

Colloque SFC Grand Est 2005

Tous les deux ans depuis 1999, les sections régionales du Grand Est de la Société Française de Chimie (Alsace, Champagne-Ardenne et Lorraine) organisent un colloque réunissant les chimistes de la région. Trois jeunes chercheurs y ont été récompensés cette année et leurs travaux sont présentés dans ce dossier, coordonné par Jacques Streith.

Compte tenu de l'importance de la recherche industrielle au coude du Rhin, la communication du Dr. Thomas Netscher de la firme DSM est également reproduite à titre d'exemple de recherche pour illustrer la métathèse en vue de la synthèse industrielle de la vitamine E. Ne manquons pas cette occasion pour rappeler que la découverte de la métathèse et des catalyseurs appropriés a valu le prix Nobel de chimie 2005 à MM. Chauvin, Grubbs et Schrock.

La relève scientifique à l'honneur

La section Alsace de la SFC avait organisé les 22 et 23 mars 2005 le colloque SFC Grand Est 2005 dans les locaux de la Faculté des sciences et techniques de l'Université de Haute-Alsace à Mulhouse. Les trois colloques précédemment mis sur pied dans le cadre de la chimie du Grand Est s'étaient déroulés à Strasbourg en 1999, à Nancy en 2001 et à Reims en 2003. Le colloque mulhousien avait ceci de particulier qu'il englobait, en sus des Universités de Nancy, Metz, Reims, Strasbourg et Mulhouse-Colmar, les trois Universités germanophones de Karlsruhe, Freiburg et Bâle qui font partie, tout comme les quatre universités alsaciennes, de la *Confédération des sept Universités du Rhin Supérieur* (EUCOR), les deux organismes *Biovalley* et *Pôle Matériaux Alsace* assurant par ailleurs le co-patronage du colloque. Étaient également invités à cette manifestation scientifique les chercheurs de l'industrie chimique et pharmaceutique du Rhin Supérieur et du Grand Est. Plus de 200 chimistes y ont assisté, les délégations de Strasbourg et de Mulhouse étant les plus nombreuses.

En raison du caractère international de cette manifestation scientifique, conférences et débats se sont déroulés en langue anglaise. En effet, rares étaient les chimistes germanophones maîtrisant la langue française, et rares leurs collègues français ayant une compréhension suffisante de la langue allemande.

Biochimie et *Nanomatériaux* constituaient les deux thématiques majeures de la rencontre, ce que reflétaient assez bien les deux conférences plénières prononcées respectivement par les professeurs Jean-Marie Lehn de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, sur le thème « *Constitutional dynamic chemistry and dynamic materials* », et Rolf Mülhaupt



Jean-Marie Lehn discutant avec un chercheur en présence du professeur Serge Neunlist, directeur de l'ENSCMu.



Remise du prix du meilleur poster à Aude Demessence par Jean-Marie Lehn en présence du professeur Xavier Allonas, président du jury.

de l'Université de Freiburg im Breisgau sur le thème « *Bioinspiration and advanced polymer nanomaterials* ». Deux sessions parallèles étaient consacrées à la fois à ces deux thématiques et à la chimie organique, à la physico-chimie et à la chimie théorique. Chacune des deux sessions comportait six conférences invitées et une vingtaine de communications orales. Enfin, soixante jeunes chercheurs présentaient les résultats de leurs recherches au moyen de posters rédigés dans une des trois langues proposées par les organisateurs. Ces affiches pouvaient être consultées pendant toute la durée de la manifestation.

Le colloque étant destiné prioritairement aux thésards et aux jeunes chercheurs, les quelque 100 communications orales et par affiches ont attiré les auditeurs à l'issue des conférences plénières et durant les pauses café et les pauses déjeuner. Un jury, composé de scientifiques confirmés issus des diverses sections locales de la SFC a évalué l'ensemble de ces prestations. A l'issue de sa conférence de clôture, le professeur Lehn a remis, dans un tonnerre d'applaudissements, les prix aux trois compétiteurs les plus méritants : Nassera Tounsi de Reims, Sébastien Cremel de Nancy et Aude Demessence de Strasbourg, dont les conférences sont publiées ci-après.

De l'avis du professeur Jean-Marie Lehn, « *le colloque de Mulhouse fut manifestement un grand succès* ». Cet avis est partagé par les membres du Comité scientifique et du Comité d'organisation.

Pr Jacques Streith
Responsable du colloque

Étude de la complexation du cuivre(II) et du nickel(II) avec un ligand dérivé de l'acide L-tartrique

Nassera Tounsi, Laurent Dupont, Aminou Mohamadou, Michel Aplincourt, Richard Plantier-Royon, Fabien Massicot et Charles Portella

Résumé Des ligands bis-amides dérivés de l'acide tartrique ont été synthétisés par la réaction d'aminolyse des esters. Ces ligands fonctionnalisés sont des molécules originales qui présentent la particularité d'être hydrosolubles et qui conservent les propriétés de l'acide tartrique. L'étude de leurs propriétés complexantes vis-à-vis de deux cations métalliques, le cuivre(II) et le nickel(II), a été réalisée, en solution aqueuse, à l'aide de différentes techniques telles que la potentiométrie, la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie RPE et la spectrométrie de masse par ionisation electrospray. La diffraction de rayons X a permis de préciser la structure de deux complexes obtenus à l'état solide.

Mots-clés Acide tartrique, bis-amides, propriétés complexantes, cuivre(II), nickel(II).

Abstract Study of copper(II) and nickel(II) complexes with a ligand derived from L-tartaric acid. Bis-amide ligands derived from tartaric acid were synthesized by ester aminolysis. These functionalized ligands are original molecules which present the particularity to be water-soluble and preserve the properties of the tartaric acid. Thus, a study of their chelating properties towards two metallic cations, copper(II) and nickel(II), was carried out, in aqueous solution, by using various techniques: potentiometry, UV-visible spectrophotometry, ESR and electrospray ionization mass spectrometry. Finally, X-ray diffraction precised the structure of two complexes obtained in solid state.

Keywords Tartaric acid, bis-amides, chelating properties, copper(II), nickel(II).

L'acide L-tartrique, composé naturel issu des baies de raisin, est un coproduit abondant de l'industrie vinicole dont les domaines d'application sont nombreux (figure 1). C'est une molécule organique polaire, polyfonctionnelle, chirale et optiquement pure ; ces propriétés peuvent alors être mises à profit pour la synthèse de molécules originales conduisant à de nouvelles applications dans le domaine de la chimie fine notamment.

Le travail présenté ici s'intègre dans un programme de recherche plus vaste, le programme « Glycoval », soutenu par les collectivités territoriales de la région Champagne-Ardenne, et centré sur la valorisation de coproduits de l'agro-industrie céréalière et de l'industrie vinicole appartenant à la famille des glucides.

La synthèse des ligands bis-amides a été effectuée au Laboratoire Réactions sélectives et applications, et l'étude des propriétés complexantes a été réalisée au GRECI (Groupe de recherche en chimie inorganique). La synthèse des ligands, puis les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des complexes formés entre ces ligands et les deux cations métalliques cuivre(II) et nickel(II), sont décrites succinctement ci-après.

Synthèse et techniques expérimentales

Les ligands ont été synthétisés par la réaction d'aminolyse des esters [1], qui est la méthode la plus répandue pour la préparation d'amides dérivés de l'acide tartrique. Cette méthode consiste à faire réagir un excès d'amine fonctionnalisée sur le (R,R)-(+)-diméthyltartrate pour former l'amide correspondant avec des rendements de l'ordre de 90 % (figure 2). Les ligands obtenus, nommés tartramides, sont optiquement purs et possèdent la particularité d'être solubles dans l'eau ; il est donc intéressant d'étudier leurs interactions avec des cations métalliques en solution aqueuse.

La potentiométrie est une méthode bien adaptée à l'étude des réactions de complexation lorsque celles-ci s'accompagnent d'une variation de pH due à la libération des protons du ligand. Cette méthode est basée sur la comparaison des courbes de neutralisation par la soude du ligand seul, et en présence de métal dans des rapports $R = [L]/[M]$ variables, $[L]$ et $[M]$ étant respectivement les concentrations analytiques en ligand et en cation métallique introduits en solution. Les réactions de complexation entraînent une libération supplémentaire de protons

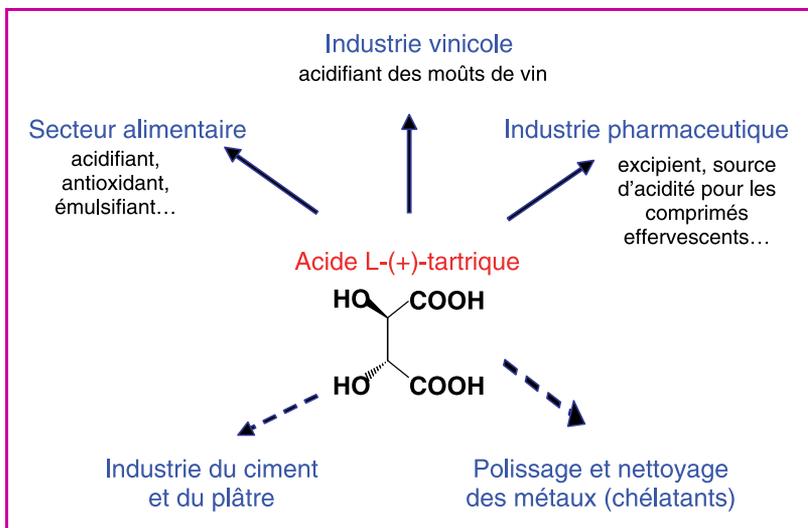


Figure 1 - Applications de l'acide tartrique.

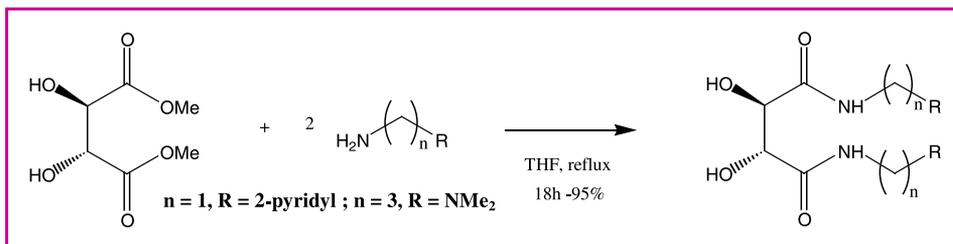


Figure 2 - Synthèse des ligands bis-amides.

