étaient automatiquement piégés dans la structure accélératrice, rendant dès lors inutile l'injection externe d'électrons.

Plus récemment encore, de nouvelles étapes ont été franchies au Laboratoire d'optique appliquée de Palaiseau. A partir d'un laser solide titane-saphire (Ti :Sa) dont les impulsions de 30 fs de durée à mi-hauteur transigent dans plusieurs étages d'amplification afin d'atteindre 30 TW de puissance crête (1 J d'énergie), une production de faisceaux femtosecondes d'électrons a ainsi été obtenue avec une énergie maximale de 70 MeV en 2001 [17] et de 200 MeV en 2002 [18]. Les émittances de ces paquets d'électrons ultra-brefs et très énergétiques sont comparables à celles des meilleurs LINACS d'énergie équivalente [19]. L'ère des accélérateurs de particules relativistes* issus de sources laser intenses et compactes est née.

Des lasers intenses pour produire des paquets d'électrons relativistes

La production et l'accélération de paquets d'électrons relativistes à partir d'impulsions optiques très énergétiques repose sur la physique de l'interaction d'un laser intense avec un plasma induit au niveau d'une cible (*figure 1*). Un plasma est un milieu ionisé globalement neutre, constitué d'un « gaz » d'électrons négatifs et d'ions libres. Un tel milieu est dit « claqué » électriquement car il est composé d'électrons libres. Il peut donc, par nature, supporter des champs électriques extrêmes puisqu'il est déjà ionisé.

La génération de plasmas dont les caractéristiques sont intéressantes pour l'accélération efficace de particules nécessite des impulsions très intenses, donc ultra-brèves, typiquement des impulsions optiques ayant une largeur temporelle de 30 fs à mi-hauteur et contenant une énergie de quelques joules focalisable sur de très petites surfaces (quel-

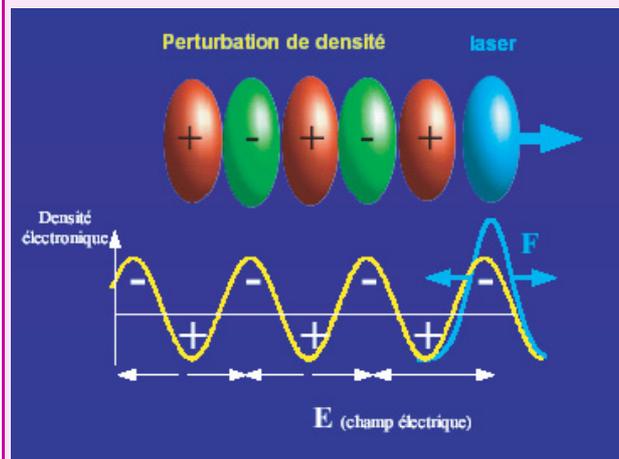
ques μm^2). De telles propriétés permettent d'atteindre des puissances crêtes très élevées, de l'ordre de quelques dizaines de TW. Ces lasers ultra-brefs et intenses présentent l'immense qualité de fonctionner à des taux de récurrence élevés (de l'ordre de 10 Hz).

Pour imaginer, au niveau physique, les perturbations que subissent les atomes d'une cible interagissant avec de telles impulsions laser énergétiques, il faut prendre en considération l'état focalisé du laser. Ce laser ressemble à une bille de lumière de quelques microns de rayon et contenant une puissance très supérieure à celle de toutes les centrales nucléaires réunies. C'est cette bille de lumière qui va violemment perturber la matière solide ou gazeuse et la transformer en plasma (*encadré 1*).

Encadré 1

Champ électrique et plasma : importance de la force pondéromotrice

Des champs électriques très élevés, plusieurs teravolts par mètre, peuvent être produits à partir d'impulsions laser ultra-brèves et très intenses (dans le domaine du terawatt). Typiquement, pour des impulsions de quelques joules dont la largeur à mi-hauteur est de 30 fs, le champ électrique du laser provoque l'ionisation immédiate par effet de champ des atomes de la cible. Ce milieu, composé d'électrons et d'ions libres, est appelé plasma. Le laser possède une force de pression de radiation, la force pondéromotrice* F , qui est proportionnelle au gradient de l'intensité du laser.



Au niveau de l'interaction laser-plasma, la force pondéromotrice dévie les électrons du plasma de leur position d'équilibre, dans l'axe du laser. En traversant le plasma, l'impulsion laser repousse les électrons de leur position d'équilibre. Ceux-ci, initialement au repos, se mettent alors à osciller, générant une forte onde de sillage, c'est-à-dire une perturbation de la densité d'électrons, aussi appelée « onde plasma ». Cette onde plasma est similaire à la vague produite dans le sillage d'un bateau se déplaçant sur un lac. Les variations de densité induisent des champs électriques longitudinaux, utiles pour accélérer des électrons piégés dans le potentiel de l'onde plasma. A ces échelles de temps, le déplacement des ions est négligeable. L'onde plasma est relativiste car la vitesse de phase est égale à la vitesse de groupe du laser, donc très proche de la vitesse de la lumière c . Ainsi, en « surfant » dans l'onde de sillage du laser, les électrons subissent une oscillation collective et sont accélérés par le champ électrique de l'onde jusqu'à atteindre des énergies relativistes.

Lorsqu'une impulsion laser courte et intense se propage dans un plasma peu dense, le champ électrique qui lui est associé est très important. Pour des éclaircissements supérieurs à 10^{18} W/cm², cette impulsion suffit pour communiquer une énergie relativiste aux électrons qu'elle rencontre. Mais ce champ en partie transverse à la direction de propagation de l'impulsion laser se prête mal à l'accélération de faisceaux dirigés de particules. Pour être efficace, un champ électrique longitudinal est nécessaire.

Dans un plasma au repos, un champ électrique peut être créé en écartant les électrons des ions : on établit ainsi une différence de potentielle qui est la source d'un champ électrique. Ce champ rappelle les électrons vers leur position initiale et ces derniers oscillent à la période, dite période plasma, directement reliée à la densité initiale du milieu. Ces oscillations électroniques sont appelées ondes plasmas électroniques. A l'échelle de ces oscillations électroniques, les ions, beaucoup plus lourds, restent quasiment immobiles. Le champ électrique qui accompagne une telle onde plasma électronique peut être particulièrement élevé. A titre d'exemple, pour une onde plasma de 100 % d'amplitude à une densité électronique de 10^{19} cm⁻³, ce champ électrique peut atteindre 300 GV/m.

Pour induire un tel champ dans le plasma, on utilise des effets non linéaires provoqués par l'éclaircissement élevé de l'impulsion laser femtoseconde. Ces effets impliquent la force pondéromotrice* (*encadré 1*), qui permet de mettre collectivement en mouvement des électrons du plasma et de créer ainsi des champs électriques longitudinaux. Cette propriété des plasmas de transformer la direction du champ électrique transverse du laser en un champ électrique longitudinal est responsable de l'accélération efficace de particules chargées.

Si la durée de l'impulsion laser est de l'ordre de la demi-période plasma, le transfert d'énergie du laser vers les ondes plasmas est optimal. Pour une impulsion de durée de 30 fs, la densité de résonance est de l'ordre de quelques 10^{18} cm⁻³. Ce milieu étant peu dense, la vitesse de groupe du laser, qui est égale à la vitesse de phase de l'onde plasma, est proche de la vitesse de la lumière. Ces ondes sont alors dites relativistes. Elles accompagnent les électrons accélérés en permettant un bon transfert d'énergie. A plus haute densité, les électrons accélérés se déphasent plus rapidement dans l'onde plasma. Ce phénomène de déphasage a tendance à diminuer l'énergie maximale qu'ils peuvent gagner.

Comme cela a été décrit, le laser modifie la répartition électronique du plasma. En retour, celui-ci influence la propagation du laser. Lorsque l'éclaircissement du laser est élevé, des phénomènes non linéaires tels que l'autofocalisation du laser et le rétrécissement automatique de la durée de l'impulsion augmentent encore la force pondéromotrice du laser. Cette situation permet alors d'obtenir des amplitudes encore plus élevées de l'onde plasma. Dans ces conditions, un nouveau régime d'accélération, le sillage forcé [18, 20], a été mis en évidence au Laboratoire d'optique appliquée de l'École polytechnique-ENS Techniques avancées. Ce sillage forcé (*figure 2*, partie haute) permet d'atteindre des amplitudes encore plus importantes, c'est-à-dire des champs électriques extrêmes supérieurs à 1 TV/m. Soumis à de tels champs, les électrons du milieu sont piégés et accélérés pour atteindre de très hautes énergies, typiquement de plusieurs dizaines de MeV, avec une valeur record de 200 MeV.

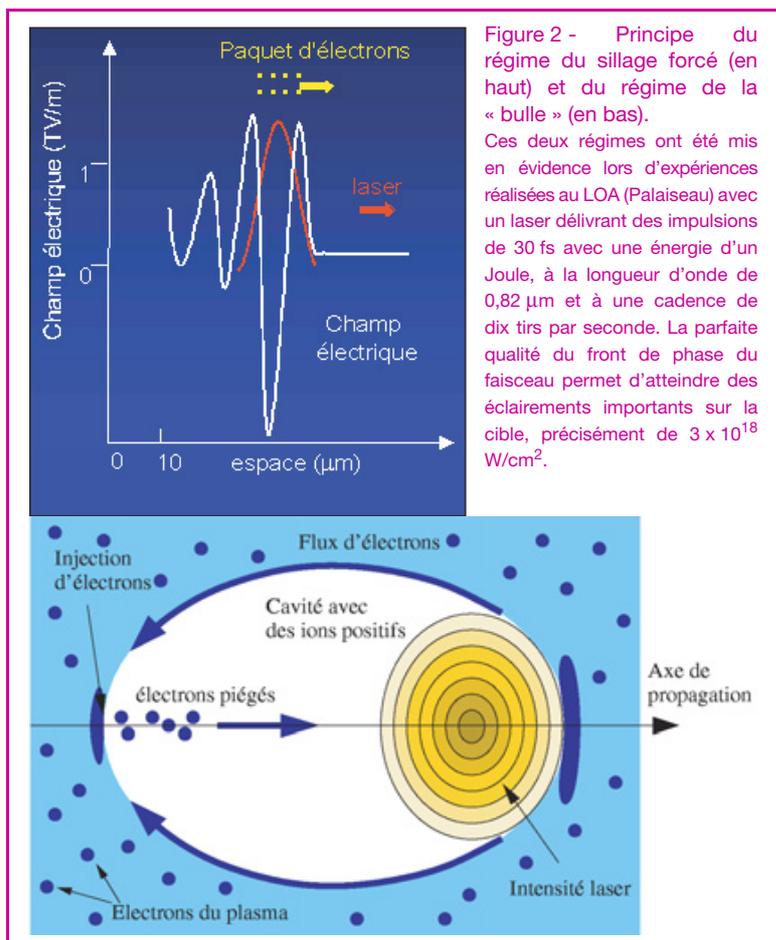


Figure 2 - Principe du régime du sillage forcé (en haut) et du régime de la « bulle » (en bas).

Ces deux régimes ont été mis en évidence lors d'expériences réalisées au LOA (Palaiseau) avec un laser délivrant des impulsions de 30 fs avec une énergie d'un Joule, à la longueur d'onde de $0,82$ μm et à une cadence de dix tirs par seconde. La parfaite qualité du front de phase du faisceau permet d'atteindre des éclaircissements importants sur la cible, précisément de 3×10^{18} W/cm².

D'autre part, si la longueur de l'impulsion laser et sa dimension transverse sont plus petites que la longueur plasma, un nouveau mécanisme d'accélération apparaît, permettant ainsi un contrôle de l'injection des électrons dans l'onde plasma (*figure 2*, partie basse). L'énergie du laser est alors contenue dans un volume parfaitement sphérique et de toute petite dimension. Ce nouveau régime est appelé le régime de la « bulle » car l'onde plasma se réduit à une simple cavité qui ressemble fort à une bulle de plasma [21]. Cette découverte a permis une avancée majeure pour la production d'un faisceau d'électron très piqué à forte énergie (*figure 3*). Dans le régime de la « bulle », les électrons sont expulsés non seulement longitudinalement, mais aussi radialement. Les électrons sont rappelés par les ions du plasma et s'accumulent à l'arrière de la bulle avant d'être soudainement piégés, puis accélérés le long de l'axe laser, derrière l'impulsion. La signature de cette interaction est la production d'un faisceau d'électrons quasi monoénergétique, surnommé le « dream beam » [22].

L'interaction laser-plasma s'effectue au centre d'une enceinte à vide d'un mètre de diamètre (*figure 4*). Un vide secondaire évite l'altération du faisceau laser femtoseconde lors de sa propagation avant son interaction au point d'impact avec le jet supersonique d'hélium. Le profil de ce jet supersonique a été optimisé pour cette expérience : il présente un gradient raide et sa densité est uniforme sur un diamètre de 2 mm. La distribution en énergie des électrons éjectés du plasma dans la direction du laser est mesurée à l'aide d'un spectromètre qui dévie les électrons selon un rayon de courbure qui dépend de leur énergie. Ces électrons

frappent ensuite un scintillateur dont la lumière est collectée par une caméra CCD. Le faisceau femtoseconde d'électrons relativistes a une charge d'environ 500 pC dans le pic centré à 170 MeV, une largeur spectrale de 30 MeV et une ouverture angulaire inférieure à 10 mrad. La durée de ce faisceau

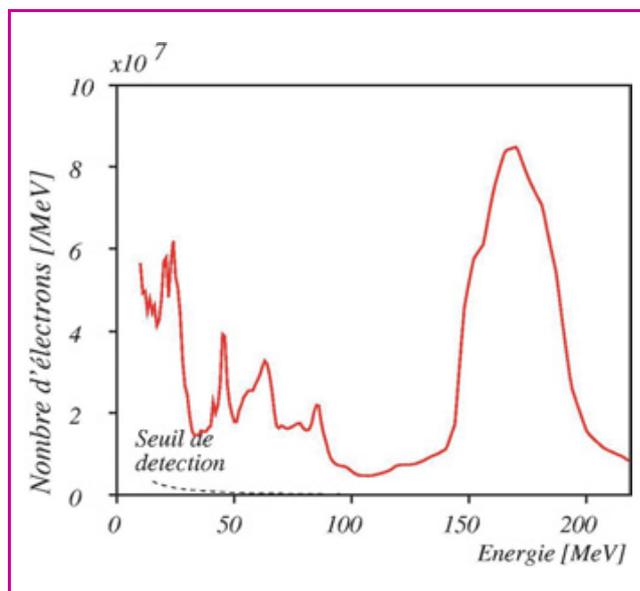


Figure 3 - Spectre en énergie d'un faisceau femtoseconde d'électrons relativistes obtenu dans le régime de la « bulle ».

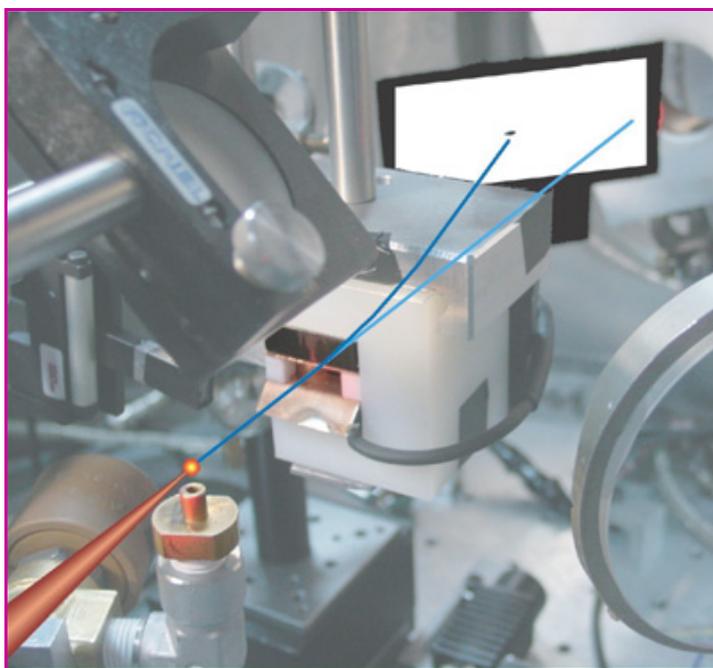


Figure 4 - Image de l'enceinte expérimentale conçue pour la génération d'un faisceau femtoseconde d'électrons relativistes par interaction d'une impulsion laser ultra-brève et de haute énergie (30 fs, 1 J) avec un jet de gaz supersonique de 3 mm de diamètre.

Cette interaction intervient sous vide. Le faisceau d'électrons passe ensuite dans un spectromètre constitué d'un aimant permanent et d'un écran scintillateur. En rouge : le laser ; cercle rouge : le plasma ; en bleu clair : l'axe du laser ; en bleu foncé : trajectoire d'un électron dévié par le champ magnétique du spectromètre à électrons ; en blanc : écran scintillateur.

d'électrons est estimée, selon les simulations numériques, à moins de 30 fs, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'impulsion laser à l'origine du plasma et de l'accélération dans le régime relativiste.

D'autres sources ultra-brèves de particules

Contrairement à l'accélération d'électrons qui s'effectue en irradiant une cible gazeuse de quelques millimètres de long, la génération de protons s'effectue en irradiant une cible solide fine (figure 5). Dans le cas d'une cible gazeuse, le laser peut se propager dans le milieu, ce qui permettrait d'exciter une onde plasma se propageant à une vitesse proche de c et donc d'accélérer efficacement les électrons. Dans le cas d'une cible solide, le milieu est dit « sur-dense » car le laser ne peut pas s'y propager. L'impact du laser en surface génère une bouffée d'électrons rapides qui traversent la cible mince pour ressortir en face arrière. Selon la valeur de l'éclairement incident, des électrons de plus ou moins grande énergie vont être émis vers l'intérieur de la cible.

Ces électrons, produits en grand nombre au point d'impact de l'impulsion laser, vont aisément traverser la cible. Au fur et à mesure qu'ils débouchent en face arrière de celle-ci et qu'ils s'échappent dans le vide, le potentiel électrostatique du plasma augmente, rappelant vers la cible une fraction des électrons. On arrive rapidement à une situation où les électrons chauds forment un nuage diffus autour de la cible dense, en équilibre avec le potentiel électrostatique qu'ils ont créé en s'échappant du plasma. Aux interfaces entre la cible et le nuage d'électrons, un champ électrostatique quasi stationnaire très intense peut accélérer les ions placés à la surface de la cible. Les valeurs élevées du champ que l'on peut ainsi créer sont aussi de l'ordre du TV/m et permettent d'accélérer efficacement les ions présents au voisinage de cette surface jusqu'à des énergies de plusieurs MeV. Si une couche de protons a été déposée au voisinage de cette interface, volontairement ou du fait d'une pollution de la surface par des espèces hydrogénées, ces ions plus légers seront préférentiellement ionisés et accélérés dans le champ de charge d'espace.

L'interaction d'un laser à haut taux de récurrence, très intense et ultra-bref avec un plasma permet donc de générer des sources de particules énergétiques dont les ouvertures pour la recherche sont abordées dans les prochains paragraphes.

La femtochimie des hautes énergies : un défi pour les chimistes

Les effets précoces et retardés d'un rayonnement ionisant constitué de particules de haute énergie, typiquement dans la gamme du keV au MeV, interagissant avec des composants de la matière inerte ou vivante, dépendent de la manière dont des quanta de dépôts d'énergie induisent la formation de micro-environnements à forte densité d'ionisation [23-24]. Ces dépôts d'énergie influent sur la distribution spatiale de mécanismes physico-chimiques, eux-mêmes inducteurs de dommages moléculaires précoces ou retardés, souvent irréversibles (tableau 1 et figure 6). Les processus radicalaires primaires tiennent une place déterminante dans l'évolution spatio-temporelle des dommages radio-induits. Mais la sélectivité et le rendement quantique primaire de tels processus réactionnels, souvent ultra-rapides, représentent

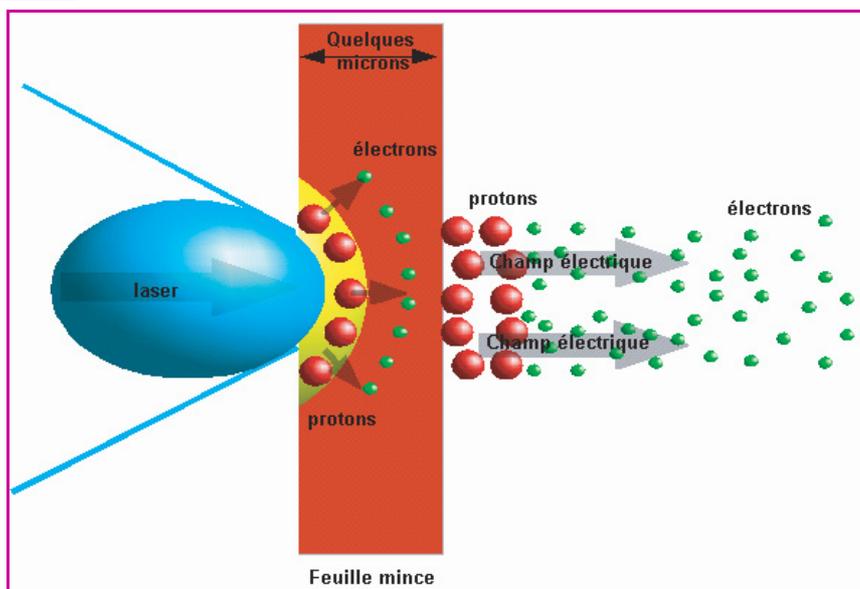


Figure 5 - Schéma de principe de la production de faisceaux de protons lors de l'interaction d'un laser intense (terawatts) avec une cible solide ayant quelques microns d'épaisseur. L'énergie laser est convertie en électrons. Ces derniers quittent la cible en produisant un champ électrique efficace pour accélérer les ions positifs.

expérimentales obtenues dans le régime des nano- ou subnanosecondes. Ces extrapolations sont souvent obtenues à l'aide de modèles stochastiques fondés sur des méthodes par transformée de Laplace ou les techniques de Monte Carlo [27-28]. Ces approches indirectes donnent parfois des résultats satisfaisants, notamment lorsque les phénomènes physico-chimiques pris en compte évoluent dans un régime diffusionnel classique, donc pour des échelles temporelles supérieures à 10^{-11} s. En revanche, de telles observations ou analyses indirectes deviennent totalement inadéquates pour la compréhension de phénomènes radicalaires primaires prenant naissance dans le domaine subpicoseconde et pour lesquels les effets quantiques ne sont plus négligeables. Pour ce régime temporel, seules des études directes permettent d'approcher en temps réel des événements radio-induits les plus précoces.

Certains verrous technologiques et/ou conceptuels sont en train d'être franchis, notamment en direction des mécanismes réactionnels élémentaires dont leur importance

des problématiques complexes et mal comprises dès lors qu'ils sont envisagés à l'ordre local et non plus à l'échelle macroscopique.

Jusqu'à présent, la compréhension de processus radicalaires primaires intervenant à l'intérieur de micro-environnements à très forte densité d'ionisation (grappes d'ionisation de quelques dizaines d'angströms de diamètres) se heurtait aux limites technologiques des sources de particules, notamment à leurs caractéristiques temporelles. A travers le monde, les différentes sources d'électrons pulsés obtenues à partir d'accélérateurs type LINAC sont caractérisées par une largeur à mi-hauteur de quelques picosecondes. C'est le cas de la source LEAF du Brookhaven National Laboratory aux États-Unis, de l'ISIR à l'Université d'Osaka au Japon ou de la source ELYSE en France [13, 25-26]. En conséquence, les phénomènes physico-chimiques primaires induits par de tels rayonnements ionisants ne peuvent être appréhendés que de manière indirecte, par extrapolation de données

Tableau I - Principaux effets physico-chimiques primaires et retardés induits lors de l'interaction entre un rayonnement ionisant et la matière molle.

Effets primaires
<ul style="list-style-type: none"> Excitation d'ions ou de molécules Effets thermiques sur les matériaux Ionisation, éjection d'électrons et ions secondaires Processus radicalaires ultra-rapides : Transfert de charge dans le régime préthermique Relaxation d'électrons de basse énergie Réactions de recombinaison électron-ion, électron-trou Cassure de liaisons intramoléculaires et intermoléculaires
Effets retardés
<ul style="list-style-type: none"> Réactions radicalaires et bimoléculaires lentes Altérations macromoléculaires (polymères, protéines) Vieillessement accéléré des matériaux inertes et biologiques

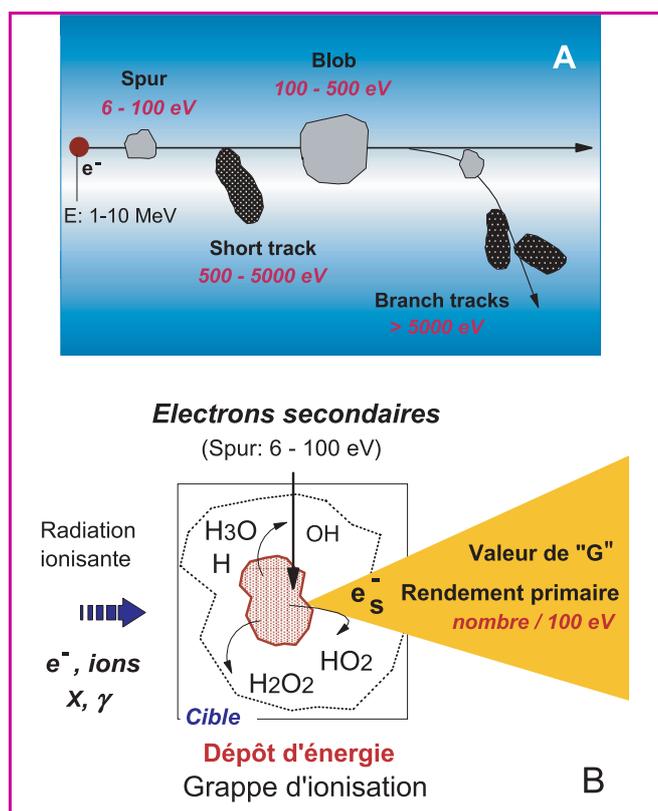


Figure 6 - A : Exemple d'un profil inhomogène de dépôts d'énergie sur l'axe de propagation d'un rayonnement ionisant constitué d'électrons relativistes de quelques MeV et interagissant avec de l'eau liquide.

Les dépôts élémentaires d'énergie (quanta d'énergie déposée) allant de quelques eV à quelques milliers d'eV induisent la formation de micro-environnements inhomogènes (grappes d'ionisation), caractérisés par une très forte densité d'ionisations. Pour des énergies initiales de quelques MeV, la formation de « spurs » représente environ 80 % de ces micro-environnements. B : Conséquences du dépôt d'énergie apporté par un rayonnement ionisant sur la production d'entités radicalaires à l'intérieur d'une grappe d'ionisation (« spur »).

Le rendement radiolytique primaire de chaque entité est défini par le paramètre « G » : nombre d'entités formées pour 100 eV déposés dans le milieu [23-24].

dans le franchissement d'une « barrière de réaction » n'est plus à démontrer [5-10, 29-30]. Nous en voulons pour preuve les activités du GdR 1017 du CNRS qui, pendant plus d'une dizaine d'années, ont été dédiées à l'étude de l'acte chimique élémentaire en phase liquide. Les simulations numériques mettant en jeu les principes de la chimie théorique, à travers des approches semi-classiques ou totalement quantiques sont d'un grand intérêt pour étudier le comportement de systèmes moléculaires de complexité croissante et traiter des problèmes à « n corps ». Mais les prédictions issues de telles simulations ne peuvent se suffire à elles-mêmes ; elles doivent être confrontées aux faits expérimentaux. La réciproque est également vraie. La femtochimie s'inscrit complètement dans un schéma de pensée pour lequel la complémentarité entre le fait expérimental et le calcul théorique est irremplaçable [5, 9, 29]. En 2001, *L'Actualité Chimique* se faisait déjà l'écho de cette complémentarité, notamment à travers un numéro thématique dédié à la chimie ultra-rapide des basses énergies [7].

Avec les avancées majeures obtenues dans la génération de sources de particules relativistes ultra-brèves, la femtochimie des hautes énergies devient une réalité à laquelle physiciens et chimistes adhèrent. Dans ce domaine, l'un des défis à relever concerne la compréhension des premiers événements induits par un dépôt d'énergie lors de l'interaction d'une particule relativiste avec des ions, atomes ou architectures moléculaires plus ou moins complexes. A dessein, il est fondamental d'évoluer vers une plus grande compréhension des transferts de charge dans une fenêtre temporelle où « l'étape physique » et « l'étape chimique » sont intimement liées. Cette fenêtre se situe typiquement entre 10^{-15} et 10^{-12} s, c'est-à-dire dans le régime préthermique (encadré 2).

L'obtention de nouvelles connaissances à partir de la femtochimie radicalaire des hautes énergies est donc une étape obligée avant d'entrevoir le contrôle sélectif, et en temps réel, de réactions d'oxydoréduction induites par les rayonnements ionisants. Un second défi majeur concerne l'utilisation de ces nouvelles connaissances pour la filière chimie-biologie-santé (radiobiologie et radiothérapie). Ainsi, dans les prochaines années, il devrait être envisageable d'établir un lien plus étroit entre les concepts de la relation structure-fonction de messagers radicalaires primaires à très courte durée de vie et à nombre limité d'atomes (aspect microscopique) et des problématiques posées en termes macroscopiques (systèmes chimiques ou biologiques complexes et très intégrés). De telles problématiques concernent, par exemple, la radiochimie, les dommages moléculaires induits par un stress oxydatif, les effets des rayonnements ionisants en radiobiologie.

De l'électron relativiste au transfert de charge dans le régime préthermique

L'étude en temps réel des mécanismes radicalaires primaires induits par un faisceau d'électrons relativistes correspond au développement de deux domaines très innovants de la chimie-physique des rayonnements ionisants : la chimie radicalaire préthermique dans les milieux relevant de la matière molle, et la dosimétrie résolue en temps à l'intérieur de microenvironnements assimilables à des grappes d'ionisation de quelques dizaines d'angströms de rayon. A cet égard, l'eau représente un cas d'école tout à fait particulier car au-delà de son importance pour la chimie respectueuse de l'environnement, l'industrie du nucléaire, les milieux vivants et ses effets directs ou indirects sur les biomolécules

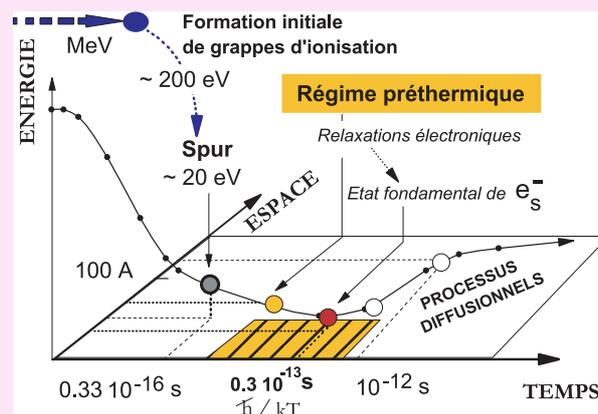
Encadré 2

Dépôt d'énergie par une particule relativiste dans l'eau : le régime préthermique*

La compréhension des phénomènes radicalaires primaires radio-induits et impliquant des molécules d'eau nécessite de prendre en considération la manière dont l'énergie[#] des particules relativistes est déposée dans les grappes d'ionisation appelées « spurs » (figure 6). Lors du passage des particules relativistes dans un échantillon d'eau liquide, le principe d'incertitude qui lui est associé est défini par la relation :

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \hbar \approx 6.6 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$$

L'énergie la plus probable pour la formation d'un spur dans ce liquide protique est de l'ordre de 20 eV. Dans ces conditions, le temps radiolytique le plus précoce Δt est de l'ordre de $6,6 \cdot 10^{-16}/20$, soit $\sim 0,33 \cdot 10^{-16}$ s. A la formation du spur est également lié le principe d'incertitude en position x du dépôt d'énergie le long d'une trajectoire : $\Delta p \cdot \Delta x \approx \hbar$. Dans cette relation, p est le moment de la particule relativiste. Si u est sa vitesse ($\sim 3 \cdot 10^{10}$ cm.s⁻¹), Δp est défini comme suit : $\Delta p = \Delta E/u$. Dans ces conditions, $\Delta x \approx \hbar \cdot u/\Delta E$, et pour une particule relativiste perdant 20 eV, $\Delta x \sim 10^{-6}$ cm, soit une centaine d'angströms. Des deux équations d'incertitude, il en ressort la relation suivante : $\Delta t \approx \Delta x/u \approx \hbar/\Delta E$. Le temps initial du dépôt d'énergie reste hors d'atteinte expérimentale. En revanche, dans une fenêtre temporelle comprise entre 10^{-14} et 10^{-12} s, les événements radio-induits primaires des molécules d'eau concernent la relaxation d'états excités par détachement d'un électron et réaction du cation primaire ou « trou » à travers un transfert de proton. Les processus de diffusion proprement dit n'apparaissent qu'au-delà de quelques picosecondes, lorsque tous les degrés de liberté du système sont activés.



Représentation spatio-temporelle d'un dépôt d'énergie induit par l'interaction d'électrons relativistes, dans le domaine du MeV, avec un milieu aqueux en phase liquide. Des dépôts de quelques électron-volts sur le trajet du rayonnement ionisant aboutissent à la formation de radicaux élémentaires dans le régime préthermique*, dont l'électron secondaire hydraté. Les processus diffusifs apparaissent « plus tard ».

*Dans le cadre de la relation onde-particule, l'énergie totale (E) d'une particule relativiste est donnée par l'expression :

$$E = h\nu_p = mc^2 = m_0c^2 + T$$

avec $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \gamma m_0$ (formule de Lorentz)

Dans cette relation, m_0 représente la masse de la particule au repos, m la masse de la particule animée d'une vitesse v et T l'énergie cinétique. L'énergie cinétique T de la particule relativiste prend donc en considération l'influence de la vitesse sur la masse en mouvement :

$$T = (\gamma m_0 - m_0)c^2 = m_0c^2(\gamma - 1) = E_0(\gamma - 1)$$

avec $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ et c la vitesse de la lumière.

(protéines et acides nucléiques notamment), ce « solvant de la vie » présente une chimie radicalaire très complexe (figure 7). Cette complexité est principalement due au caractère protique des molécules d'eau et à la présence de transferts concertés ultra-rapides « électron-proton ». Ces mécanismes radicalaires interviennent typiquement en moins de 10^{-12} s [31].

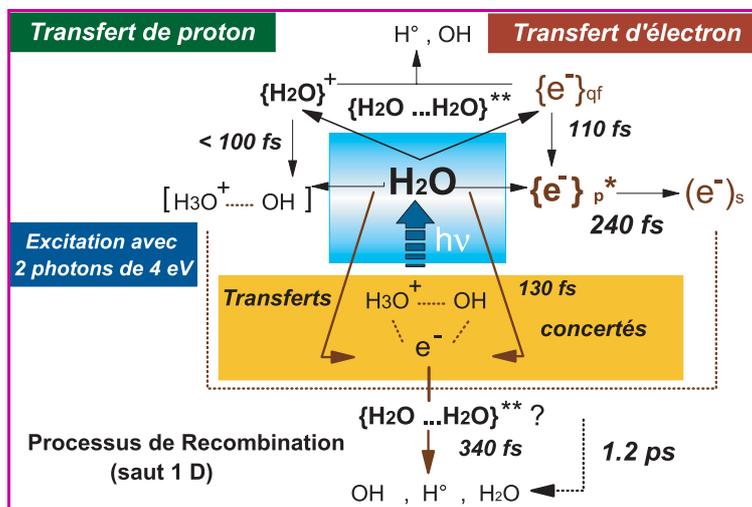


Figure 7 - Femtochimie radicalaire de l'eau en phase liquide à 294 K. Les principaux phénomènes induits par un dépôt d'énergie initial de faible énergie ($2 \times 4 \text{ eV}$) impliquent des transferts ultra-rapides d'électron et de proton ainsi que des transferts concertés entre ces deux entités quantiques. D'après [31].

A la différence des effets globaux, observés à l'échelle macroscopique et pour lesquels un transfert d'énergie par unité de longueur (TEL) est pris en considération le long de l'axe de propagation du rayonnement ionisant [23-24], les effets physico-chimiques primaires doivent être vus à l'ordre local. Dans ces conditions, ils dépendent de la **distribution radiale de l'énergie** et de la **structure initiale** des grappes d'ionisation (figures 6 et 8). Pour accéder à de telles distributions dans le régime préthermique, il est nécessaire de suivre en temps réel les modes de relaxation des électrons secondaires à l'intérieur de ces grappes. L'une des caractéristiques des sources femtosecondes d'électrons est leur parfaite synchronisation avec le faisceau laser de haute énergie. Des expériences pompe-sonde innovantes peuvent donc être menées en utilisant une partie du faisceau laser pour des mesures spectroscopiques en temps réel. La représentation simplifiée du principe de mesure en temps réel (configuration pompe-sonde) est donnée dans la partie B de la figure 8. Cette configuration implique un paquet d'électrons relativistes, poly-énergétique, dont la largeur temporelle est de l'ordre de 100 fs (pompe) et une sonde optique permettant de lire les événements physico-chimiques ultra-rapides, à l'intérieur du paquet d'électrons. Les signaux recueillis à partir d'une caméra CCD sont analysés par des méthodes de déconvolution dont le formalisme peut être défini par l'expression suivante :

$$\text{Corr}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{Sonde}}(t + \tau) \cdot I_{\text{Paquet Electron}}(\tau) d\tau$$

Le signal résolu en temps présenté dans la figure 9 correspond à la femtolyse (traduction du terme « femtolysis ») de molécules d'eau à 294 K. Ce signal spectroscopique est obtenu avec une sonde optique (impulsion laser d'une trentaine de fs) centrée à $0,82 \mu\text{m}$ et dont la largeur spectrale à mi-hauteur est de 40 nm. Une telle sonde permet de suivre

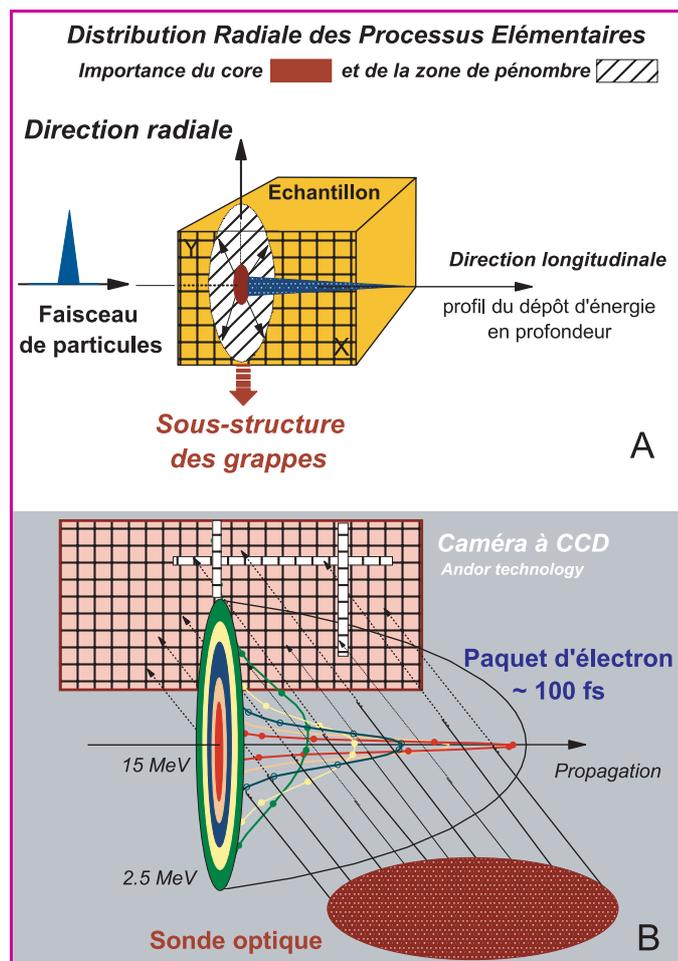


Figure 8 - Distribution radiale d'un dépôt d'énergie induit par un rayonnement de particules ionisantes et des processus physico-chimiques primaires.

