l'actualité chimique

Mensuel - Janvier 2006 - N° 293

La saga de l'antimoine

La police en blouses blanches

Cuir et chimie

Grand Est 2005 : retour sur le colloque

Edité par la Société Française de Chimie

Abonnement 2006

(11 numéros par an, numéros spéciaux inclus)

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

France	☐ 95 €	Particuliers	**Étranger**	☐ 100 €	Particuliers
	☐ 110 €	Lycées		☐ 130 €	Lycées
	☐ 195 €	Institutions		☐ 205 €	Institutions

Complétez votre collection de numéros spéciaux

- ☐ Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €
- ☐ La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- ☐ Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- ☐ La femtochimie (février 2001) : 15 €
- ☐ Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- ☐ L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- ☐ Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- ☐ Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- ☐ La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- ☐ La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : épuisé
- ☐ Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 18 €
- ☐ Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 18 €
- ☐ La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 18 €
- ☐ Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 30 €
- ☐ Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 30 €
- ☐ Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- ☐ Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €

Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2003 ; 18 € de 2003 à 2005 ; 20 € à partir de 2006

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site http://www.lactualitechimique.org

Bon de commande

Nom ..... Prénom ..... Fonction .....
Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....
.....
.....
Code Postal ..... Ville ..... Pays .....
Tél. ..... Fax ..... Courriel .....

Montant total de la commande : ..... €

Mode de règlement

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

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos) ☐☐☐

L'Actualité Chimique
SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : http://www.lactualitechimique.org

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. Secheresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien
Journaliste scientifique en formation :
Émérence 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. 60

© SFC 2006 - Tous droits réservés
Dépôt légal : janvier 2006
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'articles 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 2006 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
(11 numéros par an)
Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €
Institutions : France 195 € - Étranger 205 €
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 : 20 € (port inclus)

Sommaire

Éditorial 2

Le futur de la chimie, par **A. Lattes** 2

Comment ça marche ? 3

Le cuir : chimie, mécanique et sensualité. Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux, par **E. Degache** et **A.-L. Hans** 3

Dossier 11

Colloque SFC Grand Est 2005

La relève scientifique à l'honneur, par **J. Streith** 11

Étude de la complexation du cuivre(II) et du nickel(II) avec un ligand dérivé de l'acide L-tartrique, par **N. Tounsi**, **L. Dupont**, **A. Mohamadou**, **M. Aplincourt**, **R. Plantier-Royon**, **F. Massicot** et **C. Portella** 12

Sorption de polluants sur des surfaces cristallines étudiée par spectroscopie de génération de seconde harmonique (GSH), par **S. Cremel**, **M. Dossot**, **J. Grausem** et **J.-J. Ehrhardt** 15

Effet du greffage de thiophène-carboxylates sur les propriétés magnétiques d'hydroxydes lamellaires de métaux de transition, par **A. Demessence**, **G. Rogez** et **P. Rabu** 17

Olefin cross-metathesis in natural product synthesis: preparation of trisubstituted olefins on the way to vitamin E, par **T. Netscher**, **G. Malaisé**, **W. Bonrath** et **M. Breuninger** 21

Industrie 24

Pôles de compétitivité et « Chimie Horizon 2015 » (suite), par **G. Schorsch** 24

Témoignages

L'important en chimie médicinale : inventer, par **E. Marcoux** 27

Success story

Catalyse : le bébé de l'Université de Provence, par **L. Joumel** 30

La chimie au quotidien 33

La Police scientifique enquête à Marseille, par **E. Marcoux** et **L. Joumel** 33

Enseignement et formation 36

Les travaux pratiques

Construction du diagramme binaire isobare eau-propan-1-ol, par **J.-C. Hannachi** 36

Histoire de la chimie 40

La saga de l'antimoine, par **J.-D. Bourzat** 40

En direct de l'UIC 46

Informations générales 47

Livres et médias 50

Manifestations 56

Calendrier 56

Activités de la SFC 57

Couverture :
Image d'un microscope à force atomique. Croissance fractale à partir de dépôt d'agrégats d'antimoine, 1 500 nm x 1 500 nm.
© CNRS Photothèque/DELHAYE, Claude.

Armand Lattes
Président de la SFC

Le futur de la chimie

Chers collègues chimistes,

En ce début d'année, je viens vers vous pour vous présenter mes vœux pour 2006.

L'année qui vient de se terminer a été riche en évènements importants pour notre communauté ; elle a vu ainsi se mettre en place des structures nouvelles qui permettent d'espérer une évolution favorable de la chimie sous toutes ses formes. Pour n'en citer que deux :

- le comité stratégique pour l'avenir de l'industrie chimique à l'horizon 2015 a préparé 29 propositions dont on voit, dès maintenant, la prise en charge par nos autorités ;
- la création de la Fédération Française des Chimistes, au sein de la Conférence Pasteur, a permis le rapprochement de trois sociétés savantes, mais surtout l'établissement de relations nouvelles, plus étroites, entre les scientifiques et les chimistes de l'industrie.

De plus, l'attribution du prix Nobel de chimie à Yves Chauvin a montré aux yeux de nos concitoyens que la chimie française est, et cela dans de nombreux domaines, extrêmement performante.

Dans les années qui viennent, notre communauté réunie : industriels et scientifiques, devra répondre à un certain nombre de défis. En effet, en plus des deux facteurs classiques du développement industriel – demande sociétale, critères économiques –, la protection de l'environnement s'impose, à juste titre, comme l'un des paramètres majeurs que nous devrons respecter.

A cet égard, le concept de « chimie verte » ou, plus exactement, de « chimie pour un développement durable » a été adopté par tous les acteurs de ce développement. Il va faire l'objet de travaux d'information, de réflexion, et de formation, dans le cadre des actions de la Fédération Française des Chimistes.

De même, les nanosciences et les nanotechnologies constituent l'une des orientations prometteuses pour notre avenir. Les chimistes y ont une place privilégiée comme en témoignent les nombreux articles parus dans notre périodique.

Notre société savante se porte bien ! Certes, des problèmes matériels subsistent et nous nous efforçons de les surmonter, mais notre action n'en subit pas les conséquences.

Néanmoins, s'il y avait un seul souhait à formuler, ce serait de voir le nombre de nos adhérents augmenter significativement car nous sommes loin d'avoir une représentation à la hauteur des effectifs français. Comment convaincre l'ensemble de notre communauté d'avoir une représentation forte pour être mieux entendus et écoutés ?

Il faut insister aussi sur la place que les revues européennes, succès de la présidence précédente, est en train de prendre parmi les journaux scientifiques les plus appréciés. Les indices d'impact ne cessent d'augmenter, ce qui devrait nous encourager à les choisir de préférence comme réceptacle de nos publications !

Parmi les projets sur lesquels nous travaillons, il y a celui de la commémoration du 150e anniversaire de notre société. Prévue pour la mi-juillet 2007, cette commémoration devrait avoir un impact positif sur nos concitoyens et offrir aux chimistes, français et étrangers, l'occasion de dialoguer entre eux sur le futur de notre discipline.

Mais tous ces projets, toutes ces actions (et bien d'autres encore) reposent sur l'efficacité de tous ceux, permanents et bénévoles, qui se dévouent sans compter au sein de notre structure, qu'ils soient remerciés pour leur dévouement dont la récompense ne peut être que les succès de la SFC.

Je souhaite que 2006 vous permette de mettre en place ou de réaliser vos projets pour le bien de la chimie et des chimistes, mais aussi de l'Humanité.

Je souhaite enfin, pour vous-mêmes et tous ceux qui vous sont chers, une excellente nouvelle année, bonne santé, et que le bonheur et le succès vous accompagnent.

Le cuir : chimie, mécanique et sensualité

Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux

Éric Degache et Anne-Laure Hans

Résumé Le cuir est un matériau noble issu de la transformation chimique et mécanique de la peau animale. La transformation d'un organe aussi complexe, opérée dans les tanneries, fait appel à des réactions chimiques et physico-chimiques nombreuses dont les mécanismes ne sont pas complètement connus. Le procédé de tannage le plus répandu actuellement utilise des sels de chrome trivalent sous forme de sulfate basique. Cet élément forme facilement des complexes et c'est par des liaisons de coordination qu'il se fixe sur le collagène, principale protéine de la peau, pour le stabiliser. On obtient un intermédiaire de fabrication d'une grande souplesse d'utilisation que l'on peut orienter vers tous les types de cuirs. Les tentatives pour substituer le chrome par des composés organiques sont freinées par leur manque de polyvalence.

Mots-clés **Cuir, tannage, formulation, complexes, sulfate de chrome trivalent, glutaraldéhyde, tanins synthétiques, tanins végétaux.**

Abstract **The leather, chemical and mechanical treatments to bring sensuality**
Leather is a noble material created by chemical and mechanical treatment of animal skins. The transformation of such a complex organ is performed in tanneries, using numerous chemical and physicochemical reactions whose mechanisms are not completely understood. Currently, the most commonly used tanning process uses trivalent chromium salts in basic sulfate form. This element easily forms complexes and fixes onto collagen, the main skin protein, by coordination bonds, thus stabilizing it. The intermediate material obtained has a wide range of applications and can be oriented toward all kinds of leather uses. Attempts to substitute the chromium with organic compounds have been slowed down by their lack of polyvalence.

Keywords **Leather, tanning, formulation, complexes, chromium(III)sulfate, glutaraldehyde, synthetic tanning agent, vegetable tanning agent.**

Très tôt, les Hommes ont été tentés d'utiliser les dépouilles d'animaux abattus comme vêtements ou éléments de construction. Mais ils se sont heurtés à la putrescibilité de ce matériau contenant plus de 50 % d'eau. Pour le conserver, le génie de l'empirisme a poussé nos lointains ancêtres à utiliser le séchage et le fumage qui ne fournissaient qu'un matériau partiellement stabilisé et manquant de souplesse.

Le tannage, et donc le cuir, apparaît à la fin du néolithique avec l'utilisation de l'alun (sulfate double d'aluminium et de potassium) ou de copeaux végétaux concentrés en tanins. Jusqu'au XIX^{e} siècle, le tannage est le fait d'artisans dispersés sur tout le territoire au plus près des lieux d'abattage puisque les peaux brutes ne se conservent pas. Ces artisans se font une solide réputation d'empesteurs publics, d'autant plus qu'ils ont la mauvaise habitude de récupérer les excréments canins riches en éléments réducteurs pour l'épilage et l'assouplissement du cuir.

L'ère industrielle révolutionne cet artisanat. D'abord le tannage qui était statique en cuve devient dynamique et beaucoup plus rapide avec l'apparition du foulon (gros cylindre horizontal tournant sur son axe) (*figure 1*). C'est aussi le moment où le développement de la chimie commence à expliquer les réactions mises en jeu dans la fabrication du cuir [1].

La mise au point industrielle du tannage au sulfate de chrome trivalent dans les années 1880 par l'Allemand

Figure 1 - Foulons de tannage (©Tannerie Bultonic à Ponte Egola, Italie).

La structure de la peau et le collagène [a-b]

La peau se divise en deux parties principales :
• l'épiderme et les productions épidermiques (poils, plumes, écailles) constitués de kératine ;
• le derme dont les constituants sont nombreux. La plupart seront éliminés avant le tannage pour isoler la structure fibreuse du collagène. Plus on se rapproche de la surface extérieure de la peau, plus les fibres sont fines. La « fleur » offre donc ainsi un aspect lisse, tandis que la chair montre des fibres grossières (voir *figure A*).

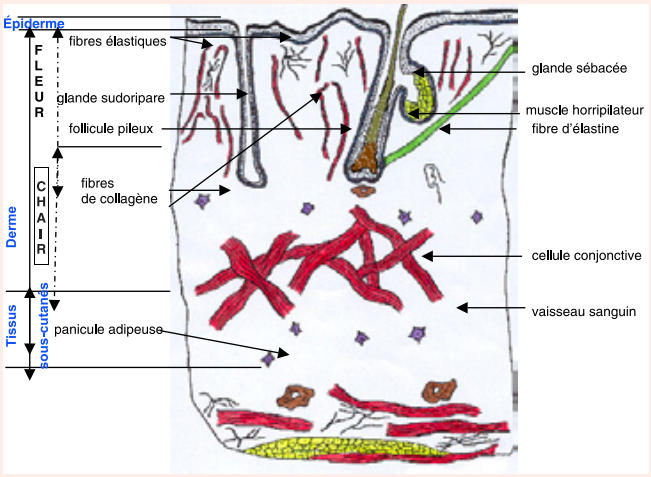


Figure A - Coupe schématique d'une peau de bovin (source CTC).

La structure de la peau varie d'une espèce animale à l'autre (*figure B*). Les reptiles et les poissons possèdent des structures bien différentes du schéma de la *figure A*. C'est la surface du derme qui permet de distinguer les espèces. Les mammifères et les oiseaux se distinguent par la grosseur, l'orientation et la profondeur de l'implantation des poils ou des plumes. Les poissons et les reptiles se distinguent par la forme de leurs écailles et leurs finesses.

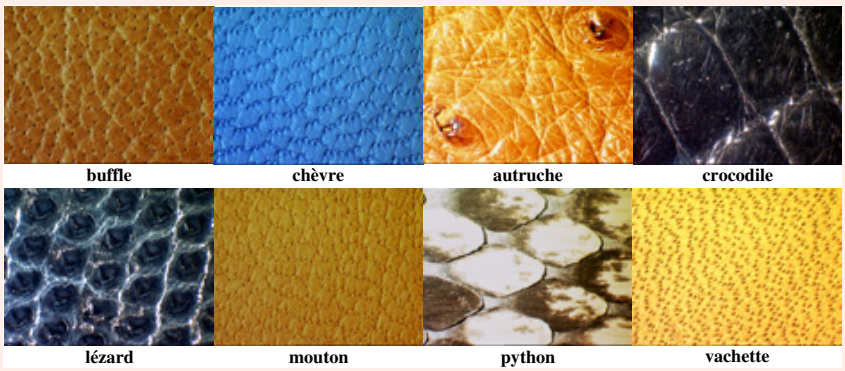
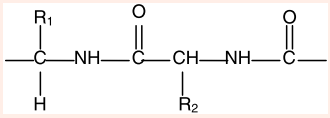


Figure B - Différents grains de peaux (©CTC).

Le collagène

C'est la protéine la plus importante de la peau. Les fibres de collagène, qui se décomposent structurellement en fibrilles et en microfibrilles, sont des enchaînements d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques (NH-CO) (*figure C*).



R_1 et R_2 sont les radicaux, c'est-à-dire les chaînes latérales provenant des acides aminés constituant la protéine.

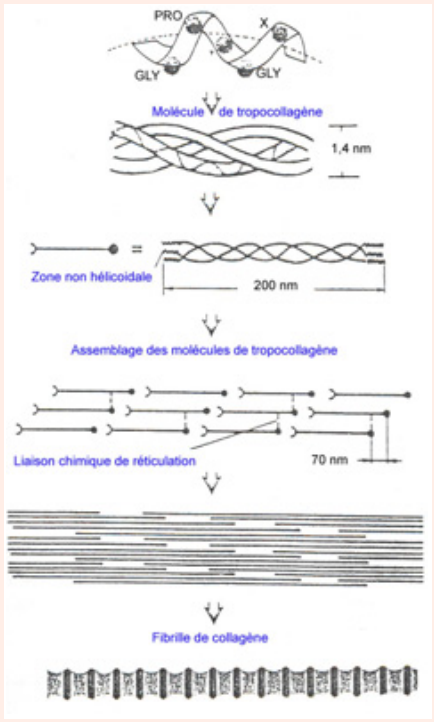
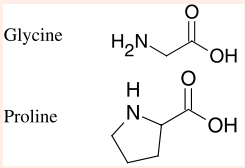


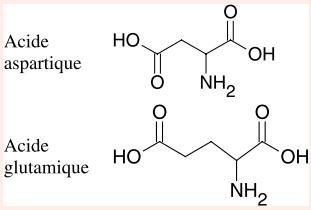
Figure C - Les différents niveaux structuraux d'une fibre de collagène [c].

L'enchaînement des 1 052 acides aminés d'une chaîne de collagène est particulier. La glycine, qui revient tous les trois acides aminés, et une proportion importante d'hydroxyproline favorisent la structure hélicoïdale. En pratique, la molécule de collagène est constituée de trois chaînes hélicoïdales qui s'organisent en une triple hélice sur la plus grande partie de leur longueur, en laissant libres les extrémités de quelques dizaines d'acides aminés. Sur la longueur de la triple hélice, il y a des régions acides et basiques, la charge superficielle se répète selon une période D de 234 radicaux, soit un quart de la partie organisée en triple hélice. Les molécules de collagène se lient avec un décalage correspondant à la période D pour constituer des microfibrilles (d'une largeur de cinq molécules).

• *Acides aminés importants pour la structure du collagène :*



• *Acides aminés importants pour le tannage au chrome :*



Références

[a] Jullien I., Prévot J., Gavend G., *La peau, matière première brute de la tannerie-mégisserie*, Ouvrage CTC, **1975**.
[b] Jullien I., Gavend G., *Le cuir : origine et fabrication*, Ouvrage CTC, **1998**.
[c] Stryer L., *La biochimie*, Édition Médecine-Sciences, Flammarion, **1992**.

Tableau I - Les principales espèces alimentant le marché mondial du cuir.
(a) Source FAO 2003 et UNEP 2000 ; NC : non connu.

Espèces	Quantités annuelles tannées (m^2)(a)	Utilisations
Bovins		
veau		dessus de chaussure, maroquinerie, vêtements en faible proportion
vachette	1 milliard	semelles et dessus de chaussures, maroquinerie, ameublement sellerie automobile
buffle		ameublement, chaussures, maroquinerie
Ovins		
mouton, agneau	360 millions	principalement vêtements, ganterie, chaussures
Caprins		
chèvre, chevreau	160 millions	dessus de chaussures, doublures
Porcins	NC	doublures et dessus de chaussures, vêtements
Peaux exotiques	1 318 000 peaux de crocodiles	dessus de chaussures, maroquinerie

Schultz permet l'essor d'une industrie jugée stratégique dans toute la première moitié du XX^{e} siècle. Les tanneries, indispensables à l'équipement des armées, sont des sites protégés. Ainsi, à la fin des années 1930, on déménage en hâte la plus grosse tannerie française, qui employait alors plusieurs milliers de personnes, de Strasbourg vers la Bretagne pour l'éloigner de la portée des canons allemands. Dans la deuxième moitié du XX^{e} siècle, les militaires se tournent davantage vers le nucléaire et l'électronique de pointe ; l'industrie du cuir profite de l'apparition des polymères synthétiques pour développer les techniques de finissage. Elle peut alors suivre la mode et fournir des cuirs d'aspects de plus en plus variés : naturel, ciré ou moderne avec des reflets irisés, métallisés ou nacrés. La variété des aspects vient aussi du tannage des peaux de nouvelles espèces. Si les mammifères élevés pour le lait ou la boucherie sont les espèces dont la peau est majoritairement tannée, se développe aussi le tannage de reptiles, oiseaux et poissons (*tableau I*).

L'industrie du cuir est liée à celle de la viande. La matière première est limitée. Néanmoins, la surface de cuir produite chaque année est en croissance constante au niveau mondial. En effet, l'amélioration de la collecte des peaux partout dans le monde permet d'augmenter le gisement de peaux brutes disponibles.

Le traitement de la peau pour conduire au cuir

La grande majorité des peaux utilisées dans l'industrie du cuir provient d'abattoirs où elles sont salées rapidement après la dépouille pour assurer leur conservation temporaire jusqu'au tannage. La peau est un organe complexe, d'épaisseur et de texture variables. Contenant une grande proportion d'eau, elle est extrêmement sensible à la putréfaction. Le travail du tanneur consiste à gommer les différences de structure pour fournir un matériau homogène et stabilisé. La première partie des traitements imposés à la peau a pour but d'isoler la structure collagénique fibreuse en éliminant les autres constituants. Les fibres sont ensuite tannées pour être transformées en cuir qui recevra différentes opérations dépendant de l'utilisation finale du matériau. Le *tableau II* donne un procédé standard de fabrication à partir de peaux brutes de bovins salées.

La **trempe** élimine le sel de conservation et les composés hydrosolubles du milieu interfibrillaire. Le **pelain** effectué en milieu basique et réducteur dissout les kératines des poils et de l'épiderme. Le milieu basique provoque un gonflement important de la peau. Il dégrade très fortement le milieu interfibrillaire et attaque partiellement le collagène lui-même. Par cette opération, on peut influer sur la souplesse du cuir en faisant varier les paramètres de durée, de pH et de température. Si la durée classique du pelain est de 10 à 20 heures, une fabrication de cuir pour ganterie peut comporter un pelain de plusieurs jours. L'**écharnage** élimine mécaniquement les

Tableau II - Tannage et teinture.

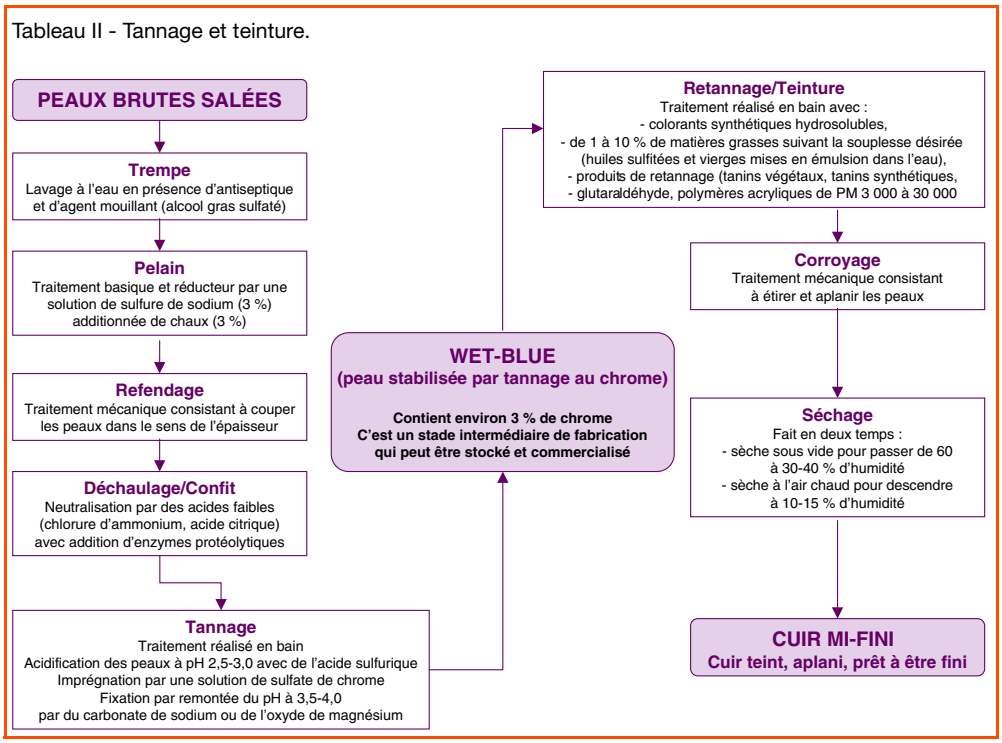


Figure 2 - Stockage de peaux brutes salées (©Tanneries du Puy).

tissus musculaires et adipeux qui subsistent sur le côté chair. La peau est ensuite **déchaulée** (c'est-à-dire neutralisée) par des acides faibles, puis le **confit enzymatique** (traitement de la peau par des enzymes protéolytiques) élimine les résidus de kératine et de protéines non fibreuses que le dégonflement de la peau libère. On a ainsi isolé les fibres de collagène qui sont prêtes à être tannées.

Pour le tannage au chrome, le pH de la peau est abaissé à 2,5 puis la peau est imprégnée d'une solution de sulfate basique de chrome trivalent. Lorsque la concentration en chrome est homogène dans toute l'épaisseur de la peau, le pH est remonté à 3,5-4,0, condition la plus favorable à la création des complexes chrome/collagène. Après le tannage, le cuir est stabilisé. Il peut être trié en différents choix, transporté et stocké sans risque de dégradation.

A ce stade, les peaux de bovins sont généralement sciées dans l'épaisseur. On obtient donc environ deux fois la surface de la peau d'origine. La partie extérieure est appelée **fleur**, elle a une surface lisse où apparaissent les follicules pileux vidés de leurs poils. La partie intérieure aux fibres grossières est appelée **croûte** et a une valeur commerciale moindre.

Après le tannage, le cuir subit une dernière opération en bain pour lui donner couleur et souplesse. On ajoute dans le bain des colorants et des matières grasses nécessaires à la lubrification des fibres de collagène tannées. Ce traitement est aussi l'occasion de faire le **retannage** qui consiste à « remplir » le cuir par l'adjonction de produits de natures chimiques très diverses comme les tanins végétaux, certains polymères acryliques, l'amidon de céréale, des polycondensats urée/formol... Ces produits viennent reconstituer le milieu interfibrillaire ; ils se fixent aux fibres par des liaisons faibles ou par simple adsorption. Pour les cuirs lavables qui sont de plus en plus demandés par le marché de la chaussure, les produits de retannage doivent être fixés plus solidement aux fibres. On utilise alors des polymères acryliques sur lesquels sont greffés les produits à incorporer au cuir. Si le polymère acrylique a des fonctions carboxyliques libres, il forme des liaisons de coordination stables avec le chrome du cuir tanné et on améliore beaucoup la fixation du produit de retannage greffé sur le polymère acrylique.