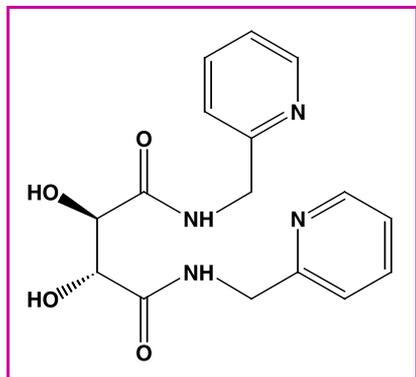


Figure 3 - Structure du ligand dmpt.

par rapport à la neutralisation du ligand seul. Le plus souvent, l'analyse des points d'inflexion des courbes de neutralisation permet de déterminer la stœchiométrie des complexes formés. Les couples de valeurs (volume de soude, pH) permettent de calculer les constantes d'acidité des ligands et de stabilité des complexes, en utilisant des codes de calcul tels que Hyperquad [2] ou Protaf [3]. Les domaines de prédominance des espèces en fonction du pH sont ensuite déterminés à partir des valeurs de constantes obtenues.

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée afin de suivre l'évolution, en fonction du pH, des espèces absorbantes en solution. La spectroscopie RPE permet de mettre en évidence les interactions métal-métal dans le cas de complexes dinucléaires. La spectrométrie de masse permet de déterminer les masses molaires des espèces hydrosolubles, et donc de confirmer la stœchiométrie des complexes formés.

Résultats et interprétations

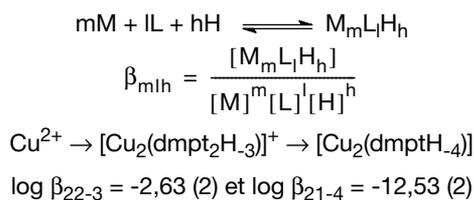
Par souci de simplification, seuls sont développés les résultats obtenus avec le ligand (R,R)-(+)-di-N,N'-méthylpyridinotartramide (noté dmpt) (figure 3). L'ensemble des études en solution a été réalisé à 25 °C et à une force ionique fixée à 0,1 par ajout de nitrate de sodium. Préalablement aux études de complexation, il est nécessaire de déterminer les constantes d'acidité du ligand à l'aide du programme de calcul Hyperquad [2]. Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure 4.

Système Cu(II)/ligand dmpt

Les courbes de neutralisation par la soude, du ligand seul et en présence d'ions Cu²⁺ dans un rapport [L]/[M] égal à 2, sont représentées sur la figure 4. La courbe de neutralisation du ligand seul présente une inflexion correspondant à la neutralisation des groupements pyridinium. Les courbes du ligand seul et en présence de métal se superposent jusque pH 4 ; au-delà de pH 4, la courbe obtenue en présence de métal présente un abaissement de pH dû à la formation de complexes

qui entraîne une libération supplémentaire de protons. Les deux inflexions, à pH 6,5 et 8,5, correspondent respectivement à la neutralisation de 1,5 et 2 protons par ion Cu²⁺, ce qui conduit à émettre l'hypothèse de la formation des complexes [Cu₂(dmptH₋₁)(dmptH₋₂)]⁺ (noté par la suite [Cu₂(dmpt₂H₋₃)]⁺) et [Cu₂(dmptH₋₄)]. Cette hypothèse est confirmée par la spectrométrie de masse par ionisation électrospray où l'on détecte la formation majoritaire des deux complexes cités précédemment. Les valeurs des masses molaires des deux complexes sont reportées dans la figure 4.

L'analyse combinée des courbes protométriques et des spectres de masse a permis d'établir un schéma de complexation faisant intervenir uniquement la forme déprotonée du ligand. Les constantes globales de stabilité correspondent à l'équilibre général de complexation représenté ci-après et ont été calculées par affinement des courbes protométriques à l'aide des programmes Hyperquad et Protaf :



Les spectres d'absorption dans le visible, obtenus en fonction du pH, pour une solution dmpt/Cu²⁺ de rapport R = 2 sont également présentés sur la figure 4. Pour des pH inférieurs à 3,5, l'absorbance est uniquement due à la présence des ions Cu²⁺ libres. En augmentant le pH par addition de

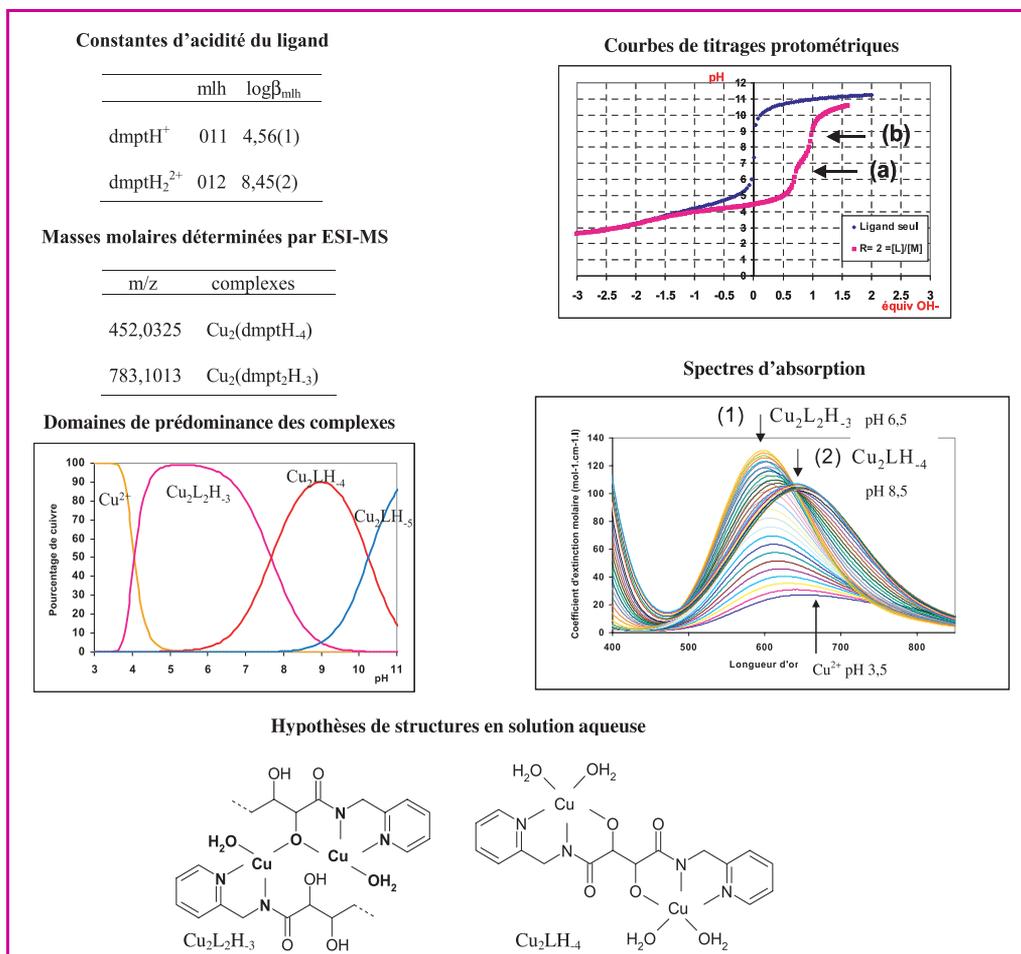


Figure 4 - Caractérisation des complexes Cu(II)/ligand dmpt.

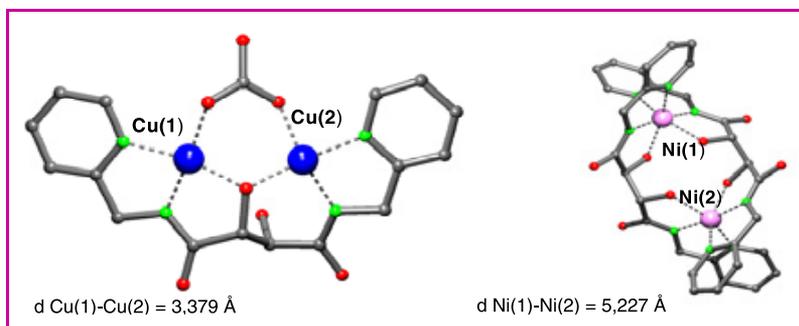
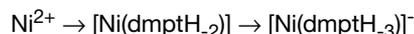


Figure 5 - Structures des complexes de cuivre(II) et de nickel(II).

soude, jusque pH 6,5, les spectres se déplacent vers les plus faibles longueurs d'onde et présentent une bande caractéristique de l'espèce $[\text{Cu}_2(\text{dmptH}_3)^+]$; puis ils évoluent vers les plus fortes longueurs d'onde, ce qui correspond à la formation de l'espèce $[\text{Cu}_2(\text{dmptH}_4)]$. Les valeurs de longueur d'onde et de coefficient d'extinction molaire obtenues, comparées avec celles relevées dans la littérature [4], sont en accord avec une complexation par les deux atomes d'azote (N amidique et N pyridinique), la sphère de coordination de chaque cuivre(II) étant complétée par des molécules d'eau et/ou des oxygènes des groupements hydroxyle. De plus, le spectre à sept raies obtenu en RPE est révélateur d'une interaction entre deux cuivres. Des hypothèses de structures probables, émises à partir de l'ensemble des résultats obtenus, sont présentées sur la figure 4.

Système Ni(II)/ligand dmpt

L'étude du système Ni(II)/ligand dmpt a été conduite de manière identique à celle du système Cu(II)/ligand dmpt. En solution aqueuse, le ligand dmpt complexe les ions Ni^{2+} pour des pH supérieurs à 6,5. Les études potentiométriques et par spectrométrie de masse indiquent qu'il se forme des complexes de stœchiométrie 1:1 selon la séquence de complexation suivante :



$$\log \beta_{11-2} = -11,35 \text{ (2)} \text{ et } \log \beta_{11-3} = -21,77 \text{ (2)}$$

L'étude spectrophotométrique conduit à envisager l'existence d'un chromophore de type NiN_4O_2 et donc une géométrie octaédrique du nickel [5].