A : importance de la sous-structure des grappes d'ionisation au niveau du core et de la zone de pénombre. B : principe d'une mesure en temps réel de processus physico-chimiques ultra-rapides par une sonde optique femtoseconde, dans la direction orthogonale au sens de propagation du paquet d'électrons relativistes. Le profil d'un paquet d'électrons polyénergétiques est également représenté. La distribution angulaire $\theta(E)$ suit une loi Lorentzienne $\theta = \theta^0 / (1 + (E/8)^2)$ avec $\theta^0 = 46,2^\circ$. Pour une énergie donnée, la distribution des électrons dans le faisceau est caractérisée par une fonction Gaussienne $N = N^0 \exp(-\theta/\theta^0)^2$.

en temps réel les transitions $1s \rightarrow 2p_{1,2,3}$ (essentiellement la transition $1s \rightarrow 2p_3$) des électrons secondaires arrachées aux molécules d'eau et la dynamique d'interaction de ces électrons avec des ions et radicaux néoformés hyper-réactifs. Pour la première fois, la dynamique de ces interactions et couplages entre un électron secondaire solvate par des molécules d'eau (e^-_{hyd} ou e^-_s) et deux produits radio-induits de l'eau (le proton hydraté H_3O^+ et radical hydroxyle OH) a été abordée à l'intérieur de grappes d'ionisation en formation (schéma 1). Une dynamique dispersive des couplages 1D de paires radicalaires transitoires (électron-OH ou électron- H_3O^+) a été mise en évidence dans une fenêtre temporelle comprise entre 0 et 30 ps. L'expression analytique de cette dynamique dispersive au très court temps est définie ci-dessous :

$$e^-_{\text{aq}}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dn_{e^-_{\text{aq}}}(t')}{dt'} \left\{ 1 - \gamma + \gamma \text{erf} \left(\frac{T_J}{t - t'} \right)^{1/2} \right\} dt'$$

avec $\text{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x e^{-u^2} du$.

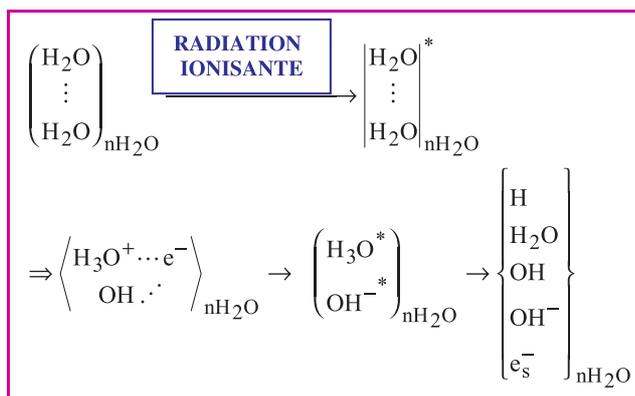


Schéma 1.

La dépendance en $1/\sqrt{t}$ des événements réactionnels primaires au sein des grappes d'ionisation néoformées est caractérisée par un temps de saut 1D entre l'électron et un site accepteur recombinant ($T_j \sim 2$ ps). Cette dépendance temporelle (figure 9) permet de déterminer le rendement radiolytique primaire de l'électron hydraté (Ge_{hyd}^-), 3,5 ps après le dépôt initial d'énergie (figure 6B). La connaissance du rendement quantique primaire de ce radical élémentaire à très fort pouvoir réducteur ($E \sim -2,8$ V) est déterminante pour comprendre son rôle dans la formation du radical hydronium, la forme hydratée de l'atome d'hydrogène, ou la forme complexée entre un électron et un proton hydraté (H_3O^+). De futurs travaux sur le profil spatio-temporel de la dose à l'ordre local (échelle subnanométrique) devraient aboutir à des concepts très innovants sur la réactivité radicalaire, par effet tunnel, de deux entités à très fort caractère quantique.

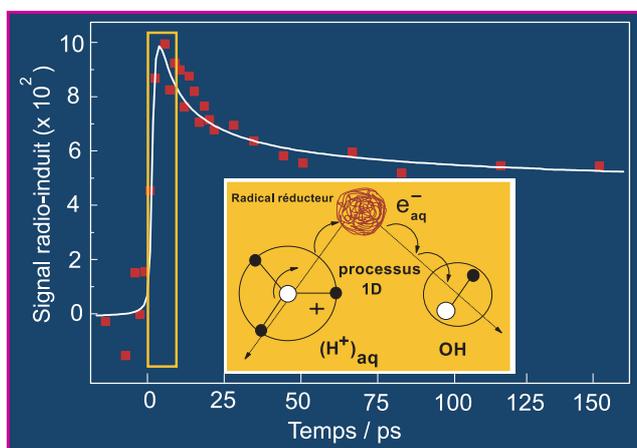


Figure 9 - Femtochimie des hautes énergies en phase liquide : évolution temporelle d'un signal de femtolyse obtenu après l'interaction de paquets femtosecondes d'électrons relativistes ($E = 2,5 - 15$ MeV) avec un échantillon d'eau pure en phase liquide à 294 K. Les rectangles jaunes correspondent à l'étude en temps réel d'évènements réactionnels très précoces prenant place dans des microenvironnements, type spurs : ionisation de molécules d'eau, couplages ultra-rapides entre des électrons secondaires hydratés ou acqueux (e_{hyd}^- , e_{aq}^-), l'ion hydronium (proton hydraté) et le radical hydroxyle. La dynamique de ces événements physico-chimiques très précoces $C_i(t)$ permet d'aborder les transferts de charge dans le régime préthermique. En présence d'une distribution asynchrone de spurs, l'amplitude du signal radio-induit s'exprime par la relation :

$$A_{\text{Signal}}(\tau) = \int_{-\tau}^{\tau} \sum_{i=1}^n \epsilon_i C_i(t) dt .$$

Les informations fournies par les études spectroscopiques aux temps très courts concernent les distributions initiales d'états excités et ionisés des molécules d'eau, les mécanismes de confinement d'électrons de subexcitation dans le très proche environnement de fragments radicalaires primaires OH, H_3O^+ , H_3O ($d < r_c \sim 7$ Å), les mécanismes de recombinaison géminée de paires radicalaires électron-trou (électron-ion hydronium) et électron-radical hydroxyle. Les futurs enjeux de la femtochimie des hautes énergies en relation avec la chimie sous rayonnement de l'eau sont regroupés dans le tableau II. Une meilleure compréhension des événements physico-chimiques qui prennent place dans la première picoseconde après le dépôt initial d'énergie nécessite une confrontation permanente entre des données à haute résolution temporelle et la prédiction de simulations numériques impliquant des méthodes de la chimie quantique.

Certaines recherches permettent maintenant d'approcher des processus de transfert de charge dans le régime préthermique*, c'est-à-dire dans un domaine temporel pour lequel la relaxation diélectrique du milieu environnant autour d'états électroniques transitoires n'a pas encore eu lieu [32-34]. La figure 10 souligne l'importance de la distribution radiale des événements radicalaires primaires entre le core physique et la zone de pénombre d'un rayonnement ionisant. Cette zone de transition, jamais explorée jusqu'à maintenant en temps réel, fait l'objet d'études sur les mécanismes d'attachement dissociatif d'électrons secondaires excités de type « p » sur de petites molécules à pont disulfure. En induisant la formation de liaisons transitoires à deux centres-trois électrons, un tel transfert de charge dans le régime préthermique peut induire, secondairement, la rupture intramoléculaire d'une liaison, dans le cas présent un pont S-S [35]. D'une manière plus générale, le contrôle sélectif d'une réaction de réduction univalente par attachement d'un électron ou d'un atome d'hydrogène pourrait être mis à profit pour déclencher, de manière très sélective et très localisée, une rupture de liaison intramoléculaire et permettre ainsi la libération d'un effecteur actif à partir d'une pro-drogue (figure 11).

A terme, dans le domaine de la chimiothérapie associée à de la radiothérapie, il s'agit d'exploiter l'activation sélective de pro-drogues par voie radicalaire (dérivés des nitroarènes par exemple), au sein d'environnements hypoxiques comparables à ceux des cellules cancéreuses [36]. Dans de tels environnements, les fluctuations des potentiels redox peuvent,

Tableau II - Évènements physico-chimiques primaires induits par un rayonnement ionisant dans l'eau liquide : nouveaux développements attendus avec la femtochimie des hautes énergies.

Évènements	Temps/s	Nouveaux développements
Pouvoir d'arrêt	10^{-18}	Caractérisation en temps réel d'évènements très précoces
Réponse de la matière au dépôt d'énergie	$10^{-17} - 10^{-16}$	
Dynamique du trou (H_2O^+) Structure physique des grappes	$10^{-15} - 10^{-14}$	
Mécanismes de thermalisation et d'hydratation	10^{-13}	Étapes préthermiques en chimie radicalaire
Simulations semi-quantiques par DM	$5 \cdot 10^{-13}$	
Forme et taille des grappes	10^{-12}	Dosimétrie aux très courts temps
Structure chimique des grappes	10^{-11}	
Modèles des paires indépendantes régime de diffusion et méthodes de Monte Carlo	10^{-10}	
	$10^{-9} - 10^{-8}$	

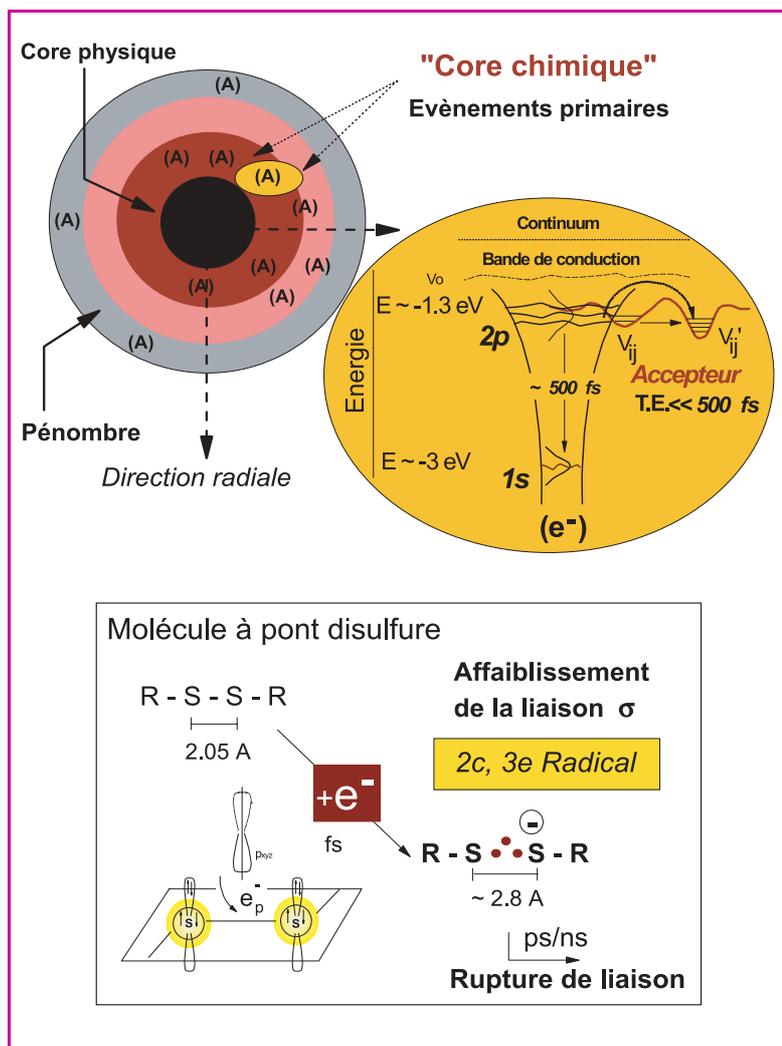


Figure 10 - Importance de la structure radiale autour d'un faisceau de particules ionisantes en interaction avec une phase aqueuse.

Les premières réponses physico-chimiques prennent naissance au niveau du core chimique, entre le core physique et la zone de pénombre induite par le faisceau. En présence de sondes moléculaires ou ioniques qui ont la fonction d'un accepteur d'électron (A), des réactions d'oxydoréduction ultra-rapides radio-induites peuvent être sélectivement étudiées en temps réel. L'exemple expérimental présenté dans l'ovale jaune correspond à l'attachement d'un électron, dans une configuration orbitale de type « p » (état excité) sur une biomolécule à pont disulfure. En phase aqueuse, ce transfert ultra-rapide d'un électron excité « p » très polarisable (T.E.) vers un site accepteur intervient en moins de 500 fs, c'est-à-dire plus rapidement que la transition non adiabatique 2p-1s. Le collapse électron-accepteur dans le régime préthermique aboutit à la formation d'un radical anionique ; celui-ci peut être instable sous l'effet d'une orbitale antiliante (partie basse de la figure). Ainsi, en présence d'un accepteur à pont disulfure (RSSR), la formation, puis la rupture d'une liaison à deux centres-trois électrons $2\sigma^*1\sigma^*$ induit de nouveaux fragments radicalaires [34-35].

à l'ordre local, influencer les probabilités de transferts de charge ultra-rapides (électron-proton). Des applications potentielles en radiobiologie, notamment au niveau de la radio-sensibilisation de certains cancers, nécessitent la prise en compte de problématiques complexes directement liées à la chimie d'états transitoires dont la durée de vie n'excède pas 10^{-12} s. Les dommages radio-induits par voie radicalaire directe sur des architectures biomoléculaires telles que les acides nucléiques sont une piste explorée depuis quelques années [37]. Plus récemment, dans le cadre du programme européen COST P9 « Radiation damage of biomolecular systems », la femtochimie des hautes énergies ouvre de nouvelles perspectives [38]. Dans la mesure où le dépôt spatio-temporel d'énergie est plus sélectif (dosimétrie à l'échelle nanométrique), il devient possible de mettre à profit, au sein

d'un espace confiné, le rôle des potentiels d'oxydoréduction dépendant du temps lors du largage de drogues par fragmentation réductrice d'une pro-droque.

D'autres enjeux transdisciplinaires

Comme nous l'avons indiqué en introduction, les applications des nouvelles sources de particules couvrent de nombreux domaines, souvent interdisciplinaires. C'est pourquoi, dans le cadre de l'Année mondiale de la physique, nous ne pourrions terminer cette publication sans évoquer très brièvement quelques exemples déjà bien identifiés.

Radiographie γ dans le domaine submillimétrique

Actuellement, les défauts contenus dans un matériau peuvent être étudiés par la radiographie γ à partir de faisceaux d'électrons énergétiques obtenus dans des accélérateurs du type LINAC. La taille radiale du faisceau d'électrons (typiquement de quelques millimètres pour des accélérateurs conventionnels de 20 MeV) ne permet pas de visualiser des défauts dont les dimensions sont submillimétriques. En irradiant un milieu solide de nombre Z élevé par le faisceau d'électrons de très haute énergie obtenu par interaction laser-plasma, il est possible de convertir efficacement l'énergie des électrons relativistes en un rayonnement électromagnétique de freinage, de très haute énergie (rayonnement γ), tout en conservant une taille de source submillimétrique. La production de telles sources γ , de plusieurs MeV, compactes, brillantes et énergétiques, ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude non destructive de la matière dense. Doré et déjà, des applications en physique des matériaux sont envisagées par les industries automobile et aéronautique.

Ainsi, les dimensions submillimétriques d'une telle source γ permettent de sonder des défauts de petites tailles contenus dans la matière. La partie gauche de la figure 12 représente l'image 3D d'un objet dense et complexe constitué d'une sphère creuse en tungstène ($Z = 74$) de 2 cm de diamètre. Sur sa paroi interne, cette sphère possède des structures sinusoïdales. Une radiographie γ de cet objet est représentée sur l'image de droite de la figure. Au cours de cette étude radiographique, la taille de la source de rayonnement γ a été estimée à moins de $400 \mu\text{m}$ [39]. Les structures sinusoïdales à l'intérieur de la sphère sont identifiables. Une telle précision ne peut être obtenue avec les accélérateurs conventionnels équivalents de type LINAC.

Vers de nouvelles perspectives médicales

Les sources de rayonnement X produites par ralentissement de faisceaux d'électrons issus des LINACS conventionnels sont habituellement utilisées pour le traitement de cancer par radiothérapie. De tels accélérateurs délivrent des faisceaux d'électrons d'énergies autour de 20 MeV, inadaptés

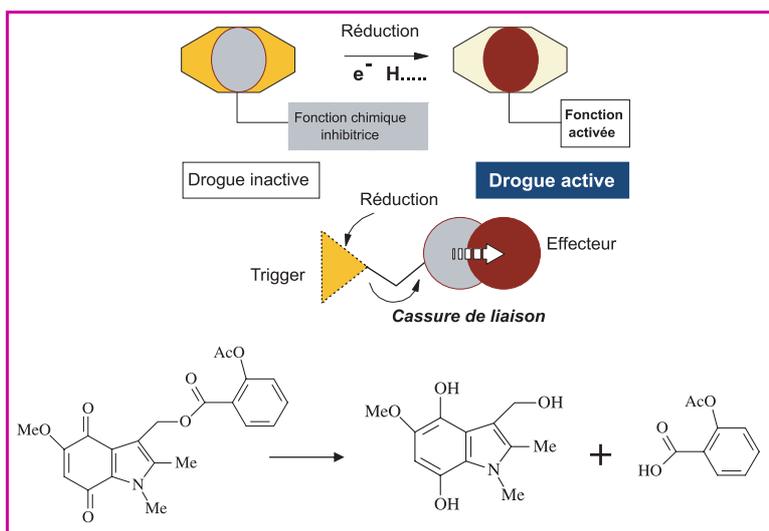


Figure 11 - Application de la sélectivité de mécanismes radicalaires ultra-rapides à la libération de pro-drogue en radiobiologie.

Deux stratégies sont envisagées pour aboutir à la libération « *in situ* » de drogue active dans un compartiment de cellule cancéreuse : activation d'une fonction moléculaire par réduction univalente ou par cassure d'une liaison trigger-effecteur. Un exemple de libération d'aspirine par clivage bioréducteur d'une pro-drogue à base de quinone (indolequinone) est donné dans la partie basse de la figure. D'après [37].

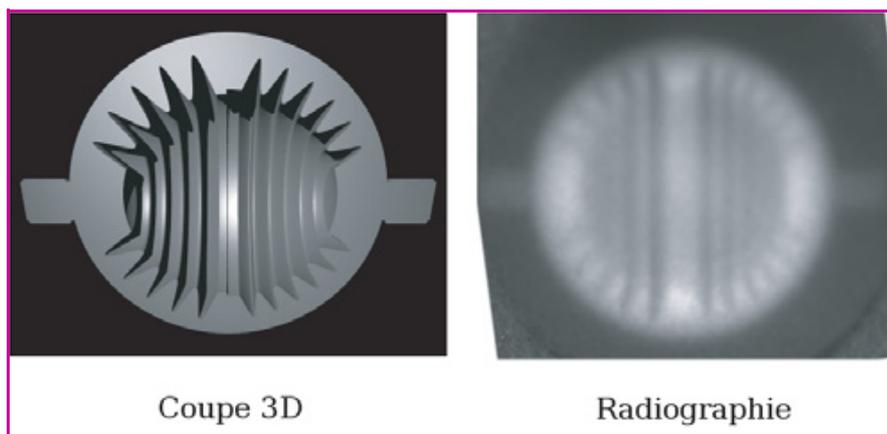


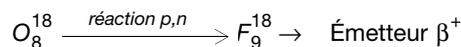
Figure 12 - A gauche : coupe d'un objet en 3D, composé d'une sphère creuse en tungstène de 2 cm de diamètre, dont les parois internes révèlent des structures sinusoidales. A droite : image obtenue par radiographie γ à partir d'une source compacte submillimétrique d'électrons relativistes.

pour les traitements à des profondeurs supérieures à 10 cm. L'énergie et les caractéristiques spatiales (faible divergence, petite taille transverse de la source) des électrons produits par laser représentent donc des atouts significatifs pour la radiothérapie, notamment au niveau de l'optimisation du profil du dépôt de dose. Les profils longitudinaux et latéraux peuvent être calculés avec précision [40] à l'aide de simulation Monte-Carlo. La figure 13 représente les courbes isodoses calculées dans un volume d'eau placé à 30 cm de la source d'électrons quasi monoénergétique à 170 MeV [9]. Les dimensions du volume sont de 40 cm dans la direction longitudinale et 4 cm dans la direction transverse. Le dépôt de dose pénètre en profondeur (jusqu'à 46 cm pour des électrons de 170 MeV) et est très étroit latéralement. Le profil de dose associé devrait être favorable au traitement sélectif de tumeurs localisées près de tissus sains et sensibles au rayonnement, notamment en évitant les dommages radio-induits collatéraux. Un autre avantage de ces faisceaux de

plus grandes énergies concerne le traitement de patients atteints d'obésité et dont la population ne cesse d'augmenter dans certains pays. En effet, il est alors nécessaire de disposer de faisceaux ionisants pénétrants plus profondément les tissus.

Pour rester dans le domaine des applications biomédicales, la protonthérapie pourrait bénéficier des avancées faites dans le domaine des sources pulsées de proton. Des résultats expérimentaux déjà obtenus avec le laser de 20 TW montrent l'accélération de protons à des énergies supérieures à 12 MeV. Dans le même temps, les simulations numériques indiquent qu'un laser femtoseconde petawatt (1 PW = 10^{15} W) fonctionnant à une cadence de 10 hertz pourrait produire des protons d'énergie supérieure à 200 MeV, en nombre suffisant pour utiliser le profil de dose en profondeur (pic de Bragg) dans le traitement de certaines tumeurs cancéreuses profondes. Cette approche pourrait permettre à terme de produire des faisceaux de protons à des coûts plus faibles et de proposer cette thérapie à de plus nombreux centres hospitaliers [41].

Une autre application en cours d'étude concerne la production de radio-isotopes, émetteurs de positrons (e^+) pour la PET (tomographie par émission de positron), technique qui permet la localisation des tumeurs cancéreuses. Ainsi, une cible contenant de l'oxygène 18 (^{18}O) et irradiée par un faisceau de protons ultra-bref de quelques MeV permet d'obtenir une réaction nucléaire de type p,n, conduisant à la formation d'un nouvel élément radioactif, le fluor 18 (^{18}F) :



Le fluor 18, émetteur de positrons (e^+), a une durée de vie de 110 minutes. Intégré à une molécule organique, cet isotope sert de marqueur et, par désintégration radioactive, permet de faire de l'imagerie à l'aide d'une caméra à positron. Ainsi, le fluor-diglycosyl (FDG) injecté à un patient donne des images tomographiques en temps réel de régions de l'organisme pour lesquelles le métabolisme du FDG est particulièrement actif. Pour cette application,

l'énergie optimale des protons (quelques MeV) est déjà largement atteinte avec des lasers de puissance existants [42]. L'optimisation des cibles et des paramètres du laser devrait rapidement permettre d'augmenter le nombre d'émetteurs e^+ et d'étudier le transfert technologique.

De tels transferts, qu'ils concernent la radiothérapie avec des électrons ou des protons, ou bien la production de radio-isotopes, pourraient entraîner une réduction du coût d'exploitation des installations dans le secteur des sciences du vivant.

En conclusion

Avec le développement de systèmes laser encore plus compacts et performants (« table-top laser systems »), l'émergence de ces nouvelles sources laisse donc présager de nouveaux développements très compétitifs au niveau international, non seulement dans le domaine de la physique

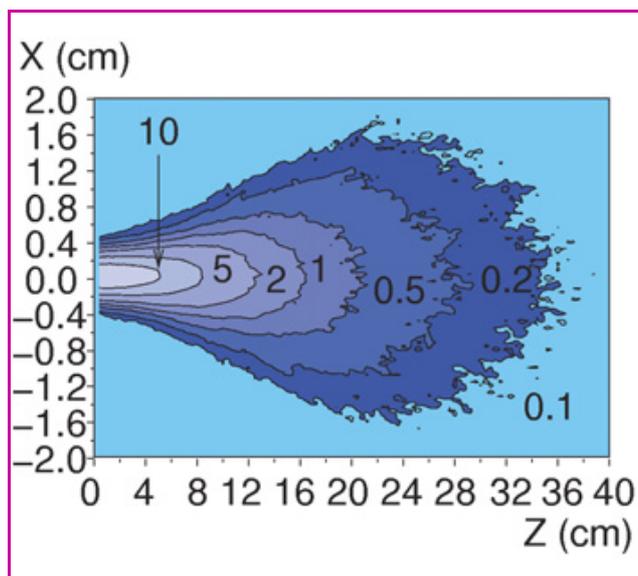


Figure 13 - Simulation du dépôt de dose* (énergie déposée par unité de masse) dans un volume d'eau homogène placé à 30 cm de la source d'électrons quasi monoénergétique (figure 3) obtenue lors de l'interaction laser-plasma.

Le dépôt pénètre en profondeur et la pénombre transverse est très étroite à de telles énergies. Les valeurs des isodoses représentées sont exprimées en Gy/nC. La charge contenue dans le faisceau d'électrons est typiquement de 0,5 nC.

des hautes intensités, mais également dans d'autres disciplines pour lesquelles la maîtrise du dépôt de dose représente une avancée majeure ; c'est le cas de la femtochimie des hautes énergies et de la radiobiologie fondamentale. Une telle avancée devrait permettre, à terme, le contrôle sélectif d'étapes radicalaires très fugaces et dont les effets amplificateurs dans le régime préthermique induisent des dommages biologiques majeurs, souvent irréversibles. Il est donc souhaitable de contrôler ces dommages le plus précocement possible, au niveau moléculaire, voire submoléculaire.

Enfin, un dernier aspect de cette interaction particule-matière dans le régime relativiste est la production de faisceaux de rayonnement X ultra-bref (sub-picosecondes) obtenu directement lors de l'oscillation des électrons dans la bulle de plasma [43], ou en envoyant le faisceau d'électrons dans un onduleur. Des schémas de laser à électrons libres (XFEL) compact sont en cours d'étude. Une telle source X ultra-brève est fondamentale pour l'étude de structures transitoires à l'intérieur d'architectures moléculaires complexes.

Les résultats présentés ici ont vivement intéressé la communauté scientifique internationale, et aujourd'hui, de nombreux projets d'accélérateurs laser plasma [44] impliquant des financements de plusieurs dizaines de millions d'euros sont déjà en cours de réalisation aux États-Unis, en Europe et en Asie. Dans le cadre des pôles de compétitivité à vocation internationale, il est souhaitable que des équipes françaises participent à cette nouvelle dynamique pour laquelle sciences physiques, sciences chimiques et sciences du vivant sont totalement parties prenantes.

Remerciements

Les auteurs remercient la Commission européenne pour son soutien aux infrastructures recherche et au programme COST P9, ainsi que la DGA, le CNRS et l'Inserm.

Références

- [1] Diels J.C., Rudolph W., *Ultrashort laser pulse phenomena*, Academic Press INC, Londres, **1996**.
- [2] Ruillière C., *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*, Springer-Verlag, **1998**.
- [3] Sciences aux temps ultracourts, *Rapport sur la science et la technologie n° 9*, Académie des sciences, Tec & Doc, **2000**.
- [4] a) Hopkins J.M., Sibbett W., Lasers à impulsions ultracourtes, *Pour la science*, **2000**, 277, p. 86 ; b) Balcou P., Hulin D., Des attosecondes au petawatt, la lumière extrême, *Le Bup*, hors série, **2005**, 863, p. 11.
- [5] *Ultrafast reaction dynamics and solvent effects*, Y. Gauduel, P.J. Rossky (eds), AIP Press, New York, **1994**, 298.
- [6] Zewail A.H., Femtochemistry: dynamics with atomic resolution, *Femtochemistry and Femtobiology*, V. Sundström (ed), World Scientific, Singapour, **1997**.
- [7] La femtochimie, *L'Act. Chim.*, févr. **2001** (numéro thématique).
- [8] Gauduel Y., La chimie en temps réel, *La Recherche*, **2001**, hors série n° 5, p. 48.
- [9] *Femtochemistry and femtobiology, ultrafast events in molecular sciences*, M. Martin, J.T. Hynes (eds), Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- [10] Zewail A.H., Nobel lecture, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, p. 5660.
- [11] Voir la série d'articles dédiés à l'Année mondiale de la physique, *L'Act. Chim.*, **2005**, 283, 284, 287, 289 et 292.
- [12] Wulff M., Ursby T., Bourgeois D., Schotte F., Zontone F., Lorenzen M., New opportunities for times resolved X-ray scattering at the ESRF, *Journal de Chimie Physique*, **1996**, 93, p. 1915.
- [13] Wishart J.F., Accelerators for ultrafast phenomena, *Radiation chemistry: present status and future trends*, C.D. Jonah, B.S.M. Madhava Rao (eds), Elsevier, Amsterdam, **2001**, p. 21.
- [14] Tajima T., Dawson J.M., Laser electron accelerator, *Phys. Rev. Letters*, **1979**, 43, p. 267.
- [15] Amiranoff F., Baton S., Bernard D., Cros B., Descamps D., Dorchie F., Jacquet F., Malka V., Matthieussent G., Marquès J.R., Mine P., Modena A., Mora P., Morillo J., Najmudin Z., Observation of laser wakefield acceleration of electrons, *Phys. Rev. Letters*, **1998**, 81, p. 995.
- [16] Modena A., Najmudin Z., Dangor A.E., Clayton C.E., Marsh K.A., Joshi C., Malka V., Darrow C.B., Danson C.N., Neely D., Walsh F.N., Electron acceleration from the breaking of relativistic plasma waves, *Nature*, **1995**, 377, p. 606.
- [17] Malka V., Faure J., Marquès J.R., Amiranoff F., Rousseau J.P., Ranc S., Chambaret J.P., Najmudin Z., Walton B., Solodov A., Mora P., Characterization of electron beams produced by ultrashort (30fs) laser pulses, *Physics of Plasmas*, **2001**, 8, p. 2605.
- [18] Malka V., Fritzier S., Lefebvre E. et al., Electron acceleration by a wakefield forced by an intense ultra-short laser pulse, *Science*, **2002**, 298, p. 1596.
- [19] Fritzier S., Malka V., Lefebvre E., Najmudin Z., Krushelnick K., Mangles S., Rousseau J.P., Burgy F., Walton B., Dangor A.E., Emission measurements of a laser-wakefield accelerated electron beam, *Phys. Rev. Letters*, **2004**, 92, p. 16.
- [20] Malka V., A new and exciting optically induced electron source, *Europhysicsnews*, **2004**.
- [21] Pukhov A., Meyer-Ter-Vehn J., Laser wake field acceleration: the highly non-linear broken-wave regime, *Appl. Physics B*, **2002**, 74, p. 355.
- [22] Faure J., Glinec Y., Pukhov A., Kiselev Gordienko S., Lefebvre E., Rousseau J.P., Burgy F., Malka V., A laser-plasma accelerator producing monoenergetic electron beams, *Nature*, **2004**, 431, p. 541.
- [23] *Radiation chemistry, principles and applications*, Farhatziz and M.A. Rodgers (eds), VCH, **1987**.
- [24] *Early developments in radiation chemistry*, J. Kroh (ed), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [25] Kozawa T., Saeki A., Mizutani Y., Miki M., Yamamoto T., Yoshida Y., Tagawa S., ISIR subpicosecond pulse radiolysis system, *Proceedings of the 1999 Particle Accelerator Conference*, New York, **1999**, p. 596.
- [26] Belloni J., Monard H., Gobert F., Larbre J.P., Demarque A. et al., Ellyse: a picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Research. A*, **2005**, 539, p. 527.
- [27] Muroya Y., Meesungnoen J., Jay-Gerin J.P., Filali-Mouhin A., Goulet T., Katsumura Y., Mankhetkorn S., Radiolysis of liquid water: an attempt to reconcile Monte-Carlo calculations with new experimental hydrated electron yield data at early times, *Canad. J. Chem.*, **2002**, 80, p. 1367.
- [28] Pimblott S.M., La Verne J.A., Stochastic simulation of the electron radiolysis of water and aqueous solutions, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, p. 5828.
- [29] Elementary chemical processes in liquids and solutions, *Journ. de Chimie Physique* (n° spécial), **1996**, 93, p. 1577-1938.
- [30] Electron and proton transfer in chemistry and biology, *Studies in physical and theoretical chemistry*, A. Muller, H. Ratajczak, W. Junge, E. Diemann (eds), Elsevier, Amsterdam, **1992**, 78.
- [31] Gauduel Y., Ultrafast electron and proton reactivity in molecular liquids, *Ultrafast dynamics of chemical systems*, J.D. Simon (ed), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1994**, p. 81.
- [32] Gauduel Y., Fritzier S., Hallou A., Glinec Y., Malka V., Femtosecond relativistic electron beam triggered early bioradical events, *SPIE Femtosecond laser applications in biology*, **2004**, 5463, p. 86.
- [33] Brozek-Pluska B., Glijer D., Hallou A., Malka V., Gauduel Y., Direct observation of elementary radical events: low and high-energy radiation femtochemistry in solution, *Radiation physics and chemistry*, **2005**, 72, p. 149.

- [34] Gauduel Y., Gelabert H., Guilloud F., Real-time probing of a three-electron bonded radical: ultrafast one-electron reduction of a disulfide biomolecule, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 5082.
- [35] *Sulfur-centered reactive intermediates in chemistry and biology*, C. Chatgililoglu, K.D. Asmus (eds), Nato ASI Series, A197, Plenum Press, New York, **1990**.
- [36] Wardman P., Electron transfer and oxidative stress as key factors in the design of drugs selectively active in hypoxia, *Curr. Med. Chem.*, **2001**, 8, p. 739.
- [37] Radiation damage in DNA, *Structure/function relationships at early times*, A.F. Fuciarelli, J.D. Zimbrick (eds), Battelle Press, Columbus, **1995**.
- [38] Gauduel Y., Low and high energy radiation femtochemistry of biological interest, *Proceedings European conference « Radiation damage in biomolecular systems »*, **2005**, p. 16.
- [39] Glinec Y., Faure J., Le Dain L., Darbon S., Hosokai T., Santos J.J., Lefebvre E., Rousseau J.P., Burgy F., Mercier B., Malka B., High-resolution-ray radiography produced by a laser-plasma driven electron source, *Phys. Rev. Letters*, **2005**, 94, p. 025003.
- [40] Glinec Y., Faure J., Fuchs T., Szymanowski H., Oelfke U., Malka V., Radiotherapy with laser-plasma accelerators: application of an experimental quasi-monoenergetic electron beam, *Medical Physics* (accepté).
- [41] Malka A., Fritzier S., Ferrand R., Grillon G., Albaret C., Meyroneinc S., Chambaret J.-P., Antonetti A., Hulin D., Practicability of protontherapy induced by table-top laser systems, *Medical Physics*, **2004**, 31, p. 6.
- [42] Fritzier S., Malka V., Grillon G., Rousseau J.P., Burgy F., Lefebvre E., d'Humières E., Mc Kenna J.P., Ledingham K.W.D., Proton beams generated with high-intensity lasers: applications to medical isotopes production, *Appl. Phys. Letters*, **2003**, 83, p. 15.
- [43] Rousse A., Ta Phuoc K., Shah R., Pukhov A., Lefebvre E., Malka V., Kiselev S., Burgy F., Rousseau J.P., Umstadter D., Hulin D., Production of a keV X-ray beam from synchrotron radiation in relativistic laser plasma interaction, *Phys. Rev. Letters*, **2004**, 93, p. 13.
- [44] Malka V., Faure J., Lefebvre E., Electrons surfeurs pour mini-accelerateurs, *La Recherche*, **2005**, 385, p. 48.



V. Malka

Victor Malka¹

est directeur de recherche au CNRS, maître de conférence à l'École polytechnique*, responsable du Groupe Source de particules produites par laser et membre du conseil scientifique de la société européenne de physique.

Jérôme Faure²

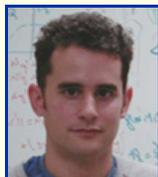
est chargé de recherche CNRS, Groupe Source de particules produites par laser, responsable du thème « accélération d'électrons par laser »*.

Yannick Glinec³

est étudiant en thèse au Laboratoire d'optique appliquée*.

Yann-Antoine Gauduel⁴

est directeur de recherche à l'Inserm*, responsable du Groupe de Femtochimie bioradi-calaire, et rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*.



J. Faure

* Laboratoire d'optique appliquée (LOA), CNRS UMR 7639, École polytechnique-ENS Techniques avancées, 91761 Palaiseau Cedex.

¹ Tél. : 01 69 31 99 03. Courriel : victor.malka@ensta.fr

² Tél. : 01 69 31 99 01. Courriel : jerome.faure@ensta.fr

³ Tél. : 01 69 31 98 33. Courriel : yannick.glinec@ensta.fr

⁴ Tél. : 01 69 31 97 26. Courriels : yann.gauduel@ensta.fr et redaction@lactualitechimique.org



Y. Glinec



Y.-A. Gauduel

KALYS
Du Naturel pour l'Industrie



Matières premières et extraits végétaux pour les Industries
Agro-Alimentaires, Pharmaceutiques, Cosmétiques et les Biotechnologies
Site-Web : www.kalys.com / E-Mail : info@kalys.com

De la physique à la chimie, et inversement

Jean-Marie Lehn

Au commencement fut le Big Bang, et la physique régna. Puis la chimie parut aux températures plus clémentes ; les particules formèrent des atomes, qui s'unirent pour donner naissance à des molécules de plus en plus complexes, qui s'associèrent à leur tour en agrégats organisés et en membranes, dessinant les cellules primitives d'où émergera la vie [1].

De la matière divisée à la matière condensée, à la matière organisée, à la matière vivante, et jusqu'à la matière pensante, l'Univers a évolué vers une complexification de la matière, par auto-organisation [2-3] sous la pression de l'information.

Comment la matière devient et est devenue complexe est la question la plus fondamentale posée à la science, puisqu'elle demande comment (et pourquoi) l'évolution de l'Univers a donné naissance à un organisme capable de se poser une telle question et de se donner les moyens d'y répondre en créant la science.

Pour autant, on pourrait au moins faire un parallèle entre la formation de la structure à l'échelle de l'Univers et à celle de la matière moléculaire.