Après le retannage, le cuir est **corroyé** (mis à plat et séché). Il reçoit alors le **finissage**, c'est-à-dire qu'il est recouvert d'apprêts en surface pour ajuster sa couleur, son brillant et son toucher définitifs, couvrir en partie ses défauts naturels (rides, cicatrices, attaques parasitaires...), et lui apporter des résistances à l'abrasion ou à l'eau.

La palette des produits utilisés pour le finissage est extrêmement étendue, suivant les caractéristiques organoleptiques[1] souhaitées. On y trouve des éléments colorés (pigments ou colorants métallifères), des liants naturels (caséine ou albumine) ou synthétiques (principalement polyuréthanes polyacrylates ou polybutadiènes), des charges minérales, des cires naturelles ou synthétiques (cire d'abeille, de carnoba[2], paraffines de points de fusion allant de 40 à 120 °C...), des adjuvants spécifiques pour ajuster les propriétés de surface. Le toucher est réglé notamment par des amides ou des esters gras, la déperlance et la résistance aux frottements par des polymères fluorés ou des silicones. Le finissage est appliqué en trois couches (*tableau III*). D'une façon générale, les cuirs dont la surface a peu de défauts auront un finissage léger et transparent, simplement coloré pour mettre en valeur le grain de la fleur. On parle alors de cuir **pleine fleur aniline**. Les cuirs ayant plus d'anomalies auront un finissage opaque et pigmenté. Dans le cas de cuirs de mauvais choix, on peut poncer la fleur. On fabriquera alors un cuir **fleur corrigée** avec un finissage plus épais que pour la pleine fleur.

Tableau III - Finissage du cuir.

Les liants les plus utilisés sont des polyacrylates (PA) et des polyuréthanes (PU). Pour les PA, leur température de transition vitreuse Tg est proche de la température ambiante et leur monomère est un ester de l'acide acrylique. Les PU ont comme matières premières des diisocyanates aromatiques et des polyols pour les liants souples, et des diisocyanates aliphatiques et des polyesters pour les liants les plus durs et résistants.

Type d'application	But	Composants principaux et proportions indicatives
Préfond d'accrochage	accrochage sur le cuir éliminer la porosité de la surface	dispersion aqueuse de : 20 % de liants très souples PA 1 à 2 % de charges (silice, talc...) 2 % de cires de paraffine 1 à 4 % de pigments
Fond	uniformiser la surface en couleur et en brillant	dispersion aqueuse de : 20 à 30 % de liants souples PU, PA 2 à 5 % de pigments (minéraux, TiO_2, oxydes de fer... ou organiques) 2 à 5 % de colorants synthétiques hydrosolubles 1 à 5 % de plastifiants 1 à 2 % de charges
Fixation	fixer le finissage	dispersion aqueuse de : 20 à 30 % de liants PU 2 à 3 % de réticulant (polyisocyanate) 1 à 2 % de colorants synthétiques hydrosolubles agents de toucher (esters gras, amides gras...) imperméabilisant (silicone, polymères fluorés)

Le chrome, élément essentiel du tannage [1]

Le tannage stabilise les fibres de collagène en augmentant le nombre de liaisons intermoléculaires. Outre la résistance aux dégradations enzymatiques que l'on obtient, la principale caractéristique du tannage est l'augmentation de la stabilité hydrothermale de la peau. On mesure l'efficacité d'un tannage en

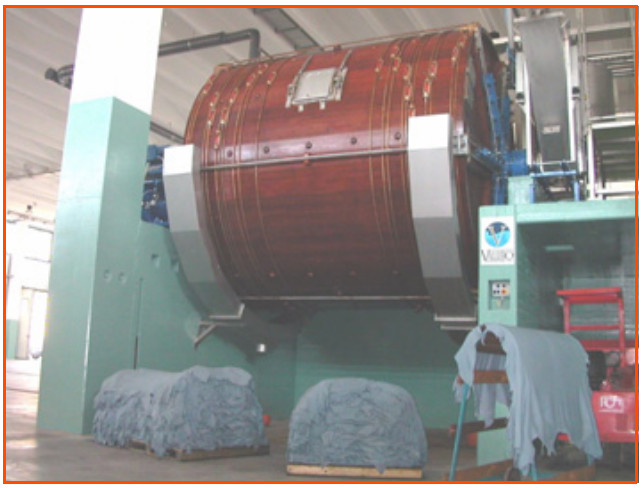


Figure 3 - Wet-blue (©Vallero International).

Figure 4 : Wet-blue en cours de mûrissement (©Tanneries du Puy).

déterminant la température de rétraction de la peau. La structure collagénique native se dénature à moins de 60 °C. A cette température, le collagène perd sa structure organisée pour se gélatiniser. Il perd donc toutes les propriétés mécaniques intéressant l'utilisateur de cuir. Pour sa part, le cuir tanné au chrome résiste à 100 °C.

Lors du tannage, le chrome établit des liaisons de coordination avec les radicaux contenant la fonction carboxylique ionisée sur la molécule de collagène. Elles proviennent des acides aspartique et glutamique dont les pKa sont très proches de 4. La réactivité du collagène dans la réaction de tannage au chrome est donc croissante entre pH 2 où la forme acide est très majoritaire et pH 6 où pratiquement tous les radicaux sont ionisés. Parallèlement, la composition d'une solution de sulfate de chrome varie selon le pH comme on peut le voir sur le *tableau IV*. A pH 2, l'ion chrome trivalent est majoritaire, puis entre pH 2 et pH 4, la taille des espèces contenant du chrome augmente. Les ions hydroxyle, dont la concentration croît, forment de plus en plus de liaisons de coordination avec le chrome, et des ions complexes contenant plusieurs ions chrome trivalent apparaissent. A pH 4,2, les complexes polynucléaires formés d'ions chrome(III) et d'ions hydroxyle ne sont plus stables et l'hydroxyde de chrome précipite. En fait, le chrome précipite sous forme d'oxyde hydraté très difficile à redissoudre, même si l'on abaisse de nouveau le pH. Il est primordial de ne pas provoquer cette précipitation irréversible autour des fibres de cuir, sous peine de provoquer des taches bien caractéristiques appelées « taches de chrome ». L'intervalle entre pH 2,0 et 4,0 est très important pour le tanneur qui doit tenir compte de la réactivité du chrome sur le substrat collagénique, mais aussi de sa diffusion dans toute l'épaisseur de la peau (*tableau IV*). Le tannage au chrome débute ainsi par une imprégnation des peaux par la solution de sulfate de chrome à pH 2,0-2,5 puis se termine par une **basification** (augmentation de la basicité des ions chrome) en accroissant le pH du milieu jusqu'à 3,5-4,0.

Comme on le voit sur le *tableau IV*, toutes les fonctions carboxyliques du collagène ne sont pas ionisées au pH de fin de tannage. Elles ne peuvent donc pas toutes établir des liaisons avec le chrome. La réaction de tannage n'est ainsi pas complète, à peine 50 % des radicaux aspartiques et glutamiques réagissent. Néanmoins, des pontages mettant en jeu deux ou trois atomes de chrome se forment entre les chaînes protéiniques (*figure 5*).

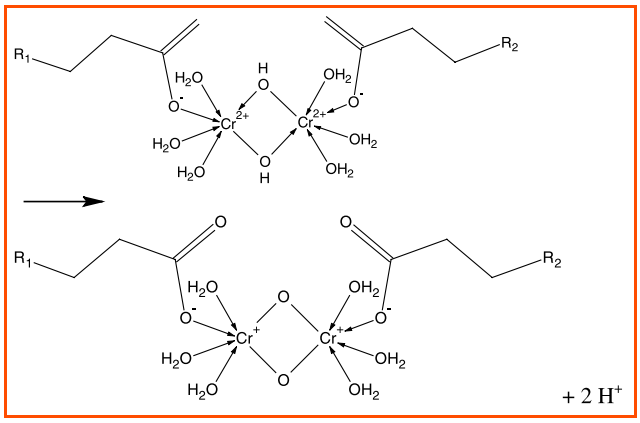


Figure 5.

La formation de ponts Cr-O-Cr entre les chaînes peptidiques à l'intérieur et à l'extérieur de la triple hélice a été établie. Les atomes de chrome fixés sur les chaînes

Tableau IV - 2,0-4,0 : l'intervalle de pH clé du tannage au chrome.

Forme empirique moyenne	$Cr^{3+} \leftrightarrow [Cr(OH)]^{2+} \leftrightarrow [Cr(OH)_{1,5}]^{1,5+} \leftrightarrow [Cr(OH)_2]^{+} \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$				
pH du milieu	2,0	2,8	3,5	4,0	4,2
Basicité moyenne de l'ion contenant le chrome (%)	0	33	50	67	100
Nombre moyen d'atomes de Cr par complexe ionique	1	2 à 3	± 3	> 3	précipitation
Diffusivité des ions métalliques	forte			faible	nulle
Ionisation des radicaux aspartiques et glutamiques de collagène (%)	1			50	
Réactivité chrome/collagène	faible		forte	très forte	nulle

peptidiques n'établissent pas tous ce type de réticulation. L'environnement des radicaux carboxyliques influe sur la solidité et le type de liaison (covalente ou de coordination). Leur thermodynamique est encore le sujet de recherches. Si les réactions entre le chrome et le collagène sont statistiquement contrôlées, on comprend que des variations de conditions opératoires, notamment lors des étapes qui préparent le collagène pour le tannage, ont une influence importante dans les caractéristiques du cuir. Les tanneurs ont ainsi coutume de dire que deux cuirs fabriqués selon le même mode opératoire mais dans deux tanneries différentes ne sont jamais identiques ! Bien que tous les mécanismes de la réaction du tannage au chrome ne soient pas complètement connus, il est de loin le système le plus utilisé pour sa robustesse et le large éventail des utilisations de cuir qu'il peut satisfaire. Cependant, sous la pression de l'industrie automobile qui souhaite avoir des produits 100 % recyclables (sans cendres contenant un métal lors du démantèlement d'un véhicule), les recherches sont toujours actives pour trouver des alternatives au chrome.

Les alternatives au chrome

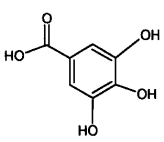
Les tanins végétaux [2-3]

Ces composés organiques sont très répandus dans les écorces, les fruits, les feuilles, les racines et les bois de certains végétaux. Ce sont des composés polyphénoliques, divisés en deux grands groupes :

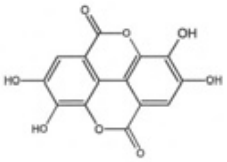
- Les tanins hydrolysables appelés aussi les tanins pyrogalliques

Ces tanins s'hydrolysent en donnant des polyoses et de l'acide, comme présenté sur la *figure 6*.

Autres modèles de tanins hydrolysables :

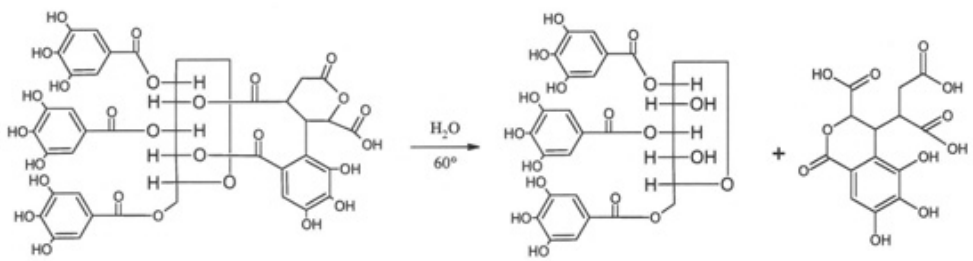


acide gallique



acide ellagique

Les sucres jouent un rôle de remplissage entre les fibres de collagène et l'acide gallique établit des liaisons entre les chaînes peptidiques. On les trouve surtout dans le bois de châtaignier, les gousses de tara[3], ainsi que dans les feuilles de sumac[4].

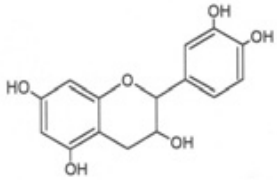


acide chébulinique — 1,3,6-trigalloyl-β-glucose — acide chébulique

Figure 6.

- Les tanins condensés appelés aussi tanins catéchiques

Contrairement aux précédents tanins, ils ne sont pas décomposables par hydrolyse :



catéchine

Les principales sources actuellement utilisées sont le gambier[5], le mimosa et le quebracho[6]. Ces tanins végétaux se fixent sur le collagène par des liaisons hydrogène qui sont moins stables que les liaisons mises en jeu dans le tannage au chrome. Les cuirs tannés par des extraits végétaux sont donc moins résistants à la chaleur et leur rétraction survient vers 90 °C. Les tanins végétaux étaient utilisés très majoritairement avant le chrome, ils subsistent dans diverses fabrications pour la sellerie, pour certains articles de maroquinerie et notamment pour les semelles de chaussures où ils sont irremplaçables. Les quantités nécessaires pour le tannage sont bien supérieures au système chrome.

Une amélioration notable de la résistance thermique du cuir tanné aux extraits végétaux peut être obtenue par un post-traitement avec du sulfate d'aluminium. Le mécanisme de son action n'est pas clairement établi, mais ce sel métallique stabilise la réticulation et l'on obtient avec cette synergie de produits des températures de rétraction supérieures à 100 °C. Ce système de tannage est actuellement utilisé industriellement pour les peaux de moutons mais il ne permet que difficilement de fabriquer des peaux très souples.

Les tanins de synthèse

- Les tanins synthétiques aromatiques

Ce sont des polyphénols issus de la condensation de composés aromatiques avec le formaldéhyde. Avec les groupements aminés du collagène, ils forment des liaisons ioniques et des liaisons hydrogène. Ils sont plus ou moins solubles et plus ou moins réactifs en fonction du nombres de groupements $-SO_3H$ et –OH qu'ils contiennent. Chimiquement proches des tanins végétaux, ils donnent cependant un cuir moins « rempli ».

- Le glutaraldéhyde modifié

Le tannage au glutaraldéhyde résulte de la réaction avec les groupes amino (NH_2) de la chaîne de collagène (radicaux lysine et arginine). Les liaisons établies sont des liaisons fortes (covalentes). Elles sont irréversibles dans les conditions normales d'utilisation du cuir (*figure 7*).

La molécule de glutaraldéhyde est très réactive et si on l'emploie non modifiée, on a du mal à la faire diffuser dans le cuir avant qu'elle ne se fixe. Pour la rendre moins réactive, on masque les fonctions aldéhyde en la faisant réagir avec un alcool (*figure 8*) [4].

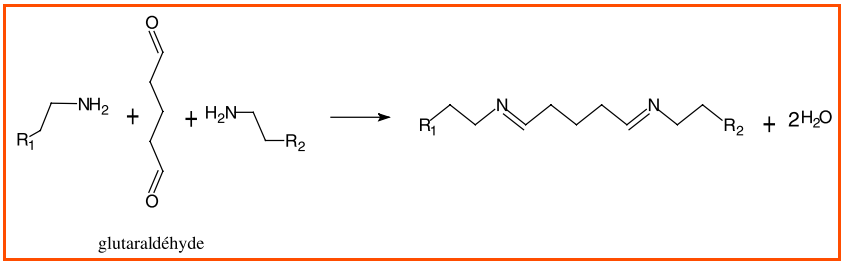


Figure 7.

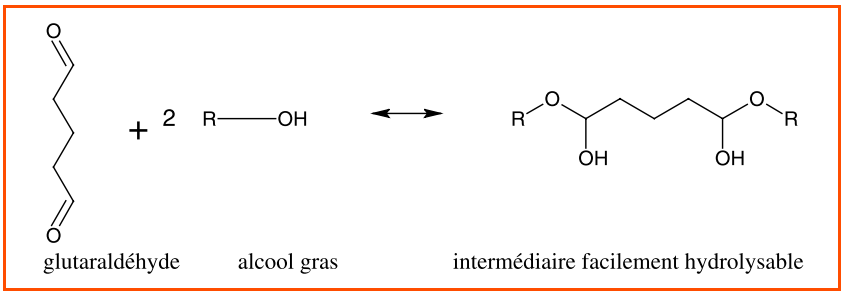


Figure 8.

L'intermédiaire de synthèse, peu stable, est commercialisé en solution non aqueuse. Une fois le produit mis en œuvre, les deux fonctions acétal produites s'hydrolysent facilement dans le bain de tannage. La vitesse de la réaction d'hydrolyse est contrôlée par la longueur de la chaîne de l'alcool gras. En moyenne, l'hydrolyse est complète au bout de 30 à 45 min ; elle permet la diffusion du précurseur du glutaraldéhyde.

- Dérivés de sels de phosphonium [5]

Avec ces dérivés, l'agent tannant réagit avec les groupes amino (NH_2) du collagène. Les formules qui suivent correspondent au THPS et au THPC : sulfate ou chlorure de phosphonium tetrakis (hydroxyméthyl). Les fabricants utilisent des dérivés de ces produits, dont la réaction est illustrée brièvement *figure 9*.

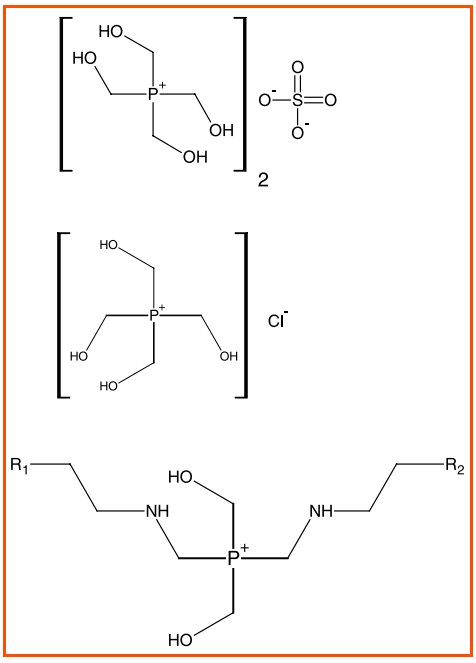


Figure 9.

- Les oxazolidines [5]

L'oxazolidine est un agent cyclique, produit de la réaction entre le formaldéhyde et des composés hydroxylaminés. Le mécanisme de réaction n'est pas bien connu, mais il semble que la molécule ouvre sa structure cyclique pour former un intermédiaire cationique (*figure 10*).

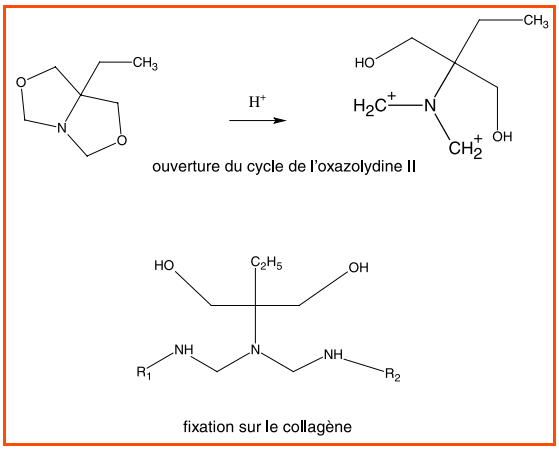


Figure 10.

Les polyaldéhydes et les sels de phosphonium fournissent des cuirs souples, moins « remplis » que le chrome. Pour obtenir la même polyvalence, il est nécessaire de faire de forts retannages.

Le *tableau V* donne les avantages et inconvénients des systèmes de tannage. Si les recherches sont actives pour trouver des composés organiques qui pourraient se substituer au chrome, cet élément est toujours très majoritaire dans l'industrie de la tannerie au regard de ses avantages par rapport aux autres produits tannants.

Les perspectives de l'industrie du cuir

L'émergence des nouveaux systèmes de tannage organiques ne produit pas intégralement des cuirs de mêmes propriétés que ceux issus du tannage au chrome. Cet élément tannant permet en effet de transformer une même peau en une multitude d'articles très différents. Il apporte facilement une bonne résistance à la chaleur, au vieillissement et à la lumière, mais aussi souplesse ou fermeté. Sa place est incontournable dans l'industrie de la tannerie où plus de 90 % du cuir fabriqué est tanné au sulfate de chrome basique.

En dehors des aspects environnementaux, les grands défis pour la filière cuir sont qualitatifs. Le cuir a une image d'authenticité et de produit naturel qui le différencie de nombreuses autres matières. Il est important pour la filière de développer son savoir-faire afin d'approfondir cette différenciation. Parmi les critères de jugement d'un cuir, certains gardent une grande part de subjectivité. La « rondeur », la « frisure de fleur » ou l'aspect naturel ne sont pas quantifiables. Ces paramètres et d'autres comme le toucher et l'odeur apportent un supplément de sensualité à un matériau qui peut répondre par ailleurs à un cahier des charges technique. Le savoir-faire des tanneries est très important pour concilier ces deux aspects du cuir.

Tableau V - Avantages et inconvénients des systèmes de tannage.

Systèmes de tannage	Avantages	Inconvénients
Sulfate de chrome(III)	Bon marché, temps de procédé rapide, très bonne stabilité dans le temps, polyvalence du cuir obtenu.	Déchets de cuir contenant un métal.
Tanins végétaux	Pas d'éléments minéraux dans le cuir. Épuration des effluents de procédé facilitée.	Taches noires si contact avec du fer, mauvaise tenue à la lumière, colorations vives difficiles.
Tanins synthétiques aromatiques		Colorations vives difficiles, mauvaise tenue à la lumière.
Polyaldéhydes		Coût élevé, nécessite un retannage important.
Sels de phosphonium		Coût très élevé, nécessite un retannage important.

Figure 11 - Quelques produits finis à base de cuir.
Crédits photos, de gauche à droite : Texier, MIDEC-JB Martin, Cinna, Pininfarina Mythos de Ferrari par Poltrona Frau.

La qualité de la matière première est aussi un paramètre important. Les peaux qui ont peu de défauts donnent facilement des cuirs d'aspect naturel. A contrario, les peaux brutes chargées de cicatrices ou d'attaques parasitaires ou encore mal conservées doivent recevoir beaucoup de finissage pour être exploitables. Elles perdent une partie de leur intérêt organoleptique. Quand on sait que le poste matière première représente entre 40 et 60 % du coût de fabrication du cuir pour le bovin, les tanneurs ont un intérêt tout particulier à voir s'améliorer la qualité des peaux brutes qu'ils achètent. Ils essaient donc de sensibiliser le monde de l'élevage et l'industrie agroalimentaire dont ils ne font finalement que valoriser un sous-produit.

Notes et références

(1) Organoleptique : capable d'impressionner un récepteur sensoriel.
(2) Cire de carnoba : cire végétale très dure.
(3) Tara : petit arbre épineux avec des gousses plates rouges qui pousse dans les zones sèches dans la région de la cordillère des Andes (Pérou, Bolivie, nord du Chili).
(4) Sumac : petit arbre que l'on trouve dans les régions méditerranéennes. Le plus utilisé pour le tannage est celui cultivé dans le sud de l'Europe, appelé « Rhus Coriaria ».
(5) La principale source du gambier provient d'un petit arbre qui pousse dans une zone situé 10° autour de l'Équateur (principalement en Inde et dans l'archipel malais).
(6) Quebracho : arbre d'Amérique tropicale (Brésil, Argentine, Bolivie, Paraguay) au bois dur et lourd, clair ou rouge, dont le cœur fournit un extrait tannant d'usage industriel.

[1] Jullien I., *Le tannage au chrome*, Ouvrage CTC, **1981**.
[2] Jullien I., Durande-Ayme R., *Le tannage végétal*, Ouvrage CTC, **1998**.
[3] Heidemann E., *Fundamentals of leather manufacturing*, Eduard Roether KG, Darmstadt, **1993**.
[4] Wolf G., Breth M., Carle J., Igl G., New developments in wet white tanning technology, *J. Am. Leather Chemists*, **2001**, *96*, p. 168.
[5] Covington A., New tannages of the new millennium, *J. of Am. Leather Chemists Association 93*, **1998**, *6*, p. 168.

E. Degache

A.-L. Hans

Éric Degache
est responsable R & D aux Tanneries du Puy SA*.

Anne-Laure Hans
est responsable Cellule Cuir au Centre Technique Cuir Chaussure Maroquinerie (CTC)**.

* BP 34, 43000 Le Puy en Velay.
Tél. : 04.71 90 60 44.
Courriel : edegache@tanneries-du-puy.fr
** 4 rue Hermann Frenkel, 69367 Lyon Cedex 07.
Tél. : 04 72 76 10 10.
Courriel : alhans@ctcgroupe.com
www.ctcgroupe.com

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien…

La rubrique de *L'Actualité Chimique* qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.
Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles…
Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)
Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

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 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.

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.

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.

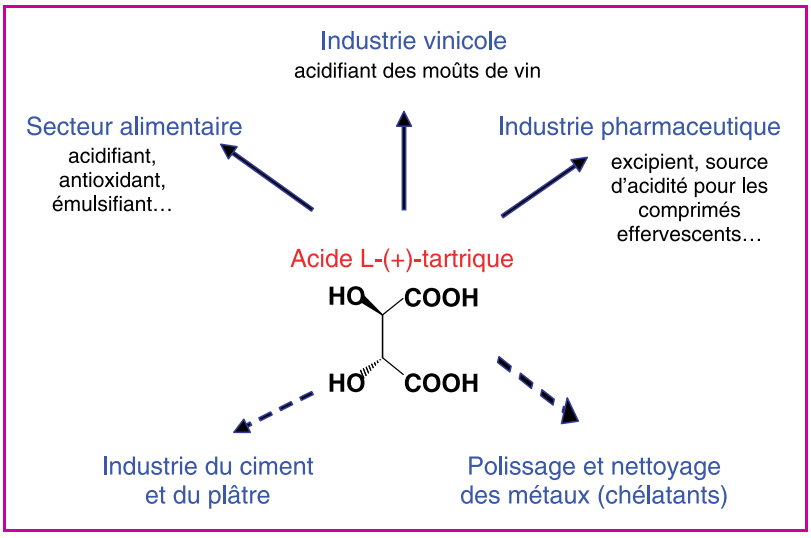


Figure 1 - Applications de l'acide tartrique.