Composés solides

Deux composés ont été obtenus à l'état solide avec les deux cations métalliques. Ces cristaux ont fait l'objet d'une analyse structurale par diffraction de rayons X. Les structures des complexes de cuivre(II) $[\text{Cu}_2(\text{dmptH}_3)\text{CO}_3]^-$ et de nickel(II) $[\text{Ni}_2(\text{dmptH}_2)_2]$ sont représentées sur la figure 5. Les ions cuivre(II) sont tétracoordinés avec une géométrie carrée distordue. Les deux cuivres possèdent le même environne-

ment. Chaque cuivre est lié à l'atome d'azote d'un groupement amidique déprotoné et à un atome d'azote pyridinique. Les deux cuivres sont liés au même groupement hydroxyle déprotoné du ligand ainsi qu'à un ion carbonate situé en pont entre les deux cations. Cette structure à l'état solide confirme le mode de coordination envisagé pour les complexes en solution (complexation par les deux atomes d'azote et par des atomes d'oxygène de l'eau ou de groupements hydroxyle).

Dans le cas du composé dinucléaire obtenu avec le nickel(II), les quatre atomes d'azote (pyridiniques et amidiques) ainsi que les deux groupements hydroxyle de chaque ligand sont impliqués dans la coordination, conférant ainsi une géométrie octaédrique au nickel. En solution aqueuse, la coordination des groupements hydroxyle est peu probable.

Conclusion et perspectives

La complexation du ligand dmpt s'effectue toujours par déprotonation des azotes amidiques. La quantité de métal libre en solution, calculée en fonction du pH à partir des valeurs des constantes globales de stabilité, indique que le ligand dmpt forme des complexes plus stables avec le cuivre(II) qu'avec le nickel(II).

La réduction de la fonction amide en amine permettrait vraisemblablement d'augmenter le pouvoir complexant des ligands ainsi obtenus, et la synthèse de ligands possédant une fonction thiol permettrait d'envisager la complexation d'autres cations métalliques tels que le plomb ou le cadmium, conduisant à d'éventuelles applications dans le domaine du traitement des effluents liquides.

Une des voies possibles de valorisation des ligands bis-amides est leur utilisation en tant que séquestrants métalliques dans des processus de dépollution d'effluents industriels ; des essais de greffage de ces ligands sur des supports solides inertes sont en cours. Enfin, il est également envisagé de tester le complexe dinucléaire de cuivre dans le transport de gaz (O_2 , N_2) [6-7], mais aussi en tant que catalyseur dans des réactions d'oxydation [8].

Références

- [1] Seebach D., Kalinowski H.O., Bastani B., Crass G., Daum H., Dorr H., DuPreez N.P., Ehrig V., Langer W., Nussler C., Oei H.A., Schmidt M., *Helv. Chim. Acta*, **1977**, *60*, p. 301.
- [2] Gans P., Sabatini A., Vacca A., *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *43*, p. 1739.
- [3] Fournaise R., Petitfaux C., *Talanta*, **1987**, *34*, p. 385.
- [4] Murakami T., Takei T., Ishikawa Y., *Polyhedron*, **1997**, *16*, p. 89.
- [5] Jubert C., Mohamadou A., Gerard C., Brandès S., Tabard A., Barbier J.P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, p. 2660.
- [6] Lewis E.A., Tolman W.B., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 1047.
- [7] Mirica L.M., Ottenwaelder X., Stack T.D., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 1013.
- [8] Selmecci K., Réglier M., Giorgi M., Speier G., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *245*, p. 191.



N. Tounsi

Nassera Tounsi (auteur correspondant) est doctorante, **Laurent Dupont** et **Aminou Mohamadou** sont maîtres de conférences et **Michel Aplincourt** est professeur de chimie inorganique au Groupe de recherche en chimie inorganique (GRECI) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne*.

Fabien Massicot est ingénieur de recherche, **Richard Plantier-Royon** et **Charles Portella** sont professeurs au Laboratoire Réactions sélectives et applications (UMR CNRS 6519) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne**.

* GRECI, UFR Sciences exactes et naturelles, Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2.
Tél. : 03 26 91 31 75. Fax : 03 26 91 32 43.
Courriel : nassera.tounsi@univ-reims.fr

** Laboratoire Réactions sélectives et applications (UMR CNRS 6519), UFR Sciences exactes et naturelles, Université de Reims-Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2.
Tél. : 03 26 91 32 57. Fax : 03 26 91 31 66.
Courriel : fabien.massicot@univ-reims.fr

Sorption de polluants sur des surfaces cristallines étudiée par spectroscopie de génération de seconde harmonique (GSH)

Sébastien Cremel, Manuel Dossot, Jérôme Grausem et Jean-Jacques Ehrhardt

Résumé Cet article présente une technique spectroscopique d'étude de surface reposant sur des principes d'optique non linéaire, utilisée pour l'étude des interactions entre des molécules polluantes en solution et des surfaces cristallines. Les potentialités de la spectroscopie de génération de seconde harmonique (GSH) vont ainsi être illustrées au travers de deux exemples expérimentaux : le suivi d'une cinétique d'adsorption du dodécane-thiol sur une surface d'or, et une étude de l'évolution de la symétrie de surface de monocristaux de TiO_2 suite à la sorption d'ions uranyles UO_2^{2+} .

Mots-clés Cinétique de sorption, optique non linéaire, génération de seconde harmonique, symétrie de surface.

Abstract Sorption of pollutants on crystalline surfaces studied by second harmonic generation spectroscopy (SHG) This article enlightens a non linear spectroscopy that reveals to be useful to study the sorption of molecules of pollutants in solution onto crystalline surfaces. The capabilities of second harmonic generation (SHG) spectroscopy are illustrated by two experimental examples: the monitoring of a kinetics of adsorption of dodecanethiol on polycrystalline gold, and the change of surface symmetry of a rutile TiO_2 (110) face after absorption of uranyl cations UO_2^{2+} .

Keywords Kinetics of sorption, non linear optics, second harmonic generation, surface symmetry.

Les eaux usées ou les friches industrielles, le stockage à long terme de déchets nucléaires, peuvent être des sources potentielles de libération de polluants toxiques ou radioactifs dans les sols. Dans le but de comprendre la migration de ces polluants dans la biosphère et afin de contribuer à la mise au point d'une méthodologie de décontamination, une compréhension physico-chimique de la sorption de ces polluants en milieu aqueux sur des solides de référence est nécessaire. Les informations doivent être collectées tant d'un point de vue macroscopique que d'un point de vue moléculaire dans le but de décrire, quantifier et prédire le comportement complexe de ces polluants à l'interface solide/liquide. Nous présentons ici les résultats obtenus pour un polluant organique (thiol) sur une surface métallique (surface d'or polycristallin) et un oxocation radioactif, l'uranyle, sur une surface monocristalline de rutile TiO_2 . Le rutile est un oxyde de référence dont les propriétés physico-chimiques sont relativement bien connues [1]. L'utilisation de monocristaux à faces orientées de type (001) et (110) assure un contrôle de la distribution spatiale et de la nature des sites de sorption potentiels. Cependant, ces types de support présentent une aire spécifique très faible et les techniques spectroscopiques traditionnelles telles que les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman, ou la spectroscopie d'absorption UV-visible, se révèlent peu efficaces en raison d'une sensibilité trop faible. Des spectroscopies non invasives et spécifiques de la surface doivent donc être employées. La génération de seconde harmonique constitue l'une d'entre elles et nous présentons ici les résultats préliminaires obtenus sur les deux exemples cités ci-dessus.

La génération de seconde harmonique : une spectroscopie d'étude de surface

La génération de seconde harmonique met en jeu une interaction non linéaire rayonnement/matière au cours de laquelle un photon ayant une fréquence harmonique 2ν est généré à une interface par l'interaction de deux photons de fréquence fondamentale ν [2] (figure 1). L'interaction entre un champ électromagnétique peu intense et la matière est principalement gouvernée par des processus linéaires. Ce n'est qu'en 1961, peu après l'invention de la source de lumière à forte irradiance que constitue un laser, que la GSH fut observée pour la première fois sur un cristal de quartz [3]. Depuis, cette technique n'a cessé de se développer et elle sert désor-

mais à l'étude de nombreux types d'interfaces : solide/gaz, solide/liquide ou liquide/liquide [4]. Quand une onde électromagnétique à forte irradiance de fréquence ν interagit avec un milieu, il apparaît une polarisation non linéaire qui résulte d'oscillations non harmoniques des électrons autour des noyaux des atomes. En ne considérant que les seules contributions dipolaires du second ordre, on peut écrire cette polarisation sous la forme :

$$\mathbf{P}^{(2)} = \epsilon_0 \overline{\chi^{(2)}} \mathbf{E}_\nu \mathbf{E}_\nu$$

Dans cette équation, \mathbf{E}_ν est le champ électrique de l'onde incidente et $\overline{\chi^{(2)}}$ est le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre 2 du milieu. C'est un tenseur de rang 3 dont la matrice des composantes selon un système d'axes donné comprend au maximum 27 termes indépendants. Il possède la propriété fondamentale d'être identiquement nul dans un milieu centrosymétrique, c'est-à-dire possédant la symétrie d'inversion. De ce fait, aucune polarisation de second ordre n'est observée dans les liquides, les gaz et les cristaux centrosymétriques. Ainsi, dans notre problématique de sorption de polluants en solution sur des surfaces cristallines centrosymétriques (rutile ou or polycristallin), l'interface solide-liquide provoque une brisure de symétrie. La génération de l'onde harmonique devient alors possible et contient des informations physico-chimiques propres aux quelques

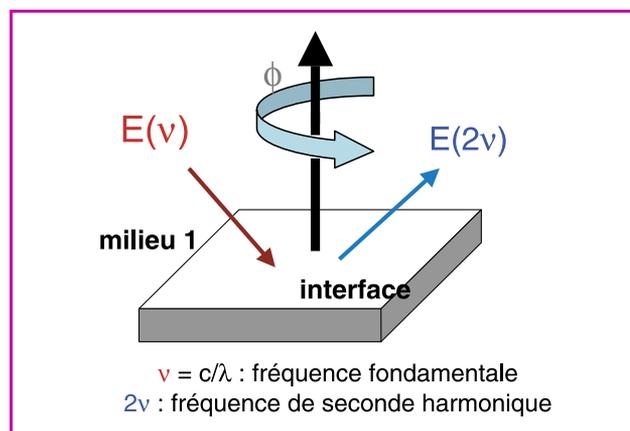


Figure 1 - Principe de la génération de seconde harmonique.

monocouches moléculaires constituant l'interface. Ces informations sont d'une richesse exceptionnelle : il est possible d'accéder de manière *in situ* à des données sur la cinétique de formation de monocouches [5], de mesurer des taux de couverture de surface [6], d'analyser des symétries de surface [7], ou encore, par des mesures de polarisation des ondes harmonique et fondamentale, d'obtenir des informations précises sur l'orientation moyenne de molécules présentes à l'interface [8]. Il est également intéressant de noter le développement récent d'une microscopie d'optique non linéaire qui permet une étude plus locale des interfaces [9-10], incluant en outre des interfaces biologiques [11].