L'auto-organisation de l'Univers résulte de l'opération de forces gravitationnelles sur des inhomogénéités initiales en densité ou en vitesse d'expansion au tout début de sa création [4].

L'auto-organisation de la matière moléculaire, vivante et non vivante [2-3] peut être considérée comme le résultat de forces électromagnétiques opérant sur une infinie diversité de combinaisons structurales possibles.

L'auto-organisation du cosmos est ainsi due à la gravitation et celle des molécules à l'interaction électromagnétique (figure 1).

Comprendre cette auto-organisation est, on peut le prétendre, plus fondamental que n'importe quelle autre entreprise scientifique, plus fondamental même que ces monuments de la science que sont la relativité générale et la

mécanique quantique, puisqu'il s'agit de comprendre comment l'évolution de l'Univers en est arrivée à générer une entité capable de créer en premier lieu la théorie de la relativité et la mécanique quantique, une entité capable, dans un raccourci radical, d'interroger l'Univers même dont il est issu !

La chimie, science de la structure et de la matière, a un rôle majeur à jouer dans ce contexte et est au cœur du monde biologique, le niveau de complexité le plus élevé que nous connaissions.

Avant l'évolution biologique, une évolution chimique spontanée a eu lieu, opérant une sélection dans la diversité des structures moléculaires sur la base de l'information moléculaire reposant sur des interactions électromagnétiques spécifiques. La chimie s'efforce de maîtriser la combinaison et la recombinaison des atomes pour former des molécules de plus en plus complexes permettant la mise en œuvre des forces intermoléculaires pour la génération de systèmes informés.

Durant ces 150 dernières années, la chimie moléculaire a développé un puissant arsenal de procédés pour créer ou rompre des liaisons covalentes entre atomes de façon contrôlée et précise et les a utilisés pour construire de nouvelles molécules et de nouveaux matériaux de plus en plus sophistiqués, présentant une gamme de propriétés originales d'un grand intérêt, autant au fondamental qu'à l'appliqué.

Par-delà la chimie moléculaire basée sur la liaison covalente, la chimie supramoléculaire développe des systèmes chimiques plus complexes à partir de composants interagissant *via* des forces intermoléculaires non covalentes [1, 5]. Elle a ouvert la voie à la mise en œuvre du concept d'information moléculaire en chimie, dans le but d'arriver progressivement à contrôler les caractéristiques spatiales (structurales) et temporelles (dynamiques) de la matière ainsi que son auto-organisation [1-3]. Elle explore le stockage de l'information au niveau moléculaire dans les caractéristiques



Figure 1 - Auto-organisation à l'échelle de l'Univers et de la matière moléculaire.

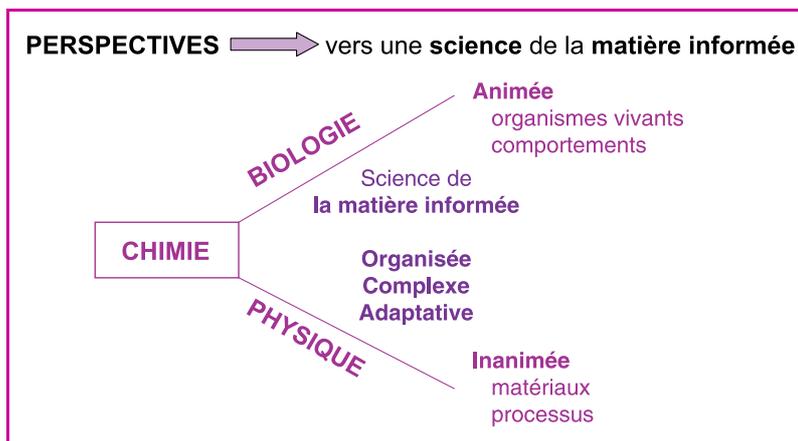


Figure 2 - La chimie comme une science de la matière informée, à l'interface de la biologie et de la physique.

structurales (géométriques et électroniques) des molécules et sa lecture, son transfert et son traitement au niveau supra-moléculaire *via* des algorithmes interactionnels opérant à travers les processus de reconnaissance moléculaire.

La chimie trace ainsi les voies et fournit les moyens permettant de révéler progressivement la manière dont s'opère la complexification de la matière par auto-organisation. En synergie avec les champs correspondants de la physique et de la biologie, elle conduit vers une science de la matière complexe, informée, auto-organisée et évolutive (*figure 2*). Le but est, au fur et à mesure, de découvrir, comprendre et

mettre en œuvre les lois qui gouvernent l'évolution de la matière, de l'inanimé à l'animé, et par là, d'acquies finalement la capacité de créer des formes nouvelles de la matière complexe.

Et c'est ainsi, qu'il y a pu y avoir dans notre Univers, sur la planète Terre, une physique, des physicien(ne)s et une Année mondiale de la physique !

Jean-Marie Lehn,
prix Nobel de chimie 1987
Strasbourg, le 28 octobre 2005



Références

- [1] Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH Weinheim, **1995**.
- [2] Eigen M., Self-organization of matter and the evolution of biological macromolecules, *Naturwissenschaften*, **1971**, *58*, p. 465 ; *Self-Organizing Systems*, F.E. Yates (ed), Plenum, New York, **1987**.
- [3] Lehn J.-M., Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*, p. 4763 ; Lehn J.-M., Toward self-organization and complex matter, *Science*, **2002**, *295*, p. 2400.
- [4] Rees M.J., *Our Cosmic Habitat*, Princeton, NJ: Princeton University Press, **2003** ; Coles P., *Cosmology: A Very Short Introduction*, Oxford Paperbacks, **2001** ; Ferreira P.G., The cosmic microwave background, *Physics World*, avril **2003**, p. 27.
- [5] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn (eds), Pergamon, Oxford, **1996**.

SERVIER
La découverte et la vie

www.servier.fr

1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

Prix Galien du Médicament 2005
Catégorie médicament utilisé en médecine de ville

- 16 000 collaborateurs
- 2500 chercheurs y préparent les médicaments du futur
- Près de 25% du chiffre d'affaires consacrés à la Recherche et au Développement
- 33 molécules actuellement en Recherche et Développement, dont 3 en phase III, en particulier dans les domaines suivants : diabète, pathologies cardiovasculaires, neurosciences, cancérologie, rhumatologie
- 22 nouveaux projets de recherche couvrent également ces axes thérapeutiques
- Une présence sur les 5 continents, dans 140 pays
- 80% des médicaments Servier sont consommés à l'International
- Un chiffre d'affaires de 2,5 milliards d'euros

SERVIER – 22, rue Garnier – 92578 Neuilly-sur-Seine Cedex – Tél. 01.55.72.60.00

06 HP 032 IF

La maladie des os de verre

L'espoir des bisphosphonates

Laure Joumel

L'ostéogenèse imparfaite, surnommée maladie des os de verre, est une affection osseuse constitutionnelle qui est responsable d'une fragilité du squelette. Les formes viables sont dites maladie de Lobsstein, par opposition aux formes sévères ou létales, appelées maladie de Porak et Durante. Ces termes, ainsi que la classification de Marroteaux, sont peu à peu abandonnés car ils entretiennent la confusion, empêchant un rapprochement international des observations effectuées sur cette maladie.

L'ostéogenèse imparfaite est ce que l'on appelle une maladie orpheline ou rare. Une maladie est désignée « rare » lorsqu'elle touche moins d'un habitant sur 2 000, soit pour la France, moins de 30 000 personnes. Ces maladies sont les abandonnées de la médecine et souffrent d'un déficit de connaissances médicales. En effet, le nombre insuffisant de malades recensés ne permet pas une validation scientifique des résultats de la recherche. Et c'est là où réside le problème... Les personnes atteintes ont trop peu d'espoir de voir un médicament efficace se développer. Du fait de leur rareté, ces maladies sont jugées « non rentables » par les laboratoires de l'industrie pharmaceutique. Dans le cas de l'ostéoge-

nèse imparfaite, l'espoir d'un quotidien meilleur est né avec le traitement par les bisphosphonates.

L'ostéogenèse imparfaite

Les symptômes de la maladie

Les fractures à répétition sont les symptômes les plus éprouvants et visibles de la maladie quel que soit son stade. Au-delà, l'ostéogenèse imparfaite présente de très nombreuses différences de gravité suivant les formes. Certaines d'entre elles vont provoquer des déformations osseuses avec des conséquences plus ou moins sévères (défaut de croissance et déviation vertébrale), alors que d'autres sont relativement bénignes avec une croissance sensiblement normale.

Son origine : une mutation du collagène de type I

Une mutation génétique est un changement ou une altération se produisant dans un gène et l'empêchant de

Encadré 1

L'Association de l'Ostéogenèse Imparfaite fête ses 20 ans cette année

L'hippocampe est l'emblème de l'association car c'est un petit animal marin qui, hors de l'eau, se casse comme les « personnes OI », selon l'expression familièrement employée. La couleur verte représente l'espoir, et le jaune, la fragilité. Les raies vertes et jaunes sont décalées pour rappeler la fracture osseuse.

Cela représente bien l'AOI : l'espoir et la revendication d'être soi-même avec la maladie. Nicole Champavier, grand-mère d'une petite OI de cinq ans et présidente de l'AOI, présente l'association.

Pourquoi cette association ?

Devant la méconnaissance générale de cette pathologie, notre association s'est donnée pour mission essentielle de rompre l'isolement que la rareté et la méconnaissance de la maladie entraînent et d'instaurer un lien d'écoute et de rencontre entre ses membres.



Nicole Champavier, présidente de l'AOI. ©L. Joumel

Une de nos actions importantes pour cela est l'organisation des Journées nationales de l'ostéogenèse imparfaite qui ont lieu chaque année dans une ville différente.

Comment s'organise-t-elle ?

L'AOI, dont le rayonnement est national, est organisée autour d'un Conseil d'administration et

d'un Conseil scientifique, et regroupe les malades, les familles, ainsi que tous ceux qui acceptent de prendre en charge cette maladie rare. Elle compte environ 700 adhérents. Ses ressources, toujours insuffisantes, proviennent des cotisants et des dons de sympathisants. Elle ne fait

l'objet d'aucune subvention officielle régulière. Nous sommes donc tous bénévoles sauf Nadine Dault et Nathalie Bertin, secrétaires, les clefs de voûte de l'association ! Les Français sont pourtant touchés par les maladies rares et des manifestations comme le Téléthon sont toujours un succès, mais l'AOI ne bénéficie pas de retombée directe.

Quel est son objectif ?

Grâce à son Conseil scientifique, l'AOI apporte notamment son soutien au développement de nouveaux médicaments. Par ailleurs, elle possède l'agrément d'« Organisme de formation ». C'est-à-dire que nous organisons tous les ans une journée de formation et d'information sur cette maladie rare, régulièrement suivie par des médecins et du personnel paramédical.

Le prochain défi de l'association est l'élaboration d'un protocole uniformisé européen sur l'utilisation des bisphosphonates chez les enfants.

• Pour en savoir plus :

Association de l'Ostéogenèse Imparfaite. Tél. : 03 22 66 84 70. www.aoi.asso.fr



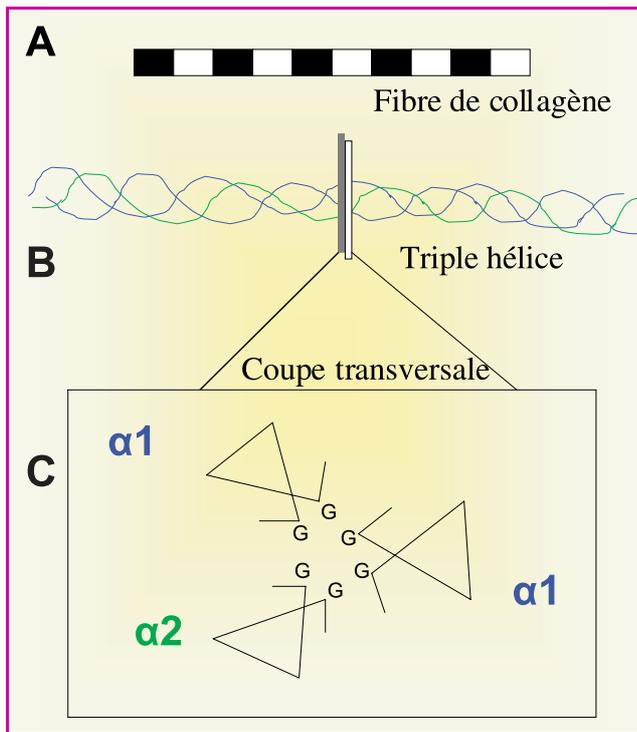


Figure 1 - Organisation des fibres et molécules du collagène.

A : représentation d'une fibre de collagène en microscopie électronique. Les zones noires correspondent au trou formé entre les molécules ; B : une molécule de collagène. Les deux chaînes α_1 sont en bleu et la chaîne α_2 en vert ; C : coupe transversale d'une triple hélice de collagène. Les « G » correspondent aux résidus glycine, localisés à l'intérieur de l'hélice.

fonctionner. Dans 90 % des cas d'ostéogenèse imparfaite, une mutation génétique du collagène de type I est responsable de la fragilité osseuse. La trame de l'os est constituée de protéines organisées en fibres (collagène de type I lui conférant sa résistance à l'étirement) dans laquelle viennent se déposer des cristaux d'hydroxyapatite (formule moyenne : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Le collagène confère à l'os une consistance caoutchouteuse et l'apatite, une apparence calcaireuse ainsi qu'une certaine friabilité. La substance fondamentale de l'os est, elle, composée de plusieurs types de cellules : les ostéoblastes qui assurent sa formation, et les ostéoclastes qui digèrent le tissu osseux. C'est cet équilibre dynamique entre ces cellules qui est touché dans cette

maladie. En fait, les ostéoclastes prennent le dessus, d'où la fragilité du squelette. En microscopie électronique, les fibres de collagène élémentaires présentent une striation périodique ou fibrilles, groupées parallèlement en faisceau (figure 1). Les molécules de collagène de type I sont formées par trois chaînes polypeptidiques qui s'enroulent en triple hélice. Il s'agit de deux chaînes α_1 et d'une chaîne α_2 qui sont codées respectivement par les chromosomes 17 et 7. Ces trois chaînes sont elles-mêmes hélicoïdales, ce qui forme un vide où, une fois sur trois, un résidu d'acide aminé vient s'y positionner, soit au cœur de la triple hélice. C'est là aussi que viendra se déposer le cristal d'apatite au cours de la minéralisation osseuse. La glycine ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), le plus petit acide aminé, est le seul à pouvoir se situer à cet endroit sans perturber la régularité de la triple hélice.

Une maladie transmissible

Les mutations du collagène de type I sont dites « dominantes », c'est-à-dire que lorsqu'un gène est muté, il entraînera obligatoirement des symptômes (on parle de mutation responsable à l'état hétérozygote). Et la probabilité pour qu'une personne atteinte transmette la maladie à son enfant est donc de 50 %.

En regardant les familles, on s'aperçoit qu'il existe une grande variabilité du mode de transmission. Chez certaines, la maladie se transmet de génération en génération, la transmission est donc bien dominante. Mais il arrive qu'une mutation apparaisse brutalement dans une famille ; il s'agit d'une transformation du caractère héréditaire à un moment donné, ponctuel, qui, une fois apparue se transmet avec un risque de 1/2. Il s'est trouvé dans certaines familles des cas où deux enfants d'une même fratrie sont atteints alors que les parents sont sains. Face à ce genre de cas, on penserait à une maladie récessive. Martine Le Merrer, directeur de recherche à l'INSERM, chercheur clinicien attaché à l'Hôpital Necker à l'unité Recherche sur les maladies handicap de l'enfant et responsable du Centre de référence sur les maladies osseuses, l'explique : « On a étudié ces enfants, et on s'est aperçu qu'ils présentaient une mutation dominante ». Chacun de ces enfants aurait subi une mutation du gène entraînant la maladie. « Pour ces cas particuliers, on a évoqué la « mosaïque », développe Martine Le Merrer. Certains parents peuvent avoir dans leurs ovules ou spermatozoïdes une mutation, eux-mêmes n'ayant pas la mutation dans l'ensemble de leurs cellules, mais il existe un petit nombre de

Encadré 2

Coup de colère contre le système : le problème de la suspicion de maltraitance

Autour de la maladie des os de verre, il y a controverse. Ces dernières années, trop de parents d'enfant atteint d'ostéogenèse imparfaite se sont vus accusés de maltraitance. « Pensez diagnostic avant maltraitance » implore aux médecins Nourredine Bouricha, papa de Camélia, 11 ans, atteinte de la maladie.

Il y a dix ans, lors d'une fracture de leur fille Camélia, Nourredine et Djamil Bouricha, lyonnais, ont été accusés de maltraitance. Camélia fut immédiatement placée dans un centre de protection de la petite enfance jusqu'à ce que le diagnostic d'ostéogenèse imparfaite vienne, un mois après, rétablir la vérité. Dès lors, les parents de Camélia se sont battus avec une immense énergie pour que les responsabilités à l'origine de cette erreur soient clairement définies.

Le 18 janvier 2005, suite à dix années de bataille juridique, le tribunal administratif de Lyon reconnaissait enfin l'erreur de

diagnostic. Depuis toujours, l'Association de l'Ostéogenèse Imparfaite apporte son soutien aux familles et multiplie les démarches auprès des instances françaises. L'ostéogenèse imparfaite, maladie rare et donc même peu connue du corps médical, peut aussi être difficile à diagnostiquer. Par conséquent, l'AOI demande qu'avant tout signalement de maltraitance, l'enfant soit impérativement examiné par un spécialiste de cette pathologie. Cette requête a fini par être entendue, puisqu'en avril 2005, à Lyon, lors des Journées nationales annuelles de la maladie organisées par l'association, le Garde des Sceaux, Dominique Perben, est venu annoncer qu'il avait mis en place un groupe de travail pluridisciplinaire chargé de trouver une solution à ce douloureux problème. Il a par ailleurs, souligné le « formidable travail d'écoute et d'aide » entamé par l'AOI depuis vingt ans.

Nicole Champavier et Laure Joumel

cellules, dont les cellules reproductrices, qui vont avoir subi la mutation. Ce phénomène se déroule au moment de la fécondation de l'individu, mais dans les divisions ultérieures. Par exemple, si vous avez des cellules précurseurs dans les ovaires d'une dame, elle va fabriquer plusieurs ovules qui seront porteurs de la mutation ; nous sommes alors en présence d'un cas de mosaïque : les deux parents sont porteurs sains mais ont plusieurs enfants atteints dans une même fratrie, et c'est le cas que l'on retrouve dans les maladies récessives. Mais ces aspects là sont expliqués par la mosaïque et non pas par la récessivité ». Elle résume : « sur un plan général, on peut dire que le mode de transmission de l'ostéogenèse imparfaite est dominant, qu'il existe un tout petit nombre d'autres modes. Lorsqu'on se trouve dans le cas de deux parents sains et d'enfants atteints, il faut plutôt incriminer la possibilité d'une mosaïque germinale plutôt qu'un mode de transmission récessif ».

A l'interface chimie/médecine, l'espoir d'un traitement : les bisphosphonates

La molécule de bisphosphonate simule, par sa forme, la molécule de pyrophosphate qui se trouve naturellement dans l'os (figure 2). Mais son avantage est d'être très difficilement résorbable. La résorption osseuse, accélérée dans l'ostéogenèse imparfaite, expliquant une partie de la fragilité osseuse, est donc ralentie par les bisphosphonates.

« Par contre, ces bisphosphonates n'agissent pas sur la cause de la maladie, à savoir la mutation du collagène de type I et par conséquence, l'objectif de ce traitement n'est pas de soigner la maladie mais d'en pallier les symptômes, c'est un traitement adjuvant » précise Martine Le Merrer.

Les bisphosphonates combattent la destruction osseuse qui est inéluctable dans le cas d'une ostéogenèse imparfaite. « Ces molécules ont pour but de maintenir l'os dans l'état (mauvais) où il se trouve, d'empêcher qu'il s'aggrave. Vous n'êtes donc pas guéri, mais ce médicament ralentit la diminution osseuse et calme la douleur » explique Martine Le Merrer.

Étude clinique

Le premier essai clinique sur des adultes, officiel et contrôlé sous protocole, est l'essai ALOIA, mené en 2004

Encadré 3

Quelques chiffres

- On dénombrerait près de 8 000 maladies rares dans le monde.
- Plus de 3 millions de français sont atteints d'une maladie rare.
- En France, on estime que 3 à 4 000 personnes souffrent d'ostéogenèse imparfaite.
- 3 maladies rares sur 4 sont des maladies pédiatriques générant des incapacités sévères.
- 80 % des maladies rares sont des maladies génétiques.
- Chaque année, il y a environ 50 enfants qui naissent atteints de la maladie.

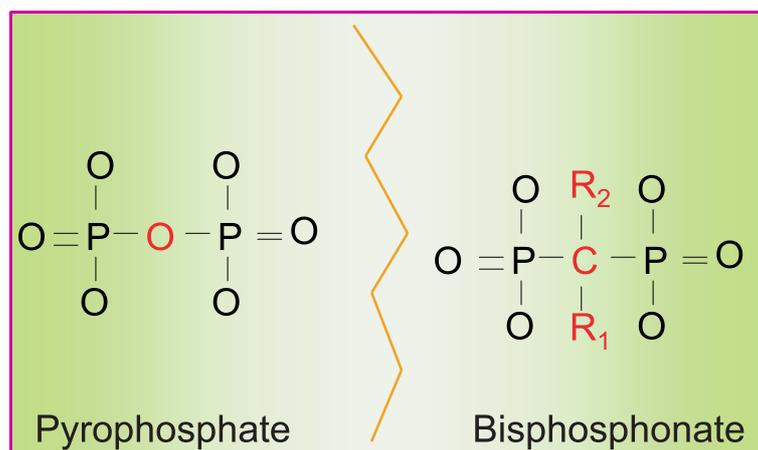


Figure 2 - La molécule de bisphosphonate simule par sa forme la molécule de pyrophosphate qui se trouve dans l'os.

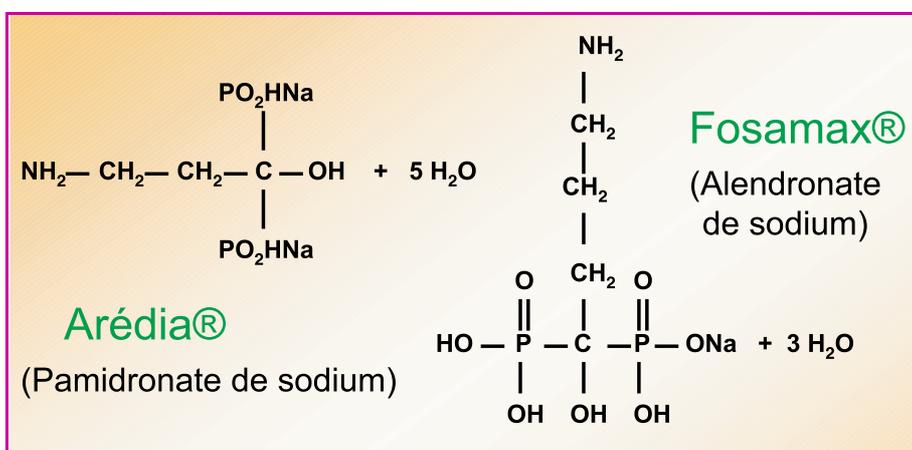


Figure 3 - Formules structurales du Fosamax® et de l'Alendronate®, bisphosphonates : inhibiteurs de la résorption osseuse.

grâce à l'action conjuguée de l'Association de l'Ostéogenèse Imparfaite (AOI) et de son Conseil scientifique.

En France, 60 membres de l'association y ont participé volontairement. Ainsi, Mathilde, 25 ans, s'est rendu à Lyon tous les six mois pendant trois ans : « J'espère que mon cas pourra aider la recherche » déclare-t-elle, la voix remplie d'espoir. Cet essai a été réalisé sur des patients adultes, ne présentant pas une grande immobilisation, avec du Fosamax®, bisphosphonate de 2^e génération (figure 3). C'est une étude en double aveugle : l'alendronate de sodium (Fosamax®) et un placebo ont été administrés sous le contrôle du Pr P.-J. Meunier et du Dr G. Chevrel au CHU de Lyon. Ce travail était soutenu par le Ministère de la Santé, les Laboratoires Mercks Sharp & Dohm et l'AOI. Cette expérience avait pour but de démontrer l'efficacité des bisphosphonates chez l'adulte atteint, en mesurant l'effet sur la densitométrie et sur le ressenti des patients. L'ostéogenèse imparfaite est une maladie où la fréquence des fractures diminue à l'âge adulte pour voir apparaître d'autres problèmes comme des tassements vertébraux et des douleurs importantes. On espérait donc diminuer l'ostéoporose de ces personnes atteintes d'ostéogenèse imparfaite faible. Sur le papier, les résultats sont positifs : la densitométrie a augmenté.

Encadré 4

« On nous rencontre une fois et on ne nous oublie pas ! »



Chantal Gatine, témoignage d'une vie hors du commun. ©L. Joumel

Chantal Gatine, 46 ans, est atteinte d'une forme sévère d'ostéogénèse imparfaite. Elle mesure 1,05 m et pèse 32 kg. Elle me reçoit chez elle en Normandie pour m'offrir le témoignage d'une vie hors du commun. Il ressort d'elle une joie de vivre déroutante. Quelques instants avec elle deviennent une vraie leçon de vie.

Quel souvenir gardez-vous de votre enfance ?

Je repense surtout à la souffrance. A l'époque, on parlait du principe qu'un enfant ressentait moins la douleur... Ce qui est faux ! De ma naissance jusqu'à mes 11 ans, j'ai eu plus de 100 fractures.

Comment vos parents ont-ils réagi face à cette maladie ?

Mes parents ne connaissaient pas cette maladie, comme beaucoup de gens encore... Et avant, on cachait le plus possible le handicap. Ils étaient seuls, il n'y avait aucune association.

Vous êtes-vous sentie isolée toute votre vie à cause de la maladie ?

Si l'on se replie sur soi-même, les autres ne viendront pas vers vous. J'ai la chance d'avoir « le contact » facile, alors je ne suis pas seule. J'ai été mariée pendant vingt ans avec un homme qui n'était pas atteint de ma maladie. Je sais que cela peut surprendre mais je mène ma vie comme tout le monde.

Comment luttez-vous au quotidien face à la maladie ?

Je fais partie de l'AOI. J'en ai été la présidente pendant douze ans, de 1985 à 1997. Cette association nous aide à ne pas nous sentir isolés, nous sommes en communion. On peut s'entraider car on connaît la souffrance de l'autre.

Quels sont au quotidien les inconvénients qui vous pèsent le plus ?

Pour s'habiller, c'est dur !!! (rires) Je fais appel à une couturière pour qu'elle me fasse des habits sur mesure. Et je chausse du 29, ce qui n'est pas évident non plus !

Et plus sérieusement ?!

Il faut savoir que l'ostéogénèse, maladie des os, entraîne d'autres problèmes de santé. Lorsqu'on est enfant, on peut être atteint de dentinogénèse imparfaite (fragilité des dents de lait). Un enfant peut se casser une dent en mangeant des frites. Puis adulte, c'est souvent la surdité. Je suis devenue sourde d'une oreille à l'âge de 20 ans. Sans parler des problèmes respiratoires et des scolioses.

Vous avez l'air si forte...

Je démontre que je suis heureuse de vivre mais je me bats tous les jours. Je suis fière d'être différente des autres ! On nous rencontre une fois et on ne nous oublie pas...

Chez les enfants, leur efficacité est prouvée : le pamidronate de sodium (Arédia®) augmente la densité osseuse, diminue ainsi le nombre des fractures, et par conséquent améliore le confort de vie de ces enfants. « Toutefois, précise Martine Le Merrer, on s'est aperçu qu'un traitement sur des patients très jeunes et sur une longue période aboutit à une sidération⁽¹⁾ de l'os avec un os qui devient scléreux⁽²⁾. Ces enfants ont des absences de consolidation des fractures et des fragilités liées à un os qui est dur. Mais dans la plupart des cas, l'utilisation des bisphosphonates est positive ».

Un bilan mitigé

Actuellement, les bisphosphonates aident les patients au quotidien. « Le traitement par les bisphosphonates est un progrès, mais il reste un médicament d'appoint. Ce qu'il faut, c'est trouver le moyen de compenser le défaut du collagène pour rendre un os de bonne qualité » dénonce Martine Le Merrer.

Elle confie : « la recherche dans la maladie des os de verre, comme dans les autres maladies, passe par la compréhension de son mécanisme. Une des premières conditions pour comprendre ce mécanisme, c'est d'étudier les gènes, ce qui a été fait depuis 20 ans, mais on ne le comprend pas intimement », et poursuit : « l'objectif serait de donner à ces enfants un collagène de bonne qualité. Il faut envisager d'autres axes de recherche. Des travaux sur des greffes de cellules souches sont réalisés et les travaux de thérapies géniques représentent aussi une possibilité. »

⁽¹⁾ Sidération osseuse : arrêt brutal et intégral des fonctions de l'os.

⁽²⁾ Scléreux : se dit d'un tissu épaissi et durci, envahi par la sclérose.



Laure Joumel

est journaliste scientifique.
Courriel : joumel@lactualitechimique.org

La Fédération des Maladies Orphelines se bat chaque jour aux côtés des malades et de leurs associations :

- en aidant les personnes atteintes d'une maladie orpheline (dite aussi maladie rare) ;
- en finançant des programmes de recherche sur ces maladies oubliées et délaissées ;
- en aidant les associations de malades à se constituer et à se battre ;
- en informant et en sensibilisant le public, le personnel de santé et les pouvoirs publics ;
- en représentant les malades et en défendant leurs intérêts.

Dans le cadre de l'aide à la recherche, on trouve sur leur site web la liste des associations, la description des maladies, ainsi que les appels d'offres 2005-2006 pour les bourses et subventions de recherche.

• <http://www.maladies-orphelines.fr/>

Total : un groupe aux résultats performants

Roselyne Messal



D'excellents résultats à mi-2005

En septembre dernier, le groupe Total a révélé ses premiers résultats à mi-2005 : **+ 33 % pour le résultat net ajusté en euros** par rapport au 1^{er} semestre 2004. Le groupe qui poursuit sa stratégie de croissance et son rythme élevé d'investissements

affiche une forte progression de ses résultats opérationnels nets au 2^e trimestre 2005 dans tous les secteurs d'activité : **+ 33 % pour son secteur Amont**, **+ 52 % pour le secteur Aval** et... **+ 174 % pour la Chimie** avec un rebond de la pétrochimie et le redressement d'Arkema (figure 1) (voir les résultats contrastés du 1^{er} semestre 2004 dans *L'Act. Chim.*, 279, oct. 2004, p. 58). Dans ce contexte, Total a enregistré la plus forte progression de bénéfice net par action, soit une hausse de 45 % par rapport au 1^{er} semestre 2004, et affiche la meilleure performance parmi les majors, avec une progression de 50 % du bénéfice net par action ajusté exprimé en dollars (figure 2).

En amont, Total connaît une envolée de ses résultats suite à la hausse des prix du brut et grâce au contrôle des coûts techniques maîtrisés. De nouveaux succès ont été obtenus en exploration depuis le début de l'année,

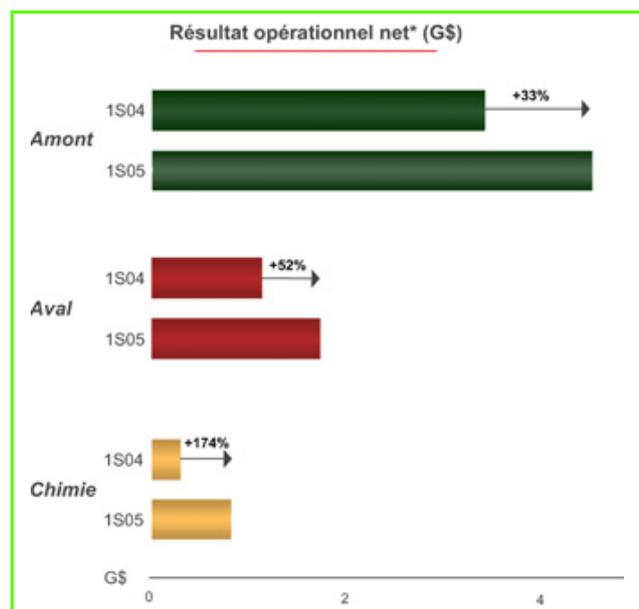


Figure 1 - Total : une très bonne performance de tous les secteurs d'activités au 1^{er} semestre 2005 (source : Total).

*résultat opérationnel net ajusté (au coût de remplacement, hors éléments non récurrents).

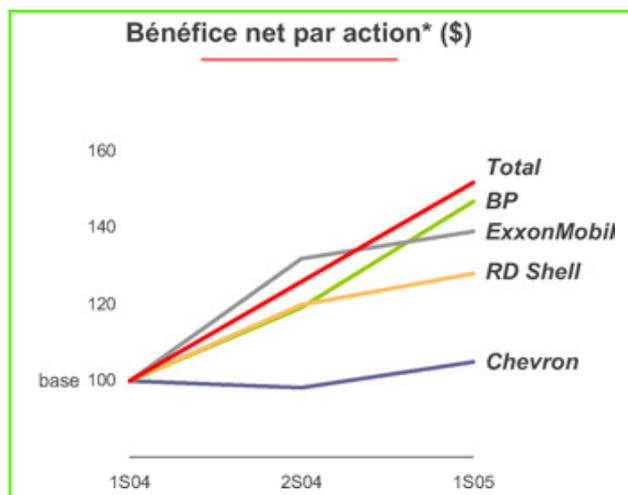


Figure 2 - La plus forte progression du bénéfice net par action parmi les majors sur un an (source : Total).

*résultats ajustés ; estimations sur la base des données publiées par les sociétés (résultat opérationnel ajusté pour BP).

notamment en Afrique. L'accord signé avec Deer Creek Energy doit permettre au groupe de franchir une nouvelle étape dans le développement de sa stratégie à long terme dans les huiles lourdes au Canada. Dans le Golfe de Guinée, le succès de sa stratégie de croissance devra lui permettre de doubler la production dans la prochaine décennie. Avec un portefeuille de productions diversifié et bien positionné, le développement du GNL (gaz naturel liquéfié) et des huiles lourdes, le groupe prévoit une croissance des productions de 3 à 4 % par an en moyenne de 2004 à 2010. Le prix du GNL, en forte hausse suite à la montée du cours du prix du pétrole, devrait donc rebaisser, mais les prix sont trop fluctuants pour une prévision ferme.

Le secteur Aval affiche une très bonne performance, avec une hausse du taux d'utilisation des capacités de raffinage, une hausse de la part des bruts soufrés et une très forte croissance de la demande de diesel (+ 4 % contre - 2 % pour l'essence) qui nécessite de s'adapter (figure 3). Total prévoit donc de doubler ses investissements sur la période 2005-2010 (nouveaux hydrocraqueurs pour augmenter la production de diesel, unités de désulfuration, modernisation d'unités, poursuite des investissements sécurité/environnement, programme d'amélioration de l'efficacité énergétique).

Du côté de la chimie

On note une amélioration importante du pôle Chimie au 1^{er} trimestre 2005, avec un rebond de la pétrochimie (moins

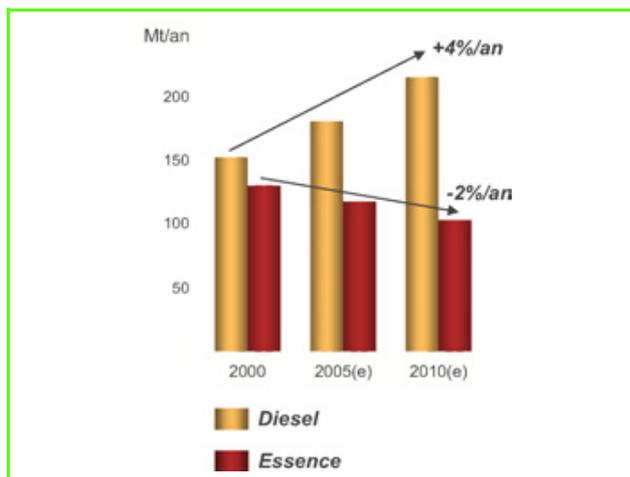


Figure 3 - La demande de carburants en Europe, avec une forte croissance de la demande de diesel (source : Total).

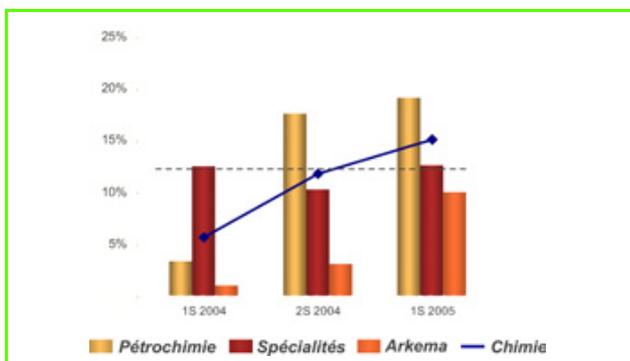


Figure 4 - Chimie : rentabilité des sous-secteurs (source : Total).

brillant au 2^e trimestre), une bonne performance des Spécialités, et le redressement progressif des résultats d'Arkema (figure 4).

La chimie de base a bénéficié de conditions de marché nettement plus favorables qu'au 2^e trimestre 2004, bien qu'en retrait sensible par rapport à celles du 1^{er} trimestre 2005, en particulier en Europe. Elle a également tiré parti de l'amélioration du taux de disponibilité des vapocraqueurs.

Tirées par la croissance économique mondiale, les spécialités ont continué d'afficher une bonne performance. La pétrochimie amorçe un rebond avec le développement progressif des positions en Asie et au Moyen-Orient, notamment en Corée du Sud (encadré 1), en Chine (nombreux postes en partenariat) et au Qatar (craqueurs d'éthane : Qapco, achèvement fin 2006 ; Qatofin, démarrage en 2008). Le groupe prévoit également une forte augmentation (10 à 20 %) dans la production des polymères d'ici 2010.

Le résultat opérationnel net ajusté de la Chimie ressort à 266 M€ au 2^e trimestre 2005 contre 109 M€ pour la même période en 2004 !

Thierry Desmarest, président du groupe, a confirmé la préparation du « spin-off » d'Arkema pour le printemps 2006 comme prévu : « Arkema n'aura pas de dettes au moment de sa séparation, le niveau de l'endettement sera comparable à l'ensemble du groupe chimique Total ». On note déjà un net redressement des résultats au 1^{er} semestre 2005 par rapport au niveau du 2^e trimestre 2004 (en particulier dans le

domaine de la Chimie industrielle) et un bon impact des plans de productivité avec un résultat opérationnel ajusté de 167 M€ et une amélioration des marges malgré une baisse en chlorochimie sur la fin du semestre. Total continue ses actions de consolidation avec une restructuration des activités chlorochimiques en France, tout en poursuivant une rationalisation de l'activité plaques PMMA en Europe (polyméthyl métacrylate, un polycarbonate utilisé comme substrat). De nouveaux projets sont en cours pour une poursuite de la croissance : thiochimie aux États-Unis, polymères techniques en France, peroxydes organiques en Chine (encadré 2), oxygénés au Canada (figure 5).