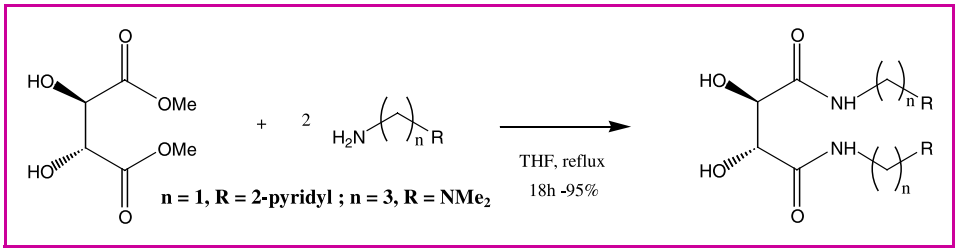


Figure 2 - Synthèse des ligands bis-amides.

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

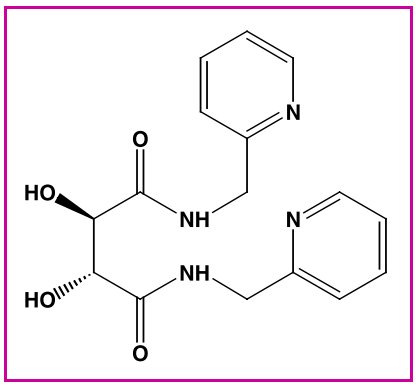


Figure 3 - Structure du ligand dmpt.

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'-**m**éthyl**p**yridino**t**artramide (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 Cu^{2+} 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 Cu^{2+}, ce qui conduit à émettre l'hypothèse de la formation des complexes $[Cu_2(dmptH_{-1})(dmptH_{-2})]^+$ (noté par la suite $[Cu_2(dmpt_2H_{-3})]^+$) et $[Cu_2(dmptH_{-4})]$. 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 :

$$mM + lL + hH \rightleftharpoons M_mL_lH_h$$

$$\beta_{mlh} = \frac{[M_mL_lH_h]}{[M]^m[L]^l[H]^h}$$

$$Cu^{2+} \rightarrow [Cu_2(dmpt_2H_{-3})]^+ \rightarrow [Cu_2(dmptH_{-4})]$$

$$\log \beta_{22-3} = -2{,}63\ (2) \text{ et } \log \beta_{21-4} = -12{,}53\ (2)$$

Les spectres d'absorption dans le visible, obtenus en fonction du pH, pour une solution dmpt/Cu^{2+} 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 Cu^{2+} libres. En augmentant le pH par addition de

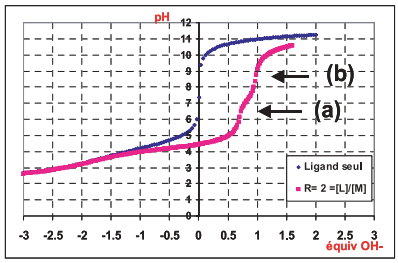
Constantes d'acidité du ligand

	mlh	$\log\beta_{mlh}$
$dmptH^+$	011	4,56(1)
$dmptH_2^{2+}$	012	8,45(2)

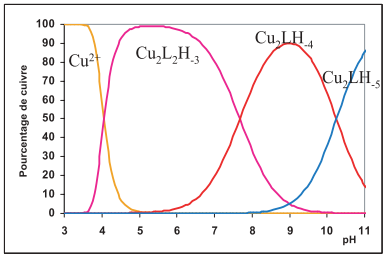
Masses molaires déterminées par ESI-MS

m/z	complexes
452,0325	$Cu_2(dmptH_{-4})$
783,1013	$Cu_2(dmpt_2H_{-3})$

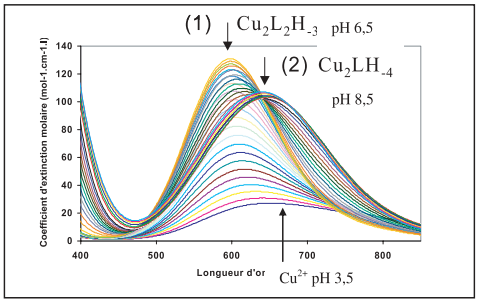
Courbes de titrages protométriques



Domaines de prédominance des complexes



Spectres d'absorption



Hypothèses de structures en solution aqueuse

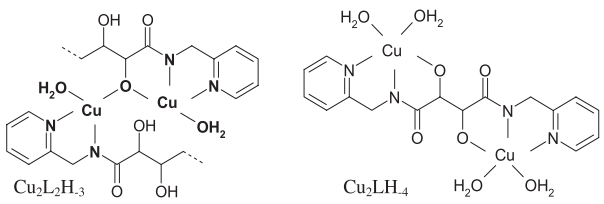


Figure 4 - Caractérisation des complexes Cu(II)/ligand dmpt.

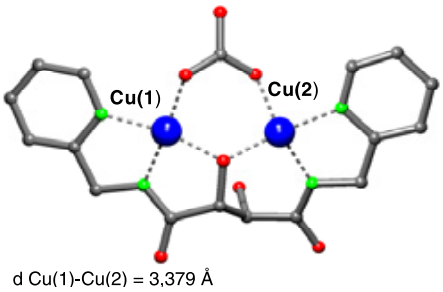


Figure 5 - Structures des complexes de cuivre(II) et de nickel(II).

soude, jusque pH 6,5, les spectres se déplacent vers les plus faibles longueurs d'onde et présentent une bande caractéristique de l'espèce $[Cu_2(dmpt_2H_{-3})]^+$; puis ils évoluent vers les plus fortes longueurs d'onde, ce qui correspond à la formation de l'espèce $[Cu_2(dmptH_{-4}]$. 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 (Namidique et Npyridinique), 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 :

$$Ni^{2+} \rightarrow [Ni(dmptH_{-2})] \rightarrow [Ni(dmptH_{-3})]^-$$

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

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) $[Cu_2(dmptH_{-3})CO_3]^-$ et de nickel(II) $[Ni_2(dmptH_{-2})_2]$ sont représentées sur la *figure 5*. Les ions cuivre(II) sont tétracoordinés avec une géométrie carrée distordue. Les deux cuivres possèdent le même environnement. 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 bisamides 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] Selmeczi 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 dodécanethiol 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.**

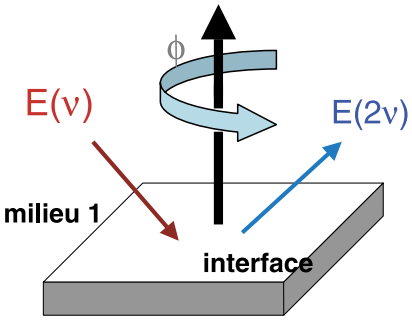
Les eaux usées ou les friches industrielles, le stockage à long terme de déchets nucléaires, peuvent être des sources potentielles de libération de polluants toxiques ou radioactifs dans les sols. Dans le but de comprendre la migration de ces polluants dans la biosphère et afin de contribuer à la mise 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 désormais 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 :

$$\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \overline{\overline{\chi^{(2)}}} \mathbf{E}_\nu \mathbf{E}_\nu$$

Dans cette équation, $\mathbf{E}_\nu$ est le champ électrique de l'onde incidente et $\overline{\overline{\chi^{(2)}}}$ 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



$\nu = c/\lambda$: fréquence fondamentale
2ν : fréquence de seconde harmonique

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 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.

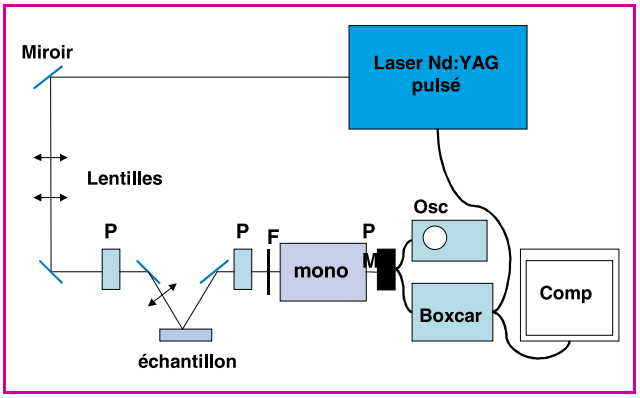


Figure 2 - Montage expérimental de spectroscopie GSH.
P : polariseur ; F : filtre rejetant l'onde à la fréquence fondamentale ; mono : monochromateur ; PM : photomultiplicateur, Osc : oscilloscope ; Boxcar : intégrateur porte ; Comp : ordinateur.

Cinétique de sorption du dodécanethiol sur une surface d'or polycristallin

L'immersion d'un substrat d'or préalablement nettoyé par voie chimique dans une solution diluée de dodécanethiol à 2,45 µmol.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 $(I_{SHG})^{1/2}$ est proportionnelle au nombre de molécules sorbées [4], en portant $(I_{SHG})^{1/2}$ 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 $\overline{\overline{\chi^{(2)}}}$ 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 (L.mol^{-1}.s^{-1}) et le taux de diminution R de l'hyperpolarisabilité de surface provoquée par la sorption du dodécanethiol [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 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].

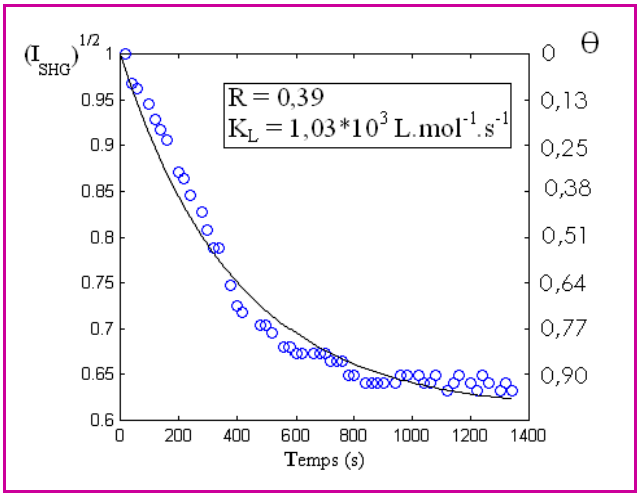


Figure 3 - Cinétique de formation et taux de recouvrement θ d'une monocouche de dodécanethiol sur une surface d'or polycristallin suivis par spectroscopie GSH.
Ajustement réalisé par le modèle de cinétique d'adsorption de Langmuir.

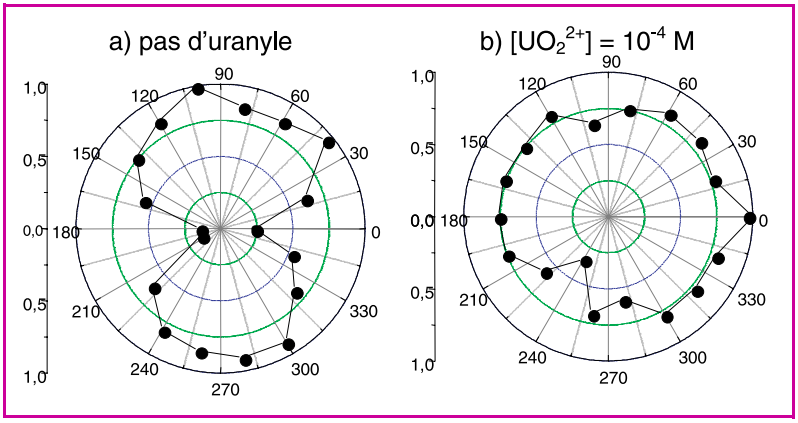


Figure 4 - Tracé en coordonnées polaires de l'intensité normalisée de seconde harmonique à 266 nm pour les monocristaux de rutile TiO_2.
a) pas d'uranyle adsorbé ; b) $[UO_2^{2+}] = 10^{-4}$ mol.L^{-1}.

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} 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] Flueraru 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 Labarthet 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 Cremel[1] (*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 $Cu_2(OH)_3(CH_3CO_2).H_2O$ et $Co_2(OH)_3NO_3$. Les composés $Cu_2(OH)_3(TDC)_{0,5}.2H_2O$ (TDC^{2-} : 2,5-thiophènedicarboxylate) et $Co_2(OH)_{3,5}(TC)_{0,5}.0,64H_2O$ (TC^- : 2-thiophènecarboxylate) 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 $Cu_2(OH)_3(CH_3CO_2).H_2O$ and $Co_2(OH)_3NO_3$. $Cu_2(OH)_3(TDC)_{0.5}.2H_2O$ (TDC^{2-}: 2,5-thiophenedicarboxylate) and $Co_2(OH)_{3.5}(TC)_{0.5}.0.64H_2O$ (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.

Les hydroxydes lamellaires de métaux de transition

Les hydroxydes lamellaires de métaux de transition $M_2(OH)_3X$ (M = Co, Cu, Ni, Mn et X = OH^-, NO_3^-, $CH_3CO_2^-$, 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 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*).

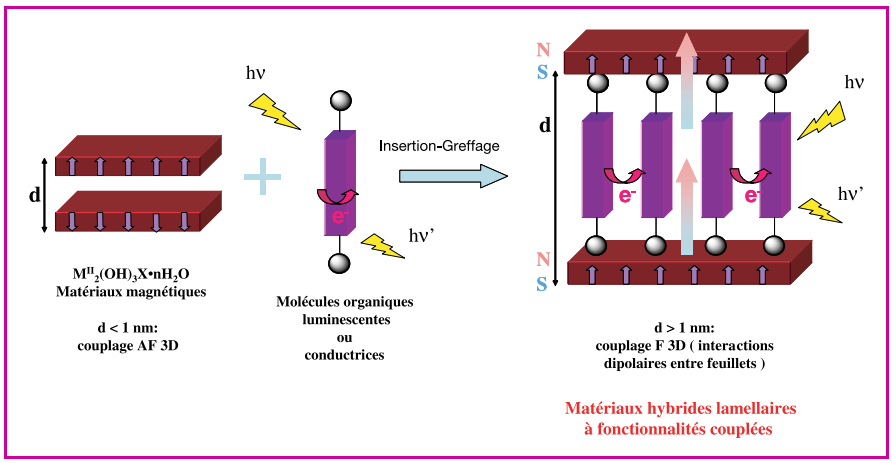


Figure 1.

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 : $M_2(OH)_{4-nx}(A^{n-})_x{\cdot}zH_2O$, avec M = Co, Cu et A = TA^-, 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 entre les radicaux 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 $Cu_2(OH)_3(CH_3CO_2).H_2O$ [11] ou de nitrate de cobalt dans celui du $Co_2(OH)_3NO_3$ [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 thermogravimétrique. 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].

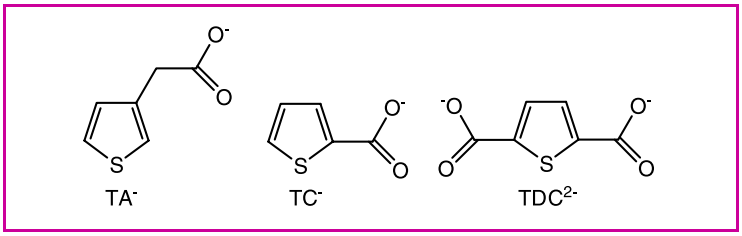


Figure 2 - Les thiophène-carboxylates utilisés.

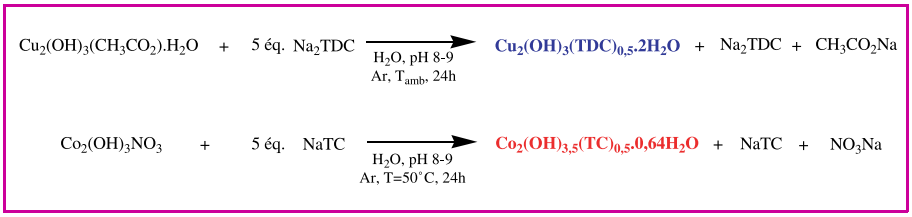


Figure 3.

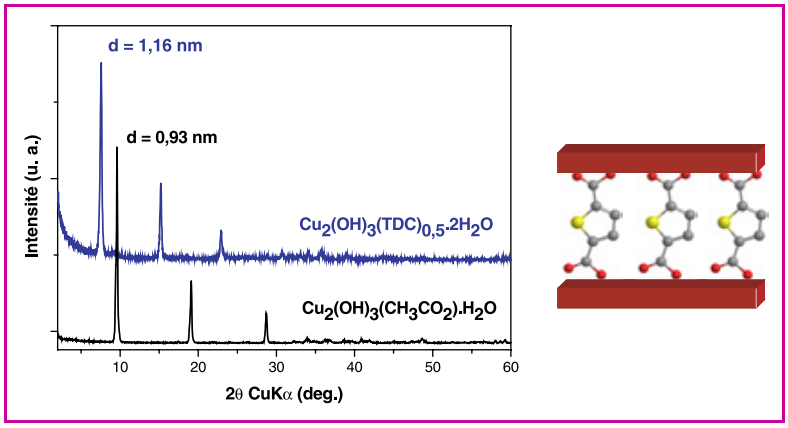


Figure 4 - Diagrammes de diffraction des RX de l'hydroxy acétate de cuivre en noir et du matériau hybride échangé en bleu. A côté, schéma de l'arrangement structural des molécules TDC entre les feuillets.

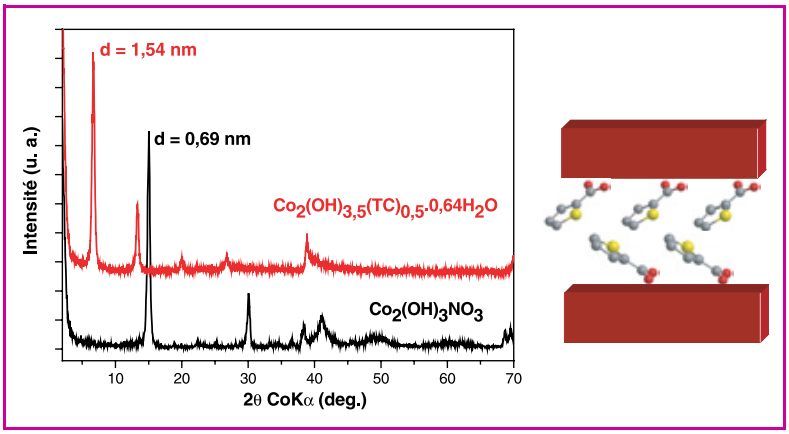


Figure 5 - Diagramme de diffraction des RX de l'hydroxy nitrate de cobalt en noir et du matériau hybride échangé en rouge. A côté, schéma de l'arrangement structural des molécules TC entre les feuillets.

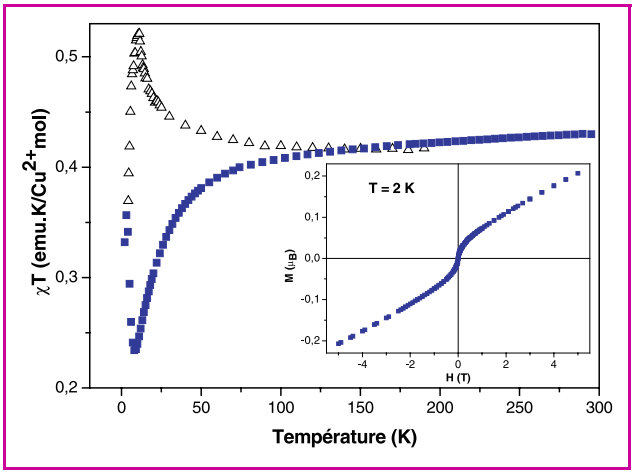


Figure 6 - Comportement magnétique des hydroxydes à base de Cu(II). En noir : $Cu_2(OH)_3(CH_3CO_2).H_2O$, en bleu : $Cu_2(OH)_3(TDC)_{0,5}.2H_2O$.

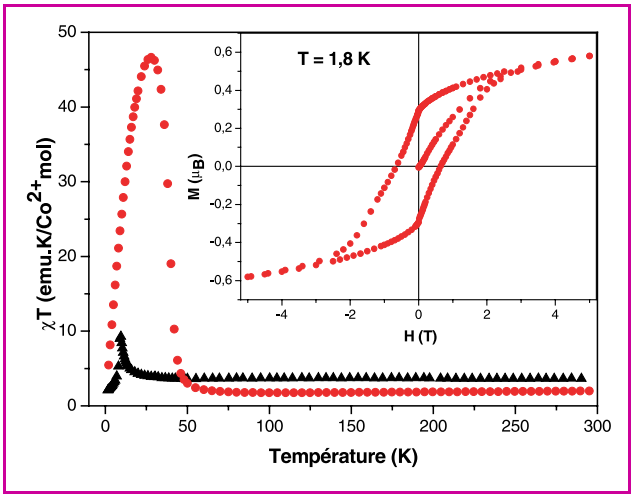


Figure 7 - Comportement magnétique des hydroxydes à base de Co(II). En noir : $Co_2(OH)_3NO_3$, en rouge : $Co_2(OH)_{3,5}(TC)_{0,5}.0,64H_2O$.

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 χT = 0,43 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 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 μ_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 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 emu.K.mol^{-1} à T = 110 K, puis augmente, avec une divergence aux alentours de 50 K pour atteindre un maximum de 47 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 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 μ_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].

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 $Cu_2(OH)_3(CH_3CO_2).H_2O$ et $Co_2(OH)_3NO_3$ 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 thiophènedicarboxylate 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 del'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.

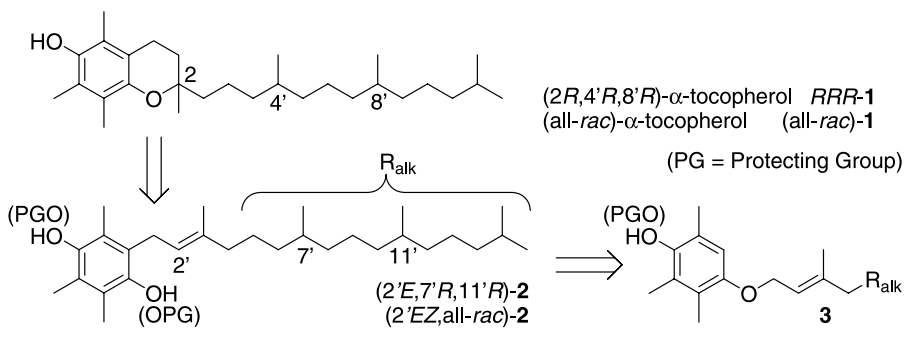
Keywords **Ruthenium-catalysis, tocopherols, isoprenoids, *E/Z* selectivity, homo-coupling.**

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.

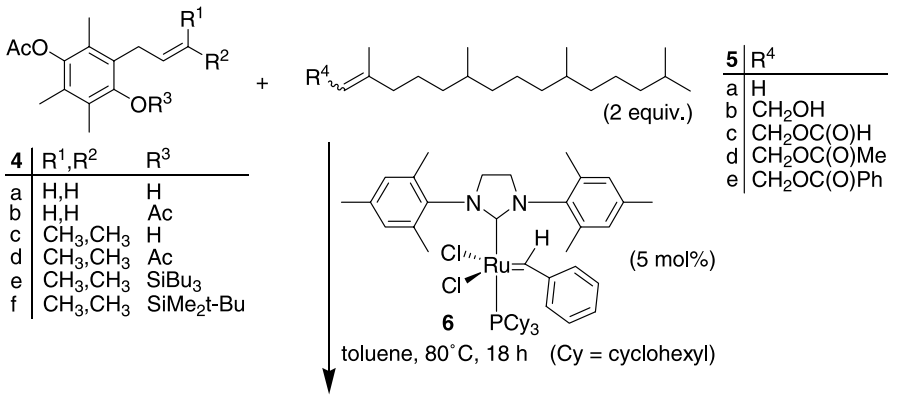
Mots-clés **Catalyse au ruthénium, isoprénoïdes, sélectivité *E/Z*, homo-couplage.**

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 phytylhydroquinones **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

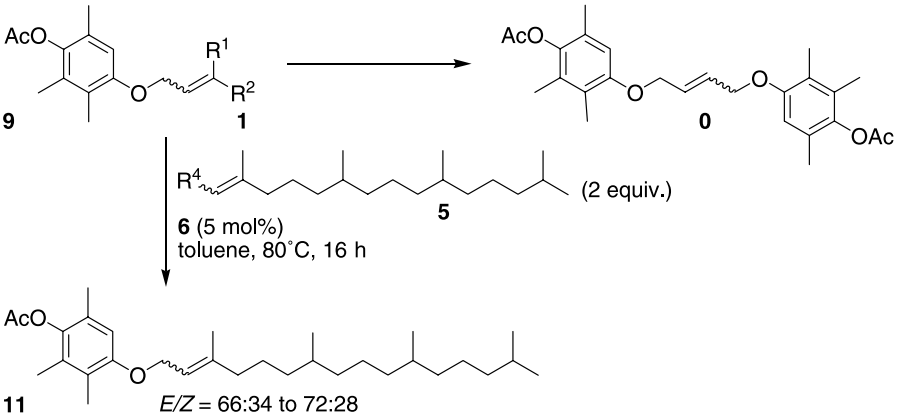


Scheme 1.



olefin **4**	olefin **5**	yield **7**	yield **8**
4a,**b**	**5a**	0-12%	up to 11%
4c-f	**5a**	34-70%	up to 3%
4d	**5c-e**	31-50%	up to 4%

Scheme 2.