L'adsorption d'ions ou de molécules dans la zone interfaciale modifie les propriétés optiques non linéaires de l'interface et les caractéristiques de l'onde harmonique générée (intensité, polarisation, anisotropie). La GSH est donc naturellement adaptée aux études de sorption d'espèces sur des surfaces de référence. Les calculs rendant compte du phénomène s'appuient sur le modèle de la feuille de polarisation plane développé par P.F. Brevet [12].

Mise au point d'un montage GSH au LCPME

Un dispositif expérimental de génération de seconde harmonique a été récemment développé au sein de l'équipe Chimie et spectrochimie des interfaces du LCPME (figure 2). La source de photons est un laser pulsé Nd:YAG (Quantel Brillant B) délivrant une impulsion de 5 ns à 1064 ou 532 nm répétée à une fréquence de 20 Hz. Le faisceau fondamental est polarisé et focalisé sur la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence de 45°. Le faisceau réfléchi par la surface passe par un polariseur analyseur et un filtre rejetant l'onde à la fréquence fondamentale. Un monochromateur et un photomultiplicateur couplés à un intégrateur porte permettent l'acquisition du signal de seconde harmonique.

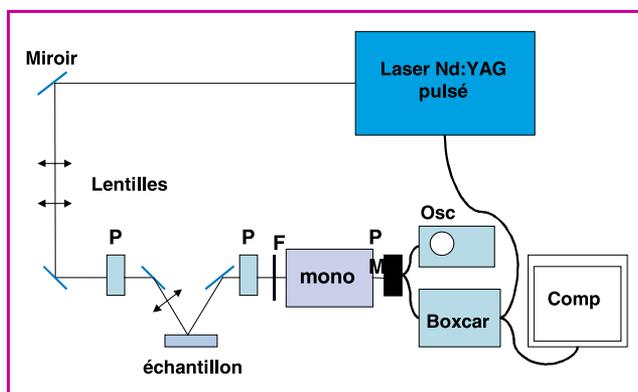


Figure 2 - Montage expérimental de spectroscopie GSH.

P : polariseur ; F : filtre rejetant l'onde à la fréquence fondamentale ; mono : monochromateur ; PM : photomultiplicateur, Osc : oscilloscope ; Boxcar : intégrateur porte ; Comp : ordinateur.

Cinétique de sorption du dodécane-thiol sur une surface d'or polycristallin

L'immersion d'un substrat d'or préalablement nettoyé par voie chimique dans une solution diluée de dodécane-thiol à $2,45 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans l'éthanol conduit à la formation d'une monocouche auto-assemblée (SAM) [5]. Le signal de GSH issu de l'interface est enregistré en fonction du temps. Comme il a été démontré que la racine carrée de l'intensité de seconde harmonique $(I_{\text{SHG}})^{1/2}$ est proportionnelle au nom-

bre de molécules sorbées [4], en portant $(I_{\text{SHG}})^{1/2}$ en fonction du temps (figure 3), on obtient directement la cinétique d'adsorption du thiol sur la surface. Lorsque le signal n'évolue plus, on peut considérer que la monocouche est atteinte [5] ; ce qui permet de tracer le taux de recouvrement θ en fonction du temps (figure 3).

L'intensité du signal de seconde harmonique diminue au cours de l'adsorption car le substrat et le thiol possèdent des composantes du tenseur $\chi^{(2)}$ en opposition de phase à cette longueur d'onde. La cinétique obtenue peut être ajustée par le modèle de cinétique d'adsorption de Langmuir donnant la constante k_L d'adsorption ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et le taux de diminution R de l'hyperpolarisabilité de surface provoquée par la sorption du dodécane-thiol [5]. Cet exemple constitue une bonne illustration des capacités de la spectroscopie GSH à accéder de manière non invasive et *in situ* à des cinétiques d'adsorption et des taux de recouvrement de surface.

Variation de la symétrie de surface de monocristaux orientés de rutile TiO_2 (110) par sorption de cations uranyles

Des solutions d'uranium(VI) UO_2^{2+} ont été préparées par dissolution de perchlorate d'uranyle dans une solution à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaClO_4 préalablement acidifiée avec HClO_4 pour éviter l'hydrolyse des cations. Le monocristal orienté de rutile TiO_2 (110) est placé dans 1 mL de solution pendant 24 heures. Plusieurs concentrations en uranyle ont été étudiées. L'échantillon est placé sur une platine de rotation au sein du dispositif expérimental. La figure 4 représente le tracé en coordonnées polaires de l'intensité GSH normalisée par rapport à l'intensité maximale en fonction de l'angle ϕ de rotation de l'échantillon par rapport à sa normale. On obtient ainsi une figure relatant l'anisotropie éventuelle du rayonnement GSH et la symétrie correspondante de la surface. La figure 4a présente deux lobes qui révèlent une symétrie de surface C_{2v} en accord avec la structure de la face (110) du rutile. L'axe principal de ces lobes correspond au développement d'une hyperpolarisabilité électronique le long des enchaînements surfaciques Ti-O-Ti, où O correspond aux atomes d'oxygène pontants [13].

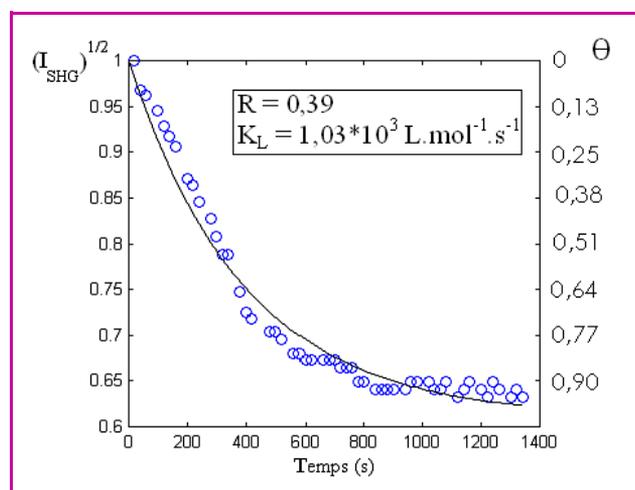


Figure 3 - Cinétique de formation et taux de recouvrement θ d'une monocouche de dodécane-thiol sur une surface d'or polycristallin suivis par spectroscopie GSH.

Ajustement réalisé par le modèle de cinétique d'adsorption de Langmuir.

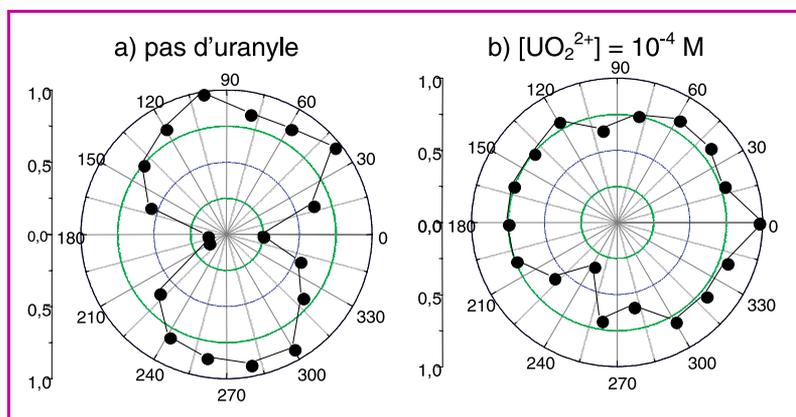


Figure 4 - Tracé en coordonnées polaires de l'intensité normalisée de seconde harmonique à 266 nm pour les monocristaux de rutile TiO_2 . a) pas d'uranyle adsorbé ; b) $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La figure 4b met clairement en évidence que le signal de seconde harmonique est perturbé lors de l'adsorption de l'uranyle. En effet, une augmentation de la quantité de cations sorbés sur la surface se traduit par une disparition progressive de la symétrie C_{2v} qui n'existe plus lorsque la concentration en solution atteint $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. A ce taux de sorption élevé, le signal GSH devient moins symétrique car la quantité d'ions adsorbés modifie significativement l'hyperpolarisabilité de surface du rutile via la formation de complexes de surface [14].

Conclusion

Ces premiers résultats montrent la pertinence de la spectroscopie de GSH pour l'étude de la sorption de polluants sur des surfaces. Elle permet d'obtenir à la fois des informations cinétiques et structurales (taux de recouvrement, conservation ou détérioration de la symétrie des surfaces lors de la sorption d'espèces). Non invasives, les études sont compatibles avec des conditions de sorption *in situ*, un avantage certain par rapport à des techniques d'analyse de surface telles que la spectroscopie de photoélectron X ou d'absorption X qui exigent de placer l'échantillon sous un vide poussé. La spectroscopie GSH se révèle donc tout à fait complémentaire de ces techniques plus traditionnelles. Les perspectives envisagées sont désormais de soumettre les surfaces orientées de rutile TiO_2 (faces (110) et (001)) à la sorption de polluants tels que l'uranyle ou des oxoanions du sélénium. Nous caractériserons la réactivité au travers des cinétiques et isothermes d'adsorption obtenues par spectroscopie GSH lorsque les conditions en solution de la sorption seront modifiées (pH, concentration en polluant). L'étude de la symétrie de surface nous renseignera sur l'évolution de la distribution spatiale des sites de sorption en fonction de ces différentes conditions. Les informations collectées par spectroscopie GSH seront

exploitées de manière complémentaire à celles obtenues également par spectroscopie de photoélectron X au laboratoire.