Cependant, les chiffres récents (début novembre 2005) montrent que la chimie de base a été fortement pénalisée par la hausse rapide du coût des matières premières au cours du 3^e trimestre 2005. La réduction, en septembre, de la marche des vapocraqueurs de Port Arthur (liée aux ouragans) et de Gonfreville (liée au début du grand arrêt quinquennal) a malgré tout pesé sur les derniers résultats. Même si les Spécialités continuent d'afficher une bonne performance et qu'Arkema suit sa progression, le résultat opérationnel net ajusté de la Chimie ressort à 136 M€ au 3^e trimestre 2005 contre 216 M€ pour la même période en 2004, en baisse donc malgré l'optimisme. Il faut attendre les prochains chiffres.

Des efforts d'investissement

En s'adaptant au nouvel environnement pétrolier, malgré le prix du brut relativement élevé sur les moyen et long termes et les incertitudes liées aux effets des prix du brut sur la consommation, le groupe poursuit sa politique d'investissements à un rythme élevé. La rentabilité des capitaux employés moyens du groupe a atteint le chiffre record de

Encadré 1

Total et Samsung augmentent la capacité de l'usine de Daesan en Corée du Sud

Total et Samsung ont décidé d'augmenter la capacité de leur site pétrochimique conjoint (50/50 %) sur la côte ouest de la Corée du Sud. L'investissement global proche de 600 millions de dollars ouvre la modernisation et l'extension des installations permettant aussi des économies d'énergie substantielles.

La capacité du vapocraqueur⁽¹⁾ sera portée à 850 000 tonnes/an d'éthylène contre 650 000 actuellement. Une unité de conversion d'oléfines destinée à augmenter la production de propylène sera construite. Le projet prévoit également l'installation d'une nouvelle ligne de polypropylène qui doublera la capacité actuelle de 250 000 t/an ainsi que le dégouillage⁽²⁾ de l'unité de styrène.

L'achèvement des travaux d'extension du vapocraqueur et de dégouillage de l'unité de styrène aura lieu d'ici mi-2007. Les nouvelles unités de polypropylène et de conversion d'oléfines démarreront environ six mois plus tard.

Ce projet permettra de consolider la position commerciale de Total Petrochemicals dans les pays asiatiques ; la majeure partie de la nouvelle production étant destinée aux marchés chinois de l'emballage, de l'automobile et des biens de grande consommation. Cet investissement s'inscrit dans le cadre de la stratégie de développement de Total en Asie avec pour objectif de doubler sa production de polymères d'ici à l'horizon 2010.

⁽¹⁾Vapocraqueur : unité de pétrochimie servant à produire par « craquage à la vapeur » des oléfines (éthylène, propylène...), grands intermédiaires servant notamment dans l'industrie des plastiques.

⁽²⁾Dégouillage : modification de l'installation permettant d'en augmenter la capacité de production.

Encadré 2

Arkema Changshu a démarré son unité de peroxydes organiques en Chine

Cette nouvelle unité, dont le démarrage s'est effectué avec succès au printemps 2005, a été officiellement inaugurée le 25 octobre 2005 en présence des autorités chinoises et de Thierry Le Hénaff, président-directeur général d'Arkema.

D'une capacité initiale de 3 000 t/an, cette unité renforce la présence globale d'Arkema sur le continent asiatique qui occupe désormais sur la zone Chine-Taiwan-Asie du Sud-Est une position de premier plan sur le marché des peroxydes organiques destinés à l'initiation polymérique.

Deuxième producteur mondial, Arkema exploite onze unités de production de peroxydes organiques dans le monde : en Asie (Chine, Corée, Inde et Japon), aux États-Unis (Texas et New York) et en Europe (Allemagne, France et Italie). La maîtrise technique et la force d'innovation de ces unités ont largement contribué à la réussite du projet de Changshu.

La gamme des peroxydes organiques d'Arkema, commercialisés sous la marque Luperox®, comprend des initiateurs de polymérisation, des agents de réticulation des caoutchoucs et du polyéthylène, ainsi que des agents de durcissement des résines de polyester insaturé.



Arkema Changshu, unité de production de peroxydes organiques. ©Arkema.

26 % sur les douze derniers mois, au niveau des meilleurs de l'industrie, surtout dans le secteur Amont avec de nombreux projets pour poursuivre une croissance soutenue au-delà de 2010. Total a également choisi de valoriser sa participation dans Sanofi-Aventis à 12,5 G€, en hausse de près de 20 % depuis le début 2005.

Total renforce également ses mesures en faveur de l'environnement avec une adaptation des outils de raffinage (présence dans le photovoltaïque notamment) et accentue ses programmes de R & D et ses investissements sur les énergies renouvelables avec une action en faveur des biocarburants (production d'ETBE – éthyl tertio butyl éther – pour l'essence sans plomb). Pour combler le déficit en gazole, Total est prêt à jouer un rôle actif en orientant ses efforts de recherche en France et en Europe vers les biodiesels, notamment sur la biomasse où une recherche de partenariats est encore nécessaire. « Il faut se tourner vers de nouvelles filières pour les hydrocarbures dont on risque de manquer un peu dans les années à venir » a déclaré Thierry Desmarest.

A noter que le groupe ne néglige pas non plus l'investissement humain. En Irak par exemple, où il n'est pas possible d'opérer dans des conditions satisfaisantes à ce

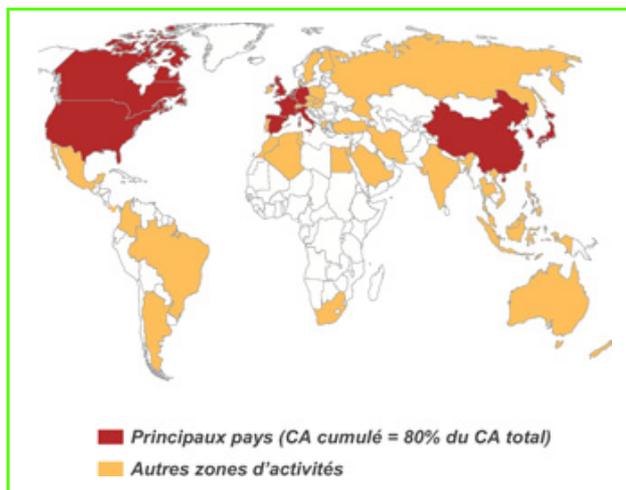


Figure 5 - Arkema : répartition du chiffre d'affaires 2004 (source : Total).

jour, Total a repris le dialogue avec le Ministre du pétrole et continue en pratique à former des cadres irakiens avec l'Institut Français du Pétrole.

Des perspectives également en hausse

Évidemment, ces résultats et perspectives tiennent compte du prix des produits pétroliers, taux de change, conditions économiques et financières mondiales. On a pu voir à quel point les cours du prix du baril de brut pouvaient fluctuer (hausse du baril à 70 \$ fin septembre, retour à 60 \$ fin octobre). Sur le plan économique, on aurait pu craindre que le cyclone Katrina qui a touché le golfe du Mexique fasse plus de dégâts, mais il faut noter que les productions du golfe du Mexique pèsent peu dans la balance (2 % de la production mondiale) et que Total, qui exportait déjà plusieurs millions de tonnes d'essence vers les États-Unis, en a probablement tiré profit. Le groupe se porte donc à merveille. Quels seront les prochains résultats ?

Début novembre, il affiche déjà + 32 % par rapport au 3^e trimestre 2004. Total détient 82,4 % de Deer Creek, franchissant ainsi l'étape prévue pour le développement de sa stratégie huiles lourdes. Encore début novembre, un nouveau projet de joint-venture entre Total et Sinochem pour la création d'un réseau de 300 stations-service dans la région de Shanghai en Chine a été signé (les deux sociétés étaient déjà associées dans un projet similaire dans le nord de la Chine et dans la raffinerie de Dalian). Et le groupe vient de signer un accord avec Neste Oil (Finlande) en vue de construire une unité de production de biodiesel de seconde génération dans l'une de ses raffineries pour un démarrage à l'horizon 2008.

En septembre dernier, le président de Total, très serein, affichait avec conviction ses objectifs dans une période qu'il a qualifiée de « haute conjoncture » : « continuer à concilier croissance et rentabilité ». Avoir su allier hausse du pétrole et efforts de productivité, voilà un bel exemple de réussite.



Roselyne Messal

est secrétaire de rédaction à *L'Actualité Chimique*.

Courriel : redaction@lactualitechimique.org

Synthèses multi-étapes sous micro-ondes en solvant ou sur support solide en « milieu sec »

Xavier Bataille, Ewa Przedpelska et Magdalena Ziminska

Résumé Cet article fournit les modes opératoires d'une série de cinq synthèses permettant d'initier des étudiants à la synthèse par activation micro-onde, dans un four domestique en solvant et en milieu sec.

Mots-clés **Micro-ondes, chimie verte, synthèse multi-étapes.**

Abstract **Solvent and solvent-free multistep synthesis under microwave activation**

This article provides the procedures of a series of five syntheses making it possible to initiate undergraduate students to the synthesis by microwave activation, in a domestic oven, in solvent and under solvent free conditions.

Keywords **Microwave, green chemistry, multistep synthesis.**

La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée. A la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux intérêts mais oblige aussi à prendre certaines précautions que nous décrivons dans cet article. Nous proposons ici une série de synthèses multi-étapes permettant d'illustrer cette technique sous ses différents aspects en l'insérant dans le cadre de deux séances de TP de 3 h pour des étudiants de niveau bac + 2.

Les synthèses sont celles des produits (2) à (6) (voir figure 1). La benzoïne (2, 2-hydroxy-1,2-diphényléthanone) est formée à partir du benzaldéhyde (1). La benzoïne est ensuite oxydée en benzile (3, 1,2-diphényléthanedione), lui-

même utilisé pour la synthèse de la phénytoïne (4, 5,5-diphénylhydantoïne ou 5,5-diphényl-2,4-imidazolidinedione), de la tétracyclone (5, tétraphénylcyclopentadiénone) et de sa réduction en hydrobenzoïne (6, 1,2-diphényléthane-1,2-diol).

Toutes les étapes seront réalisées dans un four micro-ondes domestique en opérant soit dans un solvant, soit sur support solide dans des conditions de « milieu sec », initiant les étudiants à cette technique et permettant du même coup d'illustrer cinq aspects de la synthèse organique : une formation de liaison C-C, une oxydation, une réduction, une transposition benzylique et une cyclisation par double céto-lisation-crotonisation.

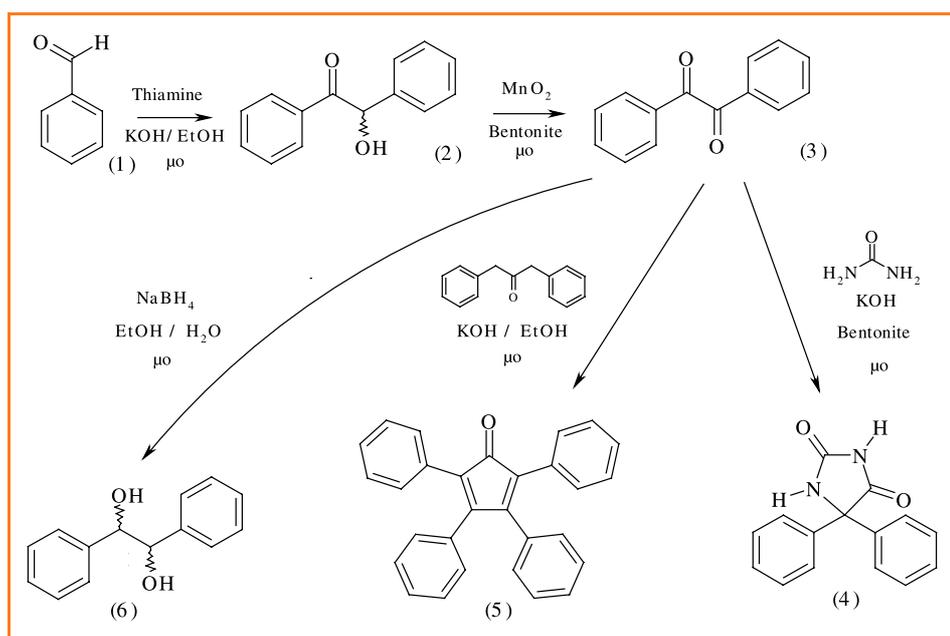


Figure 1.

La synthèse chimique assistée par les micro-ondes

C'est au cours des années 1975 que les fours micro-ondes domestiques sont apparus dans les laboratoires [1]. Utilisés initialement pour sécher la verrerie ou réaliser des réactions de minéralisation, ce n'est que depuis le milieu des années 1980 que le four à micro-ondes s'est révélé être un bon équipement pour réaliser des synthèses organiques, remplaçant le célèbre « reflux » [2]. Un chauffage au cœur de la matière assurant un gain de temps considérable (les synthèses se font en quelques minutes !) ainsi que l'augmentation de la sélectivité et du rendement d'un grand nombre de réactions ont fait que l'intérêt pour cette technique s'est très vite développé [3]. Des modes opératoires destinés à l'usage éducatif ont déjà été publiés [4]

Mais l'activation micro-ondes en four domestique se heurte à deux problèmes majeurs : celui de la surchauffe des solvants organiques et celui de la non-reproductibilité des résultats. En effet, dans un four micro-ondes domestique, un magnétron émet des hyperfréquences, ondes électromagnétiques de fréquence 2,45 GHz canalisées dans un guide d'ondes pour arriver au dessus du plateau tournant (figure 2). Ces ondes sont ensuite dispersées (on parle de four micro-ondes multimode) par réflexions multiples sur les parois créant dans le four un chauffage hétérogène : des zones froides et des zones chaudes (ou zone de champ fort, « hot spot »). C'est essentiellement ce problème d'hétérogénéité de champ qui est tenu comme responsable de la non-reproductibilité des résultats. Les industriels ont donc développé des fours monomodes où le champ d'ondes stationnaires est focalisé grâce à l'utilisation d'un guide d'ondes où les micro-ondes sont canalisées et concentrées sur l'échantillon.

Le deuxième souci que l'on rencontre avec l'utilisation des fours micro-ondes tient dans le danger que représente l'utilisation des solvants organiques. Les micro-ondes possèdent la particularité d'interagir avec les molécules présentant un moment dipolaire permanent non nul [5], créant ainsi, par basculements rapides des molécules résultant d'interactions avec le champ électrique alternatif, un échauffement local par agitation moléculaire (figure 3). Le mode de chauffage fait que l'on peut rapidement faire monter un solvant en surébullition [6], ce qui peut représenter un danger. Notons que les métaux, notamment s'ils sont réduits en poudres fines (les surfaces métalliques étant réfléchissantes) et les oxydes métalliques présentent également la particularité de monter rapidement à haute température [7].

Un apport décisif s'est produit en 1989, lorsque les équipes de Georges Bram et André Loupy [8] de l'Université d'Orsay Paris-Sud (ICMMO) et de Didier Villemin de l'ISMRA de Caen ont développé les premières synthèses sur supports solides minéraux (aluminés, gels de silice ou argiles) [9]. Utilisant les travaux déjà réalisés en activation classique, ils ont choisi de conjuguer la synthèse sur support solide et l'activation micro-ondes, évitant ainsi l'utilisation de solvants durant la réaction. Le pouvoir d'activation important des micro-ondes combiné avec la chimie sur support solide permet donc de s'affranchir de travailler avec des réactifs agressifs, et donc toxiques, et de réaliser les synthèses dans des conditions beaucoup plus douces dans des solvants moins toxiques ou sans solvant du tout quand cela est possible. Cette nouvelle approche de la synthèse chimique porte le nom de « chimie verte » [10], nouvelle dynamique animant nombre de laboratoires et cherchant à développer la chimie en respectant au mieux l'environnement. Développée en parallèle avec la sonochimie [11], la synthèse en milieu aqueux [12] ou en liquides ioniques, la chimie sur support solide [13] et la microchimie [14], elle permet d'initier à une nouvelle approche de la synthèse en laboratoire : travailler avec des petites quantités, dans des conditions douces, avec des réactifs peu agressifs, en utilisant le moins de solvant possible.

Spécificités de l'activation micro-ondes

L'activation micro-ondes résulte de deux contributions :

- une d'origine purement thermique résultant de l'agitation moléculaire causée par l'inversion des dipôles avec les alternances du champ électrique,
- une contribution spécifique, d'origine électrostatique, résultant d'interactions de type dipôles-dipôles entre les molécules polaires et le champ électrique : l'apparition de

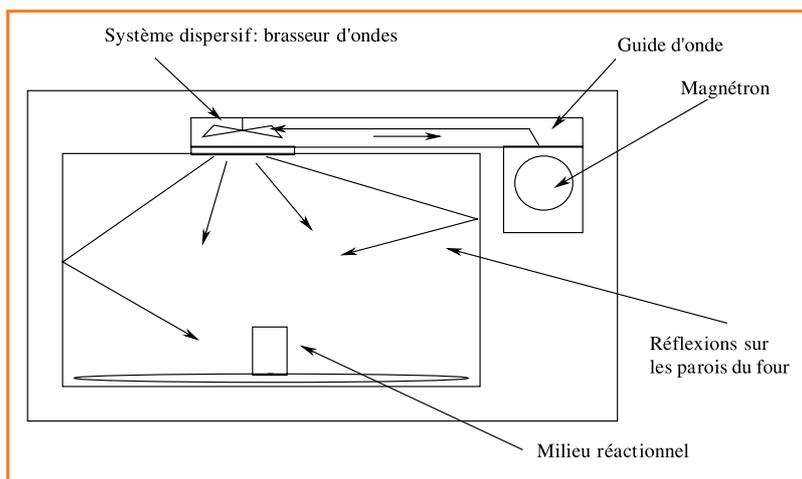


Figure 2 - Schéma de principe d'un four micro-ondes domestique.

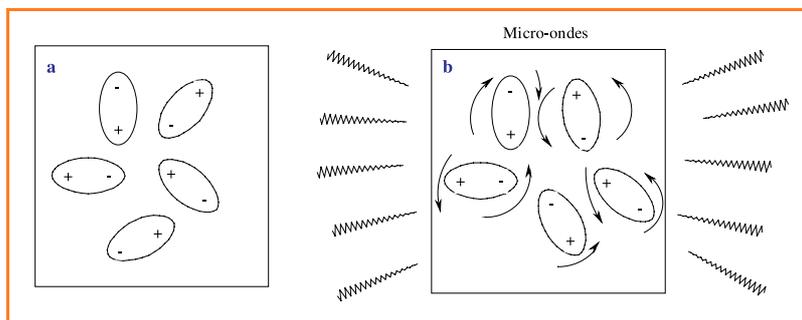


Figure 3 - Comportement des molécules (a) en absence et (b) en présence de radiations micro-ondes.

charges dans l'état de transition, comme par exemple la formation d'un intermédiaire tétraédrique dans un mécanisme d'addition-élimination, est stabilisée sous irradiation micro-ondes [15]. On a donc un effet direct sur la cinétique par la diminution de l'énergie d'activation [16].

L'importance relative de ces deux types d'effets peut être appréciée en comparant les résultats obtenus sous micro-ondes ou par chauffage classique (dans un bain d'huile thermostaté), toutes conditions égales par ailleurs (temps, température...) (figure 4).

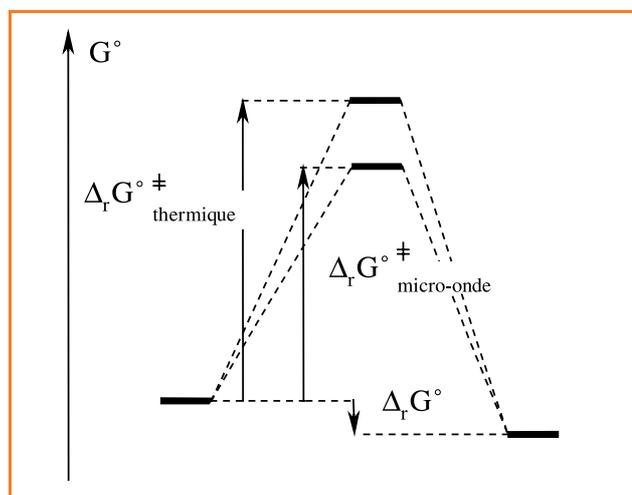


Figure 4 - Comparaison de l'enthalpie libre d'activation sous micro-ondes ou par chauffage classique.



Figure 5.

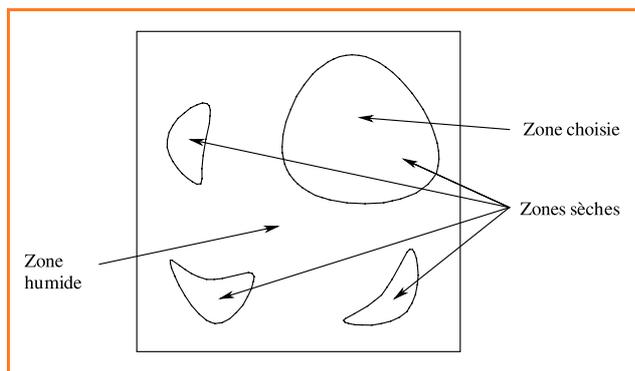


Figure 6 - Détermination des zones chaudes du four.

La synthèse chimique sous micro-ondes constitue donc une technique de plus en plus utilisée en synthèse organique. Destinée à tester rapidement et avec des rendements appréciables de nouvelles voies de synthèses, quelques essais de synthèses industrielles ont été réalisés, mais c'est surtout en laboratoire que l'on pratique ce type d'activation, en synthèse simple comme en synthèse parallèle ou en chimie combinatoire.

Prise en main d'un four micro-ondes

Afin d'utiliser un four micro-ondes domestique pour réaliser des synthèses organiques (figure 5), il faut apprendre à « connaître » l'appareil, son mode de fonctionnement et ses limites [17].

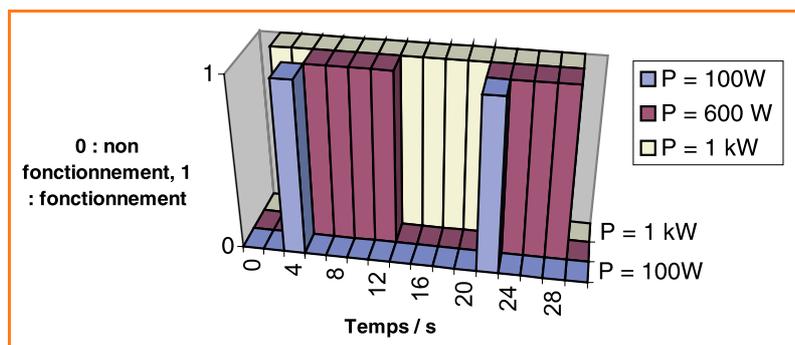


Figure 8 - Taux de fonctionnement du four micro-ondes.

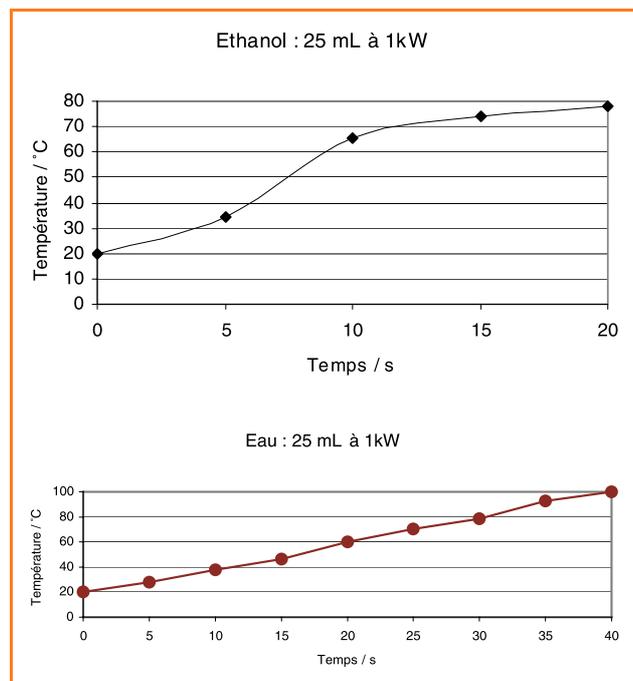


Figure 7.

Fonctionnement du four

Trouver les zones chaudes du four

Pour déterminer la cartographie du four, il suffit de placer un papier buvard coloré sur lequel on a vaporisé de l'eau [18] sur le plateau, mettre en chauffe 30 s au maximum de puissance, plateau débrayé, et localiser à quels endroits le séchage a commencé. C'est l'un de ces endroits qui sera choisi pour placer le milieu réactionnel (figure 6).

Déterminer la cinétique de montée en température de solvants et évaluer la puissance micro-ondes effectivement utilisable dans ces zones chaudes

Il suffit de placer du solvant (25 mL d'eau, d'éthanol, etc.) sur la zone choisie précédemment et de mesurer sa température au bout de différents instants (figure 7). On sait alors à quelle vitesse chauffe le four, en fonction de la nature du solvant. On peut aussi constater la corrélation avec les propriétés physiques du solvant (moment dipolaire, capacité thermique) et la température atteinte en un temps donné. La puissance est accessible en mesurant la température obtenue après un certain temps d'une quantité connue d'eau, sachant que 1 watt est la puissance nécessaire pour élever de 1 °C un gramme d'eau en une seconde.

Connaître le taux de fonctionnement du magnétron

Le magnétron envoie des impulsions micro-ondes en « tout ou rien ». En puissance maximale, il émet en continu. Pour les puissances plus basses, il émet par intermittence (figure 8). Pour connaître le taux de fonctionnement du four, on utilise un petit tube de néon que l'on place sur le plateau et qui s'éclaire uniquement lorsque le magnétron est en action (attention : le néon va s'échauffer lors de ce test).

Une fois que l'on connaît à quel rythme et à quel endroit du four sont envoyées les impulsions micro-ondes, on peut commencer à réaliser des

synthèses. On travaille en mode plateau débrayé en mono-synthèse sur la zone chaude choisie, et on laisse le plateau tourner pour de la synthèse parallèle [19].

Sécurité

Compte tenu des montées en température importantes qu'il peut y avoir dans un four micro-ondes, plusieurs règles sont à respecter pour éviter les désagréments :

- Placer deux béchers de 200 g d'alumine au fond du four de façon à absorber les rayonnements micro-ondes excédentaires (figure 5).
- Il est conseillé de travailler avec des erlenmeyers ou des béchers à col large recouverts d'un entonnoir, de façon à éviter l'évaporation des solvants et de mieux maîtriser les éventuels débordements. On peut aussi envisager de travailler dans des réacteurs en téflon.
- Toujours respecter les temps proposés ; les dépasser peut s'avérer dangereux.
- Il est **impératif de toujours surveiller le milieu réactionnel au cours de la réaction** : le solvant peut bouillonner et déborder, l'erlenmeyer se briser, etc.
- La température peut être suivie à l'aide d'un thermomètre ou d'un thermo-couple que l'on introduit rapidement, juste après irradiation, à l'ouverture du four.

Travail en phase solide

Travailler en phase solide implique une certaine préparation du solide. L'imprégnation des réactifs sur le solide se fait à partir d'une solution de ce réactif dans un solvant volatil (éthanol, dichlorométhane...) dans laquelle est ajouté le support solide minéral. Après homogénéisation, la pâte obtenue est passée soit à l'évaporateur rotatif, soit séchée à l'air ; on obtient une poudre fine sèche. S'ensuit le passage au four micro-ondes. La quantité de support s'estime en évaluant la surface des molécules à adsorber. Prenons l'exemple de la réduction du benzile sur alumine. On peut estimer la surface de la molécule de benzile à $500 \text{ pm} \times 1 \text{ nm}$ ($0,5 \text{ nm}^2$), celle du tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4) à $200 \text{ pm} \times 200 \text{ pm}$ ($0,04 \text{ nm}^2$). 500 mg de benzile correspond à $1,4 \times 10^{21}$ molécules, soit une surface de 700 m^2 . Or l'alumine utilisée ici possède une surface spécifique de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; il faut donc environ 3 g d'alumine pour adsorber le benzile et NaBH_4 . En fin d'utilisation, les argiles peuvent être régénérées par un lavage au méthanol suivi d'un séchage au four micro-ondes.

Synthèses multi-étapes

Sur les différentes étapes de la synthèse multi-étapes décrite ici, nous avons proposé deux types de milieux réactionnels : solvant eau-éthanol ou éthanol absolu et synthèse sur support solide (alumine) ou sur argile (bentonite). Nous avons utilisé pour cette série de manipulations un four micro-ondes domestique (multimode, $f = 2,45 \text{ GHz}$) Samsung M-192 DN, de puissance 1 kW, à plateau tournant débrayable.

Condensation du benzaldéhyde en benzoïne (2)

Cette synthèse de la benzoïne à partir du benzaldéhyde, catalysée par la thiamine (vitamine B1 : vitamine essentielle dont la carence est responsable du béri-béri), repose sur des modes opératoires existant [20] transposés sous micro-ondes en présence de solvant (figure 9). Cette synthèse,

initialement catalysée par les ions cyanure [21], présente l'intérêt, comme l'a découvert Ukai en 1943 puis interprété Ronald Breslow en 1958 [22], d'utiliser une vitamine comme catalyseur [23]. Dans cette réaction biomimétique, le problème rencontré est que la thiamine est thermodégradable.

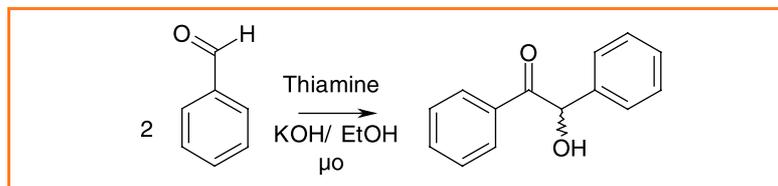


Figure 9.

L'activité de la thiamine est due au fait qu'elle subit, en milieu basique, une déprotonation de son cycle thiazolique (figure 10). Ici, plusieurs hypothèses ont été évoquées. Pour R. Breslow, c'est cette base, analogue structural de l'ion cyanure, qui va catalyser la réaction en l'amorçant par une addition nucléophile sur le carbone de la liaison carbonyle du benzaldéhyde [24a]. Pour d'autres, le mécanisme serait plus complexe [24b].

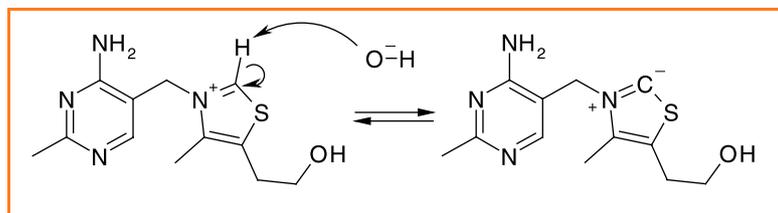


Figure 10.

Oxydation de la benzoïne en benzile (3)

Les modes opératoires connus de cette oxydation très classique utilisent différents oxydants : acide nitrique [25], mélange acétate de cuivre (II)/nitrate d'ammonium [26], acétate de cuivre (II) [27], clayfen (mélange d'une argile, la montmorillonite K10 et de nitrate de fer (II)) [28], ainsi que l'oxydation propre à base de zéolithe [29]. Nous avons choisi ici de travailler en phase solide sur bentonite, une argile volcanique, avec le dioxyde de manganèse comme oxydant [30] (figure 11).

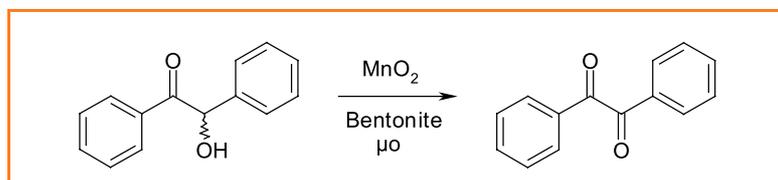


Figure 11.

Le rendement est de 80 % en 2 min d'activation micro-ondes. La température finale est de $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Une variante colorée est proposée en solvant (acide acétique) avec l'acétate de cuivre (II) comme oxydant [31].

Synthèse de la phénytoïne (4)

La phénytoïne ou diphenylhydantoïne est un principe actif utilisé dans le traitement de l'épilepsie. C'est une molécule dérivée de l'allantoïne, elle-même proche de l'hydantoïne

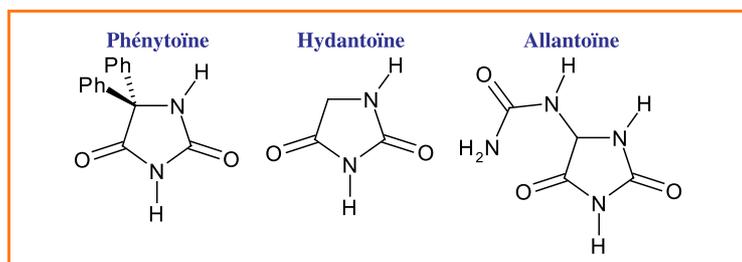


Figure 12.

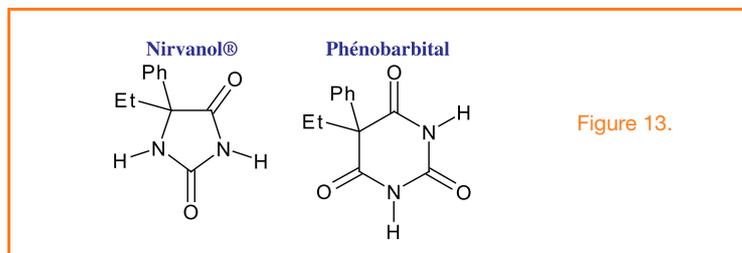


Figure 13.

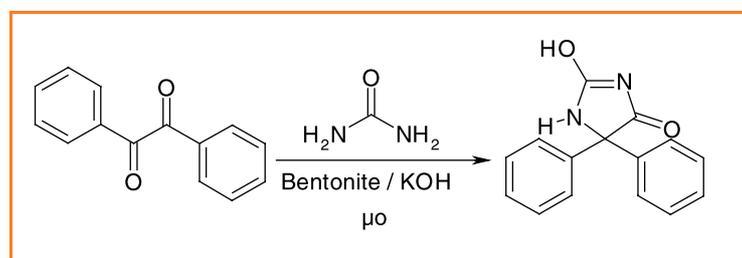


Figure 14.

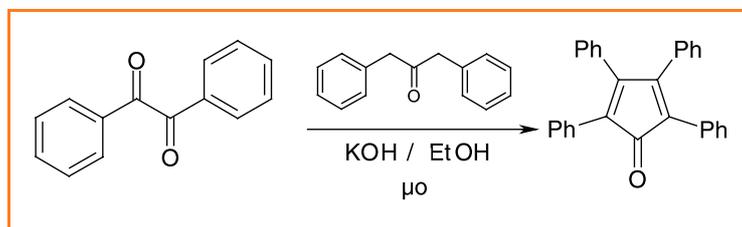


Figure 15.

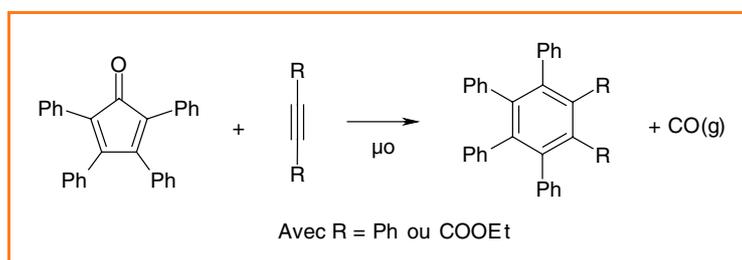


Figure 16.

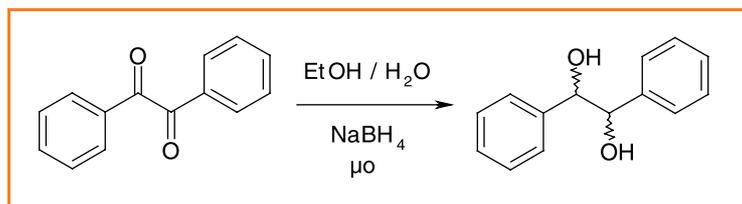


Figure 17.

(figure 12), molécule découverte en 1861 par le chimiste allemand Adolf von Baeyer (1835-1917) [32-33].

De structure apparentée aux barbituriques, les hydantoïnes ont des propriétés pharmacologiques importantes. Ainsi, la première hydantoïne commercialisée (1916), le Nirvanol® (nom commercial de la 5-éthyl-5-phénylhydantoïne), présente de fortes analogies structurales avec le phénobarbital (acide 5-éthyl-5-phénylbarbiturique), sédatif bien connu (figure 13).

La synthèse de la phénytoïne à partir du benzyle est connue sous le nom de synthèse de Biltz, du nom du chimiste allemand Heinrich Biltz, et date de 1907 [34]. Biltz en proposa le mécanisme en 1908 [35]. Sans application immédiate, ses propriétés d'anticonvulsivant seront mises en évidence en 1937 [36]. Hormis son action dans le traitement des crises d'épilepsie, la phénytoïne présente des propriétés d'anti-rythmique, mais est également utilisée contre l'hypertension artérielle, les psychoses, comme antidépresseur, etc.

La synthèse classique [37] a été transposée sous micro-ondes sur argile. Cette synthèse a fait l'objet de publications récentes [38], mais c'est un mode opératoire différent, développé indépendamment, qui est proposé ici (figure 14).

La réaction se fait en 1 min 30 s sous micro-ondes avec un rendement de 90 %. La température finale est de 200 °C. La synthèse peut aussi être réalisée directement, en « one pot », à partir de la benzoïne (2).

Synthèse de la tétracyclone (5)

La synthèse de la tétracyclone repose sur des modes opératoires existant [39] transposés sous micro-ondes [40] (figure 15).

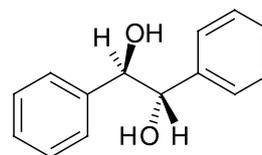
La réaction se fait en 15 s sous micro-ondes avec un rendement de 90 %. La température finale est de 80 °C.

La tétracyclone, diène très réactif, peut être utilisé par la suite dans une réaction de Diels-Alder aboutissant à la formation d'un noyau benzénique. Cette réaction se fait avec un bon rendement, mais la formation de monoxyde de carbone nous interdit de la réaliser dans un four à micro-ondes domestique dans un cadre éducatif (figure 16).

Réduction du benzile (3) en hydrobenzoïne (6)

Cette réaction classique de réduction par le tétrahydroborate de sodium a été transposée sous micro-ondes [41]. Nous la proposons en présence de solvant, mais elle peut aussi être réalisée sur alumine (NaBH₄ sur alumine basique est commercialisé par Aldrich) (figure 17).

Les analyses montrent que la réduction forme préférentiellement le stéréoisomère *méso* :



La formation d'un acétal sur ce diol peut être envisagée.

Analyses

Pourront être faits sur les solides obtenus : points de fusion, spectres IR et UV et passage en CPG-SM après silylation pour certains composés. Nous avons choisi pour

Tableau I - CCM de plaque de silice, révélation UV à 254 nm.

Éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle 3:1 (v/v)						
R _f	Thiamine 0,00	Benzaldéhyde 0,8	Acide benzoïque 0,3	Benzoïne 0,5	Benzile 0,7	
R _f	Urée 0,8	Phénytoïne 0,2	Hydrobenzoïne 0,1	Tétracyclone 0,8		
Éluant : dichlorométhane						
R _f	Thiamine 0,6	Benzaldéhyde 0,8	Benzoïne 0,4	Benzile 0,7	Dihydrobenzoïne 0,2	

Tableau II - CLHP : Wakosil C18 ; 5 µ ; 250 × 4 mm ; ACN/eau : 70/30 ; 1 mL.min⁻¹ ; 25 °C : t = 1 mg.L⁻¹ dans l'éluant ; λ = 254 nm.

	Acide benzoïque	Phénytoïne	Hydrobenzoïne	Benzaldéhyde	Benzoïne	Benzile	Tétracyclone
t _r /min	1,7	2,5	2,6	3,1	3,2	5,3	8,6

les cinq synthèses les mêmes conditions de CLHP ainsi que deux éluants de CCM (voir les *tableaux I et II*).

Partie expérimentale

Pour des chimistes débutants, il est conseillé de réaliser une synthèse multi-étapes fictive en partant à chaque nouvelle étape de produits commerciaux. La première séquence de TP peut être utilisée pour la synthèse des produits **2 à 4** et la seconde pour la synthèse des produits **5 et 6** et les analyses spectroscopiques et chromatographiques.

Ces synthèses ont été réalisées par les étudiants du post-BTS de synthèse organique de l'AFTIA-CFA ID2F [42].

Condensation du benzaldéhyde (1) en benzoïne (2)

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 1,35 g d'hydrochlorure de thiamine ($M = 337,26$; $n = 4$ mmol ; $T_f = 260$ °C), 4 mL d'eau, 15 mL d'éthanol à 95 %, un mélange de 450 mg de KOH ($M = 56,1$; $n = 8$ mmol) dans 7 mL d'eau ($C = 1$ mol.L⁻¹). Agiter à température ambiante. Ajouter 2 mL de benzaldéhyde ($M = 106,13$; $d = 1,045$; $n = 20$ mmol). Recouvrir d'un entonnoir en PVC et chauffer sous micro-ondes 1 min à 0,6 kW. Sortir du four et laisser cristalliser très lentement (> 1 h), puis refroidir dans la glace. Filtrer sur büchner, laver avec de l'eau glacée jusqu'au pH neutre du filtrat, et rincer avec un mélange refroidi eau-éthanol 1:1 (v/v). On obtient des cristaux blancs. Rendement : $\rho \sim 60$ %. La benzoïne peut être purifiée par recristallisation dans l'éthanol à 95 % (~ 2 mL.g⁻¹).

Caractériser la benzoïne ($M = 212,24$) par : *point de fusion* ($T_f = 136-137$ °C) ; *CCM* : voir *tableau I* ; *spectre IR* benzoïne (ATR, σ/cm^{-1}) : 1 679 (C=O) ; benzaldéhyde (KBr, σ/cm^{-1}) : 1 703 (C=O) ; thiamine (ATR, σ/m^{-1}) : 1 659 ; *CLHP* : voir *tableau II* ; $\rho_{\text{CLHP}} \sim 99$ % ; *UV-vis* ($\lambda_{\text{max, EtOH}} = 248$ nm, $\varepsilon = 13 200$, $C = 100$ µmol.L⁻¹) ; *CPG-SM* (EI-Quad, 70 eV, M⁺, m/z) : 212 (parent, faible), 107, 105 (base), 79, 77.

Oxydation de la benzoïne (2) en benzile (3) en phase solide

Dans un ballon pour évaporateur rotatif de 100 mL, introduire 1 g de benzoïne ($M = 212,24$; $n = 4,71$ mmol), 500 mg de MnO₂ ($M = 86,9$; $n = 5,75$ mmol), 2 g de bentonite et 4 mL de dichlorométhane. Faire évaporer le dichlorométhane à

l'évaporateur rotatif pour obtenir une poudre homogène finement divisée. Transvaser dans un erlenmeyer, recouvrir d'un entonnoir, puis chauffer sous micro-ondes 2 min à 1 kW. En cas de surchauffe, arrêter le four, sortir l'erlenmeyer et réhomogénéiser le solide, puis le remettre en chauffe le temps restant. Laisser refroidir. Ajouter 15 mL d'éthanol chaud à 95 % (le chauffage de l'éthanol peut être fait au four micro-ondes, 25-30 s). Filtrer à chaud sur büchner, laisser cristalliser. On obtient des cristaux jaune pâle. Rendement : $\rho \sim 80$ %. Le benzile peut être purifié par recristallisation dans l'éthanol à 95 % (~ 4 mL.g⁻¹).

Variante :

oxydation de la benzoïne (2) en benzile (3) en solvant

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 1 g de benzoïne ($M = 212,24$; $n = 4,71$ mmol), 2,1 g de Cu(CH₃COO)₂ ($M = 217,65$; $n = 9,5$ mmol) et 5 mL d'acide acétique glacial. Recouvrir d'un entonnoir, puis chauffer sous micro-ondes 2 min à 1 kW. Ajouter 10 mL d'éthanol, puis repasser 2 min à 1 kW en interrompant le chauffage en cas d'ébullition trop marquée. La solution initialement bleue verdit par la formation de benzile jaune, et de l'oxyde de cuivre (I) (CuO) « rouge brique » se forme. La réaction peut aller jusqu'à la formation de cuivre métallique. Laisser refroidir. Ajouter 25 mL d'eau froide, filtrer sur büchner. Éliminer le filtrat puis dissoudre le benzile du solide dans de l'éthanol à 95 % chaud. Filtrer, puis isoler le filtrat et le laisser cristalliser. Filtrer sur büchner.

Caractériser le benzile ($M = 210,22$) par : *point de fusion* ($T_f = 94-95$ °C) ; *CCM* : voir *tableau I* ; *spectre IR* benzile (ATR, σ/m^{-1}) : 1 676, 1 660 ; *CLHP* : voir *tableau II*, $\rho_{\text{CLHP}} \sim 99-99,9$ % ; *UV-vis* ($\lambda_{\text{max, MeOH}} = 258$ nm, $\varepsilon = 22 000$, $C = 100$ µmol.L⁻¹) ; *CPG-SM* (EI-Quad, 70 eV, M⁺, m/z) : 210 (parent, faible), 105 (base), 77, 51.

Synthèse de la diphénylhydantoïne (4) en phase solide

Dans un ballon pour évaporateur rotatif de 100 mL, introduire 1 g de benzile ($M = 210,22$; $n = 4,8$ mmol), 450 mg d'urée ($M = 60,07$; $n = 7,5$ mmol), et 4 g de bentonite. Ajouter un mélange de 1,6 g de KOH ($n = 28,6$ mmol) dans 20 mL d'éthanol absolu. Mélanger puis évaporer l'éthanol. Transvaser le solide dans un erlenmeyer de 100 mL. Mélanger, recouvrir d'un entonnoir et soumettre aux micro-ondes 1,5 min à 1 kW (9 × 10 s : chauffer, mélanger, éventuellement refroidir et remettre au four). Laisser refroidir. Ajouter 10 mL

d'eau tiédie, mélanger, puis filtrer sur büchner. Ajouter de l'acide acétique glacial jusqu'à un pH de 4-5 (attention : réaction vive !). Filtrer les cristaux sur büchner. Rendement : $\rho \sim 90\%$. La diphenylhydantoïne peut être purifiée par recristallisation dans l'éthanol à 95 % ($\sim 3 \text{ mL.g}^{-1}$).

Caractériser la diphenylhydantoïne ($M = 252,29$) par : *point de fusion* ($T_f = 295-296\text{ }^\circ\text{C}$) ; *CCM* : voir *tableau I* ; *spectre IR* phénytoïne (ATR, σ/cm^{-1}) : 1 771, 1 739, 1 716 ; urée (ATR, σ/cm^{-1}) : 1 677, 1 619, 1 594 ; *UV-vis* ($\lambda_{\text{max}1, \text{MeOH}} = 258$ et $\lambda_{\text{max}2, \text{MeOH}} = 264 \text{ nm}$), *CLHP* : voir *tableau II*, $\rho_{\text{CLHP}} \sim 98-100\%$; *CPG-SM* (EI-Quad, 70 eV, M^+ , m/z) : 252 (parent), 223, 209, 180 (base), 165, 104.

Synthèse de la diphenylhydantoïne (4) en « one pot » à partir de la benzoïne (2)

La synthèse en « one pot » où l'on peut enchaîner dans le même erlenmeyer l'oxydation à MnO_2 et la transposition fournit de très bons résultats.

Synthèse de la tétraphénylcyclopentadiénone (5)

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 700 mg de benzile ($M = 210,22$; $n = 3,33 \text{ mmol}$), 700 mg de 1,3-diphénylacétone ($M = 210,28$; $n = 3,33 \text{ mmol}$) dans 10 mL d'éthanol absolu. Agiter et chauffer jusqu'à dissolution. Ajouter un mélange de 100 mg de KOH ($n = 1,78 \text{ mmol}$) dans 1 mL d'éthanol absolu. Mélanger, recouvrir d'un entonnoir et irradier sous micro-ondes 15 s à 1 kW. Refroidir dans un bain d'eau glacée. Filtrer sur büchner, puis laver les cristaux avec de l'éthanol à 95 %. On obtient des cristaux violets foncés. Rendement : $\rho \sim 90\%$. Recristallisation dans un mélange 1:1 (v/v) toluène-éthanol à 95 % ($\sim 25 \text{ mL.g}^{-1}$).

Caractériser la tétracyclone ($M = 385,48$) par : *point de fusion* ($T_f = 219-220\text{ }^\circ\text{C}$) ; *CCM* : voir *tableau I* ; *spectre IR* tétracyclone (ATR, σ/cm^{-1}) : 1 712 (C=O) ; 1,3-diphénylacétone (KBr, σ/cm^{-1}) : 1 717 (C=O) ; *spectre UV-vis* ($\lambda_{\text{max}1, \text{MeOH}} = 258 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21\,000$), $\lambda_{\text{max}2, \text{MeOH}} = 332 \text{ nm}$ ($\epsilon = 24\,500$), $\lambda_{\text{max}3, \text{MeOH}} = 264 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18\,300$), $C = 100 \mu\text{mol.L}^{-1}$) ; *CPG-SM* (EI-Quad, 70 eV, M^+ , m/z) : 384 (parent), 356, 178 (base).

Réduction du benzile (3) en hydrobenzoïne (6)

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 500 mg de benzile ($M = 210,22$; $n = 2,4 \text{ mmol}$), et 8 mL d'éthanol à 95 %. Mélanger, puis ajouter 200 mg de tétrahydroborate de sodium ($M = 37,83$; $n = 5,3 \text{ mmol}$). Mélanger, recouvrir d'un entonnoir et soumettre aux micro-ondes 20 s à $P = 1 \text{ kW}$. Ajouter 10 mL d'eau, puis une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} (dégagement gazeux de dihydrogène) jusque $\text{pH} = 6$. Refroidir dans un bain d'eau glacée. Filtrer sur büchner, puis laver avec de l'eau glacée. Recristallisation dans un mélange eau/éthanol, 1:2 (v/v) ($\sim 25 \text{ mL.g}^{-1}$). Rendement : $\rho \sim 60\%$.

Caractériser l'hydrobenzoïne ($M = 214,27$) par : *point de fusion* (T_f (méso-hydrobenzoïne) = $137-139\text{ }^\circ\text{C}$; T_f ((1R,2R)-1,2-diphényléthane-1,2-diol) = T_f ((1S,2S)-1,2-diphényléthane-1,2-diol) = $120-121\text{ }^\circ\text{C}$) ; *CCM* : voir *tableau I* ; *spectre IR* hydrobenzoïne (ATR, σ/cm^{-1}) : 1 021, 1 033 ; *CLHP* : voir *tableau II*, $\rho_{\text{CLHP}} \sim 99\%$; *UV-vis* ($\lambda_{\text{max}1, \text{MeOH}} = 253 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}2, \text{MeOH}} = 258 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}3, \text{MeOH}} = 263 \text{ nm}$, $C = 100 \mu\text{mol.L}^{-1}$) ; *CPG-SM* de l'hydrobenzoïne silylée (EI-Quad, 70 eV, M^+ , m/z) : 357 (parent faible), 343, 179 (base), 147, 73.

Matériel

- *CLHP* : pompe Gynkotek-Pomp, série P-580 ALPG, boucle d'injection rhéodyne 20 μL , détecteur Gynkotek UVD 340-S à barrette de diodes 200-595 nm.
- *UV* : spectrophotomètre Hitachi U-2010.
- *IR* : Avatar 320 FT-IR, thermo Nicolet.
- *CPG-MS* : quadripôle Agilent 5973N ; *CPG* : Agilent 6890 ; injecteur split/splitless ; gaz vecteur H_2 ; colonne HP5ms 30 m 0,25 mm 0,25 μm ; sous Chemstation.

Remerciements

Cet article est dédié à George Bram. Nos remerciements vont à A. Loupy (ICMMO, Orsay) ainsi qu'à G. Colpin, directeur de l'ENCPB, et à C. Bazot, D. Charpentier, B. Friedrich, R. Galéra, D. Moreillon, C. Ordu, F. Pesnelle, P. Vitale et au dévouement sans failles de M. Filippi.

Notes et références

- [1] Cresswell S.L., Haswell S.J., Microwave Ovens Out of the Kitchen, *J. Chem. Educ.*, **2001**, *78*, p. 900.
- [2] Les premières synthèses datent de 1986 et ont été faites parallèlement par Richard Gedye de l'Université Laurentienne (Ontario, Canada) et Raymond Giguere de l'Université de Mercer (Atlanta, Georgie, États-Unis). a) Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J., The use of microwave ovens for rapid organic synthesis, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *26*, p. 279 ; b) Giguere R.J., Bray T.L., Duncan S.M., Majetich G., Application of commercial microwave ovens to organic synthesis, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, p. 4945.
- [3] a) Loupy A. (ed.), *Microwaves in organic synthesis*, Wiley VCH, **2002** ; b) Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J., Microwave assisted organic synthesis, a review, *Tetrahedron (report n° 589)*, **2001**, *57*, p. 9225 ; c) Caddick S., Microwave assisted organic reactions, *Tetrahedron (report n° 381)*, **1995**, *51*, p. 10403 ; d) Majetich G., Hicks R., Applications of microwave-accelerated organic synthesis, *Radiat. Phys. Chem.*, **1995**, *45*, p. 567.
- [4] a) Bari S.S., Bose A.K., Chaudhary A.G., Manhas M.S., Raju V.S., Robb E.W., Reactions accelerated by microwave radiation in the undergraduate organic laboratory, *J. Chem. Educ.*, **1992**, *69*, p. 938 ; b) Elder J.W., Holtz K.M., Microwave microscale organic experiments, *J. Chem. Educ.*, **1996**, *73*, p. A104 (cinq synthèses sont proposées dans cet article) ; c) Trehan I.R., Brar J.S., Arora A.K., Kad G.L., Fries rearrangement accelerated by microwave radiation in the undergraduate organic laboratory, *J. Chem. Educ.*, **1997**, *74*, p. 324 ; d) Parquet E., Lin Q., Microwave assisted Wolff-Kishner reduction reaction, *J. Chem. Educ.*, **1997**, *74*, p. 1225 ; e) Mirafzal G.A., Summer J.M., Microwave irradiation reactions: synthesis of analgesic drugs, *J. Chem. Educ.*, **2000**, *77*, p. 356.
- [5] Que ce soit des solvants polaires protogènes (eau, éthanol...) ou polaires aprotiques (DMSO, DMF...). Des solvants non polaires comme le cyclohexane ne chauffent pas dans un four micro-ondes. Pour plus d'informations sur l'aspect physique du chauffage sous micro-ondes : Gabriel C., Gabriel S., Grant E.H., Halstead B.S.J., Mingos D.M.P., Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, p. 213.
- [6] L'eau peut être chauffée, en absence d'agitation ou de germes de nucléation, en phase liquide à $105\text{ }^\circ\text{C}$, l'acétone ($T_{\text{eb}} = 56\text{ }^\circ\text{C}$) à $89\text{ }^\circ\text{C}$, l'acétonitrile ($T_{\text{eb}} = 82\text{ }^\circ\text{C}$) à $120\text{ }^\circ\text{C}$, etc. Voir [15] et Erné B.H., Thermodynamics of water superheated in the microwave oven, *J. Chem. Educ.*, **2000**, *77*, p. 1309.
- [7] Le carbone graphite monte à $1\,280\text{ }^\circ\text{C}$ en 1 min, le dioxyde de manganèse à la même température en 6 min, le fer à $760\text{ }^\circ\text{C}$ en 7 min (voir [15]).
- [8] a) Gutierrez E., Loupy A., Bram G., Ruiz-Hitzky E., Inorganic solids in dry media: an efficient way for developing microwave irradiation activated organic reactions, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30(1)*, p. 945 ; b) Bram G., Loupy A., Majdoub M., Gutierrez E., Ruiz-Hitzky E., Alkylation of potassium acetate in dry media thermal-activation in commercial microwave ovens, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, p. 5167 ; c) Ben-Alloum A., Labiad B., Villemain D., Application of microwave heating techniques for dry organic reactions, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1989**, p. 386.
- [9] Varma R.S., Clay and clay-supported reagents in organic synthesis, *Tetrahedron (report n° 598)*, **2002**, *58*, p. 1235.
- [10] a) Loupy A., Synthèse organique sous micro-ondes en absence de solvant : un procédé efficace pour la chimie verte, *L'Act. Chim.*, fév. **2004**, p. 18 ; b) Varma R.S., Solvent-free organic synthesis using supported reagents and microwave irradiation, *Green Chem.*, June **1999**, p. 115.
- [11] Cintas P., Luche J.-L., Green Chemistry, The sonochemical approach, *Green Chem.*, **1999**, *1*, p. 43.

- [12] a) Sherrmann M.-C., Lubineau A., Synthèse organique en phase aqueuse, *L'Act. Chim.*, avril-mai 2003, p. 72 et réf. citées ; b) Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., One-pot synthesis of 7-hydroxy-3-carboxycoumarin in water, *J. Chem. Educ.*, 2004, 81, p. 874.
- [13] Smith K. (ed.), *Solid supports and catalysts in organic synthesis*, Prentice Hall, 1992.
- [14] Cheymol N., Eastes R.-E., Hoff M., « La microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale, *L'Act. Chim.*, fév. 1998, p. 10.
- [15] Perreux L., Loupy A., A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations, *Tetrahedron (report n° 588)*, 2001, 57, p. 9199.
- [16] Cet effet spécifique diminue dans un solvant très polaire (voir [15]).
- [17] Villemin D., Thibault-Starzyk F., Domestic microwave ovens in the laboratory, *J. Chem. Educ.*, 1991, 68, p. 346.
- [18] On peut aussi imbibber la feuille de chlorure de cobalt qui est rose lorsqu'elle est humidifiée, et qui bleuit en séchant.
- [19] On peut placer jusqu'à 10 erlenmeyers de 100 mL sur le plateau. Les temps de réactions sont alors à multiplier approximativement par le nombre d'erlenmeyers.
- [20] a) Pavia D., Lampmann G.M., Kriz G.S., *Introduction to organic laboratory techniques* (2^e éd.), Saunders College Publishers, Expt. 40 : « Coenzyme synthesis of benzoïn », 1982, p. 237 ; b) Williamson K.L., *Macroscale and microscale organic experiments* (3^e éd.), Houghton Mifflin, 1999, p. 616.
- [21] Et dont le mécanisme réactionnel avait été proposé dès 1903 par Arthur Lapworth (1872-1941).
- [22] a) Ukai T., Tanaka S., Dokawa S., *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 1943, 63, p. 269 ; b) Breslow R., Mechanism of thiamine action, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 28 ; c) Breslow R., Mechanism of thiamine action: Participation of a thiazolium zwitterion, *Chem. and Ind.*, 1957, p. 893 ; d) Breslow R., Aha Moments, *Chem. & Eng. News*, nov. 2003, 3(44), p. 81.
- [23] Vilkas M., *Vitamines, mécanismes d'action chimique*, Hermann, 1994, p. 37.
- [24] a) Le mécanisme réactionnel classique est détaillé dans : Vollhardt K.P.C., *Chimie organique*, DeBoek, 1990, p. 1001-1006 ; b) Castells J., Lopez-Calahorra F., Domingo L., *J. Org. Chem.*, 1988, 53, p. 4433.
- [25] a) Zinin N.N., *Ann.*, 1840, 34, p. 188 ; b) Buck J.S., Jenkins S.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, p. 2163.
- [26] Weiss M., Appel M., The catalytic oxidation of benzoïn to benzil, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, p. 3666.
- [27] a) Depreux P., Bethegnies G., Marcincal-Lefebvre A., Synthesis of benzil from benzoïn with copper(II) acetate, *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, p. 553 ; b) Mayo D.W., Pike R.M., Trumper P.K., *Microscale organic laboratory* (4^e éd.), Wiley, 2000, p. 431.
- [28] a) Bessermann M., Cornelis A. Laszlo P., *C. R. Acad. Sci., C*, 1984, 299, p. 427. Dans cette publication, les auteurs effectuent l'oxydation de la benzoïne en benzile ; b) Laszlo P., *Le Phénix et la Salamandre, histoire de sciences*, Le Pommier, 2004, p. 147.
- [29] Balalaie S., Goliezh M., Hashtroudi M.S., Clean oxidation of benzoïns on zeolite: a using microwave irradiation under solvent-free conditions, *Green Chem.*, 2000, 2, p. 277.
- [30] a) Varma R.S., Saini R.K., Dahiya R., Active manganese dioxide on silica: oxidation of alcohols under solvent-free conditions using microwaves, *Tetrahedron Let.*, 1997, 38, p. 7823. Cette réaction existe aussi en version sans activation micro-onde : b) Crouch R.D., Holden M.S., Burger J.S., Oxidation of benzoïn to benzil using alumina-supported active MnO₂, *J. Chem. Ed.*, 2001, 78, p. 951.
- [31] Depreux P., Bethegnies G., Marcincal-Lefebvre A., Synthesis of benzil from benzoïn with copper(II) acetate, *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, p. 553.
- [32] Baeyer A., *Ann.*, 1861, 117, p. 178.
- [33] Ware E., The chemistry of hydantoins, *Chem. Rev.*, 1950, 46, p. 403.
- [34] Biltz H., *Ber.*, 1907, 40, p. 4806.
- [35] Biltz H., *Ber.*, 1908, 41, p. 1379. Basée sur une transposition benzylique, réaction mise en évidence en 1838 par Justus von Liebig (1803-1873) (*Liebig J., Ann.*, 1838, 25, p. 27).
- [36] a) Putnam T.J., Merritt H.H., Experimental determination of the anticonvulsant properties of some phenyl derivatives, *Science*, 1937, 85, p. 525 ; b) Merritt H.H., Putnam T.J., *J. Am. Med. Assoc.*, 1938, 111, p. 1068.
- [37] a) Hayward R.C., Synthesis of the anticonvulsant drug 5,5-diphenylhydantoin: an undergraduate organic chemistry experiment, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, p. 512 ; b) Pankaskie M., Small L., The synthesis of diphenylhydantoin: a novel benzil-benzilic acid rearrangement, *J. Chem. Ed.*, 1986, 64, p. 650 ; c) Mohrig J.R., Morrill T.C., Hammond C.N., Neckers D.C., *Experimental organic chemistry*, Freeman, New York, 1997, p. 419.
- [38] a) Muccioli G.G., Poupaert J.H., Wouters J., Norberg B., Poppitz W., Scriba G.K.E., Lambert D.M., A rapid and efficient microwave-assisted synthesis of hydantoins and thiohydantoins, *Tetrahedron*, 2003, 59, p. 1301 ; b) Muccioli G.G., Poupaert J.H., Wouters J., Norberg B., Poppitz W., Scriba G.K.E., Lambert D.M., Versatile access to benzhydryl-phenylureas through an unexpected rearrangement during microwave-enhanced synthesis of hydantoins, *Org. Lett.*, 2003, 5, p. 3599. Une réaction apparentée a été développée sur silice : c) Paul S., Gupta M., Gupta R., Loupy A., Microwave-assisted synthesis of 1,5-disubstituted hydantoins and thiohydantoins in solvent-free conditions, *Synthesis*, 2002, 1, p. 75.
- [39] a) Johnson J.R., Grummitt O., Tetraphenylcyclopentadienone, *Org. Synth.*, 2002, 3, p. 806 ; b) Williamson K.L., *Macroscale and microscale organic experiments* (2^e éd.), Houghton Mifflin, Boston, 1994, p. 461.
- [40] Elder J.W., Microwave synthesis of tetraphenylcyclopentadienone and dimethyl tetraphenylphthalate, *J. Chem. Educ.*, 1994, 71, p. A142.
- [41] D'autres modes opératoires utilisent différents supports (célite, silice, sulfate de magnésium, cellulose) pour des réactions apparentées : Chen S.T., Yu H.M., Wang K.T., Microwave-assisted solid reaction: reduction of ketones using sodium borohydride, *J. Chin. Chem. Soc.*, 1999, 46, p. 509.
- [42] AFTIA-CFA ID2F, Centre de formation par l'apprentissage, ENCPB, 11 rue Pirandello, 75013 Paris.



X. Bataille

Xavier Bataille
est professeur à l'ENCPB*.

Ewa Przedpelska

a été étudiante en stage Erasmus à l'ENCPB entre octobre 2003 et mars 2004. Elle est actuellement en poste au département de Morphogénèse de l'Institut de Biologie Expérimentale de l'Université de Varsovie.



E. Przedpelska

Magdalena Ziminska

a été étudiante en stage Erasmus à l'ENCPB entre octobre 2002 et mars 2003. Elle est actuellement en poste au Laboratoire de spectrométrie de masse de la Faculté de Chimie de Varsovie.



M. Ziminska

* ENCPB, 11 rue Pirandello, 75013 Paris.
Courriel : xavierbataille@free.fr

L'Actualité Chimique vient d'ouvrir son nouveau site web

Retrouvez la revue dès maintenant sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.

Bonne navigation et Joyeuses fêtes !

Électro-chimie et chimie au cours du XIX^e siècle

François Cœuret

Résumé Cet article montre l'évolution de la chimie et de l'électrochimie au cours du XIX^e siècle, et montre que, vers 1890, les concepts de chimie, d'électrochimie et d'ingénierie chimique étaient prêts presque simultanément pour permettre le développement industriel des sciences chimiques et électrochimiques.

Mots-clés **Électrochimie, théories, développement industriel.**

Abstract **Electrochemistry and chemistry during the XIXth Century**
This paper reviews the evolution of chemistry and electrochemistry along the XIXth Century and shows that, around 1890, the concepts of chemistry, electrochemistry and chemical engineering were almost simultaneously ready in view of the industrial development of both chemical and electrochemical sciences.

Keywords **Electrochemistry, concepts, industrial development.**

Au cours du XIX^e siècle, l'électro-chimie et la chimie ont évolué progressivement jusqu'à atteindre, vers 1890, un niveau suffisant pour permettre leurs développements industriels respectifs. Comme cette évolution a été montrée dans de nombreux ouvrages, anciens comme celui de W. Ostwald [1] ou récents comme celui de P. Bianco [2], on se limitera ici à en faire ressortir les grandes lignes pour mieux cerner les aspects industriels à l'orée du XX^e siècle. Plus précisément, le présent article vise à montrer comment a évolué l'idée sur la constitution des électrolytes (idée d'où sortit l'électrochimie en tant que science), et cela en parallèle avec l'évolution de la théorie chimique et celle des concepts d'ingénierie qui, pour ce qui concerne la chimie, apparurent vers 1890. La *figure 1* montre en parallèle ces trois évolutions, avec une indication des années qu'il nous a semblé intéressant d'analyser.

La constitution des électrolytes

Les savants dont les travaux ont marqué la question de la compréhension des effets chimiques du courant électrique, c'est-à-dire l'électro-chimie, furent Volta, Ritter, Davy, Berzélius et Hisinger, pour ne citer que les principaux. Quant à ceux qui ressortent comme précurseurs en matière de constitution des électrolytes, il faut citer parmi eux Nicholson, Carlisle, Grotthus, Faraday, Berzélius, Daniell, Hittorf, Kohlrausch, Clausius et Arrhenius, bien qu'il soit généralement reconnu que les principales hypothèses proposées sur cette question au cours du XIX^e siècle se doivent successivement à Grotthus, Clausius et Arrhenius.

Hypothèse de Grotthus (1805)

Theodor von Grotthus (1785-1822) chercha le premier à résoudre l'énigme posée par le fait expérimental que les constituants (ou entités moléculaires) d'un électrolyte n'apparaissent qu'aux électrodes lors du passage du courant, ce qui avait amené à penser que ces entités moléculaires étaient formées de deux éléments (ou groupes d'éléments) ayant des charges électriques contraires. Lors de l'électrolyse, les éléments de charge positive apparaissent au pôle négatif, et ceux de charge négative à l'autre pôle.

C'est à l'âge de vingt ans que Grotthus publia sa théorie. Celle-ci admettait (voir la *figure 2* adaptée de [3]) :

- qu'en absence de courant, les molécules étaient sans orientation déterminée ;
- que la fermeture du circuit électrique sur une source de courant appliquant une faible tension aux bornes provoquait une orientation des molécules entre les

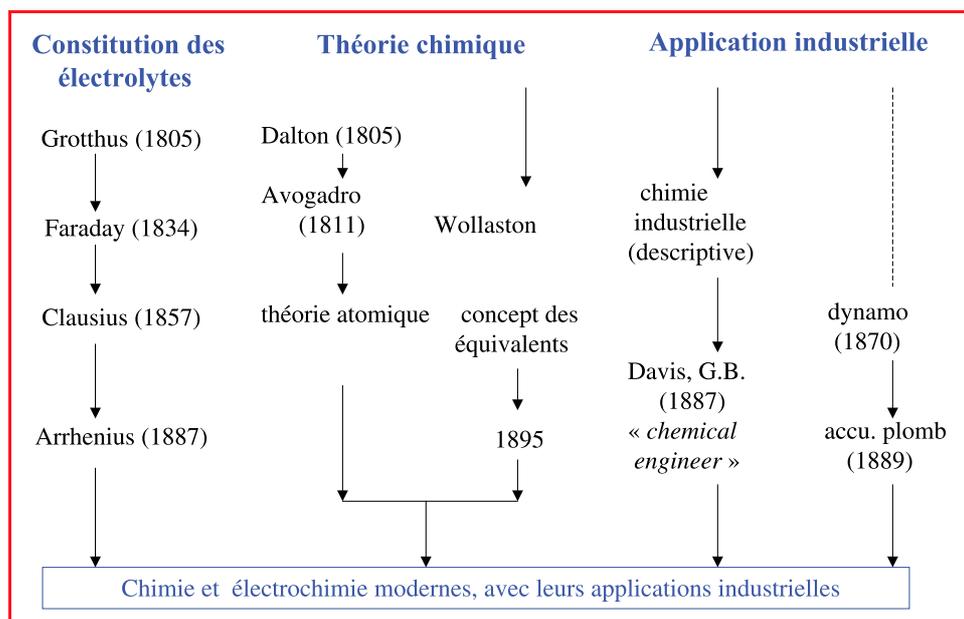


Figure 1.

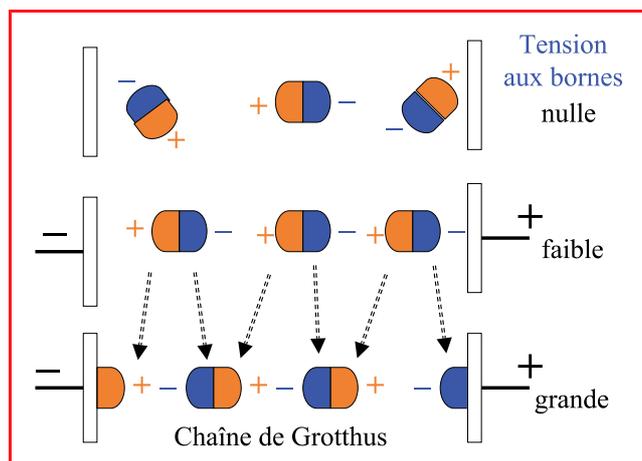


Figure 2 - Concept de Grotthus [4].

deux électrodes, mais sans qu'il y ait décomposition de ces molécules. Les éléments positifs, qui auparavant n'étaient pas orientés, s'orientaient alors tous vers l'électrode négative, et l'inverse pour les autres éléments. Ainsi se formait, entre les deux électrodes, une chaîne appelée *chaîne de Grotthus* ;

- qu'en augmentant la valeur de la tension aux bornes de la cellule, l'attraction des électrodes sur les éléments de signe contraire à ces électrodes et situés près d'elles augmentait elle aussi, jusqu'à être supérieure à la force (ou « force d'affinité ») qui assurait la liaison des deux éléments dans la molécule. A partir de ce moment, les molécules qui se trouvaient aux deux extrémités de la chaîne pouvaient se décomposer, libérant ainsi leurs composants. Simultanément à cette décomposition, une série d'échanges entre molécules voisines rétablissait l'orientation antérieure.

Suivant cette hypothèse, qui permettait alors d'interpréter parfaitement les lois expérimentales de l'électrolyse, les éléments individuels chargés composant la molécule apparaissaient seulement aux électrodes et uniquement quand il y avait passage du courant.

Théorie de Clausius (1857)

Peut-être plus connu pour ses travaux en thermodynamique (concept d'entropie, énoncé du deuxième principe), Clausius (1822-1888) a joué un rôle important dans le développement de la théorie cinétique des gaz et a proposé sur les solutions une théorie faisant intervenir les collisions entre molécules. Postérieure aux idées de Faraday (1834) sur les notions d'ions (anions, cations) ou particules « voyageant » dans l'électrolyte dans le sens du courant ou en sens inverse, donc entre anode et cathode, cette théorie est résumée sur les schémas de la *figure 3* adaptée de [3].

Pour Clausius, les molécules de l'électrolyte étaient toujours en mouvement (agitation moléculaire), se heurtant sans cesse et échangeant continuellement leurs éléments constitutifs. En l'absence de tension aux bornes, un ion quelconque, une fois libéré par un choc, pouvait se combiner avec un autre ion de charge opposée à la sienne. La tension aux bornes de la cellule (ou force électromotrice) pouvait agir sur la direction prise par l'ion ainsi libéré et durant l'intervalle de temps pendant lequel cet ion passait d'une molécule à une autre, c'est-à-dire juste quand il était accessible à l'action orientante du champ électrique. Les ions libérés par les chocs entre molécules se déplaçaient vers l'électrode de signe contraire, comme s'ils étaient soumis à une force d'attraction.

C'est ainsi que, pour Clausius, seuls les composés capables de se décomposer en leurs constituants ioniques pouvaient être électrolysés.

Pour une tension aux bornes suffisamment grande, l'attraction de l'électrode sur l'ion de signe opposé pouvait arriver à être plus grande que la force unissant cet ion aux autres composants de la molécule à laquelle il appartenait. Si tel était le cas, alors la molécule se décomposait : un ion était libéré à l'électrode tandis que l'autre ion se dirigeait vers l'électrode de pôle opposé pour y être libéré à son tour. De cette manière, chaque ion transportait une quantité d'électricité. La force d'attraction agissant sur un ion donné pouvait être différente de la force agissant sur l'autre ion de signe contraire, de telle sorte que ces ions pouvaient se mouvoir avec des vitesses différentes vers l'électrode qui leur correspondait.

En résumé, suivant Clausius :

- tant que la tension appliquée n'était pas suffisamment grande pour vaincre la force unissant les ions dans la molécule (force d'affinité), le champ électrique n'avait qu'une action d'orientation sur ces ions au moment où ils étaient libres. Comme la force unissant les ions ne pouvait pas être vaincue, les ions libérés devaient nécessairement former de nouvelles molécules ;
- au contraire, si la tension appliquée devenait suffisante pour vaincre cette union, les ions localisés aux électrodes conservaient leur individualité et pouvaient se décharger.

Il apparut ainsi, avec Clausius, le concept d'ions libres « existant momentanément » dans l'électrolyte (avec ou sans passage du courant), et se recombinant avec d'autres ions pour former des molécules. Les ions libres « de manière permanente » ne pouvaient exister qu'aux électrodes, et une fois vaincue la force unissant ces ions.

Comme ce concept admettait que les ions « momentanément libres » résultaient de chocs entre molécules, il en découlait que le nombre de ces ions devait diminuer avec l'augmentation de la dilution. Or nous savons que ceci est contraire à la réalité qui, elle, sera décrite par la théorie d'Arrhenius.

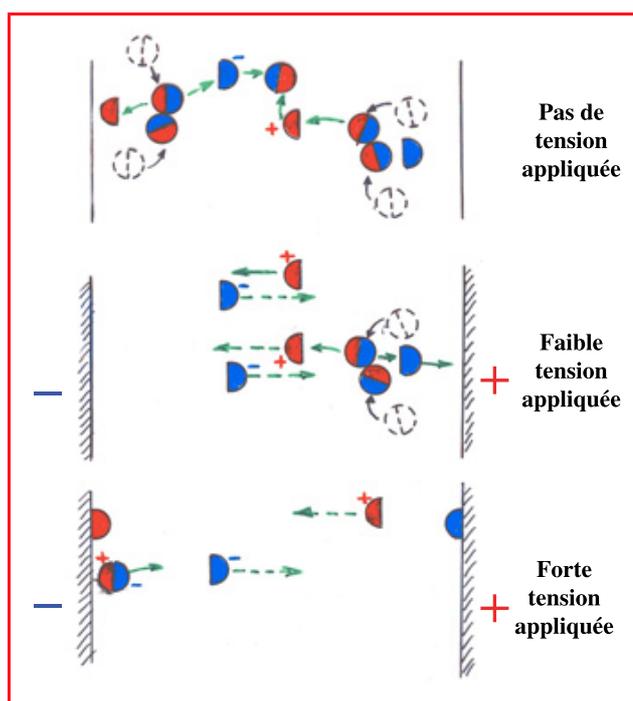


Figure 3 - Modèle de Clausius [5].

Théorie d'Arrhenius (1887)

Svante August Arrhenius (1859-1927), dont le mémoire de thèse avait porté sur la conductibilité des électrolytes, et qui put travailler avec différents savants comme Ostwald, Kohlrausch, Boltzmann et Van't Hoff, publia en 1887 sa théorie des électrolytes [6]. Le lecteur intéressé trouvera une traduction en français dans un Appendice de [3].

Pour Arrhenius, les solutions aqueuses de sels, d'acides et de bases se trouvaient en majeure partie à l'état dissocié, c'est-à-dire que la majeure partie des ions y étaient libres, qu'il y ait ou non passage du courant électrique dans ces solutions. L'électrolyte se trouvait sous la forme d'ions comme conséquence de l'influence de l'eau agissant comme solvant.

Sans aller plus loin sur les aspects relatifs à la théorie d'Arrhenius de la dissociation ionique, il convient d'indiquer qu'elle permit d'expliquer plusieurs phénomènes jusqu'alors incompris, comme par exemple le passage du courant grâce aux ions libres, la conductibilité électrique des électrolytes etc., et qu'elle fut le point de départ de la chimie moderne.