R^1	R^2	R^4	isolated yields CM-product **11**	dimer **10**	solvent; remarks
H	H	H	29%	33%	toluene
CH_3	H	H	51%	6%	toluene
CH_3	CH_3	H	73%	<1%	toluene
CH_3	CH_3	H	83%	not detected	solvent free, 33 mbar
CH_3	CH_3	CH_2OCHO	57-67%	not detected	toluene
CH_3	CH_3	CH_2OAc			
CH_3	CH_3	CH_2OBz			

Scheme 3.

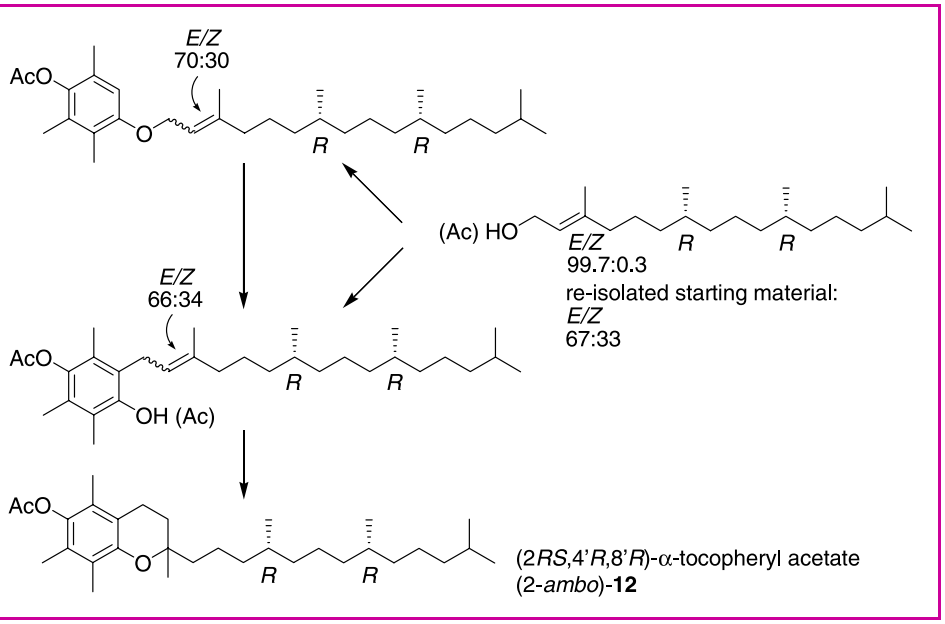
synthetically powerful methodology [5], cross-coupling reactions in synthetic organic chemistry are mostly dealing with entropically favorable ring-closing metathesis processes [6].

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 (2*RS*,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 Kohlenforschung (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, Weinhein, **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 !

Pôles de compétitivité et « Chimie Horizon 2015 » (suite)

Gilbert Schorsch

Un risque calculé...

La publication simultanée, début juillet, des travaux du groupe de réflexion « Chimie Horizon 2015 » et de la liste des Pôles de compétitivité m'avait incité à tenter une mise en parallèle des deux initiatives. A la réception de mon projet d'article, la rédaction de *L'Actualité Chimique* avait le choix : soit publier l'article dans sa version complète, mais attendre le mois de décembre compte tenu du numéro thématique d'octobre-novembre sur « Chimie moléculaire et nanosciences » ; soit intégrer tout de suite l'article dans le numéro de septembre, en le raccourcissant pour l'adapter au format disponible.

Pour susciter le débat, nous avons – ensemble et sans hésitation – privilégié l'actualité du contenu au détriment de sa cohérence. En supprimant dans l'article publié en septembre les annexes, nous n'avons certainement pas facilité la lecture de l'article (voir *L'Act. Chim.*, 289, p. 45). Nous prions nos lecteurs de bien vouloir nous en excuser et réparons à présent cette amputation partielle.

La commission Garrigue

Une synthèse rapide du rapport Garrigue s'imposait évidemment pour ceux qui n'avaient eu ni le temps ni la possibilité de parcourir le document dans son intégralité [1].

Tableau I - La composition de la Commission Garrigue.

Présidence
Daniel Garrigue, député de la Dordogne, maire de Bergerac
Collège des industriels
A. Coine, directeur des affaires publiques de Rhodia *A. Devic*, directeur général industrie d'Arkema *D. Even*, directeur des affaires industrielles, chimie synthèse France Hongrie de Sanofi-Aventis *D. Gronier*, président directeur général de Francolor France *O. Monfort*, directeur général de Solvay France
Collège des salariés
J.-N. Colas, CGT Fédération nationale des industries chimiques *R. Faudier*, CMTE-CFTC *P. Jaeger*, CFE-CGC industries chimiques et parachimiques *R. Maechling*, CGT-FO Fédération chimie *J.-F. Renucci*, CFDT chimie
Personnalités qualifiées
D. Damon, président d'Evalind France *A. Lattes*, président de la Société Française de Chimie *D. Olivier*, vice-présidente de la Fédération Gay-Lussac
Coordination et secrétariat du groupe
Direction générale des entreprises (DGE) : *D. Bureau*, *G. Mathieu*, *J.-N. Dahan* Union des Industries Chimiques (UIC) : *J. Pelin*, *M. Polaud*

Il était normal aussi d'identifier les auteurs du rapport : ceux-ci sont donnés dans le *tableau I*.

Plusieurs sous-groupes de travail avaient été mis en place. Au nombre de cinq, ils recouvraient approximativement les défis identifiés (voir *encadré 1*) :

1. Recherche et innovation (animateurs : A. Lattes et P. Jaeger).
2. Stratégie de compétitivité et d'emploi (animateurs : D. Damon et O. Montfort).
3. Réglementation environnement, santé, travail (animateurs : D. Garrigue et J. Pelin).
4. Évaluation des compétences et qualifications (animateurs : D. Olivier et J.-F. Renucci).
5. Amélioration de l'image (animateurs : X. Devic et A. Coine).

Depuis la rédaction du précédent article, le Conseil stratégique de l'industrie chimique recommandé par le groupe de réflexion Garrigue a été mis en place. Sa composition est donnée dans l'*encadré 2*. Espérons que les PDG sélectionnés par le capitaine trouveront le temps, au milieu de leurs propres préoccupations, de réfléchir sereinement à l'avenir de l'industrie chimique française.

Les pôles de compétitivité

Remarquons tout de suite qu'il n'est plus question de « pôles de compétence », notion trop statique, mais bien de « pôles de compétitivité » (*tableau II*). Il faut que la « compétence » serve à quelque chose.

Il convient de bien avoir en tête les pôles mondiaux et ceux à vocation mondiale, dans lesquels la chimie aura certainement un rôle important à jouer dans l'avenir [2]. C'est avec eux que les responsables de la chimie française devront discuter, pour que globalement la situation de l'industrie française en général, et celle de la chimie en particulier, retrouvent des couleurs.

Conclusion

A présent, les données de l'article sont complètes. Les informations essentielles pour étayer la réflexion sont disponibles. Le débat doit se poursuivre, mais non la polémique. Le numéro spécial d'octobre-novembre 2005, « Chimie moléculaire et nanosciences », apporte une illustration pratique et concrète de l'argumentation générale de l'article, à savoir l'intime interpénétration et l'apport de la chimie pour le développement de nouvelles technologies, susceptibles de prendre le relais des industries traditionnelles.

Encadré 1

Le rapport Garrigue en bref

Le document rendu public se décompose en trois parties avec des annexes :

• ***Un état des lieux, résumé mais sans complaisance***
La visite de l'industrie chimique française – *segmentation, position, performances…* – est rapide mais instructive. Comparée à celle de ses concurrents – *5e producteur mondial, 2e en Europe…* – et à celle des autres industries françaises – *1er exportateur, 2e en chiffre d'affaires et en investissements, 4e en effectifs…* – la façade de la « maison chimie » reste apparemment attractive. Mais elle commence à se lézarder car les fondations sont en train de céder : la production en volume (hors pharmacie) baisse, les dépenses de R & D stagnent, l'investissement baisse comparativement à celui de nos concurrents européens, les résultats d'exploitation des leaders français se situent nettement en dessous de ceux de leurs concurrents étrangers. Bref, la survie de l'industrie chimique française est en jeu. A moins de solides consolidations, le bâtiment risque de s'écrouler.

• ***Une liste de défis avec un catalogue de propositions pour les relever***
Les « restaurateurs » proposent ensuite un inventaire des défis (partie 2) et un catalogue de 29 propositions pour y faire face (partie 3). Il est dommage que le document final ne reprenne pas le classement esquissé par Daniel Garrigue lors de son intervention à la réunion de restitution du 23 mai à la Maison de la RATP (Paris). Les défis recensés et les 29 propositions peuvent en effet se regrouper autour de cinq idées-force :
- **Améliorations simultanées de la compétitivité de l'industrie chimique française** – *c'est-à-dire baisse du coût de l'électricité, du gaz et des transports…* –, **de la sécurité d'approvisionnement de celle-ci** – *gaz et matières premières pétrolières…* – et **de l'attractivité du site France** – *vision industrielle et environnement socio-économique…*
- **Le nécessaire développement de la R & D**, par domaines – *chimie durable, catalyse et procédés, chimie analytique, nanotechnologies et biotechnologies, toxicologie et écotoxicité…* – et par moyens à privilégier – *aides publiques nationales et européennes, par le biais du 7e PCRD.*
- **L'adaptation de la politique de ressources humaines** – *c'est-à-dire des formations, initiale et permanente, pour tenir compte de l'évolution des métiers, et permettre au personnel de supporter les mutations socio-économiques et la mobilité qu'elles imposent…*
- **La demande d'une meilleure lisibilité des réglementations** : trop nombreuses, celles-ci s'empilent les unes sur les autres. Les corrections à apporter sont d'ordre technique – *sécurité des procédés et des produits, remédiation des sols* – et d'ordre méthodologique – *révision de REACH, procédures de transposition des directives européennes, proposition d'études d'impact…*
- **Le redressement de « l'image de la chimie »** enfin, avec simultanément la reconquête du grand public, l'information des élus et du personnel des administrations, et l'attractivité des formations, scientifiques en général et à la chimie en particulier

• ***Une visite des coulisses dans les annexes***
Les annexes donnent la composition du groupe et des sous-groupes de travail, qui épousent pratiquement les cinq grands défis à relever, ainsi qu'une liste de documents techniques. Elles permettent de connaître les acteurs et le temps consacré à la préparation du rapport (date et lieux des séances plénières).

Encadré 2

Le Conseil stratégique de l'industrie chimique

Le 24 novembre 2005, François Loos, ministre délégué à l'Industrie, a installé le Conseil stratégique de l'industrie chimique, chargé d'anticiper et de préparer la mutation du secteur, avec la mise en œuvre de REACH. En voici la liste des membres :
• **Président** : François Loos
• **Membres**
- Parlementaires
Daniel Garrigue, député
Jacques Remiller, député, président du groupe
- Représentants des industries
Union des Industries Chimiques : Alain Devic, président
Fédération de la Plasturgie : Jean-Paul Lesage, président
Air Liquide : Benoît Potier, président du directoire
Arkema : Thierry Le Hénaff, président directeur général
BASF : Olivier Homolle, président du directoire
Francolor : Daniel Gronier, président directeur général
LVMH : Pierre Perrier, directeur des relations scientifiques
Michelin : Claude Janin, directeur de recherche
PCAS : Christian Moretti, président directeur général
Rhodia : Jean-Pierre Clamadieu, directeur général
Sanofi-Aventis : Bernard Castro, conseiller spécial
Solvay : Olivier Monfort, directeur général
Veolia Environnement : Michel Dutang, directeur recherche et développement
- Représentants des syndicats
FCE-CGC : Philippe Jaeger, président
CFDT : Jean-François Renucci, secrétaire fédéral
CGT-FO : Bernard Saas
- Représentants de l'administration et organismes publics
Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie : Luc Rousseau, directeur général des entreprises
Ministère de l'Emploi, de la Cohésion sociale et du Logement : Jean Gaeremynck, directeur général de l'emploi et de la formation professionnelle
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche : Jean-Jacques Gagnepain, directeur de la technologie
Centre National de la Recherche Scientifique : Bernard Meunier, président
Ministère de l'Écologie et du Développement durable : Thierry Trouvé, directeur de la prévention des pollutions et des risques, délégué aux risques majeurs.

Tableau II - Le top 15 des pôles de compétitivité.

Intitulés	*Régions concernées*	*Déposants*	*Activités*
Projets mondiaux			
Solutions communicantes sécurisées	Provence-Alpes-Côte-d'Azur	ST Microelectronics	Matériels et logiciels pour les télécommunications
LYONBIOPOLE	Rhône-Alpes	Grand Lyon	Virologie
SYSTEM@TIC Paris Région	Ile-de-France	Thales	Logiciels et systèmes complexes
MINALOGIC	Rhône-Alpes	AEPI	Nanotechnologies
Aéronautique, espace, systèmes	Aquitaine, Midi-Pyrénées	Aérospace Vallée	Aéronautique, systèmes embarqués
MédiTech Santé	Ile-de-France	Agence Régionale de Développement	Santé, notamment infectiologie et cancer
Projets à vocation mondiale			
Image, multimédia et vie	Ile-de-France	A.R.D. Paris Ile-de-France	Multimédias
Industries et agro-ressources	Champagne-Ardenne, Picardie	EUROPOL'AGRO	Utilisation non agricole de produits agricoles
SEA-NERGIE	Bretagne	Thales	Mer (océanographie, construction navale, pêche…)
Innovation thérapeutique	Alsace	Alsace BioValley	Molécules, chirurgie non invasive
Image & réseaux	Bretagne	Conseil régional de Bretagne	Électronique et télécommunications
Mer, sécurité et sûreté	Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Comité de pilotage	Mer (océanographie, construction navale…)
Pôle i-Trans	Nord-Pas-de-Calais, Picardie	Transports Terrestres Promotion	Construction ferroviaire
Chimie-environnement Lyon	Rhône-Alpes	Grand Lyon pour le compte d'AXELERA	Chimie
Végétal spécialisé	Pays de la Loire	CIVS	Semences, horticulture, arboriculture…

Notes

[1] http://www.premier-ministre.gouv.fr/IMG/pdf/DP_CIADT_140904-2.pdf
[2] http://www.industrie.gouv.fr/biblioth/docu/dossiers/sect/avenir.htm

Gilbert Schorsch
est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique**.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Courriel : cgschorsch@aol.com

Vous avez un article traitant d'un thème émergent ou ayant des applications innovantes ?

N'hésitez pas à contacter la rédaction.

Courriel : redaction@lactualitechimique.org. Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Recommandations aux auteurs disponibles en format pdf sur le site www.lactualitechimique.org

L'important en chimie médicinale : inventer

Émérence Marcoux

Serge Auvin travaille chez IPSEN depuis 15 ans. Entre gestion du personnel et passion du métier, il travaille main dans la main avec les biologistes de sa société pour découvrir des molécules innovantes. Un parcours à l'interface entre chimie et biologie.

Quel poste occupez-vous actuellement ?
Je suis chargé de recherche confirmé. En anglais, la terminologie est plus sympathique : « senior scientist ». Je gère une équipe composée de deux techniciens et d'un apprenti, David, dans le cadre du master professionnel Synthèse organique appliquée (Paris 6).

Est-il courant d'accepter des stagiaires ?
Oui. Tous les ans, les équipes d'IPSEN prennent des stagiaires, mais pour moi, c'est le premier depuis longtemps. Cela permet d'étoffer l'équipe et de les mettre sur un point particulier conclu par un rapport de stage. Le sujet doit être traité de manière assez exhaustive ; nous aimons donc prendre des stagiaires pendant au moins un an, cela permet d'avoir un suivi. Hormis pour les jeunes débutants désirant voir comment se déroule la vie dans un laboratoire, un stage de trois mois nous paraît trop court. Nous ne sommes pas non plus susceptibles de continuer un sujet au-delà d'un an. Tout dépend de la qualité des résultats.

« Quand on embauche, on ne demande pas au candidat d'être une encyclopédie, mais de bien avoir compris ce qu'il fait, comment il va le faire, et pourquoi il le fait » (Serge Auvin).

Pouvez-vous me présenter le métier de chargé de recherche confirmé ?
Je suis à ce poste depuis cinq ou six ans, date à laquelle le changement de convention collective a modifié son intitulé. Je travaille dans le secteur de la chimie médicinale et suis à la tête de projets de synthèse de composés à vocation thérapeutique, pour leur partie chimique. Je collabore avec des équipes de biologistes disposant de la cible voulue. La hiérarchie, les biologistes ou les chimistes eux-mêmes proposent cette dernière. En l'occurrence, je suis en train de conclure un projet pour lequel j'avais proposé moi-même la cible. J'assure également la gestion de collaborations extérieures, la plupart du temps avec des universitaires et notamment en ce moment avec une équipe de la Northwestern University (Evanston, États-Unis). Il faut donc bien maîtriser l'anglais.

Un métier recouvrant la rédaction de brevets

Qu'est-ce qu'une journée type pour vous ?
Mon métier recouvre la synthèse de molécules originales, un important travail de littérature et d'approfondissement pour proposer des sujets de recherches, et la gestion de mon équipe. Je m'assure de la bonne progression de nos projets. En pratique, nous avons un timing à respecter et nous travaillons souvent sur plus d'un sujet à la fois. Tout dépend de la taille des équipes. Dans la mienne, nous avons deux projets en cours, qui doivent impérativement progresser. Les études préalables sont là pour cela. Ce qui varie, c'est la bascule des forces sur l'un ou l'autre selon l'intérêt, l'état d'avancement ou l'urgence de chacun.

Quelles démarches entreprenez-vous avant de vous lancer dans un projet ?
On doit bien évidemment pouvoir valider la cible, et quelques essais auront été effectués au préalable pour trouver et tester quelques molécules compatibles avec celle-ci. Ces démarches, la brevetabilité et l'originalité du sujet sont les conditions *sine qua none* pour lancer un projet.

La rédaction de brevets entre-t-elle aussi dans vos fonctions ?
Effectivement, j'en rédige la partie chimie. Tous les cadres s'impliquent dans les brevets et collaborent directement avec les services de propriétés industrielles chargés du « make-up ». Le chimiste traite toute la partie expérimentale, les stratégies de synthèse, et toutes les molécules qu'il va introduire dans le projet. Il propose une formule générique couvrant l'ensemble des molécules. Ensuite débute la discussion avec l'ingénieur du service des brevets pour formaliser l'ensemble, mettre en forme et réfléchir aux limites que l'on souhaite donner à son brevet. Le tout en accord avec l'ensemble des inventeurs.

A quelles fréquences rédigez-vous des brevets ?
Tout dépend des résultats et de la richesse du sujet, ou de sa complexité. Il m'est arrivé de rédiger trois brevets par an, et parfois un seul. Je rends également compte de mes travaux à la communauté scientifique par le biais de publications, dans les journaux de chimie médicinale dans mon cas. C'est un moment privilégié dans notre métier, avec la rédaction des brevets. Le plus important dans notre domaine, c'est d'abord d'inventer. Il faut être reconnu sur le plan international : c'est autant une publicité pour soi que pour son employeur.

Quel a été votre parcours professionnel avant d'entrer chez IPSEN ?
En fait, c'est mon premier patron.

C'est plutôt rare, non ?
Plus ou moins. Des exemples d'actualité récents parmi les fusion-acquisitions ou même les fermetures d'entreprises dans l'industrie pharmaceutique ont montré que les chercheurs n'étaient pas à l'abri de la perte d'emploi, même avec de hautes qualifications... Nous sommes donc de moins en moins enclins à changer d'entreprise. Personnellement, je n'ai pas été confronté à ce problème et je n'ai pas souhaité non plus changer d'entreprise. Je suis même entré chez eux deux ou trois mois avant de soutenir ma thèse. Mon patron de l'époque était dans mon jury de thèse, je n'ai donc pas fait de post-doctorat. De toute façon, je ne le souhaitais pas.

Quand avez-vous été embauché ?
En 1990. Les thésards sortis de ma promotion ont trouvé un job tout de suite. C'était juste avant la première Guerre du Golfe. Les embauches ont chuté après.

« Il faut être reconnu sur le plan international : c'est autant une publicité pour soi que pour son employeur »

A quel grade avez-vous été embauché ?
Au début, j'étais chargé de recherche. Après avoir soutenu ma thèse, j'ai changé de grade. Petit à petit, je suis passé chef de laboratoire, puis chef de projet, récemment renommé chargé de projet confirmé.

Quel était le sujet de votre thèse ?
La synthèse d'aminoacides « exotiques » et leur évaluation biochimique. Elle s'est déroulée à Paris dans le laboratoire universitaire du professeur Le Goffic à l'ENSCP, laboratoire versé à l'époque autant dans la chimie que la biologie (le laboratoire de chimie bioorganique et biotechnologie de l'environnement devenu, en 1997, le laboratoire de chimie et biochimie des complexes moléculaires, ndlr). Je voulais créer des molécules, les tester moi-même, et ce laboratoire, où j'avais déjà effectué mon DEA de chimie organique et bioorganique, possédait ces deux volets. Cela m'a permis de basculer au cours de ma thèse de la partie chimique à la partie biologique. J'ai ainsi acquis une double compétence, que j'avais déjà partiellement obtenue lors de ma maîtrise de biochimie effectuée à Paris 6. Le maître de conférence qui m'encadrait lors de ma maîtrise et de mon DEA, Georges Guillerm, aujourd'hui professeur à l'Université de Reims, m'a beaucoup apporté.

Quel enseignement avez-vous tiré de votre thèse ?
Le principe dans le laboratoire du Pr. Le Goffic était de laisser le thésard se débrouiller, en électron libre. Je devais aller voir les autres chercheurs de moi-même ou me débrouiller avec la bibliographie pour avoir des renseignements. La première année, on patauge un peu, mais quand on a pris ses marques, on devient performant. Finalement, c'est une très bonne école d'autonomie. Je pense que cela a représenté une bonne carte de visite pour entrer dans l'industrie pharmaceutique. Mes autres collègues travaillent de la même manière. La capacité à s'organiser seul, la volonté d'y arriver, tout cela prime dans notre métier. Et surtout ne pas se décourager.

Des doubles compétences indispensables

Estimez-vous important d'avoir des doubles compétences ?
Aujourd'hui, c'est clair. Dans n'importe quel métier, il faut avoir de multiples compétences : pour moi, c'étaient la chimie et la biologie ; la maîtrise des logiciels informatiques est venue ensuite. Il est très important de pouvoir échanger les informations clés avec les chercheurs d'autres spécialités.

C'est pour cela que vous avez choisi cette voie ?
Oui, je possédais au début une formation en chimie et biochimie, et j'ai ensuite approfondi le côté chimie organique. De toute façon, notre formation ne s'arrête jamais à travers la bibliographie, les collaborations et les interactions entre chercheurs...

Pensez-vous que le type d'embauche dont vous avez bénéficié est encore possible en 2005 ?
Dans le cas des débutants, les postes de chargés de recherche sont accessibles avec un doctorat, un post-doctorat effectué de préférence à l'étranger et une excellente maîtrise de l'anglais – c'est un gros plus. Le dernier cadre embauché dans le service de biologie a fait un post-doctorat aux États-Unis.

Quand avez-vous décidé de travailler dans l'industrie ?
Dès le début, avant même de débuter ma thèse, je savais que je ne voulais pas faire une carrière universitaire. C'est moins le côté fondamental que l'aspect application qui m'attire. Ma décision a été prise quand j'ai entrevu la synthèse des molécules menant potentiellement à des médicaments lors de mon stage de DEA. J'ai envoyé des CV pendant ma dernière année de thèse, à peine dix lettres, en réponse à des annonces. J'ai uniquement postulé en région parisienne. J'ai été recontacté par des cabinets de recrutement. Aujourd'hui, il faut absolument consulter les annonces sur les sites Internet des compagnies, du Syndicat de l'industrie pharmaceutique...

Pour découvrir ce métier, il faut venir prendre la température dès bac + 4

Vous demande-t-on d'être mobile à votre poste ?
Ce n'est pas une exigence, mais une nécessité. Il faut être mobile, aller voir ce que fait la concurrence, et quand c'est possible, aller présenter ses résultats soi-même. On doit aller au-delà des publications, se rendre sur les lieux des congrès

en France ou à l'étranger. J'étais au congrès de l'ACS à Philadelphie l'année dernière, et je vais probablement y retourner cette année. Pour rester performant, on doit se former en permanence.

Qu'attendez-vous d'une personne se présentant pour une embauche ?

Quand on emploie quelqu'un, on cherche aussi une personne susceptible de s'insérer facilement dans l'équipe. Au-delà de l'aspect connaissances théoriques, il faut un profil psychologique susceptible de correspondre aux personnes déjà en place, ce qui est assez difficile à déterminer lors d'entretiens. Nous souhaitons bien évidemment que le candidat ait de multiples compétences, mais surtout qu'il maîtrise bien sa compétence principale.

Quelle évolution de carrière souhaitez vous avoir pour l'avenir ?

Ce que je peux cibler, c'est un poste de responsable de département, c'est très ambitieux. Il faut voir loin et rester lucide. J'ai encore pas mal de compétences à acquérir... A plus court terme, mon but est d'étoffer mon équipe, de former des cadres et de passer à l'équivalent d'un chef de groupe.

Quels conseils donneriez-vous à des jeunes qui veulent suivre votre voie ?