Références

- [1] Diebold U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, **2003**, *48*, p. 53.
- [2] Shen Y.R., *The principle of non-linear optics*, Wiley, New York, **1992**.
- [3] Franken P.A., Hill A.E., Peters C.W., Weinreich G., Generation of optical harmonic, *Phys. Rev. Letters*, **1961**, *7*, p. 118.
- [4] Corn R.M., Higgins D.A., Optical second harmonic generation as a probe of surface chemistry, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, p. 107.
- [5] Dannenberger O., Buck M., Grunze M., Self-assembly of n-alkanethiols: a kinetic study by second harmonic generation, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 2202.
- [6] Brown F., Matsuoka M., Effect of adsorbed surface layers on second-harmonic light from silver, *Phys. Rev.*, **1969**, *185*, p. 985.
- [7] Tom H.W.K., Heinz T.F., Shen Y.R., Second-harmonic reflection from silicon surfaces and its relation to structural symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, *51*, p. 1983.
- [8] Fluerau C., Scharder S., Zauls V., Dietzel B., Motschmann H., Determination of molecular orientation by angular dependence of second harmonic intensity and second harmonic phase measurements, *Optics communications*, **2000**, *182*, p. 457.
- [9] Lagugné Labarthe F., Shen Y.R., Nonlinear optical microscopy, *Advanced methods in contemporary optical systems and microscopy*, Springer Verlag, **2002**, p. 15.
- [10] Anceau C., Brasselet S., Zyss J., Local orientational distribution of molecular monolayers probed by nonlinear microscopy, *Chem. Phys. Letters*, **2005**, *411*, p. 98.
- [11] Mertz J., Non linear microscopy, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **2001**, *t 2, Série IV*, p. 1153.
- [12] Brevet P.F., Surface second harmonic generation, *Cahiers de Chimie*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **1997**.
- [13] Omote M., Kitaoka H., Kobayashi E., Suzuki O., Aratake K., Sano H., Mizutani G., Wolf W., Podloucky R., Spectral, tensor, and *ab initio* theoretical analysis of optical second harmonic generation from the rutile TiO_2 (110) and (001) faces, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2005**, *17*, p. S175.
- [14] Dossot M., Cremel S., Vanderborre J., Grausem J., Humbert B., Drot R., Simoni E., Sorption of uranyl cations on a rutile (001) single-crystal monitored by surface second harmonic generation, *Langmuir*, **2005**, soumis.



S. Cremel

Sébastien Cremel¹ (auteur correspondant) est doctorant dans l'équipe Spectrochimie et chimie des interfaces, **Manuel Dossot**² est maître de conférences à l'Université Henri Poincaré, UHP-Nancy 1, **Jérôme Grausem**³ est ingénieur d'étude CNRS et **Jean-Jacques Ehrhardt**⁴ est directeur de recherche CNRS, au Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement (LCPME)*.

* LCPME, UMR CNRS UHP 7564, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-les-Nancy.

Fax : 03 83 27 54 44.

¹ Tél. : 03 83 68 52 32. Courriel : cremel@lcpme.cnrs-nancy.fr

² Tél. : 03 83 68 52 49. Courriel : dossot@lcpme.cnrs-nancy.fr

³ Tél. : 03 83 68 52 27. Courriel : grausem@lcpme.cnrs-nancy.fr

⁴ Tél. : 03 83 68 52 43. Courriel : ehrhardt@lcpme.cnrs-nancy.fr

Effet du greffage de thiophène-carboxylates sur les propriétés magnétiques d'hydroxydes lamellaires de métaux de transition

Aude Demessence, Guillaume Rogez et Pierre Rabu

Résumé

De nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques ont été élaborés par insertion/greffage de thiophène-carboxylates dans les hydroxydes lamellaires de métaux de transition $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Les composés $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{TDC})_{0,5}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TDC²⁻ : 2,5-thiophènedicarboxylate) et $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,5}(\text{TC})_{0,5}\cdot 0,64\text{H}_2\text{O}$ (TC⁻ : 2-thiophènedicarboxylate) ont été synthétisés par réaction d'échange anionique en milieu basique. Les molécules organiques insérées entre les feuillets d'hydroxydes s'organisent en monocouche dans le composé au Cu(II) et en bicouche dans celui au Co(II). L'étude des propriétés

magnétiques de ces matériaux hybrides montre que l'insertion de ces thiophène-carboxylates modifie le comportement magnétique des hydroxydes de départ et permet d'obtenir des composés ferromagnétiques avec des températures de Curie T_C supérieures à 30 K et un champ coercitif élevé.

Mots-clés Matériaux hybrides, hydroxydes lamellaires de métaux de transition, thiophène-carboxylates, magnétisme.

Abstract Influence of the grafting of thiophenecarboxylates on the magnetic properties of hydroxides-based layered compounds

New hybrid organic/inorganic systems have been elaborated by insertion/grafting of thiophenecarboxylates into the layered transition metal hydroxides $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3\cdot\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{TDC})_{0.5}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TDC^{2-} : 2,5-thiophenedicarboxylate) and $\text{Co}_2(\text{OH})_{3.5}(\text{TC})_{0.5}\cdot 0.64\text{H}_2\text{O}$ (TC^- : 2-thiophenecarboxylate) compounds have been synthesized by anionic exchange in alkaline media. Organic molecules interleaved between the layered inorganic framework are organized in monolayer in Cu(II) material and in bilayer for Co(II) compound. The insertion of the organic molecules into layered transition metal hydroxides modifies the magnetic properties of the inorganic layers and ferromagnetic materials were obtained with Curie temperatures T_C up to 30 K and strong coercitive fields.

Keywords Hybrid materials, layered transition metal hydroxides, thiophenecarboxylates, magnetism.

Les composés hybrides organiques-inorganiques

La synthèse et l'étude de matériaux « multifonctionnels » suscitent aujourd'hui un intérêt considérable, autant dans la communauté des chimistes que dans celle des physiciens [1]. Les composés hybrides organiques-inorganiques offrent cette possibilité d'obtenir au sein d'un même matériau la combinaison de plusieurs propriétés et même l'apparition d'une propriété spécifique issue de la synergie entre les sous-réseaux [2-3]. A ce jour, des résultats importants ont déjà été obtenus dans le domaine des composés multifonctionnels associant magnétisme et photoactivité ou conductivité. Des exemples de matériaux à base moléculaire dérivés des BEDT-TTF (bis(éthylènedithio)-tétrathiafulvalène) et d'oxalates lamellaires [4] ou des composés de type MPS_3 (thiophosphate de métal) [5] sont décrits dans la littérature. Cependant, ces familles de matériaux sont caractérisées par de faibles contacts intermoléculaires, ce qui peut constituer une limite pour l'obtention et l'étude de phénomènes coopératifs à température relativement élevée [6].

Dans ce contexte, nous avons développé une autre approche qui consiste à combiner par liaison forte deux sous-réseaux : l'un correspondant à des ions de métaux de transition reliés de manière iono-covalente par des ligands pontants, l'autre formé de molécules à système d'électrons π donneur ou accepteur pour construire un réseau infini. Le sous-réseau inorganique peut être magnétique, et les molécules organiques peuvent à la fois avoir un effet structurant et apporter une propriété supplémentaire telle que conductivité, luminescence ou activité optique.

long des chemins métal-oxygène-métal, entraînant ainsi l'établissement d'un ordre ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique. De plus, ces hydroxydes lamellaires de métaux de transition présentent l'intérêt d'être modulables par fonctionnalisation des feuillets. L'anion X^- localisé entre les feuillets peut être substitué par une molécule organique à fonction anionique. Cette espèce peut alors agir comme un connecteur entre les couches magnétiques avec une liaison forte entre sous-réseaux et agir comme un pilier apportant sa propre propriété physique. Récemment, nous avons obtenu des composés formés de feuillets d'hydroxydes de Ni(II), ferromagnétiques à $T_C = 10$ K, séparés par des molécules luminescentes de type oligo-phénylène-vinylène dont la luminescence est influencée par la mise en ordre magnétique [7]. Dès lors, il nous a paru intéressant d'insérer des polythiophènes, connus à la fois pour leurs propriétés de luminescence et de conductivité [8] (figure 1).

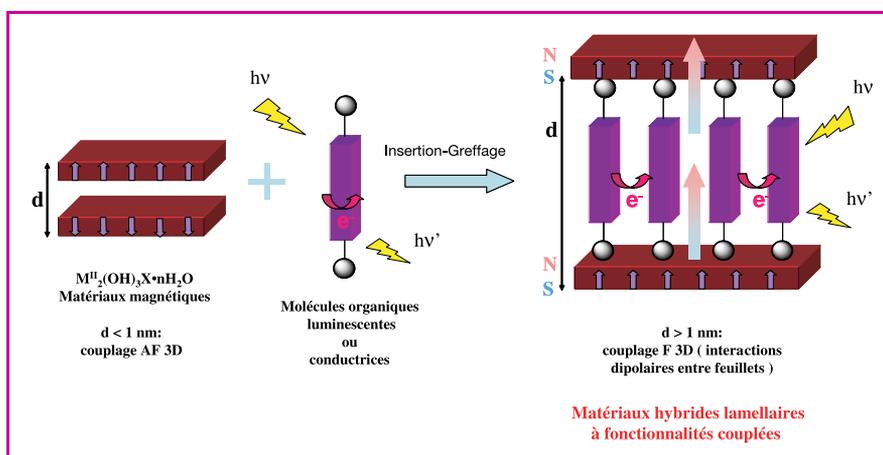


Figure 1.

Les hydroxydes lamellaires de métaux de transition

Les hydroxydes lamellaires de métaux de transition $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$ et $\text{X} = \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{Cl}^-$) à structure botallackite ou brucite sont bien adaptés pour réaliser des matériaux hybrides. En effet, la courte distance métal-métal (environ 0,3 nm) dans les feuillets, engendrée par le mode de coordination μ_3 des hydroxo, conduit à des interactions magnétiques efficaces par couplage d'échange le

Dans un premier temps, nous avons testé les possibilités d'insertion de telles molécules en utilisant des ligands à fonctions carboxylates. Nous décrivons ici les premiers résultats sur le greffage d'une série de monothiophène-carboxylates dans des feuillets d'hydroxydes de Cu(II) et Co(II) de formule générale : $\text{M}_2(\text{OH})_{4-nx}(\text{A}^{n-})_x\cdot z\text{H}_2\text{O}$, avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ et $\text{A} = \text{TA}^-, \text{TC}^-$ et TDC^{2-} (figure 2). Les monothiophènes sont particulièrement utilisés en science des matériaux pour leur aromaticité. Ils ont la capacité d'absorber et de transférer efficacement de l'énergie de leur état excité vers des ions de

terre rare pour augmenter le rendement quantique de luminescence de ces derniers [9]. Iwamura *et coll.* ont également utilisé des cycles thiophène pour stabiliser des radicaux attracteurs d'électrons et ont montré que l'interaction magnétique à travers les cycles dépendait de la position de ces substituants sur le thiophène à cause d'un phénomène de polarisation de spins à travers le système π [10]. L'intérêt de synthétiser des matériaux hybrides à base de thiophènes est de voir l'influence de l'insertion de ces espèces organiques sur le comportement magnétique des feuillets inorganiques par rapport aux matériaux parents de départ, et d'étudier comment ces thiophène-carboxylates interagissent avec les couches magnétiques.