Difficultés d'acceptation de la théorie d'Arrhenius

Avant d'être unanimement acceptée, la théorie d'Arrhenius fut très critiquée, et son auteur dut la défendre avec ardeur. En 1900, elle était considérée comme étant la plus valable des théories proposées. Parmi les critiques qui lui avaient été faites, il y avait les suivantes :

- Parmi les chimistes, certains n'admettaient pas que les molécules salines puissent être dissociées en solution aqueuse. Déjà, Clausius avait été très critiqué lorsqu'il avait avancé que seules quelques molécules pouvaient être dissociées en ions. Pour s'en sortir, il avait dû préciser que cette fraction dissociée était si petite qu'elle ne pouvait pas être mise en évidence par les moyens de recherche et d'analyse dont on disposait alors.
- Comme NaCl contenait, quelle que soit sa forme, 35 parties de chlore et 23 parties de sodium, admettre la dissociation en ses constituants d'une petite quantité de NaCl en solution serait revenue, pour certains, à admettre qu'une partie de chlore pourrait être éliminée de la solution sans que l'autre partie correspondante le fût aussi. Et on savait quelle était l'action de l'eau sur le sodium !
- Il restait à éclaircir le problème de la conduction électrique. Arrhenius put expliquer l'augmentation de la conductivité électrique avec la dilution. Grâce aux travaux de Van't Hoff (1886) sur la théorie des solutions, il eut des arguments, car les écarts à la Loi de Van't Hoff ne pouvaient s'expliquer qu'en admettant la dissociation partielle.

Les trois étapes dominantes

Sur l'espace d'un siècle, approximativement, les considérations sur la constitution des électrolytes avaient ainsi évolué :

- depuis la présence possible, au niveau des électrodes, de composés chargés (les ions), pour une valeur suffisamment grande de la tension aux bornes de la cellule [Grotthus (1805)] ;
- à l'existence momentanée d'ions libres au sein de la solution, en même temps que des ions libres aux électrodes, et ceci lors du passage d'un courant [Clausius (1857)] ;
- et enfin à la dissociation ionique des électrolytes [Arrhenius (1887)], qu'il y ait ou non passage de courant. Alors que

le XIX^e siècle se terminait, cette théorie était admise par le monde scientifique.

La théorie chimique

Limitons-nous à indiquer quelles furent les principales étapes de l'évolution de la théorie chimique au cours du XIX^e siècle. Leurs dates correspondent sensiblement à celles que nous venons de voir pour les électrolytes, ce qui est normal puisque l'électro-chimie étant une autre forme de chimie, la théorie chimique y avait son application directe.

Théorie atomique

Si on supposait, depuis l'Antiquité, que tous les corps étaient constitués de particules très petites, ce fut John Dalton (1766-1844) qui, le premier, conclut que tous les atomes d'une substance donnée avaient le même poids (le poids atomique).

Poursuivant les idées de Dalton, Berzélius vérifia l'hypothèse atomique et put déterminer des valeurs de poids atomiques. Il étendit ensuite le concept atomique aux combinaisons chimiques et représenta par des formules la composition des corps. Il attribua aux éléments la première lettre du mot latin les désignant et ajouta des coefficients pour indiquer le nombre d'atomes. Ces considérations atomiques sur les composés furent complétées pendant le reste du XIX^e siècle.

Système des équivalents

Comme, à ses débuts, la théorie atomique n'était qu'une hypothèse, il apparut à beaucoup de chimistes non convaincus qu'il était plus dangereux qu'utile de la mêler à l'énoncé de lois certaines. Ceux qui lui étaient opposés ou indifférents utilisèrent, sous le nom d'équivalents, une liste de nombres proportionnels. Ce concept des équivalents fut adopté par des chimistes influents, particulièrement en France. On peut citer le nom de Marcellin Berthelot (1827-1907) qui fut un tenace adversaire de la théorie atomique, et dont les nombreux travaux [7] ont été de la chimie organique à la thermochimie, à la chimie agricole, à l'histoire de la chimie, sans oublier des ouvrages touchant à des sujets divers comme la science, la philosophie, la politique, etc. Au sujet du concept des équivalents, citons Jean Perrin [8] : « Cette notation en équivalents, adoptée par les chimistes les plus influents, et imposée en France par les programmes à l'enseignement secondaire (jusqu'en 1895), a gêné pendant plus de cinquante ans le développement de la chimie ».

La théorie atomique étant, pour certains, douteuse et jusqu'à dangereuse, écrire H₂O plutôt que HO, c'est-à-dire attribuer au rapport O/H la valeur 16 plutôt que 8, ne se justifiait pas. Pour 1 d'hydrogène, on mesurait 8 d'oxygène, et on pensait que la molécule d'eau ne comprenait que 2 atomes ; on adopta donc l'écriture HO.

Dans les années 1890, ce concept des équivalents était utilisé en France dans les textes de brevets sur des cellules d'électrolyse.

L'aspect industriel de l'électro-chimie

Principales étapes

Durant presque tout le XIX^e siècle, la chimie et l'électro-chimie furent descriptives et leurs applications déterminées

par des aspects techniques. Pour ce qui concerne plus particulièrement l'électro-chimie :

- Avant 1870, ses applications étaient peu nombreuses (seulement les piles primaires et la galvanoplastie) car la production de grandes quantités d'électricité était coûteuse.
- L'apparition de la dynamo (1870) fut le point de départ de la véritable électro-chimie industrielle, pour la simple raison que la dynamo pouvait alors être associée avec les machines que l'énergie hydraulique faisait fonctionner dans les zones montagneuses. Les premières installations électro-chimiques apparurent ainsi avec le développement de l'électrotechnique, puisque du fait de la disponibilité du courant continu grâce à l'association de la dynamo (mais les pannes techniques étaient fréquentes), il fut possible d'imaginer la fabrication de composés chimiques par des moyens électrolytiques. Cependant, pour concrétiser cette idée, il fallait auparavant inventer des cellules, car celles-ci n'existaient pas.
- Les premiers efforts de ce côté furent consacrés à la production de chlorates et de chlore-soude par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. En France, l'impulsion vint des fabricants de papier mécanique qui, utilisant l'énergie hydraulique, adoptèrent tout de suite la dynamo. La grande disponibilité et le faible prix de NaCl, associés à l'intérêt économique de disposer de soude et d'hypochlorites dans la fabrication de la pâte à papier, justifiaient cette orientation des fabrications électrolytiques. Les producteurs de bois pour parquets s'associèrent à des personnes liées à la technologie électro-chimique naissante. Au cours de la période comprise entre 1890 et 1895, plusieurs applications furent envisagées, parmi lesquelles on peut citer, outre celle indiquée précédemment : l'électrolyse des sulfures métalliques, la désinfection électrolytique des eaux d'égouts, le vieillissement artificiel des alcools, etc.
- Dans le domaine de la métallurgie par voie sèche, l'électrolyse commença à être appliquée à l'électro-métallurgie pour la préparation de métaux purs comme Al (1887-1889), Na (1889), etc. Ce type de métallurgie vint compléter la métallurgie par électrothermie (utilisation du four électrique), grâce en particulier aux travaux de pionnier qu'Henri Moissan (1852-1907) fit sur la synthèse des carbures métalliques. Quelques électro-chimistes avaient entrevu la possibilité de réduire les oxydes réfractaires au moyen du four électrique.
- Après l'impulsion technique donnée par l'apparition de la dynamo, avec d'ailleurs plus d'échecs que de succès, ce fut la théorie d'Arrhenius qui donna, une fois acceptée et diffusée, soit approximativement dix ans après sa publication, la grande impulsion finale. Elle permit de rectifier des erreurs commises et de concevoir des cellules qui fonctionnèrent, contrairement à beaucoup de leurs aînées.

Au sujet de l'industrie chimique

Le lecteur pourra noter sur la *figure 1* que la théorie d'Arrhenius et le professionnel « *chemical engineer* » (notre « ingénieur chimiste », pléonastiquement et mal nommé « ingénieur de génie chimique ») apparurent la même année (1887), même s'il n'y eut probablement pas de rapport direct entre ces deux événements. Cela se doit seulement à l'atmosphère générale du monde économique du moment ; on voulait fabriquer des produits à partir des résultats des laboratoires de chimie et ce n'était pas facile d'y arriver, pour plusieurs raisons :

- il y avait des limitations technologiques (matériaux, tailles des appareils, etc.) ;
- il était difficile de faire collaborer les chimistes industriels (chargés des aspects chimiques des procédés) et les ingé-

niers thermiciens/mécaniciens (chargés de la construction et du fonctionnement des unités de production), malgré les conséquences économiques négatives qui pouvaient en résulter. En vérité, ces deux catégories de professionnels ne se comprenaient pas : si le chimiste avait de bonnes connaissances de chimie, il ne savait presque rien sur les sciences de l'ingénieur, et c'était l'inverse pour les ingénieurs thermiciens ou mécaniciens, comme l'illustre la *figure 4* inspirée de [9].

Pensant qu'il était absolument nécessaire de faire quelque chose pour remédier à cette situation de collaboration difficile entre professionnels, Georges Edward Davis suggéra (Manchester, 1887) que soit préparé le professionnel ayant une compétence représentée par la courbe en cloche de la *figure 4* : un nouveau type de professionnel (le *chemical engineer*) pouvant comprendre aussi bien le chimiste industriel que l'ingénieur thermicien/mécanicien et dialoguer avec eux deux, mais qui se consacrerait plutôt aux aspects spécifiques du procédé. Si l'idée ne fut pas acceptée en Angleterre et passa tout de suite aux États-Unis pour se trouver appliquée, il convient d'indiquer qu'elle était née en Europe, ce qui peut signifier qu'en ce moment du XIX^e siècle, on s'y préoccupait des aspects techniques comme des aspects de production [10]. Il s'agissait d'ingénierie chimique, mais elle s'appliquait aussi aux opérations unitaires présentes dans l'électrochimie industrielle.

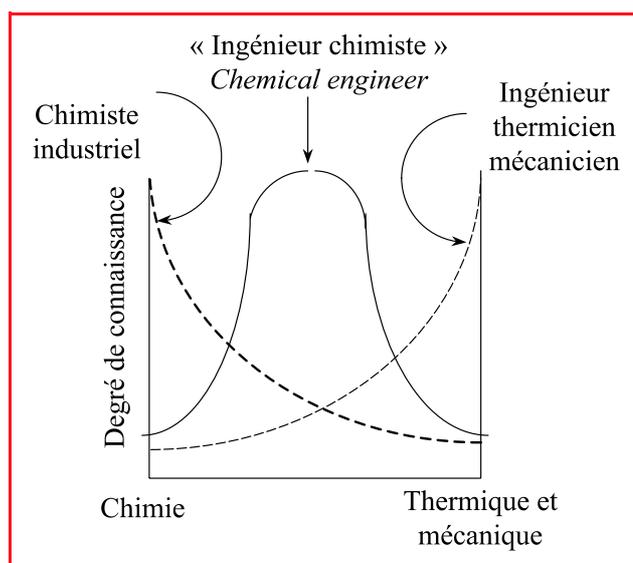


Figure 4.

Quelques innovations de la fin du XIX^e siècle

L'électrolyseur type hélice de Peyrusson (brevet français de 1895) [11]

Cet appareil (*figure 5*) fut proposé pour l'électrolyse de solutions aqueuses de NaCl, la désinfection des eaux de distribution et d'égouts, le traitement électrolytique des vins et des jus sucrés.

Dans le brevet initial de 1895, les deux électrodes étaient des hélices coaxiales (*figure 5a*) : l'hélice intérieure, de grand diamètre, entre les spires de laquelle l'électrolyte s'écoulait lentement par gravité, et l'hélice extérieure était annulaire. L'appareil pouvait aussi être constitué d'une seule hélice, l'autre électrode étant quelconque.

L'inventeur avait cherché à avoir un grand temps de séjour moyen de l'électrolyte dans le compartiment central et à

- Pour l'inventeur, les ions naissaient au contact des électrodes (c'était le concept de Grotthus), de telle sorte qu'il chercha à les évacuer, une fois leur « formation », à travers l'électrode elle-même. En d'autres termes, son idée fut d'aspirer vers l'extérieur de la cellule d'électrolyse cette « couche limite d'ions ». Pour cela, il imagina une électrode poreuse conçue comme un filtre. Faire sortir les produits de la réaction immédiatement après leur formation permettait aussi d'éviter la formation de composés indésirables comme NaClO.

- Appelées électrodes-filtres, les électrodes étaient des plaques de charbon poreux, homogène, à grains très fins, et préparées dans ce but. Un fritté de charbon en quelque sorte ! Dans le texte du brevet, l'inventeur proposait d'utiliser différents matériaux poreux (spongieux, agglomérés, empilements de feuilles métalliques poreuses, etc.).

- Pour Hulin, l'électrode-filtre était une paroi de la cellule. La face « active » (où « naissaient » les ions) était au contact de l'électrolyte à traiter ; l'autre face, dite « inactive », servait seulement à l'évacuation des produits solubles « nés » sur la face active. Une différence de pression hydrostatique permettait l'écoulement de l'électrolyte au travers de la paroi poreuse. Sur la *figure 6*, on distingue les différents éléments de la cellule : cathode poreuse, séparateur, entrée de NaCl, compartiment anodique avec électrode de graphite, production de Cl₂. Le lecteur notera aussi l'évacuation du produit de la réaction cathodique et la notation utilisée pour sa formule chimique.

- Dans son brevet, l'inventeur proposa des électrodes-filtres de différents types et des cellules comportant deux électrodes poreuses.

Discussion relative au procédé Hulin

Concernant cette cellule de Hulin, considérons quelques points qui semblent intéressants (voir aussi dans [18]) :

- Le lecteur aura noté que cette *électrode-filtre* fut l'ancêtre de ce qui, approximativement cent ans plus tard, apparut comme étant l'« électrode poreuse percolée » de type axial (« flow-through porous electrode »), c'est-à-dire une électrode poreuse telle que la direction de la percolation au travers d'elle est parallèle à la direction générale du courant électrique. Cependant, pour Hulin, « électrode poreuse » signifiait autre chose. Pour lui, c'était seulement une surface plane poreuse supportée par un milieu poreux agissant comme un filtre, d'où le nom d'« *électrolyfiltration* ».

- Le point de départ du procédé fut de considérer que les produits de l'électrolyse (pour Hulin, c'était les ions) se formaient exclusivement au niveau des électrodes. Comme dit précédemment, c'était se baser sur le concept de Grotthus (ions « formés » sur les électrodes lors du passage du courant). En 1893, P.L. Hulin ne connaissait pas le concept d'Arrhenius. De toute façon, la contestation faite alors à la théorie d'Arrhenius se situait dans le milieu scientifique alors que P.L. Hulin appartenait au milieu industriel, et à cette époque-là il n'y avait sans doute pas beaucoup de contacts entre les deux milieux.

- Il est intéressant par ailleurs de souligner comment Hulin voyait, d'une manière symbolique, la réaction de décomposition électrolytique des solutions aqueuses de chlorure de sodium. Il écrivait :

$\text{NaCl} + m\text{HO} + 0,6 \text{ volt} = (\text{NaO}, \text{HO} + n\text{HO}) + (\text{HCl} + n'\text{HO})$
et l'on voit, à la *figure 6*, que ce qui sort du compartiment cathodique a pour formule chimique NaO, HO. Dans [3], la figure équivalente à la *figure 6* faisait apparaître NaOH, ce qui atteste du changement de théorie chimique entre [13] et [3].

Dans l'équation globale de réaction :

- NaO était le protoxyde de sodium ;

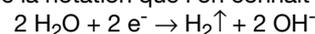
- HO était l'eau ;

- NaO, HO était l'hydroxyde de sodium, résultat de la combinaison des deux composés binaires NaO et HO ;

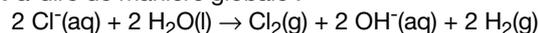
- NaO, HO + nHO était la solution diluée d'hydroxyde de sodium ;

ce qui répondait à la notation chimique utilisée dans le cadre du concept des équivalents.

Comme on aura pu le remarquer, la réaction globale ci-dessus ne fait pas apparaître de dégagement d'hydrogène, alors que l'on sait que ce dégagement existe du côté cathodique, soit avec la notation que l'on connaît :



c'est-à-dire de manière globale :



Évidemment, il y avait incompatibilité entre ce dégagement d'hydrogène et l'électrode poreuse. La cellule de Hulin ne pouvait pas fonctionner pour l'application projetée.

- Si l'inventeur proposait d'utiliser une toile métallique (ou une plaque métallique perforée) comme cathode en contact intime avec une paroi filtrante inerte, il indiquait que l'électrode-filtre idéale était celle pour laquelle tout le matériau poreux était conducteur. Cette observation, probablement empirique, venait indiquer que la réaction électrochimique avait lieu, non seulement sur la surface limite qui faisait face à la contre-électrode, mais aussi à l'intérieur des pores de ce milieu poreux conducteur.

Ce procédé ne donna donc pas satisfaction, fut rapidement abandonné, et disparut. Disons qu'il servit à montrer à ses utilisateurs que quelque chose leur échappait, et qu'il leur était nécessaire de revoir leurs bases en électrochimie, pour les amener finalement à accepter la dissociation ionique et à abandonner définitivement le concept des équivalents.

La même déconvenue eut lieu pour beaucoup d'innovations qui apparurent à cette époque de transition vers l'acceptation par tous de la théorie d'Arrhenius.

Conclusions

C'est donc en Europe que l'on vit s'élaborer simultanément, à la fin du XIX^e siècle, d'une part la théorie d'Arrhenius et d'autre part, l'idée initiale du *chemical engineer* pour la conception et le fonctionnement des procédés chimiques. Comme il arrive très souvent, de telles innovations furent rejetées par les uns, acceptées par les autres, pour finalement, devant les évidences expérimentales, être unanimement acceptées.

Dans un pays comme la France, où la théorie atomique n'était pas encore admise par tous, et où l'on continuait à utiliser le concept des équivalents chimiques, le monde scientifique et industriel se rendit compte, au travers des échecs expérimentaux (le cas du procédé Hulin étant un exemple), que ses bases chimiques comme électrochimiques n'étaient pas bonnes. Venant confirmer la validité de la théorie d'Arrhenius, ces échecs contribuèrent finalement à l'acceptation de celle-ci. Quant à la conception des cellules, elle n'avait rien à voir avec l'ingénierie électrochimique que nous connaissons aujourd'hui ; c'était le domaine de la technologie électrochimique du moment.

Tout le XIX^e siècle avait été nécessaire pour que la chimie comme l'électrochimie industrielles puissent décoller vraiment. Pour le domaine de l'électrolyse, il restait tout à faire pour avoir des cellules convenablement conçues, et beaucoup à faire avant d'arriver à l'électrochimie comme discipline

à part entière, non spécifiquement dédiée à la fabrication de composés chimiques.

Ce texte a été présenté initialement sous le titre « Sobre la electroquímica a lo largo del siglo XIX, hasta la aparición de su forma moderna » lors d'une conférence invitée faite en mai 2003 au XVII^e Congrès de la Société Mexicaine d'Électrochimie (SMEQ), à Chihuahua (Mexique). L'auteur remercie la SMEQ de son accord pour faire paraître la présente version en français, et remercie également Xavier Bataille, professeur à l'École Nationale de Chimie Physique Biologie (Paris), pour la relecture constructive qu'il a bien voulu en faire.

Références

- [1] Ostwald W., *L'évolution d'une Science - La Chimie*, Flammarion, Paris, 1910.
- [2] Bianco P., *De la pile Volta à la Conquête de l'espace ; deux siècles d'électrochimie*, Publications de l'Université de Provence, Aix en Provence, 1998.
- [3] Minet A., *Traité théorique et pratique d'électro-chimie*, C. Béranger (ed), Paris, 1900.
- [4] von Grothuss C.T.J., Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Ann. Chim.*, 1806, 58, p. 54 ; De l'influence de l'électricité galvanique sur les végétations métalliques, *ibid.* 1807, 63, p. 5.
- [5] Clausius R.J.E., Ueber die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten, *Ann. Phys.*, 1857, 101, p. 338.
- [6] Arrhenius S., *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1887, 1, p. 631.
- [7] Jungfleisch E., Notice sur la vie et les travaux de Marcellin Berthelot, *Bulletin de la Société Chimique de France*, Paris, 1913.
- [8] Perrin J., *Les Atomes*, Librairie Félix Alcan, Paris, 1913.
- [9] Villermaux J., Perspectives pour la recherche en génie chimique - La politique française, *Entropie*, 1980, 94, p. 8.

- [10] Cœuret F., *L'Ingénieur Chimiste et les bases de l'ingénierie des procédés*, Ouest-Éditions, Nantes, 1994.
- [11] Peyrusson A.E., Perfectionnements aux appareils et procédés d'électrolyse, Brevet français n° 250.954 (14/09/1895).
- [12] Hulin P.L., Procédé et appareil électrolytiques pour la séparation immédiate des produits d'électrolyse liquides ou dissous, Brevet français n° 234.327 (25/11/1893) et certificat d'addition du 23/11/1894.
- [13] Minet A., *L'Electro-chimie - Production Électrolytique des Composés Chimiques*, Encyclopédie Scientifique des Aide-Mémoire, Gauthiers-Villars & Masson, Paris, 1897.
- [14] Cœuret F., *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*, Ed. Reverté, Barcelone, 1992.
- [15] Minet A., *Traité théorique et pratique d'électro-metallurgie*, C. Béranger (ed), Paris, 1900.
- [16] Delaunay G., Léon Hulin (1861-1939), un pionnier de l'industrie électrolytique française, *L'Act. Chim.*, août-sept. 1996, p. 54.
- [17] Cœuret F., Ingénieur-chimiste ou ingénieur chimiste ?, *L'Act. Chim.*, juin 2003, p. 30.
- [18] Cœuret F., *Ingénierie des Procédés électrochimiques*, Ellipses, Paris, 2003.



François Cœuret

était directeur de recherche au CNRS dans le Laboratoire de thermocinétique à l'École polytechnique de l'Université de Nantes* avant de prendre sa retraite. Il est membre du club Histoire de la chimie de la SFC.

* Laboratoire de thermocinétique, UMR CNRS 6607, École polytechnique de l'Université de Nantes, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3.
Courriel : francois.coeuret@polytech.univ-nantes.fr

18 000 produits chimiques organiques, 1 seul appel suffit !

TCI Europe, le centre de distribution à Anvers en Belgique, vous garantit la livraison rapide de tous les produits TCI à travers l'Europe, des laboratoires d'universités jusqu'aux centres de recherches d'entreprises.



TCI 2005 Catalogue en Euros

gratuit

Demandez aujourd'hui votre exemplaire !



TCI EUROPE N.V.

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be
<Head Office> TOKYO KASEI KOGYO CO., LTD.
www.tokyokasei.co.jp

TCI a 50 ans d'expérience dans la fabrication de produits chimiques de spécialité.

Your Partner for Growth



Bayer CropScience is an innovative world-leading company in the areas of crop protection, plant biotechnology and seeds, as well as non-agricultural pest control.

We are strongly committed to building our growth in Research and Development, consequently we have one of the highest R&D budgets in the agro industry and an extensive network of 9 main R&D sites distributed over three continents.

An international team works in centers of excellence across the world, ensuring our innovation is always close to the market and the diverse climatic and geographical conditions which affect crops.

Bayer CropScience, a subsidiary of Bayer AG with annual sales in 2004 of about 1 5.9 billion, has a global workforce of 19,000 and is represented in more than 120 countries, ensuring proximity to dealers and consumers.

www.bayercropscience.com

Bayer CropScience SA
16 rue Jean-Marie Leclair
69266 Lyon Cedex 09
FRANCE



Acide triflique et dérivés : applications en catalyse

Les avancées scientifiques et techniques de la catalyse permettent d'optimiser les procédés chimiques de façon significative. Outre une compétitivité commerciale accrue par une efficacité globale améliorée, elles génèrent le développement de nouvelles transformations catalytiques avec des procédés plus sûrs et plus propres, en phase avec la politique de développement durable.

L'apport du fluor dans les produits organiques à visées agrochimiques, pharmaceutiques, techniques (électroluminescence, cristaux liquides etc.) est en plein développement et permet des innovations majeures. Ceci provient des propriétés particulières des atomes de fluor, à l'origine notamment d'une électronégativité amplifiée, d'une lipophilicité accrue et d'une stabilité généralement supérieure par rapport aux homologues non fluorés. L'acide trifluorométhanesulfonique, plus connu sous le nom d'acide triflique, appartient à cette classe de molécules fluorées qui sont des outils modernes pour développer les nouveaux procédés organiques. Bien que l'acide triflique soit connu depuis des décennies, son utilisation est d'abord restée confidentielle en raison d'une production limitée ; mais depuis quelques années, il connaît une croissance remarquable à travers divers champs d'applications dont le principal est la catalyse pour la chimie organique. Cette fiche présente brièvement les propriétés physico-chimiques de l'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, *figure 1*), ses modes d'obtention industriels, ainsi que diverses applications catalytiques de l'acide triflique et de certains de ses dérivés.

Caractéristiques chimiques

Parmi tous les produits chimiques commerciaux disponibles à l'échelle industrielle, l'acide triflique est certainement le plus acide. Il fait partie des « superacides » généralement définis comme plus forts que l'acide sulfurique 100 %. L'acide triflique est significativement plus fort que l'acide trifluoroacétique, les acides sulfoniques ou encore l'acide perchlorique. Son acidité a été mesurée à $\text{H}_0 = -14$ (échelle de Hammett) ! Cette caractéristique est due à sa structure chimique particulière qui est aussi à l'origine d'une extrême stabilité tant du point de vue thermique que chimique (notamment par rapport aux processus d'oxydoréduction). On peut aussi noter que ce n'est pas un composé oxydant et qu'il est ininflammable. En dehors de son aspect corrosif évident, qui exige un maniement adapté et des matériaux résistants tels que l'inox, le verre ou le PTFE, l'acide triflique ne présente pas de danger particulier. En effet, les données toxicologiques acquises montrent qu'il n'est pas mutagène, non sensibilisant et de toxicité aiguë faible. De plus, il n'a montré aucune toxicité sur les organismes et micro-organismes aquatiques testés, et n'a pas de potentiel de bioaccumulation.

C'est un liquide limpide, avec une gravité spécifique d'environ 1,7 kg/L (à 20 °C) et une densité de vapeur élevée (5,2 contre 1 pour l'air). Il est miscible en toutes proportions avec l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques.

Productions industrielles

La première synthèse de l'acide triflique remonte à 1954 [1]. Depuis, il a suscité un engouement certain. Beaucoup d'efforts ont été dévolus à sa production industrielle, et

aujourd'hui, deux procédés totalement différents sont utilisés pour sa fabrication (*figure 2a*).

Le premier est basé sur un procédé électrochimique. Le produit est obtenu par électrofluoruration du chlorure de méthanesulfonyle dans l'acide fluorhydrique anhydre liquide [2]. La réaction est réalisée dans une cellule d'électrochimie spécifique comportant une anode à base de nickel, consommée au cours de la réaction et devant donc être remplacée régulièrement. Le mélange gazeux complexe obtenu pendant l'électrofluoruration requiert des conditions de sécurité drastiques et empêche l'extrapolation à grande échelle d'une telle installation.

La seconde méthode est basée sur un procédé récent, entièrement par voie chimique. La synthèse part d'un composé fluoré déjà produit à l'échelle industrielle, l'acide trifluoroacétique. La réaction clé est une trifluorométhylation nucléophile sur le dioxyde de soufre [3]. Ce procédé présente entre autres l'avantage de ne pas générer de gaz dangereux, ni de coproduire de HF.

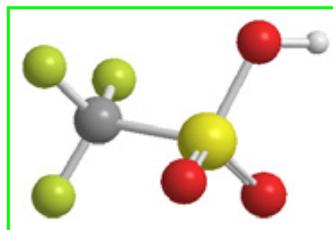


Figure 1.

Applications en catalyse

L'acide triflique est largement utilisé pour des applications catalytiques dans la synthèse de produits chimiques de spécialité, autant en synthèse organique que pour certaines polymérisations. En raison de sa force acide remarquable et de sa stabilité, son usage devient de plus en plus fréquent dans les nouveaux procédés. De plus, il remplace maintenant

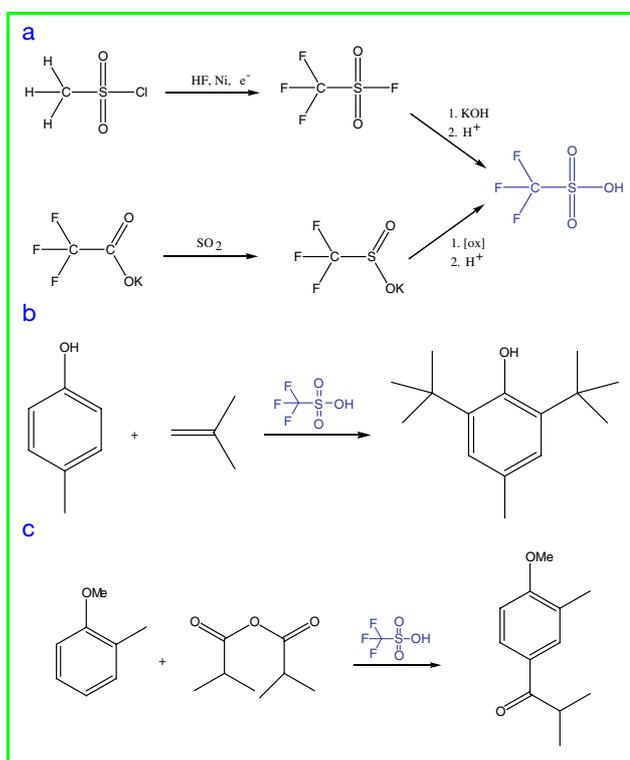


Figure 2 - a) procédés industriels de fabrication de l'acide triflique ; b) exemple d'application de l'acide triflique pour l'alkylation de phénols ; c) acylation de Friedel-Crafts par catalyse à l'acide triflique.

certaines systèmes catalytiques existants (par exemple à base de BF_3 ou d'acides sulfoniques).

Son usage peut être envisagé pour beaucoup de réactions différentes. Plusieurs réactions industrielles ou en développement sont illustrées ci-après.

Synthèse organique

L'alkylation de phénols est une réaction majeure pour la production de lubrifiants et d'antioxydants. Les alkylphénols peuvent être utilisés directement ou comme intermédiaires. Ils sont très généralement fabriqués par réaction entre un phénol et un alcène, en présence d'un catalyseur acide (e.g. oleum, BF_3 , résines sulfoniques). L'acide triflique utilisé pour ce type de réaction permet de travailler à des concentrations en catalyseur beaucoup plus basses et à des températures inférieures [4]. Une productivité volumique améliorée et des simplifications de procédé telles que les conditions de stockage du catalyseur ou les traitements des effluents sont également des avantages intrinsèques à l'utilisation de cet acide.

De nombreuses synthèses d'alkylphénols sont désormais catalysées à l'acide triflique ; à titre d'exemple, on peut citer la synthèse d'un antioxydant connu, le BHT (figure 2b).

Différents types d'alkylation peuvent être catalysés à l'acide triflique. Les alkylations d'aromatiques ou même d'alcane ont donné lieu à de remarquables développements, notamment dans le domaine de la pétrochimie. Ainsi, l'alkylation d'isobutane avec des butènes en vue de préparer des essences à hauts indices d'octane a été décrite dans de nombreux brevets et publications [5].

L'acylation est également une réaction acidocatalysée qui fonctionne très bien avec l'acide triflique [6]. Des procédés industriels utilisent actuellement ce catalyseur pour faire des arylcétones, notamment en parfumerie (figure 2c). Les avantages sont multiples et communs à d'autres réactions de type Friedel-Crafts : outre l'amélioration des conditions réactionnelles, un avantage notable est la substitution des chlorures métalliques (essentiellement AlCl_3) classiquement utilisés en quantités stœchiométriques pour ce type de réaction, qui sont particulièrement corrosifs et génèrent une quantité importante d'effluents à traiter.

Il n'est pas possible de couvrir ici l'ensemble des réactions pouvant être catalysées par l'acide triflique, citons néanmoins d'autres applications potentiellement intéressantes : estérification, éthérisation, isomérisation, éthoxylation, cyclisation, réarrangements cationiques, réactions de type (hétéro-) Diels-Alder, etc.

Polymérisations

Les applications de l'acide triflique ne se cantonnent pas à la synthèse organique, de nombreuses études ayant mis en lumière ses avantages dans le domaine des polymérisations cationiques. Les synthèses de polyéthers [7], de polyols [8] et de silicones [9] peuvent être avantageusement catalysées par l'acide triflique. C'est certainement dans le domaine des silicones qu'il a trouvé le plus d'applications. Il est particulièrement efficace pour la polymérisation de cyclosiloxanes et peut aussi permettre de catalyser des redistributions d'hydrogénosiloxanes.

Les dérivés de l'acide triflique en catalyse

Depuis sa découverte, nombre de dérivés de l'acide triflique ont été synthétisés en tirant avantage des propriétés du groupement triflate.

L'anion triflate, base conjuguée de l'acide triflique, est faiblement coordonnant au même titre que les anions perchlorates, hexafluorophosphates, tétrafluoro- ou tétraphénylborates. Comme ceux-ci, c'est un anion fortement stabilisé, non nucléophile, qui présente en plus l'avantage d'être remarquablement stable chimiquement et thermiquement. Son utilisation pour la synthèse de catalyseurs organométalliques est fréquente.

De tous les dérivés de l'acide triflique, les plus connus sont certainement les triflates métalliques, et notamment les triflates de terres rares. Ce sont des composés homoleptiques, plus ou moins hydratés, qui présentent une acidité de Lewis remarquable [10]. De nombreuses études ont porté sur leur utilisation avec parfois des résultats très prometteurs et des particularités telle la possibilité de travailler en milieu aqueux. Les atomes de terres rares les plus utilisés en catalyse sont l'ytterbium et le lanthane, auxquels doivent être associés au même titre d'autres métaux comme le scandium ou le bismuth [11], qui présentent également des activités intéressantes. Jusqu'à présent, peu de catalyseurs de ce type ont été utilisés à l'échelle industrielle ; néanmoins, leur indéniable potentiel pourrait conduire à de nouvelles applications dans les prochaines années.

Notons que ces propriétés ne sont pas l'apanage des complexes de coordination puisque certains dérivés organiques comme le triflate de triméthylsilyle peuvent également jouer un rôle d'acide de Lewis particulièrement efficace.

Conclusions

L'acide triflique est une molécule extrêmement acide et particulièrement stable qui est de plus en plus utilisée en tant que telle, mais également au travers de ses dérivés. Son utilité a été reconnue dans de nombreux domaines, y compris la synthèse organique, la chimie inorganique, les polymérisations, les électrolytes, les liquides ioniques, etc. Son potentiel comme catalyseur acide se traduit désormais par son utilisation croissante au niveau industriel, parfois en renouvellement d'un système catalytique existant. C'est grâce aux efforts académiques et industriels que l'acide triflique trouve aujourd'hui sa place dans les catalyseurs de choix pour la catalyse acide en milieu homogène. Ce développement n'est certainement pas fini, et la chimie des dérivés de l'acide triflique sera probablement elle aussi à la base de nombreux développements dans un futur proche.

Références

- [1] Haszeldine R.N., Kidd J.M., *J. Chem. Soc.*, **1954**, p. 4228.
- [2] US 2,519,983, **1950** (3M).
- [3] EP 0735023, **1996** (Rhodia).
- [4] US 3,932,537, **1976** (Reichhold) ; EP 0001698, **1981** (Stauffer) ; WO 016402, **1997** (Rhodia) ; US 5,208,390, **1993** (Chevron).
- [5] EP 0714871, **1996** (Haldor Topsoe).
- [6] Effenberger F. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, *11*(4), p. 300 ; brevets **US 5,272,215**, **1993** (West Co) et WO 014243, **2002** (Quest).
- [7] WO 8807561, **1988** (DuPont) ; EP 0994135, **2000** (Ticona) ; JP 246857, **2003** (Polyplastics) ; JP145115, **1992** (Asahi) ; WO 0056802, **2000** (Perstorp).
- [8] EP 1142924, **2001** (Air products).
- [9] US 6,294,634, **2001** (Dow Corning) ; WO 0144349, **2001** (Rhodia) ; WO 03002634, **2003** (Dow Corning Toray) ; WO 03080710, **2003** (Rhodia).
- [10] Kobayashi S. *et al.*, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 2227.
- [11] Le Roux C. *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, p. 2517.

Cette fiche a été préparée par **Jean-Pierre Simonato**, Technical Service & Development Manager, Rhodia Organics, Acid catalysis and fluorinated products, Rhodia Recherches, 85 avenue des Frères Perret, 69192 Saint-Fons.

Les fiches catalyse sont soumises au bureau de la division Catalyse et sont coordonnées par **Jean-François Lambert** (lambert@ccr.jussieu.fr).

3^e Rencontres parlementaires sur la chimie : « chimie et société »

Les rencontres parlementaires sur la chimie, qui se sont tenues pour leur 3^e édition le 6 octobre dernier à Paris, ont réuni parlementaires, industriels de la chimie et d'autres secteurs, scientifiques, représentants d'associations et institutionnels pour débattre autour de la thématique « chimie et société », créant ainsi un échange constructif entre les acteurs de l'opinion et de la chimie.

Présidées par Daniel Garrigue, président du groupe de réflexion stratégique sur l'industrie chimique à l'horizon 2015, ces rencontres ont été l'occasion pour plus de 300 participants de mieux appréhender les liens qui unissent la chimie et la société. Les intervenants ont apporté à travers un débat pluraliste, des éléments de réponse aux interrogations légitimes

de la société civile vis-à-vis de la chimie.

Partant d'un consensus sur la nécessité d'une nouvelle réglementation européenne sur les produits chimiques efficace (REACH), la première table ronde a fait émerger les conditions nécessaires à la mise en œuvre de ce futur règlement.

Face aux différentes questions sur les effets des produits chimiques sur la santé, la seconde table ronde a rappelé que l'émotion constituait une réalité qu'il fallait prendre en compte. Pour réconcilier l'opinion publique et les produits chimiques, un consensus scientifique et une communication plus adaptée de l'industrie chimique sont nécessaires.

Enfin, le développement durable a été au cœur des réflexions de la

troisième table ronde. Rappelant les apports quotidiens de la chimie au développement durable, les intervenants ont également évoqué les nouveaux enjeux et les pistes à explorer.

François Loos, ministre délégué à l'industrie, est venu conclure ces 3^e rencontres. Affirmant que la chimie est à un tournant de son histoire, il a annoncé la mise en place d'un conseil stratégique d'orientation de la chimie, première recommandation du rapport du groupe de réflexion stratégique sur l'industrie chimique à l'horizon 2015, présidé par Daniel Garrigue, et différentes mesures relatives à la recherche.

• La synthèse des tables rondes, les discours de François Loos et d'Alain Devic sont en ligne sur www.uic.fr, rubrique « Actualités/ Nouvelles Brèves ».