Je serais déjà très content qu'ils viennent me voir, car pour autant que je m'en souvienne, le monde universitaire et l'industrie restent assez déconnectés. C'est vrai qu'il existe maintenant des stages en industrie, mais il est nécessaire que les jeunes se rendent compte de ce qu'est la recherche. On peut trouver ce travail intéressant, mais va-t-on réellement l'aimer ? La chimie sur le papier et la chimie au laboratoire, ce n'est pas le même métier. C'est vraiment en pratiquant que l'on réalise sa difficulté et sa réalisation. Il faut venir manipuler, prendre la température dès bac + 4. Sinon, pour occuper un poste comme le mien, il faut en plus avoir appris à être autonome, savoir travailler en équipe, encadrer des techniciens, et surtout… créer une ambiance de travail propice !

Émérence Marcoux
est journaliste scientifique à *L'Actualité Chimique**.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Courriel : marcoux@sfc.fr

La verrerie hermétiquement étanche sans graisse et ultra propre

Bagues d'étanchéité PTFE Glindemann®

Informations techniques : **www.glindemann.net,** Echantillons libres : **dglinde@aol.com.**

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

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

Distributeurs et numéros de catalogue : **(Aldrich, Carl Roth (Roth-Sochiel), Fisher Scientific, Quadrolab (Sodipro), VWR)**
www.glindemann.net
GLINDEMANN cherche un distributeur francais en France.

Catalyse : le bébé de l'Université de Provence

Laure Joumel

Alain Périchaud, fondateur et responsable scientifique de l'entreprise Catalyse[1] localisée à Marseille, est avant tout un universitaire. Ce professeur, responsable du laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Université de Provence, a créé la société Catalyse en 1990 afin de valoriser les recherches qu'il a effectuées dans son laboratoire. La naissance et l'ascension de cette entreprise ont été pleines de rebondissements pour le moins chaotiques. Aujourd'hui, elle rayonne par son savoir-faire concernant la modification chimique des polymères, surprend par son intime liaison avec l'université, et propose des formations de spécialités aux ingénieurs. Un exemple qui prouve qu'un échec se surmonte.

Figure 1 - Alain Périchaud, fondateur et responsable scientifique de l'entreprise Catalyse, dans son laboratoire à Marseille.

Un jour de 1986, Alain Périchaud (*figure 1*) effectue sa recherche fondamentale dans son laboratoire de l'Université de Provence, comme tous les jours. Il se sent comme chez lui ici. C'est dans ces murs qu'il a obtenu licence, maîtrise, DEA et doctorat. Quand on est chercheur, il faut savoir qu'avec un peu de chance, à force de chercher… on trouve ! Et là, que se passe-t-il ? Quand cela lui arrive, Alain Périchaud est convaincu de la nécessité de créer une structure de valorisation : « *sinon le polymère bactéricide découvert en labo va rester dans un tiroir !* ». L'université n'est pas vouée à faire de la production en quantité ; « *il fallait monter une société* » explique-t-il avec conviction.

Première tentative, qu'il faut prendre comme une expérience

C'est ainsi qu'il monte, dès 1987, une première société : UP'Chim France, avec pour objectifs la valorisation et le transfert technologique de sa recherche fondamentale. Cette entreprise a été construite avec l'aide de l'Université de Provence. Alain Périchaud reconnaît avec humilité : « *tout ce que je sais, c'est grâce à mon université* ». Celle-ci détenait 28 % de part sociale en apport en industrie, c'est-à-dire qu'elle possédait ce capital en échange de l'apport du brevet à l'origine de cette création d'entreprise, des locaux et des connaissances de base sur cette chimie. D'autre part, l'université avait obtenu une aide à l'innovation de l'Anvar (Agence nationale de valorisation de la recherche, dite « Agence française de l'innovation ») d'un million de francs. Une vingtaine de personnes et d'industriels travaillaient donc chez UP'Chim France à la valorisation de brevets déposés sur les polymères bactéricides utilisés dans les peintures antisalissures marines, dites aussi « peintures antifouling » (voir dans la rubrique Comment ça marche ?, *L'Act. Chim.*, juin 2003, p. 3) (*figure 2*). Malheureusement pour cette société, les choses ont été très compliquées. A l'époque, les universités n'étaient pas préparées à valoriser leurs technologies. Et surtout, UP'Chim France a subi de grands dysfonctionnements entre ses investisseurs qui ont conduit, au bout d'un an et demi, à son interruption. « *C'était une expérience* » conclut rétrospectivement Alain Périchaud.

Il a alors été convoqué par le président de son université pour réfléchir à l'avenir du projet de valorisation. Deux soucis se présentaient : d'une part, l'entretien des brevets déposés dans 17 pays ; d'autre part, l'université qui s'était engagée avec l'Anvar et devait rembourser le million de francs avancé. Le président de l'Université de Provence lui déclare alors : « *soit j'abandonne tout, soit vous reprenez l'affaire, mais indépendamment de l'université* ». Non découragé et confiant dans le lien fort unissant son projet et son université, même s'il fallait officiellement s'en détacher, il choisit la deuxième option.

Figure 2 - Les peintures « antifouling » : valorisation des polymères bactéricides découverts dans les laboratoires de l'Université de Provence.

En mars 1990, Catalyse est née. L'entreprise est détenue à 100 % par la famille Périchaud. Alain Périchaud en assume le statut de responsable scientifique, en plus de ses heures de cours à l'Université de Marseille et de l'encadrement de thèses.

On repart à zéro et là : bingo

Pour cette création, Alain Périchaud a tenu à faire un contrat de collaboration avec son université : une convention rédigée par un juriste qui explicite leurs relations. Catalyse a bénéficié de locaux dans l'enceinte de l'université pour son démarrage, ainsi que du matériel scientifique présent dans le laboratoire de son fondateur ; et en contre partie, l'entreprise s'est engagée à accueillir de nombreuses thèses et de nombreux stagiaires pour les aider dans leurs recherches fondamentales. « *J'ai véritablement des intérêts communs avec l'université et ça marche très bien* » explique-t-il. « *La seule différence entre Catalyse à sa fondation et aujourd'hui, c'est qu'elle est installée ailleurs, dans une zone d'activité, une façon de couper le cordon ombilical ! Même sans couper les relations avec l'université, il fallait s'envoler* » renchérit-il.

Catalyse exploite le brevet déposé par l'Université de Provence en 1986 sur les polymères bactéricides, mais également d'autres brevets qu'elle a, depuis, déposés elle-même. Pour monter sa nouvelle équipe, Alain Périchaud a embauché des étudiants de son laboratoire qui lui semblaient impliqués dans la valorisation. Au tout début, l'équipe était composée de quatre chercheurs, et maintenant neuf personnes en font partie (*figure 3*).

Le capital est passé de 50 000 francs (capital de création) à 250 000 francs en 1992. Le chiffre d'affaires est lui de 410 000 euros en 2004. Cela prouve que, cette fois, la stratégie d'Alain Périchaud est la bonne. Chimiste organicien à la base, il exploite les réactions chimiques pour faire de la fonctionnalisation de polymères (*figure 4*) : « *au lieu de fabriquer un nouveau polymère, à partir de monomère par polymérisation, l'activité de Catalyse est orientée vers la transformation d'un polymère préexistant. Pour des raisons de coût, il m'a semblé plus intéressant de partir d'un polymère largement utilisé dans l'industrie, comme par exemple le PVC, et de le modifier chimiquement pour lui apporter de nouvelles fonctions plutôt que de le synthétiser à partir de monomères, ce qui impliquerait des frais de production beaucoup plus importants.* »

L'activité de Catalyse s'articule entre trois pôles : la Recherche et Développement interne, les prestations de services (ingénierie analytique et contrats de R & D) qui sont les ressources principales de l'entreprise, et le centre de formation.

Figure 3 - L'équipe de Catalyse.
De gauche à droite : Sonia Pachayan (service administratif et comptable), Lionel Panaïva (responsable laboratoire d'analyses), Stéphanie Di Domenico (responsable commercial), Sylvain Bianchi (stagiaire laboratoire R & D), Alain Périchaud (directeur scientifique), Mickaël Devassine, (ingénieur R & D, spécialité : encapsulation), Jean-François Barbier (gérant), Yannick Charvet (stagiaire laboratoire R & D), Karine Sudjian (technicienne de laboratoire), Pierre Ganet (ingénieur analyses), Monica Arnautu (ingénieur R & D, spécialité : photopolymérisation).

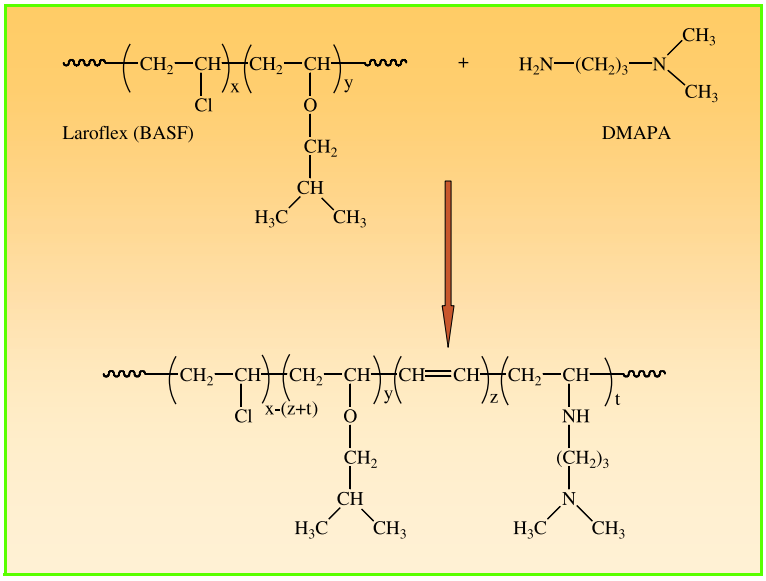


Figure 4 - Exemple du savoir-faire de Catalyse : la fonctionnalisation de polymères.

Tête à tête avec Alain Périchaud

Quels sentiments avez-vous sur votre métier ?
La chimie, c'est le plus beau métier du monde ! J'aime l'interface qui existe entre la chimie et énormément d'autres disciplines : la biologie, la biochimie, la physique, etc. Elle a des horizons immenses devant elle.

Quels conseils pourriez vous donner aux jeunes chercheurs ?
Créer une société et la faire vivre, honnêtement, si on n'y croit pas, « c'est galère ». Il vaut mieux ne pas le faire. Par contre, si vous êtes sûr, vous aurez un épanouissement complet. Jeune, je n'étais pas un bon étudiant. J'ai commencé à travailler lorsque j'ai compris à quoi servaient mes études. Si on a de la volonté, on y arrive, même si on n'a pas les capacités intellectuelles.

Que pourrait-on vous souhaiter ?
D'avoir 20 ans de moins car j'aurais 20 ans de plus pour continuer mon travail au sein de Catalyse ! Eh oui, c'est aujourd'hui, à 60 ans, que j'ai les meilleures idées…

La première activité correspond à la R & D faite sur fonds propres de Catalyse, et qui conduit à des dépôts de brevets pour la société. Le deuxième pôle rassemble l'ingénierie analytique et les contrats de R & D. L'ingénierie analytique consiste à caractériser des polymères et le contenu de leur formulation (additif, stabilisant...). Ce sont les entreprises qui passent commandes. « *Catalyse est spécialisée dans les analyses complexes qui font appel à des techniques très modernes et à des appareils complets permettant d'obtenir des renseignements très pointus* » précise Alain Périchaud. « *On fait appel à nous pour des analyses qui sont toujours un challenge ; cette activité plaît aux jeunes qui y travaillent justement parce que c'est, comme ils disent, « mission impossible »* ! » ironise-il. Les contrats de R & D, quant à eux, sont financés par des industriels qui en possèdent donc la propriété intellectuelle : ce sont eux qui déposent les brevets.

Enfin, Catalyse joue un rôle formateur depuis 1997 : « *Ce ne sont pas des formations qui porteraient préjudice aux formations de base que fait l'université* » tient à préciser tout de suite Alain Périchaud. Il s'agit de formations destinées à des ingénieurs qui veulent se recycler dans certaines technologies très particulières.

Entre deux mondes

L'originalité de Catalyse réside dans son savoir-faire concernant la modification chimique des polymères et ses relations privilégiées avec l'université. Même si elle est totalement indépendante financièrement de l'université, Alain Périchaud souhaite rester partagé entre ces deux mondes et désire les liens qui les unissent. La société Catalyse a ses racines à l'université et son fondateur évolue lui-même dans ces deux mondes. Preuve que mondes universitaire et industriel peuvent se comprendre.

(1) www.catalyse-fr.com

Laure Joumel
est journaliste scientifique.

Courriel : joumel@lactualitechimique.org

La Police scientifique enquête à Marseille

Émérence Marcoux et Laure Joumel

Microscopie infrarouge, spectroscopie Raman ou microscopie électronique à balayage, les techniques d'investigations physico-chimiques sont présentes quasiment à tous les stades d'une enquête scientifique. Le personnel des laboratoires des Polices scientifiques et techniques (PST) décortique et expertise les scellés retrouvés sur les scènes de crime. Philippe-Emmanuel Coiffait, directeur de la Police scientifique de Marseille, nous ouvre les portes de ses laboratoires.

Philippe-Emmanuel Coiffait

Directeur du laboratoire de la Police scientifique de Marseille depuis 1996

Formation
École Normale Supérieure de Saint-Cloud
Agrégation de sciences naturelles
Thèse d'État en géologie
Carrière universitaire dans le domaine de la géologie
Entrée dans la fonction publique après succès au concours ouvert par le Ministère de l'Intérieur

Quelle est la mission de vos laboratoires ?
Nous intervenons dans un certain nombre de domaines : la balistique (étude des armes) ; les documents, c'est-à-dire les faux (analyse d'écriture et des contrefaçons) ; la section « incendies et explosions », domaine où la chimie minérale et organique sont reines ; les microtraces et les stupéfiants. En ce qui concerne la biologie, c'est le travail sur l'ADN qui participe à la progression de l'enquête.

Sur combien de dossiers travaillez-vous par an ?
En 2004, nous avons traité 12 000 dossiers, correspondant à 25-30 000 scellés. Chacun fait l'objet d'une ou plusieurs analyses. Jusqu'à l'année dernière, nous étions le premier laboratoire de France dans le nombre de dossiers traités.

De quelles zones êtes-vous responsable ?
La laboratoire de Marseille est l'un des cinq laboratoires de la PST française. Les autres laboratoires sont situés à Lille, Paris, Lyon et Toulouse. Nous avons tous une compétence nationale, mais dans les faits, l'activité de notre laboratoire tourne essentiellement autour de la façade méditerranéenne.

Êtes-vous amené à travailler avec d'autres organisations ?
Dans le cas des incendies, nous travaillons avec les pompiers. Arrivés sur les lieux, ils appellent les services de police, de gendarmerie ou la justice, mais nous intervenons après eux.

Des laboratoires indépendants vous viennent-ils en aide ?
Non. Nous n'exerçons qu'avec les laboratoires du service public.

Dans le cas des stupéfiants, pouvez-vous remonter jusqu'au lieu de synthèse ?
C'est un des challenges que la police scientifique aimerait relever : retrouver un atelier de fabrication à partir d'une analyse chimique. La police française a exploré la composition isotopique de certains composants de drogues, mais pour l'instant cela n'a pas apporté de résultat éloquent.

Pourquoi ?
Pour deux raisons : l'isotope choisi n'était peut-être pas le meilleur. De plus, quand on effectue une analyse isotopique, c'est sur un élément donné. Dans ce cas, on peut trouver autant d'atomes provenant des stupéfiants que d'atomes issus de produits de coupage (produits ajoutés à la substance pure pour en augmenter le volume, ndlr). Une telle analyse supposerait donc qu'on ait pu isoler et extraire les produits stupéfiants de ces fameux produits de coupage, ce qui n'a toujours pas été fait.
J'ai vu des analyses comportant des drogues de synthèse, sans produits de coupage, en Pologne. Elles permettent à nos collègues de reconnaître sur des échantillons le type de laboratoire les ayant produit. Ils prétendent même pouvoir aller jusqu'au lot de fabrication. En France, nous n'avons pas cette performance, mais c'est une voie dans laquelle il conviendrait d'investir en R & D.

Et vous le faîtes ?
Non. Il ne faut pas oublier que nous ne sommes pas un laboratoire de R & D mais de prestations de services, c'est-à-dire que nous n'avons ni le temps, ni les moyens, ni le budget à y consacrer. Vu ma formation d'universitaire, je tiens profondément à cette partie recherche. Cependant, elle ne peut être qu'une activité annexe à notre objectif.

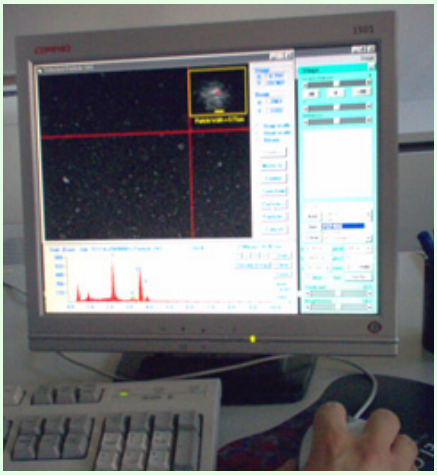
Mais alors, comment se déroule la R & D ?
Essentiellement par l'accueil de stagiaires en fin d'études ou en thèse, qui explorent des pistes de recherches portant sur des sujets qui nous intéressent. Nous n'avons pas à proprement parler d'activité de recherche pure.

Quelles techniques utilisez-vous ?
En physico-chimie, nous possédons deux microscopes électroniques à balayage couplés à un analyseur X, un dispositif de fluorescence X, un spectromètre et un microscope IR (FTIR).

Figure 1 - Le laboratoire de la section physico-chimie possède aussi un microscope optique permettant d'étudier les indices sous forme de traces et de poussières.

Quand et pourquoi fait-on appel à la Police scientifique ?

Il faut déjà faire un petit rappel du fonctionnement de la Police nationale. Depuis le 1er décembre 2004, les cinq laboratoires de la PST ont quitté le giron de la police judiciaire et sont regroupés dans un même établissement public : l'INPS (Institut National de Police Scientifique). La Police judiciaire est une police spécialisée : brigade criminelle, répression du banditisme, brigade financière, stupéfiants, œuvres d'art.
On fait appel à elle uniquement dans un cadre juridique sur réquisitions d'OPJ (officiers de Police judiciaire : policiers, gendarmes) dans le cadre de l'enquête préliminaire (article 77-1 du Code de procédure pénale, ou CPP), du flagrant délit (art. 60 du CPP), de la découverte de cadavre (art. 74 du CPP), sur réquisition des procureurs de la République sur commission rogatoire (art. 81, 151 et 152 du CPP), ou sur missions d'expertises ordonnées par les juges d'instructions (art. 156 à 159 du code de procédure pénale).



A l'écran, nous observons la surface d'un tampon noir, terme policier. C'est un plot utilisé en analyse par microscopie électronique par balayage dans les prélèvements de résidu de tir. Il s'agit de l'image des particules présentes sur le plot. Les taches noires sont en réalité les particules lourdes retenues par le logiciel. Ce prélèvement doit être fait très rapidement, car au bout de quelques heures, il n'y a plus de traces de poudre sur les mains.

Un ingénieur de la section physico-chimie nous explique son travail sur les peintures automobiles « Je travaille sur des résidus de peinture laissés lors de chocs ou d'accidents de la route. Généralement, on utilise l'infrarouge. Cette analyse permet de déterminer les différentes couches de peinture de l'automobile. Analysées une par une, elles nous permettent notamment de déterminer la nature du liant. On effectue aussi des analyses complémentaires par spectrométrie Raman pour découvrir la nature des pigments que l'on trouve dans la couche colorée. Une analyse élémentaire nous fournit la composition chimique du revêtement, comme les charges minérales ou les pigments qui diffèrent selon les véhicules. Quand on a des traces ou des fragments infinitésimaux, on utilise la microscopie IR, avec des prélèvements sous loupe binoculaire à la pointe fine. L'idéal pour nous ? Une écaille de peinture ! Elle donne tout le système des couches et nous pouvons alors remonter jusqu'au modèle et au trimestre de fabrication. »

Vous sentez-vous plus scientifique ou policier ?
Il est évident que mes collaborateurs sont, avant tout, scientifiques, mais nous sommes placés à l'articulation de trois mondes aux exigences très différentes. Le monde scientifique avec ses impératifs de rigueur : nous visons le zéro faute, c'est notre mission. Le monde policier réclame quant-à-lui rapidité et résultats en raison des délais imposés par les procédures judiciaires : garde à vue, détention provisoire... Enfin, nous sommes liés au monde de la magistrature, celui de la perfection dans la forme, d'où un grand respect de celle-ci et l'importance de la section Assurance qualité. C'est un métier passionnant, mais avec une véritable quadrature du cercle.

De la récolte des échantillons à l'expertise des scellés : quelles formations pour les différents acteurs ?

…sur la scène du crime ou du délit…
Tout commence sur le terrain où les enquêteurs spécialisés prélèvent les indices et mettent tout en œuvre pour garantir leur conservation. Par exemple, un vêtement taché de sang devra être congelé, des échantillons de peinture prélevés au moyen d'un scalpel… Toutes ces techniques, les officiers de Police judiciaire les acquièrent au cours d'une formation spécifique assurée par la police. Leur rôle est primordial car comme l'a souligné P.-E. Coiffait, une analyse chimique, aussi excellente soit-elle, ne vaut rien si elle est réalisée sur un échantillon n'ayant aucune signification.
…dans les laboratoires de la PST…
C'est dans les laboratoires que techniciens et ingénieurs procèdent à l'ouverture des scellés et aux expertises demandées par les magistrats ou les services de police.
Les techniciens sont recrutés sur concours national au niveau baccalauréat. Cette année par exemple, vingt-sept techniciens supplémentaires accomplissent leur mission d'aide à l'enquête au sein de la PST : vingt en biologie, quatre en informatique, deux en chimie et un en électricité. Les ingénieurs (niveau bac + 5) intègrent également les rangs de la PST par concours. En 2005, huit biologistes, trois informaticiens, cinq toxicologues, un responsable en hygiène et sécurité et un ingénieur en assurance qualité ont été recrutés.
Le nombre de postes à pourvoir par spécialité est défini chaque année par décision ministérielle et les concours ont lieu en avril. Avis aux amateurs…
- Pour en savoir plus : http://www.interieur.gouv.fr/

Armelle Ouali
Présidente du club des jeunes de Languedoc-Roussillon de la SFC

La chimie dans les six sections de la Police scientifique

• ***Balistique*** : on y trouve un peu de chimie, avec le remontage du numéro de série. Quand celui-ci est limé ou meulé, une réaction permet de remonter au numéro par l'attaque du métal avec un acide faible. Il agit là où le réseau métallique a été délabré par un poinçon, et bien que le numéro ne soit alors plus visible à l'œil nu, la chimie permet de le remettre en évidence.
• ***Documents*** : l'utilisation de la chimie intervient dans l'analyse des contrefaçons et des différents types d'encres. La PST de Marseille n'est cependant pas spécialisée en chimie des encres, notamment par manque d'équipements lourds tels que le spectromètre Raman, l'outil de choix pour cette analyse. Ce domaine est encore à développer.

Au premier plan, la contrefaçon est parfaite ; le faussaire n'a pas eu le temps de poser la couche de jaune sur la deuxième planche.

• ***Microtraces*** : la section est appelée ici **physico-chimie**. Elle concerne les toutes petites traces, quelles que soient leurs origines. Elles peuvent être biologiques comme les pollens ou les diatomées (petites algues vivant dans l'eau et dont l'étude permet de comparer l'eau retrouvée dans les poumons d'un noyé et l'eau de noyade). Cette section examine aussi les résidus de fumées de tirs, avec des recherches d'atomes métalliques par l'intermédiaire d'un microscope à balayage électronique.
• ***Stupéfiants*** : cela correspond à toutes les recherches de produits psycho-actifs. On y travaille sur l'échantillon en tant que tel, c'est-à-dire soit la substance, soit des contenants susceptibles d'avoir été en contact : balances, plateaux de balance, sacs…
• ***Toxicologie*** : il s'agit ici de la recherche de toxiques, à savoir de produits ingérés dans un organisme. Ces échantillons, qui viennent de l'Institut médico-légal, proviennent de tout ce que les différents compartiments de l'organisme peuvent fournir : bile, sang périphérique et sang du cœur. Ce dernier est l'objet de phénomènes de relargage chimique à partir du muscle cardiaque vers l'estomac, et de l'estomac vers le cœur. C'est pour cela que lors d'une autopsie, on prélève du sang périphérique aux extrémités des membres, moins sujet aux phénomènes de relargage à partir du muscle cardiaque ou du contenu stomacal. Si l'individu est vivant, on effectue les analyses sur l'urine, la bile et le sang. Tous les laboratoires d'analyse savent le faire. Les prélèvements autopsiques, où le corps a commencé le processus chimique de décomposition et de putréfaction, relèvent d'une recherche plus spécialisée. Seuls les laboratoires de la PST les pratiquent.

La Police scientifique de Marseille constitue actuellement une photothèque des diatomées de la région Méditerranéenne : une première en France.

• ***Section Assurance Qualité***

Des indices décelés dans les scellés
Interview de Mme C., spécialiste en résidus de tirs

Seuls les officiers de la Police judiciaire sont habilités à poser les scellés sur les indices récoltés.