Deux exemples : greffage de thiophène-dicarboxylates (TDC) entre des feuillets d'hydroxydes de Cu(II) et de thiophène-carboxylates (TC) entre des feuillets d'hydroxydes de Co(II)

Les hydroxydes lamellaires de départ sont formés par précipitation en ajoutant une solution aqueuse de soude à une solution d'acétate de cuivre dans le cas du $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ [11] ou de nitrate de cobalt dans celui du $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [12]. La synthèse des matériaux hybrides lamellaires se fait par réaction d'échange anionique entre l'acétate ou le nitrate de ces hydroxydes de départ et les fonctions carboxylates des thiophènes, dans des conditions indiquées sur la figure 3.

Les composés obtenus ont été caractérisés par diffraction des RX sur poudre, spectroscopies infrarouge et UV-visible, analyses élémentaire et thermogravimétrie. La diffraction des RX sur poudre nous renseigne essentiellement sur le caractère lamellaire des produits par la présence de raies d'harmoniques $00l$. De plus, la distance associée indique directement la valeur de l'espacement interlamellaire entre les couches inorganiques. Dans le cas du composé hybride au cuivre, la distance entre couches d'hydroxyde est de 1,16 nm, ce qui traduit un arrangement quasi perpendiculaire des thiophène-dicarboxylates entre les couches d'octaèdres CuO_6 (figure 4). Dans le cas du composé hybride à base de Co(II) et de thiophène-carboxylates, la distance interlamellaire de 1,54 nm est en accord avec une disposition bicouche et inclinée des molécules organiques, et une épaisseur de feuillet inorganique de l'ordre de 0,7 nm formé d'une couche d'atomes de cobalt en géométrie octaédrique entre deux couches d'atomes de cobalt en site tétraédrique (figure 5). Cette structure en « triple-couche » est habituellement observée dans les hydroxydes lamellaires de cobalt issus de réactions d'échange [2, 6, 13].

La distance interlamellaire entre les feuillets inorganiques joue un rôle important sur les propriétés magnétiques des hydroxydes lamellaires. Ainsi, il a été observé que pour une distance interlamellaire inférieure à 1 nm, ces matériaux présentent un comportement antiferromagnétique tridimensionnel à basse température dû au couplage d'échange (recouvrement orbitalaire) entre les couches [6, 14]. C'est le cas des composés de départ, l'hydroxy acétate de cuivre et l'hydroxy nitrate de cobalt, qui présentent tous deux un caractère ferromagnétique dans les couches qui sont couplées antiferromagnétiquement à des températures de Néel T_N de 12 K et 9 K respectivement. L'insertion d'entités organiques entre les couches magnétiques d'hydroxyde de

cuivre et de cobalt implique une augmentation de la distance entre ces feuillets supérieure à 1 nm, ce qui annule pratiquement le couplage d'échange. Les matériaux hybrides peuvent alors présenter un ordre ferromagnétique grâce à l'établissement d'un ordre tridimensionnel par interactions dipolaires entre couches de spins ferromagnétiques [15] ou par polarisation de spins le long de ligands pontants insaturés [16].

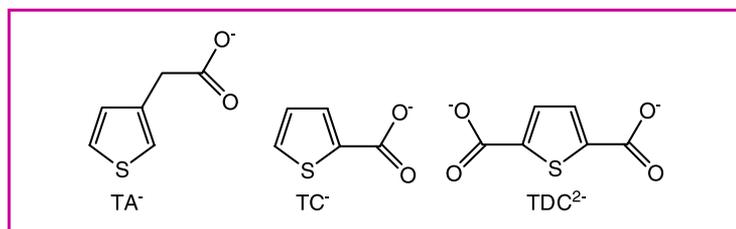


Figure 2 - Les thiophène-carboxylates utilisés.

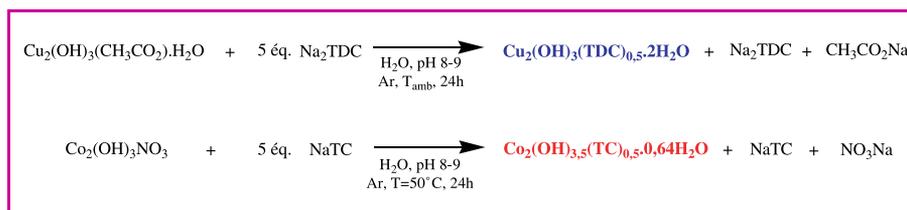


Figure 3.

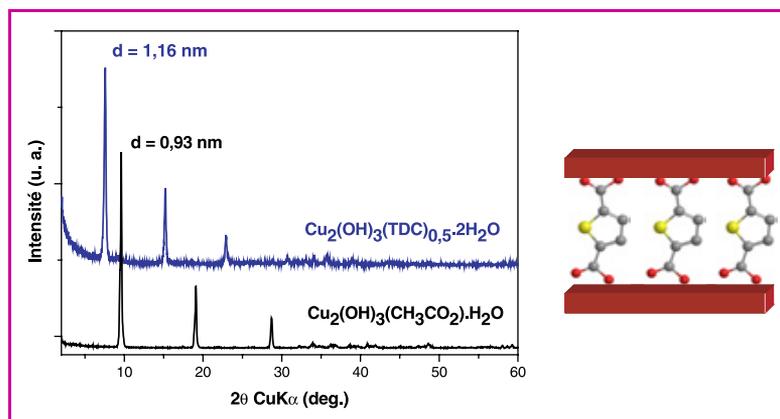


Figure 4 - Diagrammes de diffraction des RX de l'hydroxy acétate de cuivre en noir et du matériau hybride échangé en bleu. À côté, schéma de l'arrangement structural des molécules TDC entre les feuillets.

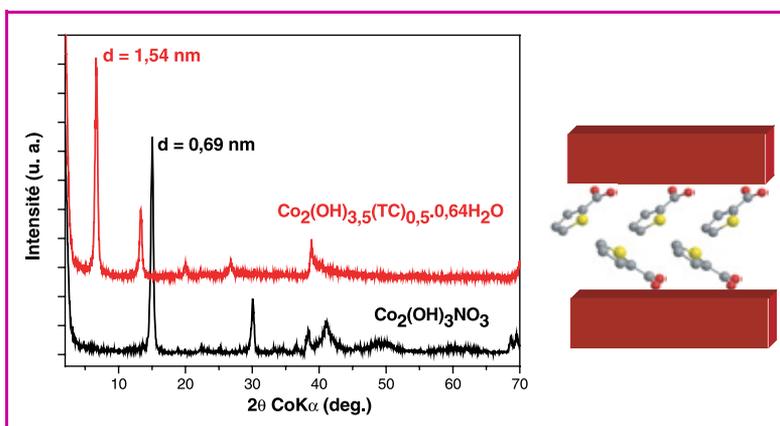


Figure 5 - Diagramme de diffraction des RX de l'hydroxy nitrate de cobalt en noir et du matériau hybride échangé en rouge. À côté, schéma de l'arrangement structural des molécules TC entre les feuillets.

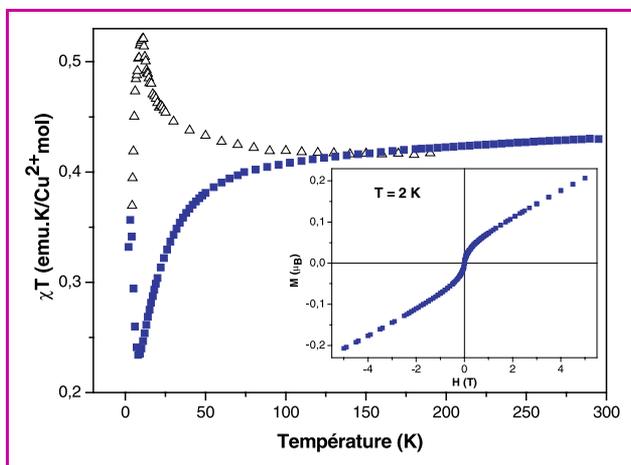


Figure 6 - Comportement magnétique des hydroxydes à base de Cu(II). En noir : $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$, en bleu : $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{TDC})_{0,5}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La variation en température de la susceptibilité magnétique χ a été mesurée à l'aide d'un magnétomètre à SQUID entre 300 K et 1,8 K sous un champ de 0,05 T. La courbe $\chi T = f(T)$ obtenue à partir du composé hybride à base d'hydroxydes de Cu(II) et de TDC est représentée figure 6. A température ambiante, le produit $\chi T = 0,43 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ est en accord avec la valeur attendue pour des ions Cu(II) isolés, puis la chute de χT à $0,22 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 8 K indique la présence d'interactions antiferromagnétiques. En dessous de cette température de Néel, la montée abrupte du produit χT ainsi que la forme du cycle d'hystérésis et la très faible valeur du moment à saturation, $0,21 \mu_B$, sont caractéristiques de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique canté (présence d'un angle entre les moments des Cu(II) [17]) conduisant à un faible ferromagnétisme. En ce qui concerne le composé hybride à base de Co(II) et de TC, les changements du comportement magnétique sont drastiques comparés à ceux du matériau de départ. Sur la courbe $\chi T = f(T)$ de la figure 7, la constante de Curie calculée à température ambiante est égale à $2,38 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, ce qui est en accord avec la présence d'ions Co(II) en géométries octaédrique et tétraédrique. La présence des deux sites de coordination des atomes de cobalt dans ce composé de couleur bleue a été confirmée par les mesures de spectroscopie UV-vis. Lors du refroidissement, le produit χT diminue régulièrement jusqu'à une valeur de $1,76 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à $T = 110 \text{ K}$, puis augmente, avec une divergence aux alentours de 50 K pour atteindre un maximum de $47 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 28 K. Ce comportement est relié à l'apparition d'un ordre de type ferromagnétique à longue distance. La température d'ordre $T = 32 \text{ K}$ a été déterminée par mesure de la susceptibilité en champ alternatif. Le comportement de type ferromagnétique du matériau est confirmé par la présence d'un cycle d'hystérésis à la température de 1,8 K, avec un champ coercitif de 0,65 T. La faible valeur du moment à saturation par rapport à celle attendue pour un alignement total des moments (2 à $3 \mu_B$ pour un Co(II)) suggère en fait un ordre ferrimagnétique entre les ions Co(II). Ce ferrimagnétisme est relié à la présence des deux types de site des atomes de cobalt, en considérant un couplage ferromagnétique entre les Co(II) octaédriques et un couplage antiferromagnétique entre les atomes de cobalt octaédriques et ceux en géométrie tétraédrique [6, 13].