Peter Elverding définit les orientations 2006 du CEFIC

Dans son discours d'ouverture lors de l'Assemblée générale de l'organisation européenne le 1^{er} octobre dernier à Nice, Peter Elverding, président du CEFIC (European Chemical Industry Council), a réaffirmé le thème central « TrUSt » (« trust us » : faites-nous confiance) comme objectif majeur de l'industrie chimique européenne en vue de gagner une meilleure adhésion du public.

L'impact des produits chimiques sur la santé est devenu une question sociétale majeure. Pour y répondre, l'industrie chimique n'apparaît pas comme une source fiable d'informations. Un nouveau programme visant à restaurer la confiance va apporter des réponses sociétales claires et établir de meilleures relations entre les « parties prenantes ». Certaines associations ont lancé une campagne de bio-monitoring relevant la présence de produits

chimiques dans le corps humain et dans l'environnement. Le président du CEFIC rappelle que les traces trouvées sont à concentration extrêmement faible et ne constituent ni un risque santé, ni une raison de s'alarmer.

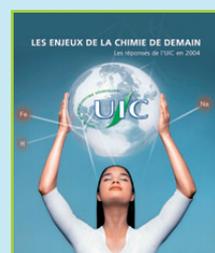
Un autre objectif du CEFIC est de renforcer la représentativité de l'industrie chimique en Europe. Pour ce faire, l'organisation européenne s'affirme comme le centre européen des affaires publiques et politiques, se concentrant en particulier sur les questions comme le « *Product stewardship* », la législation, le commerce international, l'énergie, la logistique et l'amélioration de la confiance. Des centres d'expertises structurés en réseau vont faciliter l'élaboration de la politique européenne et le plaidoyer unique de cette politique.

CHANGE, « the CHEMical Advisory Network Group for Europe », est un

projet présenté à Nice. Il réunit les autorités de l'Union européenne et les hauts dirigeants de l'industrie chimique européenne. Son objectif est de clarifier et partager une vision à long terme de l'industrie chimique européenne.

Sur REACH, Peter Elverding juge encourageantes les propositions des comités ITRE (industrie, recherche et énergie) et IMCO (marché intérieur et protection des consommateurs) du Parlement européen. Il souhaiterait être mieux éclairé sur la résolution des imperfections du projet qui risquent de nuire à la compétitivité de l'industrie chimique.

A l'occasion de l'Assemblée générale, Peter Elverding a remis la médaille « European Responsible Care Award 2005 » à un groupe de cinq sociétés : Air Liquide, AQP, Cires, Dow Portugal et Quimigal exploitant le site de Estarreja au Portugal.



Nouvelles publications de l'UIC

Rapport d'activité 2004

Le rapport annuel 2004 se compose de deux parties : l'une met en avant les actions 2004 de l'UIC pour répondre aux enjeux de la chimie de demain ; l'autre, plus factuelle, rappelle l'organisation professionnelle, les chiffres clés de l'industrie chimique et les faits marquants 2004.



Métiers et compétences des ingénieurs dans les industries chimiques

La nouvelle édition de la brochure publiée en 2000 présente de façon attractive les métiers des ingénieurs de l'industrie chimique, en s'adressant plus particulièrement aux élèves de terminales scientifiques, de classes préparatoires et d'écoles d'ingénieurs.

• Ces deux publications sont disponibles auprès de Séverine Guirao (sguirao@uic.fr) et sur le site de l'UIC : www.uic.fr.

Nominations, distinctions

De nouveaux chimistes parmi les Académiciens

Lors de la séance du 29 novembre 2005, l'Académie des sciences a élu 25 nouveaux membres, dont trois chimistes : **Pierre Braunstein**, directeur de recherche au CNRS (Institut de chimie de coordination à Strasbourg, élu Correspondant en 1993), **Bruno Chaudret**, directeur de recherche au CNRS (Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse) (dont on peut lire un article dans le dernier numéro de *L'Actualité Chimique*, 290-291, p. 33), et **Yves Chauvin**, directeur de recherche émérite (Laboratoire de chimie organométallique de surface, Villeurbanne, élu Correspondant en 1996), prix Nobel de chimie 2005 !

Les Médailles et les Grands Prix 2005 de l'Académie des sciences

Le 15 novembre dernier, lors d'une séance solennelle sous la Coupole, a eu lieu la remise des Médailles et des Grands prix de l'Académie des sciences. Roulements de tambours et défilés des académiciens en habits ont précédé la cérémonie.

La **Grande Médaille** a été attribuée à **Ronald Evans** (Salk Institut for Biological Studies, La Jolla, EU), spécialiste de réputation mondiale dans le domaine de l'endocrinologie moléculaire et dont les travaux ont donné lieu à d'importantes applications médicales. Notons qu'il fut un pionnier dans les techniques biochimiques dites d'« endocrinologie inverse » qui l'ont

conduit à mettre en évidence la formation d'hétérodimères de récepteurs, ce qui, à partir d'un nombre de gènes donné, augmente la diversité des réponses cellulaires.

Trente-sept Grands Prix ont aussi été décernés, dont plusieurs liés à la chimie :

- **Prix du CEA** pour **Marc Lavoy** (Université Denis Diderot, Institut de Physique du Globe, Paris), créateur de la géochimie des isotopes stables en France ;

- **Prix Alcan** pour **Alexis Deschamps** (Institut national polytechnique, Grenoble), jeune chercheur ayant déjà beaucoup apporté à la métallurgie de l'aluminium ;

- **Prix Odile Tissot** pour **Jacqueline Lecourtieu** (Institut Français du Pétrole), dont les travaux portant sur les colloïdes ont permis de proposer de nouvelles technologies de production des hydrocarbures assurant la protection de l'environnement ;

- **Prix Étienne Roth du CEA** pour **Janne Blichert-Toft** (Laboratoire des sciences de la Terre, CNRS-ENS Lyon), l'une des plus brillantes jeunes géochimistes, qui a développé la géochimie isotopique de l'hafnium ;

- **Prix Émile Jungfleisch** pour **Siméon Arseniyadis** (ICSN-CNRS, Gif-sur-Yvette), qui a développé des synthèses fondées sur l'utilisation des cétones bicycliques optiquement actives et d'accès facile pour obtenir des composés naturels très complexes dans la série des triterpènes pentacycliques, des acides méviniques (puissants anticholestérolémiants) et des anticancéreux voisins du Taxol®.

- Prix **Ivan Peychès** pour **Charles**

Madic (CEA, Gif-sur-Yvette), l'un des spécialistes mondiaux de la physico-chimie des actinides, notamment de ceux présents dans le combustible nucléaire irradié et qui a fait avancer les méthodes chimiques de traitement de la matière hautement radioactive au service du nucléaire civil français.

Avant de clore la cérémonie, de jeunes scientifiques se sont vu décerner la **Médaille gravée**. Parmi les majors de promotion de grandes écoles prestigieuses, se trouvaient les lauréats des Olympiades nationales de chimie, de mathématiques et de physique. C'est ainsi que **Benjamin Farcot**, lauréat 2005 des ONC, a été honoré. A travers cette médaille, c'est aussi une reconnaissance de l'action menée par toutes les personnes impliquées dans les ONC, et notamment de la forte motivation du professeur de Benjamin, Chrytel Sabouko, du lycée français Jean Mermoz de Dakar (Sénégal) où c'était la première fois que les ONC étaient organisées. Simone le Douarin, Secrétaire perpétuelle de l'Académie, a rappelé « *le caractère innovant de cette action éducative portée par l'Union des Industries Chimiques, [...] réalisée en partenariat avec le Ministère de l'Éducation nationale, l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, la Société Française de Chimie et depuis cette année, la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie.* »

Né le 4 avril 1987 à Dakar, Benjamin Farcot a représenté son lycée à la compétition nationale organisée à Paris les 29 et 30 mars derniers (voir *L'Act. Chim.*, avril-mai 2005, p. 122).

A (re)découvrir sur le site de la SFC

Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux : nouvelle édition en cours

A l'initiative de la SFC, la 7^e édition de cet ouvrage rédigé par Jean-Louis Vignes, Gilles André et Frédéric Kapala en 1997 est en cours de mise à jour. Les premiers chapitres concernés sont : ammoniac, chlorure de sodium, effet de serre, matières plastiques, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, PVC, sociétés chimiques françaises, solvants chlorés, uranium. Principalement destinées au système éducatif, les données sont consultables directement sur le site, rubrique « Dossiers ». La SFC remercie les différents stagiaires, supervisés par Jean-Louis Vignes et Marie-Claude Vitorge, qui ont participé à ce travail de longue haleine.

La bourse de l'emploi a fait écran neuf

L'emploi des jeunes diplômés en chimie est l'une des préoccupations essentielles de la SFC. Un effort important a donc été fait pour moderniser la bourse de l'emploi sur le site : depuis fin septembre, chaque membre de la SFC peut saisir lui-même son CV en ligne. Il est consultable sur www.sfc.fr, rubrique « Emploi », dès validation par la SFC qui en informe le candidat.

Le recruteur potentiel peut interroger la base de CV par domaines de compétences et demander le CV complet des candidats qui l'intéressent. La SFC est informée automatiquement par courriel de ces demandes, ce qui lui permet d'établir un suivi.

Les offres de postes dans l'industrie, dans la recherche académique ou les offres de thèses et de post-docs peuvent désormais également être mises en ligne par l'annonceur lui-même. Elles sont consultables dès validation par la SFC ; rappelons que les offres industrielles sont réservées aux membres.

Cet outil permet une meilleure visibilité de notre action en faveur de l'emploi. Il accompagne l'effort que Nicole Leray et moi-même faisons pour relire, corriger les CV, conseiller les jeunes et organiser des simulations d'entretiens d'embauche.

Marie-Claude Vitorge



Benjamin Farcot en compagnie de Michel Boyer, président des Olympiades, qui a souligné : « La reconnaissance par l'Académie des sciences participe au succès de notre action. »

Entretien avec le lauréat :

Pourquoi t'es-tu impliqué dans les Olympiades et qu'est-ce que tu gardes maintenant de cette expérience ?

J'aime tout ce qui est scientifique et lorsque quelque chose est organisé qui peut être intéressant, autant s'impliquer que de le regretter plus tard ! J'ai pris cela avant tout comme un loisir. Tout au long de l'année et lors des épreuves finales, je me suis impliqué et amusé. J'en garde quelque chose de particulier : l'ambiance du travail de groupe, sans compétition, sur des sujets intéressants, la mise en confiance de notre professeur. L'important n'était pas de gagner mais de participer, de s'amuser en apprenant. J'ai beaucoup aimé l'épreuve pratique où l'on a manipulé autrement que dans les cours traditionnels. La visite de la cimenterie à Dakar avec mon professeur m'a servi pour l'épreuve du questionnaire suivant la conférence. A Dakar, il y a aussi des entreprises de peinture, de traitement de l'eau... Je ne m'attendais vraiment pas à être premier et après les résultats, j'ai appelé directement à Dakar : tout le lycée était heureux !

Après la victoire au concours national, tu es aujourd'hui consacré sous la Coupole, en même temps que la Grande Médaille et les Grands Prix. Quel effet ça t'a fait ?

J'étais déjà venu sous la Coupole recevoir la Médaille de la Résistance en classe de seconde, suite à un projet au lycée. Mais c'est encore impressionnant, même si je ne suis pas de nature à stresser.

Il s'est passé un certain temps depuis les ONC. Qu'est-ce que tu as fait depuis ?

Après avoir vécu toute mon enfance et ma scolarité au Sénégal, je suis arrivé à Toulouse avec ma famille. J'y ai intégré une classe préparatoire sans difficulté. J'ai choisi la filière maths, physique, sciences de l'ingénieur parce que je me

destine à l'aéronautique ou à l'aérospatial. Cette année, je prépare les Olympiades internationales de physique (il n'y avait pas de préparation à celles de chimie dans mon lycée) !

Séverine Bléneau-Serdel

Recherche et développement

SOLEIL et nanomatériaux

Du 21 au 24 février 2006, l'INSTN (CEA Saclay) organise une session de formation intitulée « SOLEIL et nanomatériaux : méthodes de caractérisation utilisant le rayonnement synchrotron ». Toutes les principales techniques utilisant le rayonnement synchrotron seront présentées par des spécialistes et illustrées par des exemples d'application. La dernière demi-journée sera consacrée à la présentation de la machine SOLEIL et des formalités pour accéder aux lignes de faisceau.

• Responsable de la session : Georges Meyer.
Tél. : 01 69 08 63 13.
Courriel : georges.meyer@cea.fr

IUPAC Prize for young chemists

Créé pour encourager de jeunes chercheurs en début de carrière, le Prix 2006 sera attribué à un docteur en chimie ayant soutenu courant 2005.

• Date limite de soumission des dossiers : 1^{er} février 2006.
<http://www.iupac.org/news/prize.html>

Errata et précisions

Merci aux lecteurs qui nous ont fait partager leurs remarques.

N° 288, juillet 2005

• Dans l'article Traitement des eaux... du bout du monde (p. 53), la note concernant Pollen est erronée. En fait, Pollen est l'association des étudiants et anciens étudiants du master « Pollutions chimiques et gestion environnementale », qui diffuse notamment un annuaire détaillé de ses anciens. Le maintien d'excellents contacts avec eux facilite les recherches de stages et d'emplois et implique ces spécialistes de l'environnement dans des cours, des conférences ou des visites.

• <http://www.masterpce.u-psud.fr/pollen00.html>

N° 289, août-septembre 2005

• Dans l'article sur les prix L'Oréal-UNESCO (p. 3), il est dit qu'aucune femme n'a reçu les grands prix Le Bel et Sûe de la SFC. Or il s'avère que depuis la création du prix Le Bel en 1976, Jacqueline Seyden-Penne l'a reçu en 1988, Odile Eisenstein en 1991 et Andrée Marquet en 1994 (elle est par ailleurs la seule femme du secteur chimie de l'Académie des sciences, en tant que Correspondante). Quand au prix Sûe, créé en 1973, il a été reçu par Françoise

Gaume en 1981 et par Denise Bauer en 1983. Le pourcentage est donc faible mais pas nul, et l'auteur espère ne pas avoir froissé les lauréates et la SFC. Une liste complète des récipiendaires sera bientôt disponible sur le site de la SFC.

• Dans l'article sur les synergies physico-chimiques, racines de la gestion des déchets (p. 22), l'abréviation ICP est développée en « Induction Coupled Plasma ». Or sa signification habituelle est « Inductively Coupled Plasma » et il n'est pas complètement anodin de substituer l'adjectif « Inductively » par le nom « Induction ».

N° 290-291, octobre-novembre 2005

• Dans l'article consacré à l'enseignement des nanosciences (p. 30), l'auteur fait état du master professionnel « Molécules, matériaux, surfaces » spécialité « surfaces, couches minces et nanomatériaux » des Universités de Paris 7 et d'Evry. Cette information peut être complétée en rappelant que l'UFR de chimie de l'Université Paris 7 a également mis en place un autre enseignement couvrant le domaine des nanosciences : le master recherche « Molécules, matériaux, surfaces », spécialité « surfaces, interfaces, matériaux fonctionnels ».

• www.sigu7.jussieu.fr/formation

Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004

Ce fascicule de 33 pages a été réalisé par Jérôme Triolet, chef du projet « Solvants » à l'INRS, à partir des résultats de l'enquête menée fin 2004 par le cabinet Alcimed pour le compte de l'INRS afin d'orienter son action dans le domaine des solvants. Cette enquête, basée sur des données industrielles récentes, permet de disposer d'une « cartographie » de l'utilisation des solvants, que ce soit dans les secteurs industriels fabriquant des préparations solvantées ou dans les secteurs utilisateurs de telles préparations.

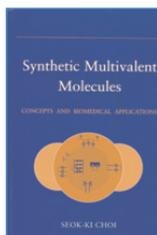
Après un exposé de la méthodologie employée, les résultats de l'enquête (tonnages) sont présentés dans quatre séries de fiches et, dans la dernière partie, les résultats sont comparés à des chiffres antérieurs et des enseignements en sont tirés quant aux évolutions de l'utilisation des solvants en France ces dix dernières années.

Ce document peut être très utile notamment à tous les enseignants de chimie industrielle qui souhaitent agrémenter leurs cours de données industrielles récentes.

• Téléchargeable sur http://www.inrs.fr/html/panorama_utilisation_solvants_en_france_fin_2004.html

Version papier disponible auprès de l'INRS et des Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM).

Livres



Synthetic multivalent molecules Concepts and biomedical applications

S.K. Choi

418 p., 87,50 €

John Wiley & Sons, 2004

Cet ouvrage donne les éléments de base indispensables à la compréhension du phénomène complexe d'interactions polyvalentes mises en œuvre dans tout système biologique. Pour assurer sa survie et l'inaltérabilité de son essence, un organisme vivant doit sans cesse régénérer l'édifice « du soi » à l'identique de l'original, en s'aidant de médiateurs biologiques dont les points cardinaux sont la sélectivité, la fiabilité et la spécificité de leurs actions. Tout dérèglement intrinsèque (par dégénérescence) ou extrinsèque (viral) conduit à des déséquilibres de l'homéostasie provoquant de graves maladies tels que les cancers, les démences ou le SIDA. Dans ce contexte, la stratégie thérapeutique basée sur l'utilisation de molécules multivalentes mimant les médiateurs paraît actuellement comme l'approche la plus prometteuse pour l'élaboration des médicaments de nouvelle génération. Les champs d'application de ces molécules sont multiples, visant le diagnostic, la thérapie et l'exploration physiologique.

Dans un souci didactique, l'auteur a structuré son ouvrage en cinq chapitres : Introduction, Application des molécules multivalentes aux cibles virales, Application des molécules multivalentes aux cibles bactériennes, Application des molécules multivalentes aux cibles cellulaires et Synthèses chimiques des molécules multivalentes.

L'introduction est consacrée aux définitions des concepts utilisés et à l'explication des mécanismes d'actions des molécules multivalentes, tant du point de vue chimique que thermodynamique et biologique.

Dans les trois chapitres suivants, l'auteur détaille les cibles de nature vira-

le, puis bactérienne, et enfin cellulaire de mammifère. A chaque fois, il fait un rappel sur les caractéristiques chimiques et biologiques des molécules multivalentes intéressant les cibles en question, ainsi qu'un résumé sur les méthodes de synthèse mises en œuvre pour obtenir ces produits.

A travers la lecture de ce livre, nous constatons que l'implication des molécules multivalentes peut se situer à tous les niveaux de la lutte contre les maladies infectieuses : allant de la prévention (ou prophylaxie) à l'établissement du diagnostic de certitude fiable, et finissant par le traitement curatif ciblant la membrane, le génome ou les enzymes microbiennes. Ces mêmes molécules peuvent désactiver les toxines redoutables de certains germes pathogènes responsables notamment de l'anthrax ou du choléra.

Le quatrième chapitre traite des molécules multivalentes dirigées contre les cibles cellulaires qui sont représentées notamment par les récepteurs hormonaux, les molécules de signalisation impliquées dans l'inflammation ou le rejet de greffes, et les systèmes enzymatiques intra et extracellulaires.

Enfin, le dernier chapitre est dédié à la description des voies de synthèse des agents multivalents qui résultent de l'agencement de plusieurs pharmacophores sur un motif moléculaire adapté à la topographie de la surface ciblée.

Bien que ce livre soit remarquable par son approche pluridisciplinaire (chimie, biologie et médecine), on regrette qu'il n'aborde pas la pharmacocinétique, ni la biodistribution des molécules multivalentes (marquées ou non). En effet, une molécule peut être efficace *in vitro*, mais s'avère sans intérêt pour la thérapie si elle n'atteint pas sa cible d'action par défaut de diffusion tissulaire.

En définitive, cet ouvrage est un véritable dictionnaire avec plus de 900 références bibliographiques, 300 figures illustrant la synthèse et le mode d'action de molécules multivalentes, une annexe reprenant les caractéristiques de différentes cibles sous la forme de tableaux, ainsi qu'une annexe renvoyant les lecteurs à la section et à la page concernées. Il est donc à recommander pour les chercheurs, les enseignants et les étudiants en chimie, biologie et pharmacie.

Hafid Belhadj-Tahar



Le Phénix et la Salamandre Histoires de sciences

P. Laszlo

382 p., 26 €

Éditions Le Pommier, 2004

Pierre Laszlo nous offre une suite de *Terre & eau, air & feu* (2000). Dans ce nouvel ouvrage, il nous invite à l'accompagner dans un itinéraire de chimiste libre et toujours curieux. C'est la chimie qui fait l'unité du récit et des vagabondages. Un glossaire lui a semblé nécessaire et une « esquisse bibliographique » prolonge et explique cette randonnée familière et savante à la fois, dans laquelle la rencontre des hommes compte plus que les lectures, l'émerveillement autant que l'érudition.

Ainsi, la simple argile évoque les origines de l'humanité, la plasticité des pâtes à tarte, l'invention des plastiques, la liaison chimique, le travail du potier, les comptables sumériens, l'invention de l'écriture, le temps et la mémoire. Reconnaisant sa dette de chercheur expérimental, l'auteur nous fait entrer dans son compagnonnage avec le croyant Bernard Palissy, avant de nous introduire dans l'art des céladons d'Asie, des faïences de Moustiers, dans l'analyse d'un tableau de peintre et la complicité de grès anglo-nipponne d'Hamada et Bernard Leach.

La première partie, traitant des arts du feu, est suivie d'une autre centrée sur les catalyseurs. Elle s'ouvre sur Mittler, ce personnage générateur de changements, constants et inattendus, dans les *Affinités électives* de Goethe. De là, nous assistons à une expérience de cours, la combustion vive du sucre catalysée par les oxydes et sulfures métalliques des cendres de cigarette, puis aux combustions lentes observées mais non interprétées par Davy et Faraday en présence de platine. L'acteur principal de ces dernières fut repéré par Döbereiner, ce qui nous ramène à Goethe, à la communication entre savants et à l'invention du briquet. La suite se passe à Toulouse entre les mains de Sabatier et Senderens, 80 ans plus tard. Une première interprétation fut proposée en 1934 par Horiuti et Polanyi,

et acceptée jusqu'en 1994 quand Sylvia T. Geyer démontra que ce sont les atomes d'hydrogène absorbés par le métal qui viennent de l'intérieur de celui-ci s'additionner à l'alcène. Après une transition sur le coût des catalyseurs métalliques qui en fait l'apanage des nantis de la terre, Pierre Laszlo en vient à l'histoire personnelle de son laboratoire de Liège avec les catalyseurs à base d'argiles, une histoire vivante, humaine, et un brin grinçante. L'histoire du polyéthylène fait l'objet du chapitre 12, c'est l'aventure du XX^e siècle.

La troisième partie, qui « *présente quelques emblèmes de l'interaction entre terre et feu* », explique le titre de l'ouvrage. En nous contant la genèse probable du pétrole et l'origine vraisemblable de l'oxygène atmosphérique, l'auteur nous dit sa fascination pour la notion de signature chimique et justifie la dédicace de son livre à Guy Ourisson. Les caprices de la reproductibilité rapportés par Sir Geoffrey Wilkinson lui sont une occasion de rappeler notre ignorance, la complexité des systèmes chimiques et sa conviction de « *l'impérieuse nécessité d'une approche pluridisciplinaire* », et de condamner « *la recherche par objectifs que les gestionnaires imposent aux scientifiques* ». Si le Phénix est un oiseau mythique « qui renaît de ses cendres », la Salamandre est une créature bien réelle, capable d'identifier des odeurs et susceptible de régénération, l'un et l'autre emblèmes de François I^{er}, dans l'époque duquel se poursuit notre foisonnant voyage.

La dernière partie pose une question grave. Pour beaucoup de nos contemporains, la science est devenue ennuyeuse et inquiétante. Notre itinéraire se poursuit dans les cendres, de celles du mercredi à celles qui ont servi à l'invention du savon, cendres créatrices de la terre de Sienna brûlée, cendres destructrices de l'éruption du Krakatoa, cendres génératrices de peur des usines d'incinération de nos ordures, l'Homme a-t-il un avenir ? Qui ranimera le feu ?

Ce livre est une confiance, une amitié, qui ne peut laisser aucun chimiste indifférent.

Josette Fournier

A signaler



Pionniers de la radiothérapie

J.-P. Camilleri, J. Coursaget

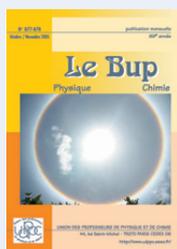
240 p., 25 €

EDP Sciences, 2005

Ce livre d'histoire des sciences, écrit par deux personnalités de l'Institut Curie, raconte le croisement de deux itinéraires d'exception, celui de Marie Curie, la physicienne deux fois nobélisée, et de Claudius Regaud, l'histologiste devenu un spécialiste de l'action des radiations ionisantes sur les tissus, qui ont ouvert la voie à la radiothérapie anticancéreuse du XX^e siècle.

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

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 877-878 (octobre-novembre 2005)

- Catalyse hétérogène, chimie fine et chimie verte, par G. Courtois.
- La construction de protocole de travaux pratiques de chimie à l'aide d'un logiciel : quels apports pour les apprentissages ?, par P. Marzin, M. Ergun, I. Girault, C. D'Ham, G. Baudrant, M. Biau et E. Sanchez.
- La liaison chimique : du savoir de référence au savoir appris au lycée, par A. Cokelez et A. Dumon.
- XXI^e Olympiades nationales de la chimie, par M. Izbicki.



N° 879 (1) (décembre 2005)

- Détermination du rendement quantique d'une réaction photochimique, par R. Barbe et P.-L. Saaidi.
- Manipulations sur le thème : béton et corrosion, par E. Antonot.
- Étude de l'équilibre entre NO₂(g) et N₂O₄(g), par J. Jézéquel, H. Monin-Soyer et G. Dupuis.
- Former des enseignants à l'élargissement des enjeux d'apprentissage en travaux pratiques de physique et chimie : deux axes à articuler, par S. Kane.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr/>

30 janvier 2006



Journée scientifique
Approches thérapeutiques dans le traitement des infections pathogènes
Montpellier

La journée de la section Languedoc Roussillon se divisera en trois modules recouvrant certaines familles d'agents pathogènes (virus, bactéries, parasites). Chaque module débutera par une conférence plénière d'intérêt général resituant la pathologie considérée dans son contexte épidémiologique (processus de la pathogénèse, médicaments actuels et leur mode d'action, perspectives thérapeutiques) et sera suivie de communications abordant de nouvelles approches ou cibles thérapeutiques.

Cette journée, qui s'adresse à l'ensemble des chercheurs travaillant à l'interface chimie-biologie, se clôturera par une conférence « grand public » présentée par Armand Lattes, président de la SFC.

- Journée gratuite, **inscription** obligatoire sur le site web **avant le 13 janvier**. perigaud@univ-montp2.fr <http://www.enscm.fr/sfc-lr.htm>

24 janvier 2006

Le projet ITER

Lyon

Conférence de Bernard Bigot dans le cadre de l'Année mondiale de la physique.

- <http://amp2005.in2p3.fr>

1-2 février 2006



Forum Horizon Chimie

Paris

XX^e édition de ce forum dont l'équipe est composée d'élèves de l'ESPCI, de l'ECPM, de l'ENSCP et de l'ENSIC. Présentations d'entreprises, conférences, tables rondes, relectures de CV et l'opération « Un jour en entreprise » permettront aux étudiants de se rapprocher des industriels.

- <http://www.forum.espci.fr>

3-4 février 2006

7^e Rencontres franco-belges de chimie organique

Houffalize (Belgique)

- http://www.src.be/le_site/indexactiv.htm

6-8 février 2006

Industrial water 2006

European conference on efficient use of water resources in industry
Frankfurt am Main (Allemagne)
• <http://www.dechema.de/water>

6-8 février 2006

ExTech 2006

International symposium on advances in extraction techniques
York (Royaume-Uni)
• <http://www.ordibo.be>

6-8 mars 2006

International

APAT-IUPAC workshop

The role of (metrological) traceability and (measurement) uncertainty for comparing analytical results
Rome (Italie)

- http://www.apat.gov.it/site/en-GB/TemiSecondoPiano/international_workshop.html

28-31 mars 2006

Forum Labo & Forum Biotech 2006

Paris-La Défense
• <http://www.forumlabo.com>

29-30 mars 2006

36 CED annual meeting

Detergency and cosmetics
Barcelone (Espagne)
• <http://www.jornadascged.com>

29-31 mars 2006

WQA Aquatech

Process, drinking and waste water
Chicago (États-Unis)
• <http://www.aquatechtrade.com>

17-21 avril 2006

Polychar 14

Word forum on advanced materials
Nara City (Japon)
• <http://www.unt.edu/POLYCHAR/polychar14>

24-26 avril 2006

Chemical evolution of the Universe
Faraday discussion 133

Saint-Jacut de la Mer
• <http://www.fd133.univ-rennes1.fr>

7-10 mai 2006

1st Maga Circe conference on metabolic systems analysis

Circeo (Italie)
• <http://www.chem.uniroma1.it/magacirceconferences>

10-11 mai 2006



Journée du club Histoire de la chimie

Marseille

Appel à communications autour de deux thèmes :

- Chimie, biologie, biochimie.
- L'innovation dans les universités de Province.

- Josette Fournier. Tél. : 02 41 48 34 17. Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr

12-18 mai 2006



XXI^e Journées du Groupe Français des Glucides

Le Croisic

- <http://www.ifremer.fr/gfg>

14-17 mai 2006

SCIpharm 2006

International pharmaceutical industry conference

Edinburgh (Royaume-Uni)

- <http://www.scipharm.info>

14-20 mai 2006

SECO 43

Semaine d'étude de chimie organique

Fréjus

- <http://seco43.univ-rennes1.fr/index.htm>

28-31 mai 2006

ICCS 2006

Workshop on computational chemistry and its applications

Reading (Royaume-Uni)

- <http://www.iccs-meeting.org/iccs2006/>

28 mai-1^{er} juin 2006

MAM 06

3rd IUPAC international symposium on macro- and supramolecular architectures and materials practical nanochemistry and novel approaches

Tokyo (Japon)

- <http://www.waseda.jp/assoc-MAM-06/>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.

Christian-Pierre Pinazzi (1918-2005)



Christian-Pierre Pinazzi, né le 8 juin 1918 à Paris, a fait ses études secondaires au Collège Jean-Baptiste Say à Paris. Reçu au concours de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris (ESPCI) en 1936, ses études sont interrompues par la mobilisation générale. En septembre 1939, il est élève officier à l'École d'Artillerie de Fontainebleau, puis à Toulon, dans la Marine nationale où il participe en mai et juin 1940, comme aspirant, à la défense de la base navale et fait l'objet d'une citation spéciale à l'Ordre de l'Armée de mer.

Il termine ses études, obtient le diplôme d'ingénieur ESPCI et entre au Collège de France au Laboratoire de chimie organique des professeurs Marcel Delépine et Charles Dufraisse, membres de l'Institut. Ayant soutenu sa thèse de doctorat d'État avec Charles Dufraisse comme directeur de thèse, il demande sa mise en congé de l'ESPCI où il occupait un poste de chargé de travaux sous la direction du professeur Georges Champetier, membre de l'Institut, et accepte le poste de directeur de recherche adjoint de l'Institut Français du Caoutchouc.

A ce titre, il fera des stages à l'étranger : au Centre de la Rubber Stichting et au TNO (Pays-Bas) chez le professeur Houwink, à la British Rubber Producers Research Association (Grande-Bretagne) chez les professeurs Geoffrey Gee et E. Harold Farmer, et aux Centres de recherches de U.S. Rubber Co. à Passaic (N.J.), de B.F. Goodrich Co. à Breckville (États-Unis), etc. De retour en France, il est chargé, en coopération avec la Régie Nationale des Usines Renault, de mettre au point un nouveau procédé industriel. Entre 1956 et 1960, les laboratoires qu'il crée à Paris sont notamment chargés par la Société Ugine et la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, de mettre au point des procédés de fabrication des premiers élastomères synthétiques français.

En 1960, il opte à nouveau pour l'enseignement supérieur comme maître de conférences (ancienne désignation des actuels professeurs) à l'Université de Caen. Compte tenu de son expérience de la recherche et des responsabilités, le recteur Daure et le doyen Lozac'h lui proposent d'accepter les servitudes et les risques que comporte la création d'un Collège scientifique universitaire (CSU) au Mans. Sur proposition du directeur général des enseignements supérieurs et sur avis du Conseil de la Faculté des sciences de Caen, une chaire de chimie sera créée au Mans en 1964 ; il en sera le premier titulaire.

Il assumera la responsabilité de directeur du CSU du 1^{er} octobre 1960 au 1^{er} mars 1969. A ce titre, il a élaboré une politique générale pour le nouveau CSU qui a permis la construction de bâtiments sur l'actuel campus, la création d'enseignements de 1^{er} puis de 2^e cycle, et l'installation de groupes de recherche, presque tout *ex nihilo*, dans un environnement favorisé par la confiance des responsables des collectivités territoriales et malgré l'absence de traditions universitaires au Mans.

L'activité du groupe de chercheurs dont il s'est entouré a conduit à la soutenance de sept thèses de doctorat d'État entre 1968 et 1970,

et a permis d'obtenir dès 1971 l'association de son laboratoire au CNRS et l'habilitation pour les enseignements de 3^e cycle de chimie organique macromoléculaire. De 1971 à 1981, avec ce premier noyau, il poursuit l'édification d'un ensemble plus important qui va bénéficier de contrats de la DGRST, de la DRME et d'actions concertées du CNRS. C'est de cette période que les relations associant l'Université du Maine avec le monde industriel ont pris leur premier essor (PCUK, Pechiney-Saint Gobain, SNPE, Institut Français du Pétrole dans le cadre des travaux sur la métathèse, Pharmascience, Expanscience, Smith et Nephew et bien d'autres depuis). Grâce à cet intense développement de la recherche, il publie plus de 200 articles avec son équipe, fait soutenir une quarantaine de thèses de 3^e cycle et prend des brevets. Cette activité a permis de présenter des communications dans les congrès internationaux, notamment lors des « symposia » organisés par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), à Mayence, Prague, Budapest, Boston, Madrid, etc., et lui a valu des invitations à présenter des conférences plénières à l'American Chemical Society, à l'Académie des sciences de la République Populaire de Pologne, à la Deutsche Chemiker Gesellschaft, à l'Alexander von Humboldt Stiftung, etc.

En parallèle, pendant la période de 1967 à 1981, le professeur Pinazzi sera membre de diverses commissions : le CCU, le CSCU, la DGRST, la Commission du Plan, etc. En 1968 notamment, il sera appelé à siéger à la Commission restreinte destinée à conseiller les ministres successifs sur les projets de réformes des universités. De plus, il effectuera des missions d'expert pour le compte du Ministère des Affaires étrangères. En 1975 en Malaisie, il représente la France au Golden Jubilee du Rubber Research Institute et de l'International Rubber Research and Development Board. Plus tard, toujours pour le compte du Ministère des Relations extérieures, il ira au Brésil, au Sri Lanka, à Singapour, en Malaisie, en Thaïlande et au Vietnam pour y établir des relations scientifiques bilatérales. Ces missions font converger vers le Laboratoire de chimie organique macromoléculaire de la Faculté des sciences de l'Université du Maine, des chercheurs ceylanais, indiens, chinois, malaisiens, entre autres étrangers anglophones, indépendamment de nombreux autres francophones, notamment maghrébins, africains et malgaches. Certains de ces nouveaux docteurs ès sciences occupent des postes de responsabilité dans leur pays et entretiennent des relations privilégiées avec le laboratoire qui les a formés. C'est également au travers de ces activités que l'Université du Maine s'est forgée une réputation d'excellence dans le domaine des sciences du caoutchouc naturel.

En 1976, avec l'aide des collectivités locales et de l'Établissement public régional, avec l'accord des Ministères de l'Industrie et des Universités, il participe à la création de l'Institut de Recherche Appliquée sur les Polymères (IRAP), qui œuvre en liaison étroite avec les laboratoires universitaires et notamment ceux de l'Université du Maine. Cet institut compte alors 25 personnes dont un nombre important de jeunes chercheurs, docteurs de 3^e cycle ; de ce fait, il participe à la création d'emplois de haute spécialisation dans une région qui en manque. Cet institut, reconnu et aidé par le Ministère de la Recherche et de l'Industrie, traite des contrats de recherche avec l'aérospatiale, les télécommunications, la défense nationale, etc. L'IRAP a été intégré par la suite au Centre de Transfert de Technologie du Mans (CTTM).

L'âge de la retraite venu, Christian-Pierre Pinazzi s'est retiré dans sa maison de Coulans-sur-Gée où il est décédé à la fin du mois d'août. Il laisse le souvenir d'un humaniste de grande culture, passionné et exigeant, dont l'héritage scientifique est valorisé par de nombreux développements associant la chimie organique et la chimie macromoléculaire.

Jean-Claude Brosse, Danièle Reyx et Jean-Bernard Orvöen

La SFC et la rédaction de L'Actualité Chimique s'associent à la peine de sa famille, de ses collègues et amis.