Vous demande-t-on de jouer le rôle d'expert dans des procès ?
Cela coule de source. Mes collègues et moi sommes experts dans des procès, pour expliquer nos résultats à la Cour. Si ce n'est pas le cas, nous sommes de toute façon convoqués et nous devons prêter serment. En France, les experts prennent la parole une fois que les policiers ont relaté les faits, et que le (ou les) inculpé(s) et la partie civile se soient exprimés. Le droit français étant basé sur l'intime conviction, quelqu'un peut être accusé sans preuve à charge. *A contrario*, une personne peut être relaxée grâce à des preuves. Il est très important pour l'expert de bien se faire comprendre, d'autant que ses propos seront confrontés à ceux d'autres experts.

Arrive-t-il que des enquêtes soient résolues ou débloquées uniquement grâce à l'analyse effectuée par les services de chimie de la PST ?
Non, la chimie conforte la biologie, mais il faut de tout dans une enquête ; seules la biologie moléculaire et la toxicologie apportent une preuve irréfutable.

Qui relève les indices ?
Ce sont les OPJ (officiers de Police judiciaire) ou les ingénieurs et les techniciens du laboratoire, mais nous ne sommes pas habilités à faire des scellés. Nous avons juste le droit de les ouvrir, de les exploiter et de les remettre. Par contre, nous pouvons suggérer d'en faire quand nous sommes sur le terrain.

Cette récolte est-elle toujours faisable ?
On a parfois des problèmes, par exemple pour les tags. Dans ce cas, on n'emporte pas un morceau de parpaing, par exemple, mais on prélève un échantillon avec un scalpel. L'indice sera malheureusement souillé, car même en faisant au mieux, on récupère le support. L'analyse sera faite, mais les résultats qui en seront tirés ne seront que très peu exploitables, à moins d'interpeller l'individu en flagrant délit. De plus, le prélèvement ne se fait pas toujours dans le calme pour des raisons humaines, et cela rend plus difficile la tâche de la personne en charge.

Quels cas traitez-vous le plus souvent ?
Nous travaillons essentiellement sur les résidus de tirs, les imbrûlés d'amorces et les recherches de poudres dans les cas de tentatives d'homicides, d'homicides ou de braquages. C'est le GSR ou « guns shot residus ». Il représente 70 % des dossiers, mais 90 % de notre charge de travail.
Quel chemin empruntent les échantillons entre le moment où ils sont collectés et les résultats ?
Après récolte sur le terrain et examens, le tout est archivé au greffe du tribunal. On les garde là-bas longtemps car on peut avoir des analyses à refaire, des contre-expertises. Une fois exploités, ils sont détruits dans des conditions bien précises (incinérateurs...).

E. Marcoux

Émérence Marcoux et **Laure Joumel** sont journalistes scientifiques.

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

L. Joumel

Construction du diagramme binaire isobare eau-propan-1-ol

Jean-Christophe Hannachi

Résumé Cet article présente un TP dont l'objet est la construction du diagramme binaire isobare eau-propanol. Les valeurs obtenues permettent d'étudier la distillation de ce mélange et en particulier, de mettre en évidence l'azéotrope.

Mots-clés **Diagramme binaire, distillation, azéotrope, réfractométrie.**

Abstract **Binary isobar diagram of water-propan-1-ol's construction**
This article introduces some practical work whose goal is to draw the temperature-composition phase diagram of water-propanol. The values obtained make it possible to study the distillation of the mixture and in particular to focus on the azeotrope.

Keywords **Binary diagram, distillation, azeotrope, refractometry.**

Dans un enseignement de chimie, certains chapitres sont difficiles à illustrer en travaux pratiques. Le cours sur les diagrammes binaires fait partie de cette catégorie, les manipulations pas trop gourmandes en solvants ou verrerie spécifique n'étant pas légion. Dans cet article, est proposé un TP simple qui permet d'obtenir le diagramme binaire liquide-vapeur isobare (à pression atmosphérique) entre l'eau et le propan-1-ol (appelé dans la suite propanol). Il peut s'adresser par exemple à une classe préparatoire aux grandes écoles (CPGE) de 2e année (ce thème apparaissant explicitement dans les nouveaux programmes de TP de la filière mathématiques et physique, MP), et peut également intervenir dans la préparation des concours de recrutement de l'éducation nationale. En plus de la partie spécifique sur les binaires et la distillation, cette expérience met l'accent sur la méthode réfractométrique et utilise un montage de verrerie original et intéressant. Pour obtenir un beau diagramme, ce TP nécessite une grande application de la part des élèves ; il y a donc un challenge intéressant lors de la séance.

Choix du système étudié [1]

L'objectif étant de faire une manipulation réalisable dans un laboratoire de lycée, le premier constituant chimique choisi est l'eau (C_1) auquel il reste à ajouter un solvant organique (C_2). Les contraintes sont nombreuses : la miscibilité des deux liquides doit être totale à température ambiante, le solvant choisi doit être peu onéreux et de manipulation simple, et le diagramme final doit être intéressant. La famille des alcools retient vite l'attention. Sachant que dès le butan-1-ol, on observe des phénomènes de démixtion à température ambiante, le choix est restreint. Après avoir écarté le méthanol (trop toxique et volatil), l'éthanol (azéotrope trop proche de l'éthanol pur), on arrive au propanol qui présente plusieurs avantages. En particulier, son point d'ébullition étant proche de celui de l'eau, le diagramme binaire risque d'avoir des fuseaux importants qui pourront être mis en évidence expérimentalement (voir *tableau I*). Cependant, la manipulation de cet alcool nécessite de prendre quelques précautions opératoires, liées surtout à son inflammabilité (F) ; ce composé est associé aux phrases R 11, 41, 67 et S 7, 16, 24, 26, 39.

Tableau I - Caractéristiques des constituants.

	Eau	Propanol
Formule semi-développée	H_2O	$CH_3–CH_2–CH_2–OH$
Poids molaire (g/mol)	18,0	60,1
Densité	1,0	0,80
Température d'ébullition (°C)	100	97
Point éclair (°C)	-	15

Pour analyser la composition des différents mélanges liquides, la méthode choisie est la mesure de l'indice de réfraction n. Ici apparaît un autre avantage du propanol : l'indice de réfraction des alcools croît avec la taille de la chaîne carbonée (*tableau II*). Ainsi, le propanol est à la fois totalement miscible à l'eau à température ambiante tout en ayant un indice de réfraction éloigné de celui de l'eau ; on gagnera donc en précision.

Tableau II - Indice de réfraction de différents alcools.

Alcools	Méthanol	Éthanol	Propan-1-ol	Propan-2-ol
n_D^{20} (1)	1,3280 - 1,3300	1,3600 - 1,3630	1,3837	1,3774

Courbe d'étalonnage

On cherche d'abord à tracer la courbe d'étalonnage reliant l'indice de réfraction n d'un mélange binaire liquide eau-propanol en fonction de la fraction molaire x_2 de l'alcool dans la phase liquide. En pratique, la température de la mesure est fixée à 25 °C à l'aide d'un bain thermostaté. Usuellement, les indices de réfraction sont plutôt tabulés à 20 °C, mais ce choix de température permet de réaliser cette expérience même par temps chaud. On utilise un réfractomètre d'Abbe qui, tout en utilisant la lumière blanche,

Tableau III - Indice de réfraction d'un mélange binaire eau-propanol.

V(C_1)	19	18	20	15	10	5	3	2	1	0,5
V(C_2)	1	2	5	10	15	15	17	18	19	20
x_2 (%)	1,2	2,6	5,7	13,8	26,4	41,8	57,6	68,3	82,0	90,6
***n* (25 °C)**	1,3360	1,3398	1,3475	1,3593	1,3696	1,3760	1,3796	1,3811	1,3827	1,3829

donne une valeur comparable à celle obtenue sur la raie D du sodium ; on obtient donc $n = n_D^{25}$.

Pour l'organisation de la séance, si l'on veut éviter les mesures multiples et fastidieuses, il peut être intéressant de ne faire déterminer à chaque groupe d'élèves qu'une partie du diagramme ; l'ensemble des valeurs obtenues sur la classe est mis en commun et permet d'obtenir le diagramme final. Ainsi, chaque groupe d'élèves fait un point de la courbe d'étalonnage, puis détermine deux points du diagramme binaire.

En pratique, dans un tricol de 100 mL, la première étape est de confectionner la charge pour une fraction molaire en propanol x_2 donnée (on donne en réalité les volumes engagés de C_1 et C_2 en millilitres ; les élèves calculent le x_2 associé). Après une homogénéisation vigoureuse (le système ne sera plus agité par la suite), chaque groupe mesure l'indice de réfraction n à 25 °C. Le mélange est conservé pour la suite de l'expérience.

Le *tableau III* présente un aperçu des résultats obtenus (le dernier chiffre donné pour n est estimé, on le laisse ici pour éviter d'ajouter une incertitude d'arrondi). On ajoute à ceci la mesure pour les liquides pris purs, et on obtient (toujours à 25 °C) :

n(eau) = 1,3325 et n(propanol) = 1,3830.

On peut remarquer que la valeur obtenue pour l'eau est en accord avec les valeurs des tables (pour l'eau pure, n_D^{24} = 1,33262 et n_D^{26} = 1,33241) [2]. On en déduit la courbe d'étalonnage (*figure 1*) sur laquelle on s'aperçoit que l'analyse du mélange liquide sera d'autant plus précise que celui-ci sera riche en eau. De plus, on voit déjà que le mélange binaire n'est pas idéal, la caractéristique n'étant pas une droite. Ceci était prévisible vu la nature des deux molécules mises en jeu.

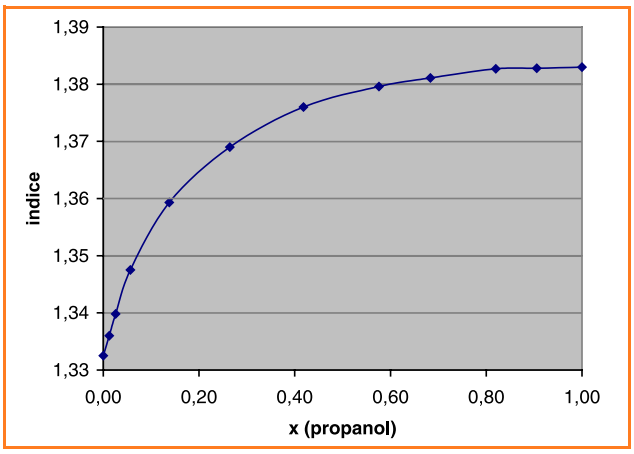


Figure 1 - Courbe d'étalonnage.

Obtention du diagramme binaire

Le tricol contenant le mélange précédent sert de base pour le montage expérimental de détermination du diagramme binaire.

Description du montage

Le tricol est muni d'un réfrigérant droit vertical et de deux bouchons en caoutchouc percés sur chaque tubulure latérale. Dans l'un, on introduit un thermomètre électrique. Dans l'autre, on introduit une pipette pasteur munie d'une mini poire d'aspiration. On confectionne, en humidifiant une bande repliée de papier absorbant, un réfrigérant de fortune qu'on entoure autour de la base de la pipette (voir *figure 2*).

Lors de la mise au point de l'expérience, je me suis heurté à des problèmes de reproductibilité dans la mesure des températures. Certaines précautions sont à prendre : le capteur de température doit être enfoncé au maximum sans toutefois entrer en contact avec la phase liquide. Le volume global de la phase liquide initiale (ici entre 20 et 25 mL) doit être ajusté suivant la nature de la verrerie et du thermomètre utilisés.

Figure 2 - Le montage expérimental.

Principe de la mesure

Le montage fini et le réfrigérant étant mis en marche, on porte le mélange à reflux. Il faut attendre suffisamment longtemps pour que la température soit bien stable (la valeur devant être constante pendant plusieurs minutes) : on obtient T. Pour récupérer la phase vapeur, on utilise la pipette pasteur qui fait office de microréfrigérant. Pendant le reflux initial, une goutte de liquide apparaît en bout de la pipette et stoppe la condensation. Pour prélever la phase

vapeur, on appuie quelques fois légèrement sur la mini poire pour libérer ainsi l'extrémité de la pipette. Les vapeurs entrent et se recondensent sur la partie refroidie : on obtient rapidement quelques gouttes de liquide. Le chauffage est alors coupé et retiré, le système est rapidement refroidi et sans attendre, on retire la pipette (on rebouche le trou du bouchon libéré) dont on obstrue l'extrémité avec l'index. Après avoir laissé refroidir le liquide prélevé, on mesure l'indice de réfraction n_{vap} des quelques gouttes correspondant à la phase vapeur recondensée. A l'aide de la courbe d'étalonnage, on estime y_2, la fraction molaire en propanol de la phase vapeur en équilibre, lors du reflux, avec une phase liquide à x_2 en alcool.

On obtient alors deux points du diagramme binaire : (x_2 ; T) qui appartient à la courbe d'ébullition, (y_2 ; T) qui appartient à la courbe de rosée.

Commentaires

En plus d'être facilement réalisable, le dispositif de prélèvement du distillat présente d'autres avantages. D'abord, on aurait pu envisager d'intercaler une pièce de verrerie plus volumineuse (par exemple un appareil de Dean et Stark) pour récupérer les vapeurs recondensées, mais ceci entraîne deux problèmes. D'une part, la verrerie intercalée sert de colonne de distillation et fausse la mesure. D'autre part, lors du reflux, tout le dispositif est mouillé par du liquide qui a une composition *a priori* distincte de la charge ; plus ce volume est important, plus la charge dévie de la composition x_2, valeur pourtant utilisée pour tracer le diagramme. Ici, la pipette pasteur prélève la phase vapeur directement dans le tricol et n'augmente pas notablement la taille du dispositif.

Valeurs obtenues

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le *tableau IV*. La dernière valeur (x_2 = 0,96) est à prendre avec précaution. D'abord, il est certain que l'incertitude pour prélever 0,2 mL d'eau est grande. Ensuite, on récupère un distillat très riche en propanol ; or dans ce cas, n varie peu avec la composition du mélange liquide, d'où une grande imprécision sur y_2. Ainsi, le positionnement des deux points associés à x_2 = 0,96 est entaché d'incertitudes, surtout celui lié à la courbe de rosée.

Mesure du point azéotrope

Pour confirmer et compléter le diagramme (voir *figure 3*), on associe à la construction précédente la détermination directe du point azéotrope. Pour cela, on effectue la distillation d'un mélange en utilisant par exemple une colonne Vigreux importante. La charge initiale ne doit pas être trop éloignée de l'azéotrope pour être sûr que la capacité de séparation de la colonne soit suffisante ; elle doit quand même en être un peu éloignée pour que la démonstration expérimentale et la discussion avec les élèves conservent toute sa pertinence. Ainsi, partant d'une charge 80 % en propanol (en volume), avec une colonne Vigreux de 40 cm, on obtient un distillat à 87,2 °C qui présente un indice de réfraction n = 1,3758, soit une fraction molaire de 0,42 en propanol. **L'azéotrope expérimental correspond donc au point de coordonnées (0,42 ; 87,2)**.

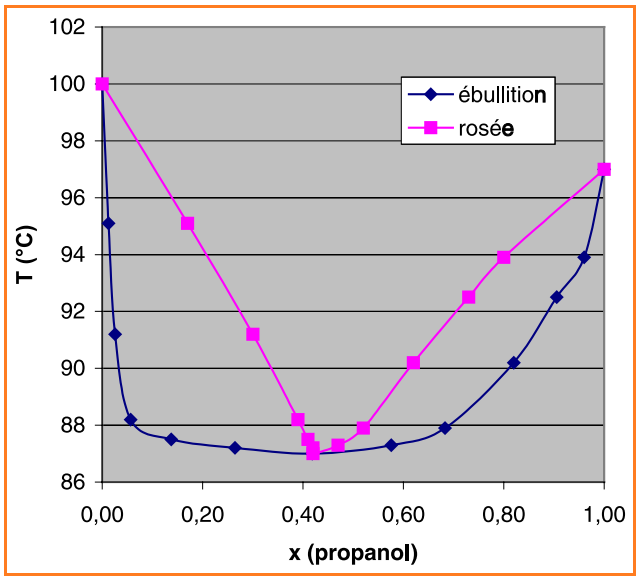


Figure 3 - Diagramme binaire eau-propanol.

Dans la littérature [3], l'azéotrope est donné à 88,1 °C et 71,8 % en propanol (en masse) ; ceci implique un point azéotrope de coordonnées (0,43 ; 88,1). L'accord au niveau de la composition est très bon. En revanche, on observe un décalage de près de 1 °C sur la température de l'azéotrope. Devant ce problème, un essai avec le même montage a été fait sur de l'eau distillée pure : la température du reflux s'est stabilisée à 99,3 °C (on laisse quand même 100 °C sur le diagramme pour des raisons de clarté). Il semblerait donc que le diagramme obtenu expérimentalement soit légèrement décalé en température. On peut expliquer ceci soit par un léger défaut de référence du thermomètre, ses mesures relatives restant correctes ; soit en raison de la valeur de la pression à laquelle est faite l'expérience (variable suivant le temps, influencée aussi par l'aspiration de la hotte).

Conclusion

Cette expérience a pour thème central les diagrammes binaires. La méthode expérimentale utilisée et les précautions qui l'entourent permettent d'illustrer et de discuter les propriétés de ces diagrammes. Ce TP fait également

Tableau IV - Valeurs obtenues.

$V(C_1)$	19	18	20	15	10	5	3	2	1	0,5	0,2
$V(C_2)$	1	2	5	10	15	15	17	18	19	20	20
x_2 (%)	1,2	2,6	5,7	13,8	26,4	41,8	57,6	68,3	82,0	90,6	96,0
T (°C)	95,1	91,2	88,2	87,5	87,2	87,0	87,3	87,9	90,2	92,5	93,9
n_{vap}	1,3626	1,3714	1,3749	1,3757	1,3760	1,3760	1,3774	1,3783	1,3803	1,3816	1,3823
y_2 (%)	17	30	39	41	42	42	47	52	62	73	80

intervenir de la verrerie usuellement utilisée en chimie organique et met en avant la méthode réfractométrique, les points d'intérêts sont multiples. En outre, à travers la mesure du point azéotrope par une distillation sur colonne, on peut utiliser directement le diagramme obtenu pour expliquer quelques applications courantes relatives aux diagrammes binaires.

Du point de vue pratique, si l'on veut limiter la quantité de propanol utilisée (tel qu'il est décrit dans ce texte, ce TP nécessite au moins 150 mL d'alcool) et faciliter les mesures, on peut se limiter à la construction du fuseau de gauche en ajoutant des solutions initiales de composition inférieure à celle de l'azéotrope. Les mélanges analysés seront plus riches en eau et donc, les indices de réfraction seront plus étalés, les éventuelles erreurs de mesure auront moins de conséquences.

Notes et références

[1] Toutes les données sont accessibles dans les catalogues usuels de produits chimiques, par exemple celui de Acros.
[2] Bernard M., Busnot F., *Usuel de chimie générale et minérale*, 2e ed., Dunod, **1996**.
[3] *Handbook of Chemistry and Physics*, 54e ed.

Jean-Christophe Hannachi
est professeur de chimie en PC* au lycée Pierre de Fermat à Toulouse*.

* Lycée Pierre de Fermat, Parvis des Jacobins, BP 7013, 31068 Toulouse Cedex 07.
Courriel : jc.hannachi@wanadoo.fr

La saga de l'antimoine

Jean-Dominique Bourzat

Résumé L'antimoine est peut-être l'un des éléments chimiques les plus anciennement connus, mais est paradoxalement l'un des moins étudiés. Déjà dans la Haute Égypte, les femmes utilisaient le khôl, ou sulfure d'antimoine naturel, pour se farder les yeux. Après la guérison de Louis XIV du typhus, par l'administration du vin émétique, l'antimoine devint le médicament le plus efficace contre les fièvres et fut reconnu par l'Université. De nos jours, on utilise toujours des dérivés de l'antimoine tel que le Glucantime® pour vaincre des maladies parasitaires comme la leishmaniose ou le kala-azar. En mécanique, l'antimoine est utilisé dans les alliages antifriction.

Mots-clés **Antimoine, vin émétique, foie d'antimoine, beurre d'antimoine, tartre émétique, leishmaniose, kala-azar.**

Abstract **The saga of Antimony**

Antimony is perhaps one of the oldest known but also the least studied chemical elements. Already, in old Egypt, women would make up their eyes with khol, or antimony trisulfide. After King Louis XIV's recovery from typhus thanks to emetic wine, antimony became the most effective drug against fevers and it was recognized by the University. Nowadays, antimony compounds, such as Glucantime®, are still used to cure parasitic diseases such as leishmaniasis or kala-azar. In mechanics, antimony is used in alloy to avoid frictions.

Keywords **Antimony, emetic wine, flowers of antimony, butter of antimony, tartar emetic, leishmaniasis, kala-azar.**

La connaissance et l'utilisation de l'antimoine remonte à la plus haute Antiquité. Lors des fouilles de Tello, effectuées en 1877 dans l'ancienne cité de Lagash en Chaldée, le diplomate et archéologue Gustave Chocquin de Sarzec trouva des fragments d'un vase qui se révéla être en antimoine pur d'après les analyses qu'en fit Marcelin Berthelot [1]. Sarzec établit que ce vase datait du début de la civilisation sumérienne, 4000 av. J.-C.

La première utilisation de l'antimoine fut d'ordre cosmétique puisque sous la Haute Égypte, les femmes utilisaient déjà le sulfure d'antimoine naturel, ou khôl, pour se farder les yeux. Mais ce fut son emploi, lors de la découverte de l'imprimerie, dans la fabrication des caractères qui le rendit indispensable. En effet, l'addition d'antimoine au plomb permet aux caractères d'imprimerie de résister à l'écrasement.

De nos jours, on utilise surtout l'antimoine dans les alliages antifrictions à une teneur de l'ordre de 15 à 25 %.

L'étymologie du mot antimoine est controversée. Le *Grand Dictionnaire universel* du XIX^{e} siècle nous dit : « *Selon les uns, du grec anti ; à l'opposé de, et monos ; seul, parce qu'on a cru longtemps que ce métal ne se trouvait jamais pur. Selon d'autres, de anti ; et moine ; parce que l'action énergique de cette substance aurait été funeste à des moines qui en étudiaient les propriétés ; étymologie plus que ridicule, qui n'a aucune authenticité.* » Paul Pascal écrit dans son *Nouveau Traité de chimie minérale* [2] que l'origine du mot antimoine semblerait provenir de l'arabe *athmond*, qui en latin se serait transformé en *athmodium*, puis *athimodium*, et enfin *antimonium*. Selon Pline, les Latins l'appelaient *stibium*.

Mais la grande aura qu'a eu jadis l'antimoine reste attachée aux pratiques des alchimistes. Ils le considéraient comme la matière idéale pour accéder à l'or par une longue suite d'étapes de calcinations, dissolutions et précipitations qu'ils gardaient jalousement secrètes, ou qu'ils ne divulguaient qu'aux seuls initiés dans un langage hermétique pour le profane.

Nicolas Lemery (1645-1715), gravure de Nicolas Pitau.

Nicolas Lémery écrit à ce sujet dans son célèbre *Cours de Chymie* [3] : « *L'antimoine ne se dissout bien qu'avec l'eau régale, et c'est ce qui a fait croire à beaucoup d'alchimistes que ce minéral était un or imparfait ou le premier être de l'or. Ils l'ont nommé tantôt Lion rouge, tantôt le Loup, parce qu'étant ouvert, il devient rouge et qu'il dévore tous les métaux, excepté l'or. Ils l'ont nommé la racine des Métaux, à cause qu'on en trouve dans les mines métalliques ; d'autres fois, Protée, parce qu'il reçoit diverses formes et couleurs ; d'autres fois, Plomb Sacré, le Plomb des Philosophes, le*

Plomb des Sages, parce qu'ils ont cru qu'il avait du rapport à la nature de Saturne qui dévorait ses enfants, comme il dévore les métaux. Ils lui ont donné encore beaucoup d'autres noms qu'il n'est pas nécessaire que je rapporte ici. Ils ont travaillé avec grande application sur ce minéral en cherchant la pierre philosophale. »

Dans cette quête de l'or par les alchimistes, Lémery nous livre son opinion : « *L'avarice qui de tout temps a régné sur l'esprit des hommes n'a pas laissé celui des chimistes en repos sur le sujet de faire de l'or. Ils ont cru que la production de ce métal était le but où la nature tendait dans les mines et qu'elle avait été empêchée et détournée quand elle avait produit les autres métaux, qu'ils ont nommés* imparfaits.

Sur cette pensée, ils n'ont épargné ni leur temps, ni leur peine, ni leur bourse pour achever de cuire et de perfectionner ces métaux et pour les convertir en or. C'est ce travail qu'ils ont appelé le grand Œuvre, *la recherche de la* Pierre philosophale.

Quelques-uns d'eux pour y parvenir font un mélange de ces métaux avec des matières qui servent à les purifier de leurs parties les plus grossières et les font cuire par de grands feux ; les autres les mettent digérer dans des liqueurs spiritueuses, voulant par là imiter la chaleur dont la nature se sert, et prétendant les faire pourrir, pour en tirer ensuite le mercure, qu'ils disent être une matière très disposée à faire de l'or. Les autres recherchent la semence de l'or dans l'or même, et ceux-là se tiennent assurés de l'y trouver, de même qu'on trouve la semence d'un végétal plutôt dans le végétal même qu'ailleurs. Pour ce faire, ils ouvrent l'or par des dissolvants qu'ils croient les plus propres, puis ils le mettent digérer par des feux de lampe ou par la chaleur du soleil ou par celle du fumier ou par quelque autre degré de feu toujours égal, et qui approche le plus du naturel, afin d'en tirer le mercure, car ils veulent que si l'on avait ce mercure, et qu'on le mît dans la terre, il produirait de l'or, de même qu'une semence produit une plante.