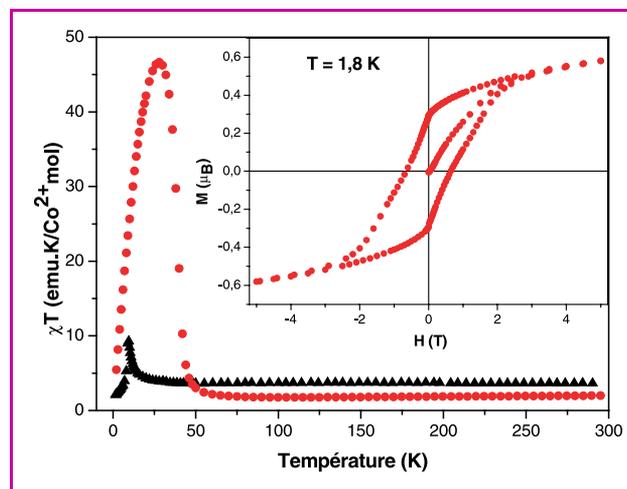


Figure 7 - Comportement magnétique des hydroxydes à base de Co(II). En noir : $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, en rouge : $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,5}(\text{TC})_{0,5}\cdot 0,64\text{H}_2\text{O}$.

Les études des propriétés magnétiques de ces matériaux hybrides montrent que l'on passe d'un couplage antiferromagnétique entre feuillets pour les composés de départ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ à des matériaux ferromagnétiques après greffage des divers thiophène-carboxylates. Les composés hybrides à base de thiophène-carboxylates et de Cu(II) peuvent présenter un faible ferromagnétisme. De manière générale, les composés à base de thiophène-carboxylates et de Co(II) montrent un ordre tridimensionnel à des températures T_C supérieures à 30 K et des champs coercitifs élevés. Dans le cas de l'hydroxy thiophenedicarboxylate de cobalt, non détaillé ici, le champ coercitif est supérieur à 3 T à 5 K.

Conclusion et perspectives

La réaction par échange anionique nous permet de maîtriser le greffage de thiophène-carboxylates et dicarboxylates entre des feuillets d'hydroxydes de Cu(II) et Co(II) pour accéder à des matériaux hybrides. Ces nouveaux matériaux présentent l'intérêt, notamment dans le cas des composés au cobalt, d'être ferromagnétiques à des températures relativement élevées et avec un champ coercitif à basse température important, de l'ordre du tesla. Cependant, même si ces monothiophènes présentent une certaine luminescence à l'état solide, aucune émission n'est observée lorsqu'ils sont insérés entre les couches. Les interactions π entre cycles en milieu confiné peuvent être à l'origine de cette extinction. Un transfert d'énergie des thiophènes vers les ions métalliques, suivi d'une désexcitation non radiative, ne peut pas non plus être exclu. Aussi pour palier cette absence de luminescence, nous procédons actuellement à l'insertion de polythiophènes à fonctions carboxylates qui présentent un meilleur rendement quantique de luminescence. Ces matériaux constituent des modèles particulièrement intéressants pour la réalisation de systèmes multifonctionnels dans lesquels il est possible de mettre en évidence l'influence de l'aimantation sur les propriétés de luminescence et de conduction.

Références

- [1] Tokura Y., *Current Opinion in Sol. State Materials Sc.*, **1998**, 3, p. 175.
- [2] Rabu P., Drillon M., *Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites*, **2003**, 1, p. 297.

- [3] Sanchez C., Soler-Illia G.J.d.A.A., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R., Cabiul V., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3061.
 [4] Coronado E., Galan-Mascaros J.R., Gomez-Garcia C.J., Laukhin V., *Nature*, **2000**, *408*, p. 447.
 [5] Bénard S., Léaustic A., Rivière E., Yu P., Clément R., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3709.
 [6] Rabu P., Drillon M., *Adv. Eng. Mater.*, **2003**, *5*, p. 189.
 [7] Rueff J.-M., Nierengarten J.-F., Gilliot P., Demessence A., Cregut O., Drillon M., Rabu P., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 2933.
 [8] Stott T.L., Wolf M.O., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*, p. 89.
 [9] Yin M.-C., Yuan L.-J., Ai C.-C., Wang C.-W., Yuan E.-T., Sun J.-T., *Polyhedron*, **2004**, *23*, p. 529.
 [10] Mitsumori T., Inoue K., Koga N., Iwamura H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 2467.
 [11] Laget V., Hornick C., Rabu P., Drillon M., *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, p. 169.
 [12] Rabu P., Angelov S., Legoll P., Belaiche M., Drillon M., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, p. 2463.
 [13] Laget V., thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, **1998**.
 [14] Rabu P., Drillon M., Awaga K., Fujita W., Sekine T., *Magnetism: molecules to materials*, **2001**, p. 357.
 [15] Drillon M., Panissod P., *J. Magn. Magn. Mat.*, **1998**, *188*, p. 93.

- [16] Hornick C., Rabu P., Drillon M., *Polyhedron*, **2000**, *19*, p. 259.
 [17] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1992**, p. 321.



A. Demessence

Aude Demessence (*auteur correspondant*) est doctorante, **Guillaume Rogez** est chargé de recherche et **Pierre Rabu** est directeur de recherche dans le Groupe des matériaux inorganiques à l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg*.

* Institut de physique et chimie des matériaux, UMR 7504 CNRS-ULP, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2.
 Tél. : 03 88 10 71 91. Fax : 03 88 10 72 47.
 Courriel : aude.demessence@ipcms.u-strasbg.fr

Olefin cross-metathesis in natural product synthesis: preparation of trisubstituted olefins on the way to vitamin E

Thomas Netscher, Grégory Malaisé, Werner Bonrath and Manfred Breuninger

Abstract The application of ruthenium catalyzed olefin cross-metathesis towards the synthesis of tocopherols (vitamin E) is described. This group of biologically most important fat-soluble antioxidants is synthetically available by various routes, for which key-intermediates containing trialkyl-substituted olefinic double bonds can now be prepared efficiently. The results presented may be of interest for the area of syntheses of isoprenoid natural products in general.

Keywords Ruthenium-catalysis, tocopherols, isoprenoids, *E/Z* selectivity, homo-coupling.

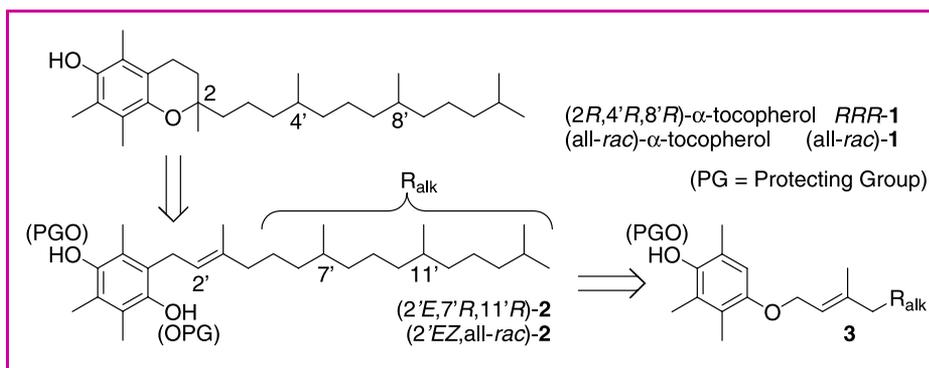
Résumé Métathèse croisée d'oléfines appliquée à la synthèse de produits naturels : préparation d'oléfines trisubstituées en tant qu'intermédiaires dans la synthèse de tocophérols (vitamine E). Dans le cadre d'un programme de synthèse de tocophérols (vitamine E), cet article donne des exemples de métathèse croisée d'intermédiaires-clefs au moyen de catalyseurs au ruthénium. Les tocophérols sont des substances lipophiles qui constituent des antioxydants biologiques naturels fort importants. On peut les préparer de façon efficace *via* des oléfines trialkylées par un schéma de synthèse qui est discuté. Cette méthodologie pourrait présenter un certain intérêt dans le cadre plus large de la synthèse de substances naturelles isoprénoïdes.

Mots-clés Catalyse au ruthénium, isoprénoïdes, sélectivité *E/Z*, homo-couplage.

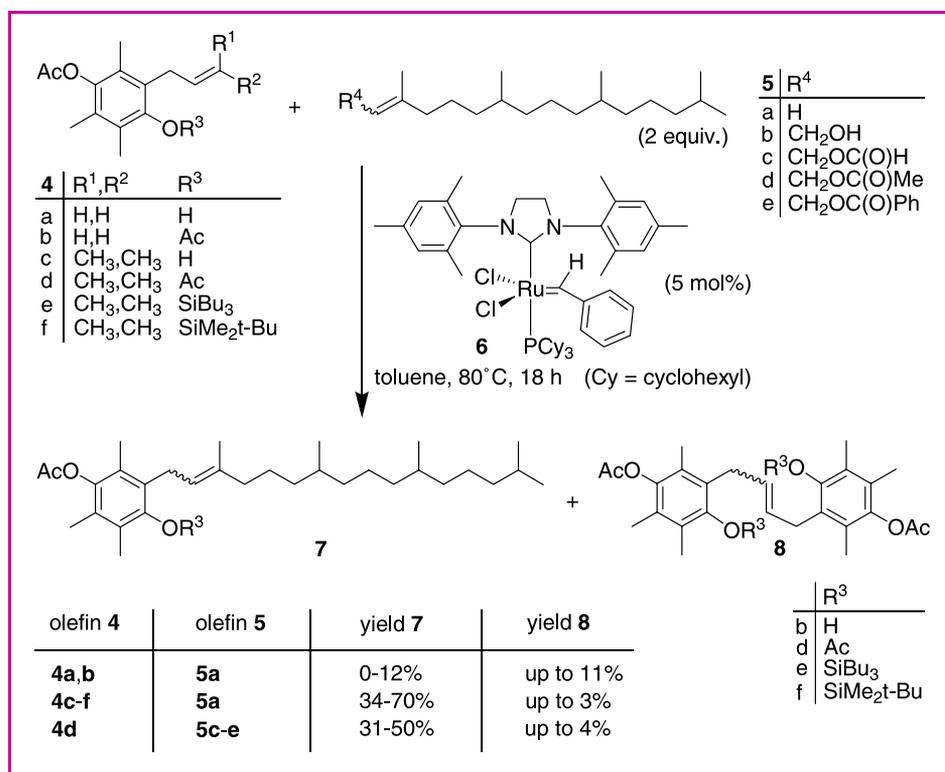
Vitamin E is essential for human and animal life due to its antioxidant and biological properties. Based on the fact that naturally occurring stereoisomerically pure (2*R*,4'*R*,8'*R*)- α -tocopherol (*RRR*-1) possesses the highest vitamin E activity, all-racemic α -tocopherol (all-*rac*)-1 is of enormous economical interest, as over 25'000 tons per year are currently produced worldwide. While (all-*rac*)-1 is prepared on industrial scale by the direct condensation reaction of trimethylhydroquinone with isophytol [1], it is known that phytlyhydroquinones **2** are olefinic intermediates to tocopherols (*scheme 1*): (2'*E*,7'*R*,11'*R*)-**2** is an open-chain precursor of (*R,R,R*)-**1** in biosynthesis [2], and (2'*E/Z*,all-*rac*)-**2** can be prepared and converted to (all-*rac*)-**1** by chemical synthesis [3]. In addition, we recently found that (protected) (2'*E/Z*,all-*rac*)-**2**, as well as allyl ethers of type **3** can be used for an alternative pathway [4].