Auteurs

- Alcor D.**, Pilotage de la diffusion effective des molécules : une étape vers le contrôle du mouvement moléculaire orienté (284, p. 9).
- Allemand J.F.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Allouche A.**, voir Brosset C. (289, p. 5).
- Amiens C.**, Synthèse organométallique de nano-objets magnétiques aux propriétés physiques contrôlées (283, p. 19).
- Amouyal E.**, voir Tran-Thi T.-H. (284, p. 64).
- Araujo da Silva K.**, voir Forano C. (287, p. 42).
- Aujard I.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Aujollet Y.**, Chimie organique et radiochimie. Étude des interactions chimiques iode-peinture dans un réacteur nucléaire (de type R.E.P.) en situation d'accident grave (282, p. 27).
- Aycard J.-P.**, voir Chiavassa T. (283, p. 12).
- Barilero T.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Bartik K.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Basset J.-M.**, voir Tosin G. (283, p. 34)/Le prix Nobel de chimie 2005 est attribué à Yves Chauvin (France), Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock (États-Unis) (290-291, p. 6).
- Bataille X.**, Synthèses multi-étapes sous micro-ondes en solvant ou sur support solide en « milieu sec » (292, p. 40).
- Baudin J.-B.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Beaucaire C.**, voir Pitsch K. H. (285-286, p. 99).
- Belhadj-Tahar H.**, voir Sournac M. (284, p. 25).
- Benbrahim C.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Bensimon D.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Bléneau-Serdel S.**, *Chemistry, A European Journal* fête ses 10 ans. Interview de Jean-Marie Lehn (284, p. 3)/Promouvoir les femmes de sciences : les prix L'Oréal-Unesco 2005 (289, p. 3).
- Bleuzen A.**, voir Verdagner M. (290-291, p. 44).
- Blondiaux G.**, voir Coutures J.-P. (285-286, p. 60).
- Boilot J.-P.**, Nanoparticules pour l'optique : synthèse, fonctionnalisation et matériaux (290-291, p. 77).
- Bonin B.**, Aspects scientifiques de la sûreté des déchets radioactifs (285-286, p. 28).
- Borget F.**, voir Chiavassa T. (283, p. 12).
- Boullis B.**, Séparation et recyclage des actinides : enjeux, avancées et perspectives (285-286, p. 110).
- Bourdoncle A.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Brandès S.**, De la molécule au procédé. Apports des matériaux hybrides organiques-inorganiques en chimie séparative (290-291, p. 108).
- Breyse M.**, voir Fajula F. (287, p. 64).
- Brosse J.-C.**, Christian-Pierre Pinazzi (1918-2005) (292, p. 63).
- Brosset C.**, Interactions plasma-paroi dans les tokamaks : un domaine à l'interface de la physique et de la chimie (289, p. 5).
- Buissette V.**, voir Boilot J.-P. (290-291, p. 77).
- Cabrol-Bass D.**, voir Meierhenrich U.J. (289, p. 29).
- Cangémi L.**, Une approche multiphysique de l'endommagement de polymères en milieu pétrolier. Exemple du blistering (289, p. 14).
- Caperaa C.**, voir Forano C. (287, p. 42).
- Carniato S.**, voir Rochet F. (287, p. 8).
- Carpéna J.**, Les céramiques apatitiques spécifiques : matériaux à base de phosphates de calcium pour le stockage des déchets radioactifs (285-286, p. 66).
- Cavezzan J.**, Et si vous preniez un cachet d'aspirine ? Le développement de comprimés pharmaceutiques : un exemple de recherche multidisciplinaire (287, p. 35).
- Chaignon V.**, voir Sahut C. (285-286, p. 38).
- Chambaud G.**, Harmonisation européenne des études supérieures en chimie : la réforme LMD (284, p. 35).
- Charier S.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Chaudret B.**, voir Amiens C. (283, p. 19)/Chimie organométallique et nanoparticules (290-291, p. 33).
- Chiavassa T.**, La chimie des glaces interstellaires : à la recherche des molécules du vivant ? (283, p. 12).
- Choquet P.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Clauer N.**, Les minéraux argileux : leur rôle et importance dans un site de stockage des déchets radioactifs en couche argileuse profonde (285-286, p. 93).
- Codjovi E.**, voir Goujon A. (292, p. 9).
- Cœuret F.**, Electro-chimie et chimie au cours du XIX^e siècle (292, p. 48).
- Cogné-Laage E.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Colson J.-C.**, Pierre Barret (1923-2004) (288, p. 64).
- Comet M.**, voir Rodriguez P. (283, p. 32).
- Constantinesco A.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Corriu R.**, Nanomatériaux et organisation fonctionnelle de la matière (290-291, p. 14)/Chimie moléculaire et nanosciences (290-291, p. 17)/Aller plus loin... (290-291, p. 118).
- Cosnier S.**, voir Haddour N. (283, p. 29).
- Cote G.**, L'enseignement de la radiochimie et de la gestion des déchets radioactifs (288, p. 36).
- Coudret C.**, voir Launay J.-P. (287, p. 45).
- Coutures J.-P.**, Le stockage spécifique des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue : les actinides mineurs (285-286, p. 60).
- Cribrier M.**, voir de Bellefon A. (288, p. 7).
- Croquette V.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Crosnier de Bellaistre M.**, voir Randon J. (283, p. 36).
- d'Hendecourt L.**, voir Chiavassa T. (283, p. 12).
- Daniel J.-C.**, voir Pichot C. (282, p. 55).
- Dartois E.**, voir Chiavassa T. (283, p. 12).
- David D.**, La corrosion des analogues archéologiques ferreux (288, p. 26).
- de Bellefon A.**, Chimie et neutrinos (288, p. 7).
- de Gennes P.-G.**, Chimistes et physiciens : synergies et lacunes (282, p. 5).
- de Roy A.**, voir Forano C. (287, p. 42).
- de Roy M.**, voir Forano C. (287, p. 42).
- Denat F.**, voir Brandès S. (290-291, p. 108).
- Descotes G.**, Sucres et chimie (282, p. 42).
- Devilliers D.**, Marius Chemla (1927-2005) (289, p. 68).
- Diard J.-P.**, Rapidité des systèmes redox et mesure de leurs courants d'échange (282, p. 39).
- Dierckx A.**, Programme de R & D belge relatif aux déchets de moyenne et de haute activité : expériences menées dans le laboratoire souterrain HADES dans l'argile de Boom (285-286, p. 106).
- Diers B.**, Les précurseurs de drogues. Note d'information pour les organismes de recherche et les établissements d'enseignement supérieur (283, p. 54).
- Doumerc J.-P.**, voir Pouchard M. (287, p. 48).
- Dubois M.**, voir Forano C. (287, p. 42).
- Ducloy M.**, Pérenniser les acquis de l'Année mondiale de la physique (292, p. 6).
- Duhamel G.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Dumont X.**, voir Jorda M. (285-286, p. 13).
- El Ghozzi M.**, voir Forano C. (287, p. 42).
- Estevez-Torres A.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Fajula F.**, Denise Barthomeuf (1934-2004) (287, p. 64).
- Faure J.**, voir Malka V. (292, p. 18).
- Favre-Régouillon A.**, voir Pellet-Rostaing S. (290-291, p. 98).
- Fernandez X.**, voir Meierhenrich U.J. (289, p. 29).
- Ferriol M.**, Roger Cohen-Adad (1921-2004) (285-286, p. 128).
- Ferry C.**, voir Poinsot C. (285-286, p. 18).
- Fillet C.**, voir Coutures J.-P. (285-286, p. 60).
- Forano C.**, Les 20^e JIREC au service de la chimie inorganique (287, p. 42).
- Fournier J.**, La stéréochimie dans le *Traité de chimie organique* de V. Grignard (283, p. 47)/L'ASE... en 1815 (289, p. 51).
- Fraissard J.**, Xenon NMR as a probe for microporous and mesoporous solids, polymers, liquid crystals, solutions, flames, proteins, imaging (287, p. 16).
- Fuzellier H.**, voir Rodriguez P. (283, p. 32).
- Gacoin T.**, voir Boilot J.-P. (290-291, p. 77).
- Gadet V.**, Du « gap de Haldane » aux aimants moléculaires (284, p. 16).
- Gagey N.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Gauduel Y.-A.**, Une dynamique pour 2005 (282, p. 2)/L'Actualité Chimique célèbre l'Année mondiale de la physique (282, p. 3)/De l'inorganique au biologique (283, p. 2)/voir Joumel L. (283, p. 8)/Homme de

- science, homme de conviction (284, p. 2)/Vers une culture du risque sur le très long terme (285-286, p. 1)/Un nouveau rayon de Soleil pour les chimistes (287, p. 2)/Olympiades de la chimie : une école de compétitivité (288, p. 2)/L'émergence de nouvelles ambitions (289, p. 2)/La chimie française honorée par un prix Nobel (290-291, p. 4)/Créer des conditions propices au dialogue interdisciplinaire (292, p. 2)/voir Malka V. (292, p. 18).
- Gens R.**, voir Dierckx A. (285-286, p. 106).
- Giffaut E.**, voir Marry V. (285-286, p. 82).
- Gillon B.**, voir Goujon A. (292, p. 9).
- Gin S.**, Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7 : bilan des connaissances à deux ans de l'échéance de la loi Bataille (285-286, p. 72).
- Giroud A.-M.**, André Rassat, un chimiste curieux (290-291, p. 132).
- Glaume D.**, voir Boilot J.-P. (290-291, p. 77).
- Glinec Y.**, voir Malka V. (292, p. 18).
- Golebiowski J.**, voir Meierhenrich U.J. (289, p. 29).
- Gondran C.**, voir Haddour N. (283, p. 29).
- Goujon A.**, Photomagnétisme de solides moléculaires étudiés par diffraction de neutrons polarisés : une approche microscopique du magnétisme photo-induit (292, p. 9).
- Grambow B.**, voir Toulhoat P. (285-286, p. 41).
- Grandidier J.-C.**, voir Cangémi L. (289, p. 14).
- Gras J.-M.**, voir Poinssot C. (285-286, p. 18)/Prédire la corrosion des conteneurs de stockage (285-286, p. 78).
- Grillo I.**, Pourquoi le pastis se trouble ? Un mystère enfin élucidé par la physico-chimie (289, p. 41).
- Guilard R.**, voir Brandès S. (290-291, p. 108).
- Guillaumont R.**, La loi de 1991 : stratégies scientifiques pour une gestion des déchets nucléaires français (285-286, p. 8)/Éléments chimiques à considérer dans l'aval du cycle nucléaire (285-286, p. 23).
- Gukasov A.**, voir Goujon A. (292, p. 9).
- Haddour N.**, Assemblage électro-affin d'un immunocapteur à détection photo-électrochimique (283, p. 29).
- Hosseini M.W.**, Tectonique moléculaire : des simples tectons aux réseaux moléculaires complexes (290-291, p. 59).
- Hyacinthe J.-N.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Jacq F.**, Les recherches sur le stockage des déchets à haute activité et vie longue en formation géologique profonde : acquis et perspectives (285-286, p. 88).
- Jaussaud P.**, Les pharmaciens auteurs du *Traité* (284, p. 44).
- Jetic J.**, voir Goujon A. (292, p. 9).
- Joachim C.**, Les molécules-machines (290-291, p. 53).
- Jokisaari J.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Jolivet J.-P.**, Du complexe en solution au solide : un thème d'enseignement en chimie inorganique ? (287, p. 53).
- Jorda M.**, Les déchets radioactifs en France (285-286, p. 13).
- Joumel L.**, Lancement du BioNormandie Parc : le renforcement de la filière chimie-biologie-santé en Haute-Normandie (283, p. 8)/Échanges entre jeunes chimistes. SAJEC 2004 : Dijon, 18-20 octobre 2004 (284, p. 58)/De la Maison de la Chimie au Village de la Chimie. Recherche d'emploi et distribution des Prix (287, p. 3)/Flamel Technologies : pour réussir, il faut être unique (288, p. 50)/voir Marcoux E. (292, p. 7)/La maladie des os de verre : l'espoir des bisphosphonates (292, p. 33).
- Jullien L.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Karger G.**, Entretien avec Neville Compton, éditeur de *Chemistry, A European Journal* (284, p. 4).
- Kloppfer M.-H.**, voir Cangémi L. (289, p. 14).
- Labarre D.**, voir Pichot C. (282, p. 55).
- Lacout J.-L.**, voir Carpena J. (285-286, p. 66).
- Lafont O.**, Le témoignage d'un des auteurs du *Traité* : Paul Séguin (284, p. 42).
- Lafuma J.**, Les effets de l'irradiation sur la santé et la radioprotection (285-286, p. 34).
- Lahlil K.**, voir Boilot J.-P. (290-291, p. 77).
- Lantelme F.**, voir Devilliers D. (289, p. 68).
- Lattes A.**, 2005 : Année Mammedaliyev. Yusif Heydar Oglu Mammedaliyev : un éminent chimiste, un patriote et un humaniste (292, p. 3).
- Launay J.-P.**, Molécules « technomimétiques » à commande électrique (287, p. 45)/voir Joachim C. (290-291, p. 53).
- Leblanc H.**, voir Cavezzan J. (287, p. 35).
- Lecante P.**, voir Amiens C. (283, p. 19).
- Lecomte M.**, voir Boullis B. (285-286, p. 110).
- Le Gorrec B.**, voir Diard J.-P. (282, p. 39).
- Lehn J.-M.**, De la physique à la chimie, et inversement (292, p. 31).
- Lemaire M.**, voir Pellet-Rostaing S. (290-291, p. 98).
- Lemarchand A.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Lemarchand H.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Leray N.**, Une thèse... et après ? (284, p. 39).
- Lescouëzec R.**, voir Verdaguer M. (290-291, p. 44).
- Livage J.**, Vers une nanochimie douce et biomimétique (290-291, p. 72).
- Locci E.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Louis C.**, Fiche catalyse n° 48 : La catalyse hétérogène à base d'or (282, p. 49).
- Lowery T.J.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Luhmer M.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Malikova N.**, voir Marry V. (285-286, p. 82).
- Malka V.**, Les sources de particules ultrabrèves : des développements innovants pour la chimie et les domaines transdisciplinaires (292, p. 18).
- Marcoux E.**, Médaille Lavoisier 2004 : les « enfants » de McLafferty lui rendent hommage (283, p. 4)/« Développer des procédés, c'est du concret ! » (283, p. 45)/« Un peu de laboratoire et beaucoup de relationnel ! » (284, p. 33)/ Traitement des eaux... du bout du monde (288, p. 53)/Un chimiste dans la gestion (289, p. 49)/Diabète : le rôle du méthylglyoxal mis à jour. Rencontre avec Pierre Potier (290-291, p. 10)/Nanosciences et chimie inorganique moléculaire dans l'enseignement supérieur. L'exemple de l'université Pierre et Marie Curie (290-291, p. 30)/Yves Parlier : une approche scientifique du sport (292, p. 7).
- Marry V.**, Transport dans les argiles : une étude microscopique (285-286, p. 82).
- Martin J.**, voir Cangémi L. (289, p. 14).
- Marvaud V.**, voir Verdaguer M. (290-291, p. 44).
- Matheron M.**, voir Boilot J.-P. (290-291, p. 77).
- Mazé-Coradin F.**, voir Diers B. (283, p. 54).
- Meersmann T.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Meglio A.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Meierhenrich U.J.**, De la molécule à l'odeur : les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction (289, p. 29).
- Messal R.**, Total : un groupe aux résultats performants (292, p. 37).
- Meunier B.**, La chimie et l'Europe : une longue histoire ! (288, p. 3).
- Meyer M.**, voir Brandès S. (290-291, p. 108).
- Mialocq J.-C.**, voir de Bellefon A. (288, p. 7).
- Michelot J.-L.**, voir Pitsch K.H. (285-286, p. 99).
- Montella C.**, voir Diard J.-P. (282, p. 39).
- Mosseri R.**, L'Année mondiale de la physique en Ile-de-France (288, p. 5).
- Moudrakovski I.L.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Neveu P.**, voir Alcor D. (284, p. 9).
- Nogrette J.-F.**, voir Pichat P. (289, p. 22).
- Orvöen J.-B.**, voir Brosse J.-C. (292, p. 63).
- Parrot H.**, Compte rendu de la journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes de la SFC le 10 juin 2004 à Grenoble (283, p. 28).
- Pavlovskaya G.E.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Pellet-Rostaing S.**, Matériaux fonctionnels pour la catalyse asymétrique, la désulfuration du gazole et la séparation d'ions (290-291, p. 98).
- Pichat P.**, Les synergies physico-chimiques, racines de la gestion des déchets (289, p. 22).
- Pichot C.**, Nanoparticules polymères dans les sciences de la vie. Compte-rendu de l'atelier de prospective EPF-GFP-UPMC. Paris, 24-25 mai 2004 (282, p. 55).
- Pierce K.L.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Pierre A.**, voir Parrot H. (283, p. 28).
- Pignault G.**, En l'honneur d'Yves Chauvin (290-291, p. 7).
- Pines A.**, voir Fraissard J. (287, p. 16).
- Pitsch K. H.**, Fluides passés et actuels dans les formations granitiques et argileuses (285-286, p. 99).
- Poinssignon C.**, voir Parrot H. (283, p. 28).
- Poinssot C.**, Prédire le comportement à long terme du combustible usé (285-286, p. 18)/voir Vitorge P. (285-286, p. 54).
- Pouchard M.**, L'importance des phénomènes de corrélation et d'échange en

chimie inorganique des éléments de transition (287, p. 48).

Poulet G., Physico-chimie des tamis moléculaires hydratés : étude combinée expérience/théorie. Compréhension et prévisions des mécanismes d'hydratation des aluminophosphates (282, p. 18).

Poulin P., Fibres de nanotubes de carbone : intelligentes, musclées et sensibles (282, p. 13).

Proust A., Complexes métalliques et assemblage de systèmes moléculaires complexes (287, p. 44).

Przedpelska E., voir Bataille X. (292, p. 40).

Rancien S., Les papiers de sécurité : comment lutter contre les faussaires ? (282, p. 6).

Randon J., Utilisation de colonnes à base d'oxyde de zirconium dans les techniques séparatives miniaturisées (283, p. 36).

Rapenne G., voir Launay J.-P. (287, p. 45).

Regnault J.-P., voir Gadet V. (284, p. 16).

Reinert L., voir Rodriguez P. (283, p. 32).

Renard J.-P., voir Gadet V. (284, p. 16).

Respaud M., voir Amiens C. (283, p. 19).

Rey P., voir Giroud A.-M. (290-291, p. 132).

Reyx D., voir Brosse J.-C. (292, p. 63).

Ribet I., voir Gin S. (285-286, p. 72).

Rigny P., Les déchets radioactifs : questions pour la société, questions pour les chimistes (285-286, p. 4)/Sciences chimiques et déchets radioactifs : remarques finales et remerciements (285-286, p. 120).

Ripmeester J.A., voir Fraissard J. (287, p. 16).

Rocca J.-L., voir Randon J. (283, p. 36).

Rochet F., Application des spectroscopies électroniques (NEXAFS et XPS) induites par le rayonnement synchrotron à l'étude d'adsorbats moléculaires sur silicium : expériences et théorie (287, p. 8).

Rodriguez P., Synthèse de microtubules de dioxyde de titane par réplique de fibres de carbone et de particules submicrométriques supportées (283, p. 32).

Rousset A., Sur quelques aspects des nanomatériaux (288, p. 15).

Ruel O., voir Alcor D. (284, p. 9).

Sahut C., Transfert sol-plante d'éléments chimiques et/ou radioactifs (285-286, p. 38).

Sanchez C., voir Livage J. (290-291, p. 72).

Santini C.C., voir Tosin G. (283, p. 34).

Santucci C., voir Sahut C. (285-286, p. 38).

Sautet P., voir Poulet G. (282, p. 18).

Schorsch C., Les mousses laitières : de la cuisine à l'usine (288, p. 40).

Schorsch G., Connaissances scientifiques et besoins pratiques : fertilisation croisée dans les colloïdes et les interfaces. Conférence annuelle de l'ECIS, Almería, 19-24 septembre 2004 (282, p. 33)/De « la chimie en Europe » à « la chimie pour l'Europe » (283, p. 38)/A propos des Prix Descartes (284, p. 6)/voir Joumel L. (287, p. 3)/Pôles de compétitivité et Chimie Horizon 2015 : réactions et interactions ? (289, p. 45).

Simonato J.-P., Fiche catalyse n°49 : Acide triflique et dérivés : applications en catalyse (292, p. 55).

Simoni E., voir Toulhoat P. (285-286, p. 41).

Simonin J.-P., Cinétiques d'extraction liquide-liquide (285-286, p. 116).

Soulié E., Les journées de simulation numérique 2005. Paris, 2-3 juin 2005 (289, p. 62).

Sournac M., Les dispositifs transdermiques dans l'arsenal thérapeutique : patchs nicotine et sevrage tabagique (284, p. 25).

Sutter E., La corrosion à long terme des colles : identification des mécanismes et modélisation (288, p. 31).

Tanguy D., voir Cavezzan J. (287, p. 35).

Taoufik M., voir Tosin G. (283, p. 34).

Taviot-Guého C., voir Forano C. (287, p. 42).

Telkki V.-V., voir Fraissard J. (287, p. 16).

Tomasella E., voir Forano C. (287, p. 42).

Tosin G., Synthèse et caractérisation des complexes alkyles de l'hafnium supportés sur silice (283, p. 34).

Toulhoat P., Migration ou confinement des radioéléments ? (285-286, p. 41).

Train C., voir Verdaguer M. (290-291, p. 44).

Tran-Thi T.-H., Jean Kossanyi (1932-2004) (284, p. 64).

Tuel A., voir Poulet G. (282, p. 18).

Turq P., voir Marry V. (285-286, p. 82)/voir Devilliers D. (289, p. 68).

Varret F., voir Goujon A. (292, p. 9).

Veeman W.S., voir Fraissard J. (287, p. 16).

Verdaguer M., voir Gadet V. (284, p. 16)/voir Corriu R. (290-291, p. 14)/(Nano)magnétisme moléculaire (290-291, p. 44)/voir Corriu R. (290-291, p. 118)/voir Giroud A.-M. (290-291, p. 132).

Vermeulin P., voir Rigny P. (285-286, p. 4)/voir Rigny P. (285-286, p. 120).

Villesuzanne A., voir Pouchard M. (287, p. 48).

Vitorge P., Comparaison des comportements chimiques du neptunium et du plutonium dans des eaux naturelles (285-286, p. 54).

Ziminska M., voir Bataille X. (292, p. 40).

Zyss J., Photonique et biophotonique moléculaires : une dualité féconde au carrefour des nano- et des biotechnologies (290-291, p. 82).

Articles

Année mondiale de la physique

L'Actualité Chimique célèbre l'Année mondiale de la physique, par Y.-A. Gauduel (282, p. 3).

Chimistes et physiciens : synergies et lacunes, par P.-G. de Gennes (282, p. 5).

La chimie des glaces interstellaires : à la recherche des molécules du vivant ?, par T. Chiavassa, F. Borget, J.-P. Aycard, E. Dartois et L. d'Hendecourt (283, p. 12).

Synthèse organométallique de nano-objets magnétiques aux propriétés physiques contrôlées, par C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud et P. Lecante (283, p. 19).

Pilotage de la diffusion effective des molécules : une étape vers le contrôle du mouvement moléculaire orienté, par D. Alcor, J.-F. Allemand, I. Aujard, T. Barilero, J.-B. Baudin, C. Benbrahim, D. Bensimon, A. Bourdoncle, S. Charier, E. Cogné-Laage, V. Croquette, A. Estevez-Torres, N. Gagey, L. Jullien, A. Lemarchand, H. Lemarchand, A. Meglio, P. Neveu et O. Ruel (284, p. 9).

Du « gap de Haldane » aux aimants moléculaires, par V. Gadet, L.-P. Regnault, J.-P. Renard et M. Verdaguer (284, p. 16).

Application des spectroscopies électroniques (NEXAFS et XPS) induites par le rayonnement synchrotron à l'étude d'adsorbats moléculaires sur silicium : expériences et théorie, par F. Rochet et S. Carniato (287, p. 8).

Xenon NMR as a probe for microporous and mesoporous solids, polymers, liquid crystals, solutions, flames, proteins, imaging, par K. Bartik, P. Choquet, A. Constantinesco, G. Duhamel, J. Fraissard (coord.), J.-N. Hyacinthe, J. Jokisaari, E. Locci, T.J. Lowery, M. Luhmer, T. Meersmann, I.L. Moudrakovski, G.E. Pavlovskaya, K.L. Pierce, A. Pines, J.A. Ripmeester, V.-V. Telkki et W.S. Veeman (287, p. 16).

L'Année mondiale de la physique en Ile-de-France, par R. Mosseri (288, p. 5).

Chimie et neutrinos, par A. de Bellefon, M. Cribier et J.-C. Mialocq (288, p. 7).

Interactions plasma-paroi dans les tokamaks : un domaine à l'interface de la physique et de la chimie, par C. Brosset et A. Allouche (289, p. 5).

Une approche multiphysique de l'endommagement de polymères en milieu pétrolier. Exemple du blistering, par L. Cangémi, M.-H. Klopffer, J. Martin et J.-C. Grandidier (289, p. 14).

Les synergies physico-chimiques, racines de la gestion des déchets, par P. Pichat et J.-F. Nogrette (289, p. 22).

Pérenniser les acquis de l'Année mondiale de la physique, par M. Ducloy (292, p. 6).

Yves Parlier : une approche scientifique du sport, par E. Marcoux et L. Joumel (292, p. 7).

Photomagnétisme de solides moléculaires étudiés par diffraction de neutrons polarisés : une approche microscopique du magnétisme photo-induit, par A. Goujon, B. Gillon, A. Gukasov, J. Jeftic, E. Codjovi et F. Varret (292, p. 9).

Les sources de particules ultra-brèves : des développements innovants pour la chimie et les domaines transdisciplinaires, par V. Malka, J. Faure, Y. Glinec et Y.-A. Gauduel (292, p. 18).

De la physique à la chimie, et inversement, par J.-M. Lehn (292, p. 31).

A propos de

Médaille Lavoisier 2004 : les « enfants » de

- McLafferty lui rendent hommage, par E. Marcoux (283, p. 4).
- Lancement du Bio-Normandie Parc : le renforcement de la filière chimie-biologie-santé en Haute-Normandie, par L. Joumel et Y.-A. Gauduel (283, p. 8).
- Chemistry, A European Journal* fête ses 10 ans. Interview de Jean-Marie Lehn, par S. Bléneau-Serdel (284, p. 3).
- Entretien avec Neville Compton, éditeur de *Chemistry, A European Journal*, par G. Karger (284, p. 4).
- A propos des Prix Descartes, par G. Schorsch (284, p. 6).
- De la Maison de la Chimie au Village de la Chimie. Recherche d'emploi et distribution des Prix, par L. Joumel et G. Schorsch (287, p. 3).
- Chimie et société, quel dialogue ?, par le bureau de la commission « Chimie et Société » (287, p. 6).
- La chimie et l'Europe : une longue histoire !, par B. Meunier (288, p. 3).
- Promouvoir les femmes de sciences : les prix L'Oréal-Unesco 2005, par S. Bléneau-Serdel (289, p. 3).
- Diabète : le rôle du méthylglyoxal mis à jour. Rencontre avec Pierre Potier, par E. Marcoux (290-291, p. 10).
- La dimension européenne. Interview du professeur Gatteschi, coordinateur du réseau d'excellence européen « Magmanet » (290-291, p. 120).
- 2005 : Année Mammédaliyev. Yusif Heydar Oglu Mammédaliyev : un éminent chimiste, un patriote et un humaniste, par A. Lattes (292, p. 3).
- Chimie et santé**
- La maladie des os de verre : l'espoir des bisphosphonates, par L. Joumel (292, p. 33).
- Chimie moléculaire et nanosciences**
- Nanomatériaux et organisation fonctionnelle de la matière, par R. Corriu et M. Verdager (290-291, p. 14).
- Chimie moléculaire et nanosciences, par R. Corriu (290-291, p. 17).
- Nanosciences et chimie inorganique moléculaire dans l'enseignement supérieur. L'exemple de l'université Pierre et Marie Curie, par E. Marcoux (290-291, p. 30).
- Chimie organométallique et nanoparticules, par B. Chaudret (290-291, p. 33).
- (Nano)magnétisme moléculaire, par M. Verdager, A. Bleuzen, R. Lescouëzec, V. Marvaud et C. Train (290-291, p. 44).
- Les molécules-machines, par C. Joachim et J.-P. Launay (290-291, p. 53).
- Tectonique moléculaire : des simples tectons aux réseaux moléculaires complexes, par M.W. Hosseini (290-291, p. 59).
- Vers une nanochimie douce et biomimétique, par J. Livage et C. Sanchez (290-291, p. 72).
- Nanoparticules pour l'optique : synthèse, fonctionnalisation et matériaux, par J.-P. Boilot, T. Gacoin, K. Lahlil, V. Buissette, D. Giaume et M. Matheron (290-291, p. 77).
- Photonique et biophotonique moléculaires : une dualité féconde au carrefour des nano- et des biotechnologies, par J. Zyss (290-291, p. 82).
- Matériaux fonctionnels pour la catalyse asymétrique, la désulfuration du gazole et la séparation d'ions, par S. Pellet-Rostaing, A. Favre-Réguillon et M. Lemaire (290-291, p. 98).
- De la molécule au procédé. Apports des matériaux hybrides organiques-inorganiques en chimie séparative, par S. Brandès, F. Denat, M. Meyer et R. Guillard (290-291, p. 108).
- Aller plus loin..., par R. Corriu et M. Verdager (290-291, p. 118).
- Comment ça marche ?**
- Les papiers de sécurité : comment lutter contre les faussaires ?, par S. Rancien (282, p. 6).
- Les dispositifs transdermiques dans l'arsenal thérapeutique : patchs nicotine et sevrage tabagique, par M. Sournac et H. Belhadj-Tahar (284, p. 25).
- Et si vous preniez un cachet d'aspirine ? Le développement de comprimés pharmaceutiques : un exemple de recherche multidisciplinaire, par J. Cavezzan, D. Tanguy et H. Leblanc (287, p. 35).
- Les mousses laitières : de la cuisine à l'usine, par C. Schorsch (288, p. 40).
- Pourquoi le pastis se trouble ? Un mystère enfin élucidé par la physico-chimie, par I. Grillo (289, p. 41).
- Dossier**
- Coup d'œil en région Rhône-Alpes**
- Compte rendu de la journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes de la SFC le 10 juin 2004 à Grenoble, par H. Parrot, A. Pierre et C. Poinsignon (283, p. 28).
- Assemblage électro-affin d'un immunocapteur à détection photo-électrochimique, par N. Haddour, C. Gondran et S. Cosnier (283, p. 29).
- Synthèse de microtubules de dioxyde de titane par réplique de fibres de carbone et de particules submicrométriques supportées, par P. Rodriguez, L. Reinert, M. Comet et H. Fuzellier (283, p. 32).
- Synthèse et caractérisation des complexes alkyles de l'hafnium supportés sur silice, par G. Tosin, C.C. Santini, M. Taoufik et J.-M. Basset (283, p. 34).
- Utilisation de colonnes à base d'oxyde de zirconium dans les techniques séparatives miniaturisées, par J. Randon, M. Crosnier de Bellaistre et J.-L. Rocca (283, p. 36).
- Éditorial**
- Une dynamique pour 2005, par Y.-A. Gauduel (282, p. 2).
- De l'inorganique au biologique, par Y.-A. Gauduel (283, p. 2).
- Homme de science, homme de conviction, par Y.-A. Gauduel (284, p. 2).
- Vers une culture du risque sur le très long terme, par Y.-A. Gauduel (285-286, p. 1).
- Un nouveau rayon de Soleil pour les chimistes, par Y.-A. Gauduel (287, p. 2).
- Olympiades de la chimie : une école de compétitivité, par Y.-A. Gauduel (288, p. 2).
- L'émergence de nouvelles ambitions, par Y.-A. Gauduel (289, p. 2).
- La chimie française honorée par un prix Nobel, par Y.-A. Gauduel (290-291, p. 4).
- Créer des conditions propices au dialogue interdisciplinaire, par Y.-A. Gauduel (292, p. 2).
- Enseignement et formation**
- Rapidité des systèmes redox et mesure de leurs courants d'échange, par J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella (282, p. 39).
- Harmonisation européenne des études supérieures en chimie : la réforme LMD, par G. Chambaud (284, p. 35).
- Une thèse... et après ?, par N. Leray (284, p. 39).
- Les 20^e JIREC**
- Les 20^e JIREC au service de la chimie inorganique, par C. Forano, K. Araujo da Silva, M. El Ghozzi, C. Caperaa, A. de Roy, M. de Roy, M. Dubois, C. Taviot-Guého et E. Tomasella (287, p. 42).
- Complexes métalliques et assemblage de systèmes moléculaires complexes, par A. Proust (287, p. 44).
- Molécules « technomimétiques » à commande électrique, par J.-P. Launay, C. Coudret et G. Rapenne (287, p. 45).
- L'importance des phénomènes de corrélation et d'échange en chimie inorganique des éléments de transition, par M. Pouchard, J.-P. Doumerc et A. Villesuzanne (287, p. 48).
- Du complexe en solution au solide : un thème d'enseignement en chimie inorganique ?, par J.-P. Jolivet (287, p. 53).
- Les travaux pratiques**
- Synthèses multi-étapes sous micro-ondes en solvant ou sur support solide en « milieu sec », par X. Bataille, E. Przedpelska et M. Ziminska (292, p. 40).
- Fiche catalyse**
- N° 48 : La catalyse hétérogène à base d'or, par C. Louis (282, p. 49).
- N° 49 : Acide triflique et dérivés : applications en catalyse, par J.-P. Simonato (292, p. 55).
- Histoire de la chimie**
- L'ASE... en 1815, par J. Fournier (289, p. 51).
- Électro-chimie et chimie au cours du XIX^e siècle, par F. Coëuret (292, p. 48).
- Journée Victor Grignard et le Traité de Chimie organique**
- Sucres et chimie, par G. Descotes (282, p. 42).
- La stéréochimie dans le *Traité de chimie organique* de V. Grignard, par J. Fournier (283, p. 47).

Le témoignage d'un des auteurs du *Traité* : Paul Séguin, par O. Lafont (284, p. 42).
Les pharmaciens auteurs du *Traité*, par P. Jaussaud (284, p. 44).

Hommage

Jean Kossanyi (1932-2004), par T.-H. Tran-Thi et E. Amouyal (284, p. 64).
Roger Cohen-Adad (1921-2004), par M. Ferriol (285-286, p. 128).
Denise Barthomeuf (1934-2004), par F. Fajula et M. Breyse (287, p. 64).
Pierre Barret (1923-2004), par J.-C. Colson (288, p. 64).
Marius Chemla (1927-2005), par D. Devilliers, F. Lantelme et P. Turq (289, p. 68).
André Rassat, un chimiste curieux, par A.-M. Giroud, P. Rey et M. Verdager (290-291, p. 132).
Christian-Pierre Pinazzi (1918-2005), par J.-C. Brosse, D. Reyx et J.-B. Orvöen (292, p. 63).

Industrie

Connaissances scientifiques et besoins pratiques : fertilisation croisée dans les colloïdes et les interfaces. Conférence annuelle de l'ECIS, Almeria, 19-24 septembre 2004, par G. Schorsch (282, p. 33).
De « la chimie en Europe » à « la chimie pour l'Europe », par G. Schorsch (283, p. 38).
Pôles de compétitivité et Chimie Horizon 2015 : réactions et interactions ?, par G. Schorsch (289, p. 45).
Total : un groupe aux résultats performants, par R. Messal (292, p. 37).

Success story

Flamel Technologies : pour réussir, il faut être unique, par L. Joumel (288, p. 50).

Témoignages

« Développer des procédés, c'est du concret ! », par E. Marcoux (283, p. 45).
« Un peu de laboratoire et beaucoup de relationnel ! », par E. Marcoux (284, p. 33).
Traitement des eaux... du bout du monde, par E. Marcoux (288, p. 53).
Un chimiste dans la gestion, par E. Marcoux (289, p. 49).

Index des annonceurs

Agilent	p. 5
Bayer Cropscience	p. 54
EDIF	p. 17
Johnson & Johnson	p. 61
Kalys	p. 30
La Recherche	III ^e de couv.
Servier	p. 32
TCI	p. 54
UdPPC	IV ^e de couv.
Ce numéro comporte un encart de Springer.	

Manifestations

Nanoparticules polymères dans les sciences de la vie. Compte-rendu de l'atelier de prospective EPF-GFP-UPMC. Paris, 24-25 mai 2004, par C. Pichot, D. Labarre et J.-C. Daniel (282, p. 55).
Échanges entre jeunes chimistes. SAJEC 2004 : Dijon, 18-20 octobre 2004, par L. Joumel (284, p. 58).
Les journées de simulation numérique 2005. Paris, 2-3 juin 2005, par E. Soulié (289, p. 62).

Recherche et développement

Chimie organique et radiochimie. Étude des interactions chimiques iode-peinture dans un réacteur nucléaire (de type R.E.P.) en situation d'accident grave, par Y. Aujollet (282, p. 27).
Sur quelques aspects des nanomatériaux, par A. Rousset (288, p. 15).
De la molécule à l'odeur : les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction, par U.J. Meierhenrich, J. Golebiowski, X. Fernandez et D. Cabrol-Bass (289, p. 29).
Prix 2003 de la division Chimie physique
Fibres de nanotubes de carbone : intelligentes, musclées et sensibles, par P. Poulin (282, p. 13).
Physico-chimie des tamis moléculaires hydratés : étude combinée expérience/théorie. Compréhension et prévisions des mécanismes d'hydratation des aluminophosphates, par G. Poulet, P. Sautet et A. Tuel (282, p. 18).

Sciences chimiques et déchets radioactifs

Les déchets radioactifs : questions pour la société, questions pour les chimistes, par P. Rigny et P. Vermeulin (285-286, p. 4).
La loi de 1991 : stratégies scientifiques pour une gestion des déchets nucléaires français, par R. Guillaumont (285-286, p. 8).
Les déchets radioactifs en France, par M. Jorda et X. Dumont (285-286, p. 13).
Prédire le comportement à long terme du combustible usé, par C. Poinssot, J.-M. Gras et C. Ferry (285-286, p. 18).
Éléments chimiques à considérer dans l'aval du cycle nucléaire, par R. Guillaumont (285-286, p. 23).
Aspects scientifiques de la sûreté des déchets radioactifs, par B. Bonin (285-286, p. 28).
Les effets de l'irradiation sur la santé et la radioprotection, par J. Lafuma (285-286, p. 34).
Transfert sol-plante d'éléments chimiques et/ou radioactifs, par C. Sahut, V. Chaignon et C. Santucci (285-286, p. 38).
Migration ou confinement des radioéléments ?, par P. Toulhoat, B. Grambow et E. Simoni (285-286, p. 41).
Comparaison des comportements chimiques du neptunium et du plutonium dans des eaux naturelles, par P. Vitorge et C. Poinssot (285-286, p. 54).

Le stockage spécifique des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue : les actinides mineurs, par J.-P. Coutures, C. Fillet et G. Blondiaux (285-286, p. 60).

Les céramiques apatitiques spécifiques : matériaux à base de phosphates de calcium pour le stockage des déchets radioactifs, par J. Carpena et J.-L. Lacout (285-286, p. 66).

Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7 : bilan des connaissances à deux ans de l'échéance de la loi Bataille, par S. Gin et I. Ribet (285-286, p. 72).

Prédire la corrosion des conteneurs de stockage, par J.-M. Gras (285-286, p. 78).

Transport dans les argiles : une étude microscopique, par V. Marry, N. Malikova, P. Turq et E. Giffaut (285-286, p. 82).

Les recherches sur le stockage des déchets à haute activité et vie longue en formation géologique profonde : acquis et perspectives, par F. Jacq (285-286, p. 88).

Les minéraux argileux : leur rôle et importance dans un site de stockage des déchets radioactifs en couche argileuse profonde, par N. Clauer (285-286, p. 93).

Fluides passés et actuels dans les formations granitiques et argileuses, par H. Pitsch K., C. Beaucaire et J.-L. Michelot (285-286, p. 99).

Programme de R & D belge relatif aux déchets de moyenne et de haute activité : expériences menées dans le laboratoire souterrain HADES dans l'argile de Boom, par A. Dierckx et R. Gens (285-286, p. 106).

Séparation et recyclage des actinides : enjeux, avancées et perspectives, par B. Boullis et M. Lecomte (285-286, p. 110).
Cinétiques d'extraction liquide-liquide, par J.-P. Simonin (285-286, p. 116).

Remarques finales et remerciements, par P. Rigny et P. Vermeulin (285-286, p. 120).

La corrosion des analogues archéologiques ferreux, par D. David (288, p. 26).

La corrosion à long terme des colis : identification des mécanismes et modélisation, par E. Sutter (288, p. 31).

L'enseignement de la radiochimie et de la gestion des déchets radioactifs, par G. Cote (288, p. 36).

Sécurité et environnement

Les précurseurs de drogues. Note d'information pour les organismes de recherche et les établissements d'enseignement supérieur, par B. Diers et F. Mazé-Coradin (283, p. 54).

Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005

Le prix Nobel de chimie 2005 est attribué à Yves Chauvin (France), Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock (États-Unis), par J.-M. Basset (290-291, p. 6).
En l'honneur d'Yves Chauvin, par G. Pignault (290-291, p. 7).