Les autres cherchent la semence de l'or dans les minéraux, comme dans l'antimoine, où ils veulent qu'il y ait un soufre et un mercure semblables à ceux de l'or. Les autres la recherchent dans les végétaux, comme dans le miel, dans la manne, qui en sont tirés, dans le sucre, dans le vin, dans le rossolis, dans le romarin, dans le cétérach. Les autres, dans les animaux, comme dans les gencives, dans le sang, dans les urines, et les autres enfin, qui croient bien raffiner, vont chercher la semence de l'or dans le soleil et dans la rosée, car quelques astrologues ont été jusqu'à cet excès de folie, d'assurer que le soleil est un or fondu au centre du monde, et coupellé par le feu des astres qui l'environnent, et que les rayons qu'il jette et qu'il fait briller de toutes parts proviennent des étincelles qui s'en détachent, de même qu'il arrive dans la purification de l'or par la coupelle. »

En thérapeutique, l'antimoine fait son apparition au XVI^{e} siècle avec Paracelse qui se qualifiait lui même de médecin spagyriste car il accordait aux métaux les plus grandes vertus curatives. En fait, il semblerait que les grands maîtres de la médecine et de l'alchimie arabe, Geber puis Rhazès, l'aient utilisé avec succès dès les VIII^{e} et IX^{e} siècles ; l'appellation *athmond* ayant été donnée par Geber lui-même.

Mais l'ouvrage qui contribua le plus à introduire l'antimoine en médecine aurait été écrit par le moine Basile Valentin, dont l'existence même est très controversée. Ainsi le livre qu'on lui attribue généralement, *Triumphwagen des Antimonii* (*Le char triomphal de l'antimoine*) [4], aurait été écrit en 1599 par son éditeur, Johan Thölde, trésorier

Paracelse (1465-1530), Quentin Metsys, Musée du Louvre.

municipal à Frankenhausen (Thuringe) ; à moins que ce ne fût par J. Tancke (1537-1609), professeur d'anatomie à Leipzig. Quoiqu'il en soit, Basile Valentin passe pour être avec Paracelse l'un des fondateurs de la chimie médicinale. L'un des premiers, il conseilla l'usage de l'antimoine comme médicament, partant de la constatation qu'étant utilisé pour séparer l'or de ses impuretés, il devait avoir les mêmes effets sur l'organisme humain.

Après des débuts prometteurs en médecine, l'antimoine devint l'objet d'une guerre sans merci entre les écoles de médecine de Paris et de Montpellier aux XVII^{e} et XVIII^{e} siècles. G. Mascherpa a décrit dans *L'Actualité Chimique* de 1982 [5] cette nouvelle version des guerres picrocoliennes entre les deux facultés, à partir de la thèse de médecine de Pascal Pilpoul, soutenue en 1928 [6].

Prétextant quelques accidents dus à l'utilisation de doses inappropriées d'antimoine ou à un antimoine impur contenant de petites quantités d'arsenic, la Faculté de médecine de Paris, sous l'impulsion de Jacques Grévin, réussit à faire interdire en 1566 par le Parlement de Paris l'usage de l'antimoine à des fins thérapeutiques. Il s'en suivit un affrontement qui devait durer exactement 100 ans de 1566 à 1666, et est passé à la postérité sous le nom de « Querelle de l'antimoine ».

La Faculté de médecine de Paris restait attaché aux doctrines obsolètes d'Hippocrate et de Galien, refusant tout apport de la chimie à la médecine. Celle de Montpellier, au contraire, était acquise aux idées nouvelles. Plus ancienne que celle de Paris, l'école de Montpellier avait bénéficié de l'arrivée des médecins alchimistes, arabes et juifs chassés d'Espagne par la reconquête. Elle était donc naturellement ouverte à l'iatrochimie(1) prônée par Paracelse. Ce dernier dénonçait la doctrine de Galien en refusant d'attribuer les dérèglements morbides aux altérations des humeurs, et en considérant la maladie comme l'affection particulière et locale d'un organe ou d'un ensemble d'organes. En démolissant la théorie des quatre éléments, chère à l'école de Paris, il proclama la nécessité d'une étude rigoureuse des propriétés médicamenteuses des minéraux et des végétaux.

La rupture était consommée, chaque faculté alla jusqu'à interdire l'exercice de la médecine aux tenants de la partie adverse. Cette guerre de tranchées connut un dénouement inattendu provoqué par la maladie de Louis XIV durant la campagne de Flandre. Lors du siège de Dunkerque en juin 1658, le roi, âgé de 20 ans, fut atteint à Calais d'une fièvre

pourprée qui pourrait être, selon l'analyse des symptômes faite par Rémi Biet en 1980 dans sa thèse de médecine [7] à partir de la description qu'en donna Vallot premier Médecin du roi, un *typhus exanthématique à rickettsia prowaseki*, ayant comme vecteur le pou. Devant l'avancée du mal et craignant une issue fatale, Vallot, sous l'adjonction de Mazarin, se résolut à lui administrer le vin émétique contre l'avis unanime de la Faculté de médecine de Paris et de son représentant officiel Guy Patin. Vallot écrit dans le *Journal de la santé du Roi Louis XIV* [8] :

« *Je fis mêler trois onces*(2) *de vin émétique avec trois prises de tisanes laxatives, et sur-le-champ je lui fis prendre une tierce partie de tout ce mélange, qui réussit si bien et si heureusement que le Roi fut purgé vingt-deux fois d'une matière séreuse, verdâtre et un peu jaune, sans beaucoup de violence, n'ayant vomi que deux fois environ quatre ou cinq heures après la médecine. L'effet fut si prodigieux et l'opération si grande que nous reconnûmes un changement notable et une diminution de la fièvre et de tous les accidents, de sorte que tous ont sujet de rendre grâce à Dieu d'avoir en si peu de temps tiré le Roi de la dernière extrémité où il était, par un remède qui donnait de l'appréhension à ceux qui n'avaient point encore éprouvé sa vertu.* »

Malgré des combats d'arrière-garde du fanatique Guy Patin qui prétendait : « *Ce qui a sauvé le Roi, a été son innocence, son âge fort et robuste, neuf bonnes saignées et les prières des gens de bien comme nous* », la guerre était terminée et le Parlement de Paris autorisa à nouveau l'antimoine en 1666. Il devint alors le médicament en vogue et fut paré de toutes les vertus. Le vin émétique qui avait sauvé Louis XIV était une préparation bien connue au XVII^{e} siècle. Il était obtenu à partir de foie d'antimoine, ou trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), et de vin blanc. Nicolas Lémery nous en donne une bonne description [3] :

« ***Foie d'Antimoine*** (Sb_2O_3) :

Cette préparation est un antimoine ouvert par le salpêtre et par le feu qui l'ont à demi vitrifié et qui lui ont donné une couleur de foie.

Prenez seize onces d'antimoine et autant de salpêtre ; réduisez-les en poudre et les mêlez exactement ensemble ; mettez ce mélange dans un mortier de fer et le couvrez d'une tuile ; laissez néanmoins une ouverture, par laquelle vous introduirez un charbon ardent de feu, puis vous le retirerez, la matière s'enflammera, et il se fera une grande détonation, laquelle étant passée et le mortier refroidi, vous le renverserez et vous frapperez contre le cul afin de faire tomber la matière. Vous séparerez ensuite par un coup de marteau les scories d'avec la partie luisante qu'on appelle Foie d'Antimoine *à cause de sa couleur.*

***Pour faire le vin émétique**, il faut mettre tremper une once de ce foie d'antimoine en poudre dans deux livres de bon vin blanc l'espace de vingt-quatre heures, puis le laisser reposer. La dose de ce vin est depuis demi-once jusqu'à trois onces.* »

Dans cette préparation du foie d'antimoine ou trioxyde d'antimoine, le nitrate de potassium oxyde le trisulfure d'antimoine appelé à l'époque antimoine. L'antimoine métallique étant, lui, nommé régule d'antimoine. On peut proposer la réaction donnée dans le *schéma 1*.

Le foie d'antimoine est donc un mélange de trioxyde d'antimoine de sulfate et de sulfite de potassium. Par lavages répétés avec de l'eau tiède, Lémery élimine les sels de potassium et obtient du trioxyde d'antimoine purifié qu'il appelle « *Crocus Metallorum* ».

Le trioxyde d'antimoine n'étant que très faiblement soluble dans l'eau à température ambiante, le vin blanc ne doit en dissoudre que fort peu. Par contre, la faible quantité de monotartrate de potassium dissoute dans le vin blanc (solubilité dans l'eau à 20°C : environ 6 g/L) peut former avec le trioxyde d'antimoine du tartratre double d'antimoine et de potassium (tartre émétique) beaucoup plus soluble dans l'eau et dans le vin blanc.

Une autre application de l'antimoine fut apportée en 1784 par Raphaël-Bienvenu Sabatier qui devint le chirurgien de Napoléon I^{er} sous le Premier Empire. Dans un mémoire lu à l'Académie royale des sciences [9] le 13 novembre 1784, il exposa comment il avait avec succès, grâce au beurre d'antimoine ($SbCl_3$), réussi à prévenir de la rage un jeune homme victime au mois de février 1782 d'un chien supposé enragé qui lui avait affligé de nombreuses et graves morsures.

Vingt-huit heures après avoir été mordu, le jeune homme fut soigné par Sabatier : « *Les morsures et les plaies étaient au nombre de vingt-cinq et les égratignures remarquables, au nombre de cinquante. Je n'eus pas besoin d'inspirer du courage au malade, quoique le supplice auquel il allait être exposé dût être bien long. Les ouvertures faites par les dents de l'animal et les égratignures furent incisées en étoile à une profondeur plus ou moins grande, ensuite, je cautérisai les premières avec le beurre d'antimoine liquide, dans lequel j'avais trempé des pinceaux de linge roulé sur des brins de bouleau, et je brûlai les secondes, à plusieurs reprises, avec de grosses aiguilles montées sur des allumettes, et rougies à la flamme d'une bougie*. »

Huit mois après ce traitement énergique, le jeune homme blessé était en parfaite santé, alors que le jardinier de la maison qui avait été mordu à la lèvre par le même chien deux jours avant lui, et dont la plaie n'avait pas été cautérisée par le beurre d'antimoine mais simplement recousue, mourut de la rage deux mois après. On voit donc qu'on était en mesure, plus de cent ans avant Pasteur, de prévenir la rage chez les personnes mordues par des animaux porteurs du virus.

Nicolas Lémery décrit dans son *Cours de Chymie* [3] cette préparation de beurre d'antimoine :

« ***Beurre, ou Huile glaciale d'Antimoine*** ($SbCl_3$) :

Cette préparation est un antimoine rendu caustique par des acides.

Pulvérisez et mêlez exactement six onces de régule d'antimoine avec seize onces de sublimé corrosif ; mettez ce mélange dans une cornue de verre, de laquelle la moitié demeure vide ; placez votre cornue sur le sable, et, après y avoir adapté un récipient et luté les jointures, il faut faire dessous un petit feu au commencement, pour échauffer la cornue, puis l'augmenter jusqu'au second degré, il distillera une liqueur qui se congèlera dans le récipient ; continuez le même degré de feu jusqu'à ce qu'il ne sorte plus rien ; retirez alors le récipient et en mettez un autre rempli d'eau à la place ; augmentez le feu par degrés jusqu'à faire rougir la

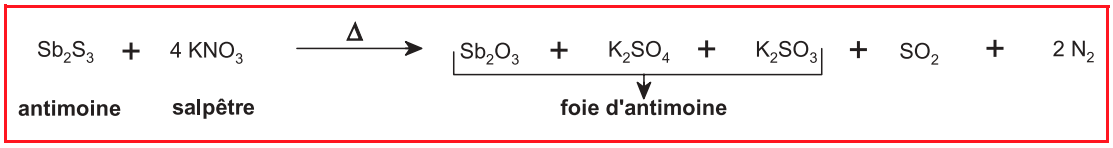


Schéma 1.

cornue ; il coulera du mercure dans l'eau, lequel vous sécherez et garderez pour vous en servir comme d'autre mercure.

Le beurre d'antimoine est un caustique, il mange les chairs baveuses, et il nettoie les ulcères. »

Le *schéma 2* montre comment cette réaction peut se formuler selon Paul Pascal [2].

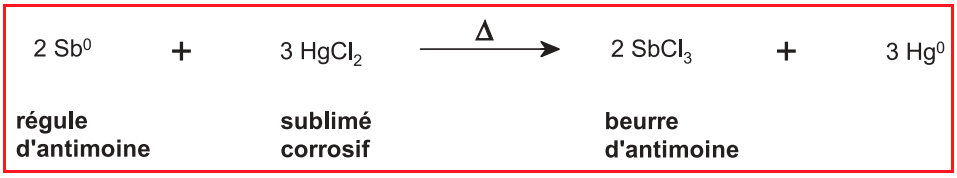


Schéma 2.

Préparé par distillation et refroidi brusquement, le trichlorure d'antimoine se présente sous l'aspect d'une masse cristalline incolore, butyreuse (PF = 73 °C).

Le composé de l'antimoine qui fut le plus employé en médecine du XVII^{e} jusqu'au début du XX^{e} siècle reste le tartre émétique, ou émétique. Comme son nom l'indique, il était utilisé comme puissant vomitif. Nicolas Lémery [3] en fait la description suivante :

« ***Tartre Emétique*** :

Cette opération est une crème de tartre chargée des parties sulfureuses du foie d'antimoine.

Pulvérisez et mêlez ensemble huit onces de crème de tartre et trois onces de foie d'antimoine (Sb_2O_3) *; mettez le mélange dans un pot de terre vernissé ; versez dessus environ trois livres d'eau commune ; couvrez le pot, et, l'ayant mis sur le feu, faites bouillir la liqueur pendant huit ou neuf heures, ayant soin de remuer au fond de temps en temps avec une spatule de bois et de mettre de nouvelle eau chaude à mesure que la première se consumera. Passez ensuite la liqueur toute bouillante par une chausse de drap ou par un linge double, et faites évaporer dans le même pot, après l'avoir nettoyé, environ la moitié de l'humidité. Retirez le pot du feu et le laissez refroidir sans le remuer ; versez la liqueur par inclination ; vous trouverez des cristaux que vous séparerez. Faites derechef consumer environ les trois quarts de la liqueur et la mettez refroidir. Vous aurez de nouveaux cristaux ; continuez les évaporations et les cristallisations jusqu'à ce que vous ayez tout retiré votre tartre émétique. Mettez sécher vos cristaux et les gardez. Vous en aurez quatre onces et demie.*

C'est un vomitif qui agit assez doucement. La dose en est depuis trois jusqu'à douze grains dans une liqueur appropriée ou démêlés dans quelque conserve. »

La réaction de préparation du tartre émétique peut s'écrire selon le *schéma 3*.

Au début du XX^{e} siècle, le tartre émétique devait recevoir sa consécration dans le traitement du kala-azar. Le kala-azar ou leishmaniose viscérale est une maladie parasitaire grave, due à un protozoaire flagellé. Si elle n'est pas rapidement traitée, elle évolue presque toujours vers la mort [10-12].

L'agent pathogène fut découvert presque simultanément en 1903 par William Leishman à Londres et Charles Donovan à Madras en Inde d'où son nom officiel de « *Leishmania Donavani* » [11]. Le vecteur est un insecte diptère, le phlébotome. Le chien sert très souvent de réservoir et peut contaminer l'Homme. Contrairement aux autres maladies de type tropical comme le paludisme ou la bilharziose, on peut la rencontrer sur tout le pourtour méditerranéen des pays européens. On a même découvert en 1975 un cas humain en Ardèche [12]. Si cette maladie reste exceptionnelle en France chez l'Homme, par contre chez le chien, on estime à plusieurs milliers le nombre d'animaux infectés dans tout le sud-est du pays.

Chez l'Homme, les signes cliniques sont une perte de poids importante, une forte augmentation du volume du foie et surtout de la rate, une anémie, une neutropénie et une thrombopénie prononcées. Chez le chien, la fonte massive des muscles de la face donne à l'animal une apparence de vieillesse précoce.

Dès 1913, Vianna et Machado employèrent le tartre émétique avec des résultats satisfaisants dans les leishmanioses cutanées de l'Amérique du Sud. En 1915, Di Cristina et Caronia l'utilisèrent avec succès en clinique infantile [11-12]. Quelques années plus tard, en 1923, la Société Spécia commercialisa le sel de sodium du tartre émétique sous le nom de Stibyal®. Plus soluble dans l'eau et moins toxique, il était mieux toléré que son analogue potassique [11].

Par la suite, des dérivés de l'antimoine V furent synthétisés et testés ; ils se montrèrent nettement moins toxiques que les dérivés de l'antimoine III. Poursuivant ses recherches dans le domaine anti-parasitaire, la société Rhône-Poulenc prépara un nouveau dérivé de l'antimoine V, le Glucantime®, et le commercialisa en 1948 par l'intermédiaire de sa filiale Spécia [11-12].

Le Glucantime® (*schéma 4a*), ou antimoniate de N-méthyl-D-glucamine, très soluble dans l'eau (30 %), est administré en injection par voie intraveineuse. Sa faible toxicité permet d'éviter les accidents secondaires qui peuvent arriver avec les dérivés de l'antimoine III, et autorise son emploi chez les très jeunes enfants [11-12]. Il constitue toujours le traitement de référence dans le traitement de la leishmaniose viscérale ou kala-azar et de la leishmaniose

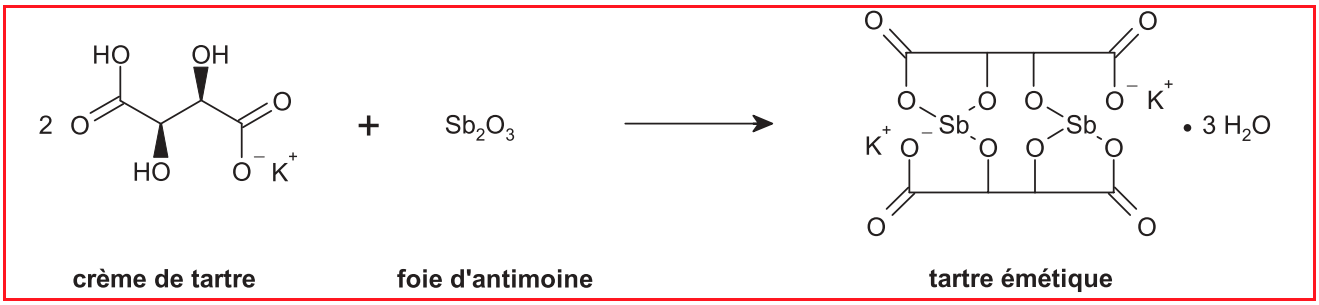
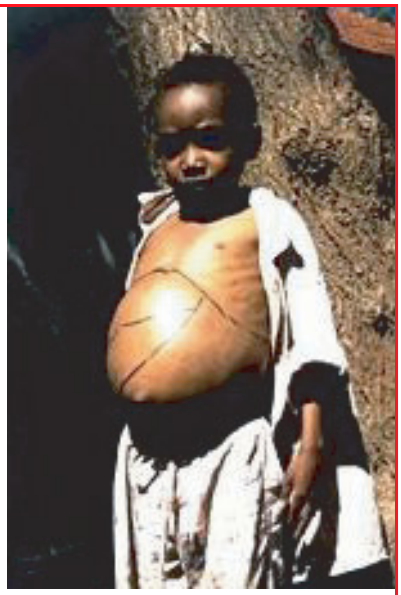


Schéma 3.

William Leishman
(1865-1926)

Charles Donovan
(1863-1951)



Enfant atteint de kala-azar
à un stade avancé

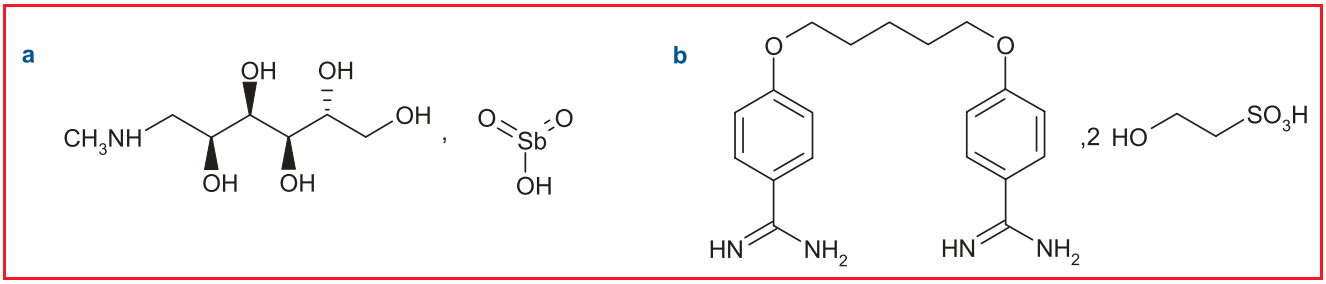


Schéma 4 - Traitements du kala-azar et de la leishmaniose cutanée.
A gauche : le Glucantime®, ou antimoniate de N-méthyl-D-glucamine, (Aventis) : 2168 RP ; à droite : le Pentacarinat® (Aventis) : 2512 RP.

cutanée (AMM : 1947). On peut lui associer ou même le remplacer par le Pentacarinat®(3) (*schéma 4b*) (AMM : 1989) dans certains cas d'intolérance ou de résistance aux dérivés de l'antimoine [11-12].

Notes et références

(1) Iatrochimie : chimie appliquée à la médecine.
(2) Une once représente 30,6 g.
(3) Le sel formé avec l'acide méthanesulfonique est appelé Lomidine.

[1] Berthelot M., *C. R. Acad. Sci.*, **1887**, *104*, p. 265.
[2] Pascal P., *Nouveau Traité de chimie minérale*, Tome XI, Masson, Paris, **1958**, p. 495.
[3] a) Lémery N., *Cours de Chymie, contenant la manière de faire les opérations qui sont en usage dans la médecine, par une méthode facile, avec des raisonnements sur chaque opération*. Treize éditions de 1675 à 1756, la dernière de 1756 est intitulée : *Nouvelle édition, revue, corrigée et augmentée d'un grand nombre de notes* par M. Baron, Paris, J.-T. Herissant, **1756** ; b) Lémery N., *Traité de l'antimoine, contenant l'analyse chymique de ce minéral et un recueil d'un grand nombre d'opérations rapportées à l'Académie Royale des Sciences*, Paris, J. Boudot, **1707** ; c) Bourzat J.-D., *Lecture contemporaine du Cours de Chymie de Nicolas Lemery*, Lyon, Éditions du Cosmogone, **2005**.
[4] Basile Valentin, *Triumphwagen des Antimonii*, traduit en français par François Sauvin sous le titre *Le char triomphal de l'antimoine*, et réédité par les Éditions Retz, Paris, **1977**.
[5] Mascherpa G., *L'Act. Chim.*, avril **1982**, p. 45 et mai **1982**, p. 45.
[6] Pilpoul P., *La querelle de l'antimoine*, Thèse de doctorat en médecine, Paris, **1928**.
[7] Biet R., *La santé de Louis XIV*, Thèse de doctorat en médecine, Paris VI (Saint-Antoine), **1980**.
[8] *Journal de la santé du roi Louis XIV, de l'année 1647 à l'année 1711*, écrit par Vallot, d'Aquin et Fagon, tous trois ses premiers médecins, avec introduction, notes, réflexion, critiques et pièces justificatives, Paris, Durand, **1862**, réédition, Grenoble, J. Millon, **2004** (2e éd. corrigée).
[9] Sabatier R.-B., *Histoire de l'Académie Royale des Sciences, avec les Mémoires de Mathématique et de Physique, pour la même année*, **1784**, p. 193-199.
[10] Puech G., *Le kala-azar d'origine française, son diagnostic et son traitement*, Thèse de doctorat en médecine, Paris, **1925**.
[11] Guerrini R., *Traitement du kala-azar par un nouveau composé stibié, le glucantime (2168 RP)*, Thèse de doctorat en médecine, Marseille, **1948**.
[12] Chevallier L., *Les accidents et les résistances au cours du traitement du kala-azar par lomidine et glucantime*, Thèse de doctorat en médecine, Paris XI (Kremlin-Bicêtre), **1978**.

Jean-Dominique Bourzat*
est ancien chercheur-associé en chimie pharmaceutique chez Sanofi-Aventis (Vitry-sur-Seine).

* 36 boulevard de la Libération,
94300 Vincennes.
Courriel : jean-do.bourzat@wanadoo.fr

Recommandations aux auteurs

I – Objectifs du journal

L'Actualité Chimique est un périodique mensuel qui vise à assurer des **échanges** de connaissances, d'idées, de points de vue entre chercheurs, industriels, professeurs de l'enseignement supérieur ou secondaire et étudiants des classes préparatoires ou de l'université.

La revue publie, en quadrichromie, des **articles scientifiques de haut niveau** sur les sciences chimiques, de l'approche fondamentale aux développements et applications industrielles. Ils s'adressent à un lectorat large pour lequel cette discipline tient également une place importante pour l'innovation aux interfaces.

Les articles publiés dans *L'Actualité Chimique* sont lus par des chimistes spécialisés ou non dans un domaine, mais également par de jeunes scientifiques en formation. Ils doivent donc être **accessibles à l'ensemble du lectorat**. Les textes peuvent être rédigés en français ou en anglais (après accord du Comité éditorial).