Having efficient methods for converting open-chain precursors **2/3** into α -tocopherols **1**, we considered to evaluate the access to olefins **2/3** by using olefin cross-metathesis methodology. When reviewing

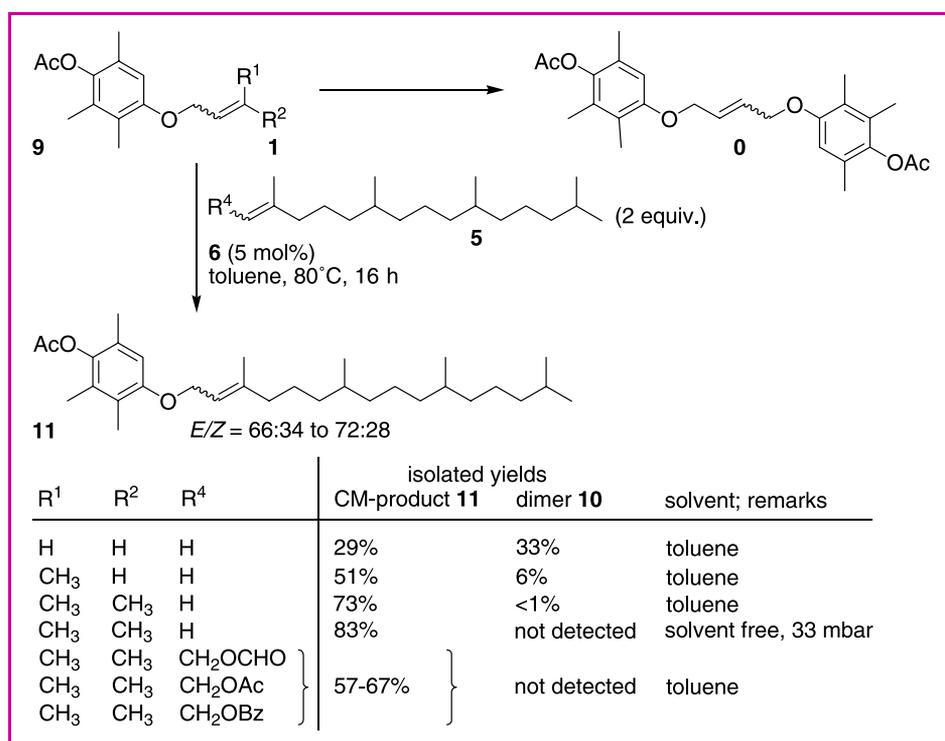
the literature for the selection of appropriate conditions, we had to learn that there were, at that time, not many examples known for the preparation of (sterically demanding) open-chain trisubstituted olefins by metal-catalyzed cross-metathesis. Although large-scale industrial processes using cross-metathesis (the Shell-Higher-Olefin-Process SHOP, the Further-Exploitation-of-Advanced-Shell-Technology FEAST, the Phillips Triolefin Process) are established, and olefin metathesis in general has developed during recent years to a



Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.

synthetically powerful methodology [5], cross-coupling reactions in synthetic organic chemistry are mostly dealing with entropically favorable ring-closing metathesis processes [6].

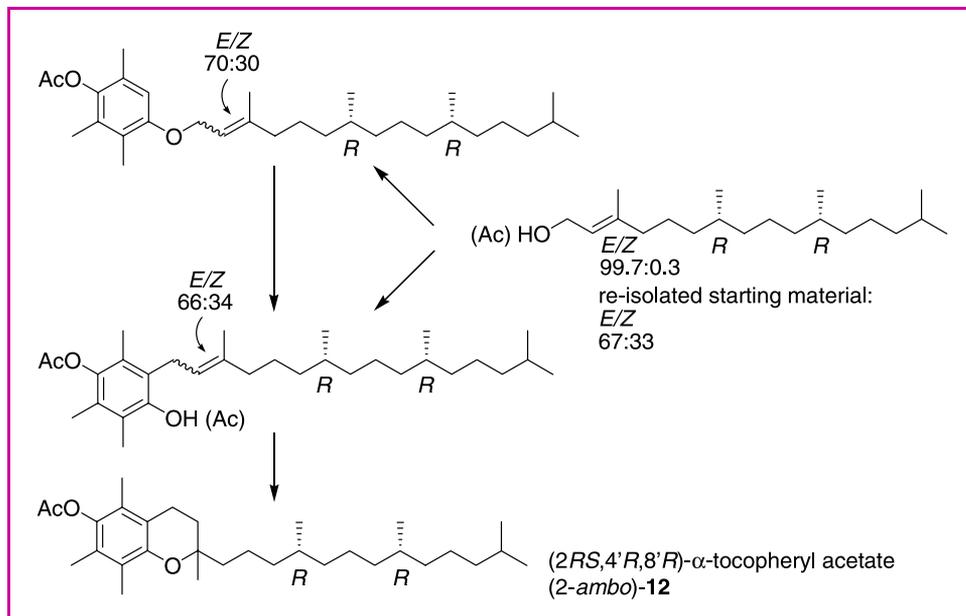
Therefore we first investigated cross-coupling reactions starting from various protected olefins **4** with side-chain components **5** under standard conditions in toluene, using the second-generation Grubbs catalyst **6** (scheme 2). In our

first experiments, however, we encountered major problems due to dimer formation: unsubstituted olefins (**4a, b**) gave either very slow or even no reactions, and dimeric homo-coupling products **8** were isolated from the reaction mixtures, while the wanted products **7** were obtained in disappointingly low yields of up to 12% only. Unexpectedly, dimers **8** could not be used as starting materials in a useful manner, due to only slow conversion to **7**. The situation changed completely when dimethyl substituted olefins **4c-f** were used instead. Compound **7** was obtained in yields of 31-70% as *E/Z* mixtures (66:34 to 74:26) when starting from isoprenoid olefins **5a** and **5c-e** (with alcohol **5b**, no conversion took place). Dimers **8** were found in traces (0-4%) only.

Similar effects were observed in the preparation of *O*-allyl ether **11** from differently substituted olefins **9**: from the values of isolated yields presented in scheme 3, it can easily be seen that the substitution pattern, when going from zero to one to two methyl groups, has a dramatic influence on formation of both product **11** and dimer **10**. With those results in hand, we tried to further optimize the coupling conditions. While a screening of various *O*-protective groups did not result in major changes, the best result was, to our delight, obtained when we used solvent-free conditions, combined with separating off the second product of the cross-metathesis transformation, isobutene, by applying vacuum. Such improvement can be explained by shifting the equilibrium of the reversible metathesis reaction towards the products side.

Inspired by the good results, we also used the optimized coupling conditions to the synthesis of optically active building blocks. Based on the easy availability of natural (*E,R,R*)-phytol, obtainable as a major degradation product of green plant's chlorophyll by extraction, we prepared the compounds depicted in scheme 4. In addition to the usefulness of the optically active intermediates, e.g. for the preparation of (*2RS,4'R,8'R*)- α -tocopheryl acetate ((*2-ambo*)-**12**), we got some insight into another detail of our cross-metathesis reactions: independent of the *E/Z* ratio of the trisubstituted olefin used, we obtained always mixtures of *E/Z* isomers in very similar ratios. Even when starting from isomerically highly pure (*E,R,R*)-phytol (*E/Z* = 99.7:0.3), ca. 2:1 mixture of *E*- and *Z*-products were obtained. Since the *E/Z* ratio of starting material re-isolated during the reaction was in the same range, corresponding roughly to the thermodynamic equilibrium, it is obvious that isomerization of starting olefins occurs.

In conclusion, we have developed preparatively useful conditions for the synthesis of key-intermediates in vitamin E



Scheme 4.

chemistry by applying ruthenium-catalyzed cross-metathesis. We expect that these results are of general interest for other areas of natural product synthesis.

Acknowledgements

We would like to thank Mrs. L. Giraudi, Dr. Y. Foricher, Mr. S. Häss, Dr. R. Karge, Mr. H. Kleissner, Mr. A. Peter, Dr. G. Schiefer, and our colleagues from the analytical services of the Pharma Division of F. Hoffmann-La Roche Ltd in Basel for their support and experimental contributions, and Prof. Dr. A. Fürstner from the Max-Planck Institute für Kohlen-

forschung (Mülheim a.d. Ruhr), for fruitful discussions.

References

- [1] Netscher T., *Chimia*, **1996**, *50*, p. 563.
- [2] Stocker A., Netscher T., Rüttimann A., Müller R.K., Schneider H., Todaro L.J., Derungs G., Woggon W.-D., *Helv. Chim. Acta*, **1994**, *77*, p. 1721.
- [3] Bonrath W., Burdick D.C., Netscher T., Schager F., Thomas D., WO 03/037883 A1, **2003**.
- [4] Bonrath W., Dittel C., Netscher T., Pabst T., Schmid R., WO 2004046126, **2004**.
- [5] *Handbook of Metathesis*, 3 vol., R.H. Grubbs (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; Fürstner A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1012; Trnka T.M., Grubbs R.H., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, p. 18; Rouhi A.M., *Chem. Eng. News*, **2002**, *80*, p. 29-33 and 34-38; *Adv. Synth. Catal.*, special issue, **2002**, *344*, p. 567.
- [6] Connon S.J., Blechert S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 1900.



T. Netscher

Thomas Netscher (correspondence author), **Werner Bonrath** and **Manfred Breuninger** are research chemists and **Grégory Malaisé** was a postdoctoral fellow in the process research group of DSM Nutritional Products*.

* Research and Development,
DSM Nutritional Products, PO Box 3255, CH-4002 Basel.
Tel.: +41 61 688 6755. Fax: +41 61 687 2201.
E-mail: thomas.netscher@dsm.com

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 !