Tout manuscrit soumis à la Rédaction du journal suit une procédure d'analyse par **deux experts du Comité scientifique et de lecture**. L'acception finale d'un manuscrit pour publication est conditionnée à un éventuel travail de révision ou de réécriture de l'article par ses auteurs, sur la base des remarques ou suggestions émises par les experts.

Les articles de *L'Actualité Chimique* sont référencés dans *Chemical Abstracts*.

II – Préparation et organisation d'un manuscrit

Les manuscrits soumis à la Rédaction du journal doivent être relativement brefs (10 à 15 pages dactylographiées en times 12 et en double interligne). Au cours de la préparation d'un article, il est **indispensable d'éviter toute rédaction ésotérique** et **d'expliciter toute abréviation**.

Un manuscrit doit contenir :

Sur la première page

. les coordonnées complètes de l'auteur qui est interlocuteur avec la rédaction,
. des renseignements sur chacun des auteurs (nom, prénom et fonction : professeur, ingénieur, etc.) ainsi que leur adresse complète (téléphone, fax et adresse électronique).

Dans le corps du manuscrit

. un résumé en français (200 mots maximum),
. un résumé en anglais pour une diffusion maximale de la revue,
. la traduction du titre en anglais,
. des mots-clés (5 au maximum), en français et en anglais,
. un glossaire destiné à expliquer les termes ou expressions techniques.

Illustrations : encadrés, tableaux, figures et photos, de préférence en **couleur**, sont présentés séparément du texte, numérotés et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures). Elles doivent permettre de favoriser la compréhension générale de l'article. Les encadrés sont utilisés pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier. Les illustrations sont appelées dans le texte. Les illustrations adaptées au format de la revue (une colonne : largeur 9,2 cm ; deux colonnes : largeur 18,3 cm) sont à envoyer sous format word, tiff, jpg, avec une bonne résolution s'il s'agit d'un scan (300 dpi minimum). Si cela n'est pas possible, vous pouvez joindre un original de bonne qualité qui sera scanné.

Références : les références sont numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit et sont appelées (numéro entre crochets) dans le texte. La bibliographie est limitée aux 15-20 références les plus représentatives de l'article.

[1] Leclercq M., Jacques J., titre de l'article, *Nouv. J. Chim.*, **1979**, *3*, p. 629.

[2] Martin M.-L., Martin G.G., *NMR Basic Principles and Progress*, H.F. Linkens, J.F. Johnson (éditeurs), Springer-Verlag, Berlin, **1990** (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie d'un ouvrage).

[3] Costante J., titre de la thèse, thèse de doctorat (ENS Lyon), **1996**.

III – Envoi des manuscrits

Les manuscrits sont soumis au Rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique* (voir adresse ci-dessous). Ils doivent **obligatoirement** parvenir sous deux formes : **trace papier** (3 exemplaires) et **version électronique** (disquette, CD-Rom ou par courriel) à la rédaction .

Photo de l'auteur

Tout manuscrit doit être accompagné d'une photo d'identité, en couleur, de chaque auteur (photo envoyée sous format électronique tiff ou jpg, résolution minimum de 300 dpi, ou par courrier).

L'Actualité Chimique
SFC, 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

Un début d'amélioration pour l'industrie chimique française

La Commission de conjoncture de l'Union des Industries Chimiques confirme pour 2005 et 2006 le début d'amélioration constatée en 2004 pour l'industrie chimique française.
La croissance de l'économie mondiale s'est poursuivie en 2005 à un rythme assez soutenu. Les États-Unis continuent d'inspirer confiance, l'Asie d'enregistrer une croissance économique robuste, et l'Europe de susciter des doutes. Enfin, la plus belle embellie concerne le Japon.
En dépit de la hausse continue des cours du pétrole, les tensions inflationnistes au niveau mondial demeurent relativement bien maîtrisées. Les perspectives d'évolution de l'économie mondiale restent bien orientées pour 2006, les cours du pétrole représentant le principal risque pesant sur la croissance.
La **croissance de l'économie mondiale** s'établirait à **3,8 % en 2006**, après **4,3 % en 2005** et 5 % en 2004. La décélération concernerait la plupart des zones du monde. Seule l'Europe serait épargnée avec un taux de croissance identique en 2005 et 2006.
Ce ralentissement interviendrait sous l'effet d'un cours élevé du pétrole et de la hausse des taux américains.
La faiblesse de l'activité dans le secteur manufacturier observée au 1er semestre 2005 apparaît de plus en plus comme un phénomène temporaire. Les enquêtes de conjoncture, tant au niveau national qu'européen et américain, annoncent le retour d'une amélioration pour la fin de l'année 2005.
Dans ce contexte, et selon les perceptions d'évolution dans les différents secteurs d'activité de l'industrie chimique et de ses secteurs clients, la Commission de conjoncture de l'UIC confirme la **poursuite du rebond de l'industrie chimique hors pharmacie en 2005**, avec une **hausse estimée à 2,7 % en volume** après 0,7 % en 2004. En 2006, la croissance se modèrerait légèrement à 2,2 % hors pharmacie, en raison notamment d'une contraction des volumes dans les intermédiaires minéraux.

Prévisions sectorielles

Les performances de l'industrie chimique française en 2005 restent encore très hétérogènes selon les secteurs, tous ne bénéficiant pas des mêmes stimuli de croissance.
La croissance 2005 provient principalement des secteurs de la chimie organique et des savons-parfums.

• **La chimie organique** bénéficie d'une demande globale satisfaisante. Le secteur de la construction maintient son rythme soutenu de nouveaux logements, tirant ainsi la production des ***matières plastiques***. En amont, les ***produits pétrochimiques*** bénéficient de cette demande et enregistrent également des courants d'ordres importants depuis l'étranger, l'Asie émergente en particulier.

• **Le secteur des savons-parfums**, après certaines réorganisations de production dans la ***détergence***, revient sur des rythmes plus en phase avec sa croissance tendancielle. La production augmenterait de 4,8 % en 2005 pour ralentir ensuite à 3,5 % en 2006. L'activité ***parfumerie*** tire l'ensemble du secteur qui parviendrait à déjouer une consommation des ménages en plus faible croissance en 2006.

• **La chimie minérale** reste ancrée dans une croissance molle en 2005 qui se transformera en repli en 2006. Ces mauvaises performances s'expliquent notamment par des fermetures d'unités significatives en ***production inorganique de base*** qui se prolongent jusqu'en 2006. La production d'engrais devrait rester relativement stable, sans nouvel arrêt d'unité, ni hausse significative de la part des consommateurs finaux.

• Faisant suite à une très bonne année 2004, la production de **la parachimie** ralentit en 2005. Elle a davantage souffert des faiblesses de la demande industrielle, tant en France qu'à l'export où le facteur devise intervenait parallèlement. Par ailleurs, les hausses de prix des matières premières ont pesé sur les marges. L'activité se redresserait progressivement en 2006, sans retrouver des niveaux de production élevés, car le secteur devra encore faire face aux mêmes freins à son développement : prix soutenu des approvisionnements, devise et concurrence internationale.

• **La production agrochimique** devrait maintenir ses niveaux de production en 2005 et 2006. Les restructurations suite au rapprochement de deux des leaders du marché sont achevées et les niveaux de production devraient être maintenus à court terme. Le secteur reste attentif aux évolutions du pouvoir d'achat des utilisateurs de ses produits.

• Dans **les peintures et vernis**, les perspectives sont plutôt médiocres, sans aucun signe de retournement de tendance à l'horizon deux ans. La production serait en hausse de seulement 1 % en 2005 et 2006. Au niveau national, la demande du bâtiment a été le principal moteur de l'ensemble de l'activité. Le marché est aussi difficile en France, en Europe ou aux États-Unis avec les revalorisations des coûts de matières premières.

Évolution en volume en % par an	Réel 2004	Est. 2005	Est. 2006
Chimie minérale	- 1,2	0,4	- 1,1
Chimie organique	0,9	3,2	2,7
Parachimie	5,1	0,9	1,6
Savons, parfums, produits d'entretien	- 2,6	4,8	3,5
Chimie hors pharmacie	**0,7**	**2,7**	**2,2**

Perspectives sectorielles de l'industrie chimique française pour 2005 et 2006 (source : UIC).

Nominations, distinctions

Un nouveau chimiste à l'Académie des sciences

Dans notre précédente édition (décembre 2005, p. 58), nous vous avions annoncé la nomination de trois nouveaux membres chimistes à l'Académie des sciences. Nous avons oublié **Marc Fontecave** – professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, directeur du Laboratoire de chimie et biochimie des Centres redox biologiques et chef du département Réponse et dynamique cellulaires (direction des sciences du vivant du CEA) –, chimiste lui aussi, mais qui apparaît dans la section scientifique Métaux et Biologie. Toutes nos excuses au nouvel académicien.

Prix Chéreau Lavet Grand Prix de l'Académie des technologies 2005

L'ingénieur Émile Kuntz, primé pour la catalyse organométallique.

Créé en 2001, et géré par l'association Marius Lavet dont les membres fondateurs sont le Conseil National des Ingénieurs et des Scientifiques de France (CNISF), la Fondation Arts et Métiers et le conseil en propriété industrielle Pierre Breese, le Prix Chéreau Lavet récompense chaque année un ingénieur-inventeur de nationalité française à l'origine d'innovations ayant des retombées tant économiques que sociales significatives. En 2005, l'Académie des technologies s'est engagée avec l'association Marius Lavet pour décerner le Prix Chéreau Lavet - Grand Prix de l'Académie des technologies.

Les prix 2005 ont été remis le 30 novembre 2005 dans les salons de Boffrand de la Présidence du Sénat par François Goulard, ministre délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche, en présence de Noël Clavelloux, président de l'association Marius Lavet, et de François Guinot, président de l'Académie des technologies. Les lauréats du prix Chéreau Lavet - Grand Prix de l'Académie des technologies 2005 sont conjointement : **Simon Déléonibus** (directeur de laboratoire au CEA/LETI), ingénieur chez Thomson-CSF lors de son invention, pour une invention commercialisée en 1990 : **la validation de contacts pour circuits intégrés**, qui permettent d'améliorer la qualité des contacts entre conducteurs dans les circuits intégrés modernes ; c'est désormais un standard professionnel dans l'industrie microélectronique et nanoélectronique. **Émile Kuntz** (chercheur au Laboratoire de chimie organométallique de surface - LCOMS, CNRS-CPE Lyon), ingénieur chez Rhône-Poulenc lors de son invention, pour une invention commercialisée en 1984 : **la catalyse organique dans l'eau**, qui permet notamment la synthèse d'aldéhydes à partir d'oléfines. L'originalité de cette invention est que le catalyseur reste en milieu aqueux tandis que les réactifs et les produits restent en milieu organique, de sorte que le procédé est entièrement propre et répond à tous les critères de la « chimie verte ». Ce procédé a trouvé des applications dans de nombreuses synthèses de chimie fine (vitamine E) et de chimie des polymères (polyesters, polyamides).

Il est intéressant de noter qu'Émile Kuntz est actuellement chercheur dans le même laboratoire qu'Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005. Tous deux sont anciens élèves de CPE Lyon, alors dénommée ESCIL.

Grâce à l'engagement de l'Académie des technologies au côté de l'association Marius Lavet, chacun des lauréats a reçu un chèque de 15 000 euros et la Médaille de l'Académie des technologies.

- Pour en savoir plus et soumettre dès maintenant votre candidature pour le prix 2006 (jusqu'à fin mai) : http://www.lavet.org

Yves Dubosc

Au chimiste inconnu

Belle tête assurément. Port noble et austère : on ne badine pas avec la science surtout quand on est statufié. Académicien, bien sûr, légionnaire et palmé. Chimiste certainement, normalien ou affilié probablement. En bref un grand anonyme.

Je l'imagine, du temps où il portait encore fièrement son identité, trônant sur la cheminée d'un bureau de la Grande Maison, irradiant de sa gloire l'occupant des lieux. Puis au gré des changements, des mutations et des nominations, je le vois bien passant de la cheminée, à quelque étagère, de l'étagère au placard, pour finir, à l'occasion d'un déménagement, dans les sous-sols du laboratoire de chimie de la rue Lhomond, avec d'autres vieilleries de son temps. À la surface du temps, les ondelettes de la mémoire vont en s'atténuant et en se déformant jusqu'à l'oubli définitif. Même grand, il est difficile d'échapper à ce sort.

Je l'ai retrouvé, sale, poussiéreux, dans une benne à ordures, le jour où il a été décidé, dans les années 69 ou 70, de débarrasser les sous-sols du laboratoire de chimie pour faire place aux activités nouvelles d'une chimie résolument moderne. J'ai recueilli ce naufragé de l'Histoire, je l'ai lavé, brossé, lui ai rendu quelque dignité et installé en bonne place dans mon salon. J'ai tenté de lui rendre une personnalité par une adoption audacieuse : je l'ai présenté à mes filles comme un lointain grand-père chimiste, honneur de la famille ; mais après un accueil enthousiaste, leur crédulité a été de courte durée. Voisins et amis n'ont pas davantage voulu suivre ma démarche, pourtant généreuse. Je continue donc à rendre hommage au chimiste inconnu et à travers lui à tous ceux qui ont apporté et apportent encore, anonymement ou presque, leur petite pierre ou leur grosse à l'édifice chimique.

Trente-cinq ans après, au temps des bilans, il me reste des remords. Ai-je bien tout essayé pour rendre à mon chimiste inconnu sa gloire passée ou au moins son identité ? Il est vrai, hélas, que je n'ai pas sollicité les historiens de la chimie, et il en est de bons dans notre Société savante. Voudraient-ils jeter un œil attentif à notre homme, peut-être réussiraient-ils là où j'ai lamentablement échoué ?

Pierre Vermeulin

Des fluides aux multiples propriétés récompensés

Le 28 novembre 2005, Smart-Fluids a reçu la mention spéciale du jury lors de la remise du Grand Prix de l'Innovation de la Ville de Paris. Ce projet, porté par Emmanuelle Dubois et Jean Chevalet et issu des travaux du Laboratoire des liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C) de l'Université Pierre et Marie Curie, vise à créer et valoriser des matériaux innovants, aux multiples propriétés (conductivité électrique thermique et propriétés magnétiques particulières). Smart-Fluids a également été lauréat du 7e concours national d'aide à la création d'entreprises de technologies innovantes dan la catégorie « Émergence » et repose désormais sur deux brevets déposés par la DRITT-SAIC de l'UPMC, incubé par Agoranov (incubateur public d'entreprise de technologies innovantes fondé en 2000 par Paris 6, Paris 9, l'ENS et Paris Tech).

Recherche et développement

L'état manquant de la photosynthèse mis à nu

Les scientifiques Michael Haumann et Holger Dau de l'Université Libre de Berlin ont identifié une nouvelle étape dans la photosynthèse. Elle pourrait être à l'origine de nouvelles recherches en synthèse d'énergie propre. Cette étude, réalisée par le biais d'un rayon X très intense et stable de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), a porté sur la cinétique de la photosynthèse. Elle leur a permis de confirmer l'existence d'une cinquième étape dans le processus de catalyse de l'eau en oxygène. Mieux : non contents d'identifier le cinquième état intermédiaire qui manquait au cycle de Kok (cycle du processus de photosynthèse), ils proposent son extension avec un intermédiaire supplémentaire et un nouveau mécanisme de réaction sur une base moléculaire pour la libération du dioxygène. Le magazine *Science*[1] a publié leurs résultats en novembre 2005. Ces découvertes, si elles se confirment, pourraient offrir de nouvelles perspectives pour la production d'énergie solaire.

• (1) Haumann *et al.*, Photosynthetic O_2 formation tracked by time-resolved x-ray experiments, *Science*, **2005**, *310*, p. 1019.

Une protéine-clé dans l'infection au paludisme

Découverte essentielle à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble : des chercheurs du Centre international en ingénierie génétique et biotechnologie (ICGEB) en Inde et d'une unité du Laboratoire européen de biologie moléculaire (EMBL) en France ont mis à jour une molécule-clé dans l'infection au paludisme.
Plus de 300 000 000 personnes sont touchées dans le monde par cette maladie et 1 000 000 en meurent tous les ans. Elle est due au *Plasmodium*, un organisme unicellulaire transmis à l'Homme par les moustiques *Anopheles*. Ce parasite entre dans les globules rouges et les fait éclater. Mais pour entrer, il faut « une clé » : une protéine spécifique avec laquelle il s'accroche à l'hématie. Les chercheurs ont reconstitué et étudié la partie de la cellule où se fixe le polypeptide. L'examen aux rayons X de grande brillance du domaine DBL (« duffy-binding like »), c'est le nom de la zone d'ancrage, pourrait mener à la découverte de cibles pour de nouveaux médicaments. Le travail fourni a porté sur une forme de *Plasmodium* non infectieuse pour l'Homme. Cependant, les modules DBL sont similaires pour les différents types de parasites. Les résultats restent donc potentiellement applicables à l'être humain.
Les chercheurs ont publié leurs résultats dans la revue *Nature*[2].

• (2) Singh S.K., Hora R., Belrhali H., Chitnis C.E., Sharma A., Structural basis for Duffy recognition by malaria parasite Duffy-binding-like domain, *Nature*, online, 21 déc. **2005**.

Le CNRS signe la charte européenne du chercheur

Bernard Larrouturou, directeur général du CNRS, a signé le 16 décembre 2005 à Bruxelles, avec le Commissaire européen pour la science et la recherche Janez Potocnik, une déclaration d'adhésion à la charte européenne du chercheur et au code de conduite pour le recrutement des chercheurs. Ce texte, adopté en mars dernier par la Commission européenne, définit droits et devoirs des chercheurs et de leurs employeurs, ainsi qu'un code de conduite pour améliorer les conditions de recrutement des chercheurs. A terme, il vise à généraliser au sein de l'Union européenne les bonnes pratiques en terme de recrutement, de conditions d'emploi et de travail. Sans valeurs contraignantes, ces textes fixent le cadre idéal vers lequel les États membres doivent tendre. En adoptant la charte et le code, le CNRS s'engage à faire évoluer ses pratiques pour atteindre le cadre fixé par les textes.

• Texte de la charte et du code en français sur http://europa.eu.int/eracareers/pdf/C(2005)576%20FR.pdf

Industrie

Le Ministère de l'Industrie décide d'anticiper la mutation du secteur chimie

François Loos, ministre délégué à l'Industrie, a installé le 24 novembre dernier le Conseil stratégique de l'industrie chimique sous sa présidence, celle des industriels du secteur, des représentants de leurs clients, des syndicats, des administrations concernées, des députés Daniel Garrigue et Jacques Remiller, et de personnalités du monde de la recherche.
Ce conseil est chargé d'anticiper les évolutions de l'industrie et de s'y préparer pour développer l'emploi et la compétitivité en France dans le respect des normes environnementales et de santé. Une base de données sur la réglementation applicable à la chimie sera mise en ligne et un budget de 5 300 000 euros sera débloqué pour soutenir des projets en 2006.

• voir article page 24.

Un nouveau système de sécurité fluorescent

LANXESS lance une nouvelle solution pour sécuriser les lieux et installations sensibles et difficiles à protéger. Ce système pourrait représenter un nouveau type de protection contre les attentats et risques terroristes. La « Business unit TPC » (Textile Processing Chemicals) de LANXESS a élaboré un liquide fluorescent mais invisible à l'œil nu, qui résiste aux intempéries et peut être pulvérisé sur la zone à protéger (voies ferrées, pipelines, centrales électriques, aéroports…). Sa fluorescence n'apparaît que sous lumière laser. Cette méthode permet une détection informatique à 100 mètres de distance jour et nuit des modifications de terrain ou des infrastructures.

Un désinfectant contre la grippe aviaire

Dow Biocides, un département de The Dow Chemical Company, lance la gamme de produits désinfectants et antimicrobiens Glutex™, anciennement commercialisé sous le nom de Ucarsan®, pour l'assainissement microbiologique des bâtiments d'élevage. Ces produits contiennent une solution stabilisée à pH neutre de glutaraldéhyde, microbiocide à large spectre, et minimise les problèmes d'irritations cutanées ou de sensibilisations chez les opérateurs. Les tests effectués au Southern Research Institute (Alabama, E.-U.), laboratoire indépendant agréé par le CDC (Center for Disease Control), ont confirmé son efficacité contre le virus H5N1, souche hautement pathogène de la grippe aviaire.

Rhodia suit le protocole de Kyoto en Corée

Rhodia a obtenu l'agrément de la Convention Climat de l'ONU sur son projet de réduction des émissions de gaz à effet de serre sur son site d'Onsan en Corée du Sud. Grâce à cette approbation, a réalisation devrait opérationnelle fin 2006. Selon l'engagement pris, le groupe devra réduire de 80 % ses émissions sur la période couverte par le protocole de Kyoto (1990-2010).

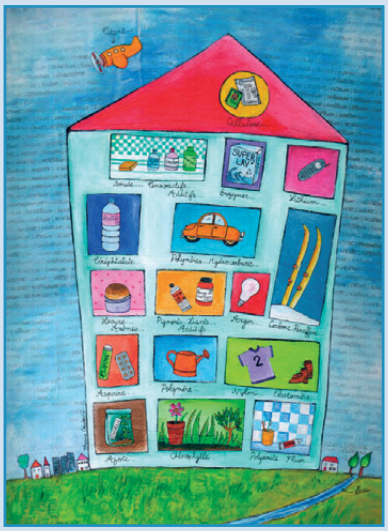
Axens crée un nouveau complexe aromatique au Japon

La société Axens va construire un nouveau complexe aromatique à la raffinerie de Kashima Oil basé sur les technologies ParamaX™. Il est prévu début 2008 et sera d'une capacité de 580 000 tonnes par an, soit 20 000 barils/jour de naphta lourd, 410 000 t/an de paraxylène et 170 000 t/an de benzène. L'investissement du projet, qui inclut une colonne de fractionnement des condensats de 60 000 barils/jour, est évalué à 70 milliards de yens. Le paraxylène est l'élément de base de la production du polyester, et le benzène est l'intermédiaire de base pour un large éventail de polymères (fibres de Nylon, polystyrène…). La demande de ces deux aromatiques devrait s'accroître du fait de la croissance économique asiatique.

La chimie en images

Pour beaucoup, la chimie se résume à des tubes à essais, des blouses blanches, des labos, des explosions… Et si l'on troquait tout contre pastels, émerveillement, art et beauté ?
Pour montrer aux chimistes et aux non-chimistes ce que peut aussi être cette discipline, la société Anakate propose à tous une série d'objets la mettant en scène : un tapis arc-en-ciel pour surfer sur les éléments et des cartes postales pour faire rêver avec le quotidien…

• Plus d'infos sur http://www.anakate.com/chimie-en-images.htm



La chimie au quotidien

L'âge d'or des sciences arabes

Compilation de chimie illustrée, XVIIIe siècle
© The British Library, Londres.

L'algèbre, l'astronomie, le système de numérotation, la transmission du zéro depuis les indiens jusqu'à nous, la médecine, l'architecture et bien sûr la chimie, comment occulter la place des sciences arabes entre le VIII et le XVe siècle ? L'exposition de l'Institut du Monde Arabe propose de présenter au grand public leur développement extraordinaire durant cette période, cet âge d'or, et ce de façon esthétique, pédagogique et ludique. Les sciences chimiques s'y distinguent par la chimie expérimentale et ésotérique, mieux connues sous le nom d'alchimie en Occident, et à travers la vie quotidienne (cosmétiques, artisanat, activité militaire…).

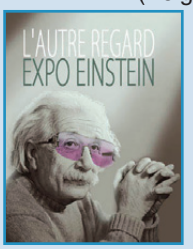
• **Jusqu'au 19 mars 2006**
Institut du Monde Arabe, 1 rue des Fossés Saint-Bernard, 75005 Paris.
http://www.imarabe.org

Précisions

Merci au lecteur
qui nous a fait partagé ses remarques.
N° 284, mars 2005
Concernant l'article sur les patchs nicotine, on nous signale un détail sur l'historique du développement de ce type de patchs : il semble que le concept ait vu le jour à Bâle, chez Ciba-Geicy, dans les années 80. Il fallut attendre que Ciba-Geicy rachète la technologie mise au point par la société allemande Lehman pour que le projet prenne son essor. Sa responsabilité fut confiée au Pr Joël Ménard, alors co-directeur avec Pierre Corvol, de l'Unité 36 de l'Inserm, spécialisée dans le système rénine-angiotensine. Joël Ménard passa à Bâle les années 89 à 90. La mise au point fut un succès pour Ciba-Geicy et, indirectement, pour Pierre Fabre, puisqu'il semble qu'ils aient obtenu une licence d'exploitation.
N.B. : pour de plus amples informations, il est possible de s'adresser directement à Joël Ménard, qui occupe actuellement la chaire d'Hygiène publique de la Faculté de Médecine de Paris (Service santé publique, 15 rue de l'École de médecine, 75006 Paris), après avoir été directeur de la Santé, du temps de Bernard Kouchner.

L'autre regard - Expo Einstein

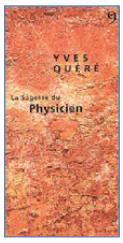
Jusqu'au 1er mai 2006 à Bruxelles (Belgique)



Trois grands thèmes : la science, l'histoire et la société.
Cette exposition, est conçue pour le grand public, notamment les jeunes.

• http://www.alberteinstein.be

Livres



La sagesse du physicien
Y. Quéré
111 p., 12,50 €
L'œil neuf éditions, 2005

Pour l'Année mondiale de la physique, L'œil neuf éditions se devait de publier en 2005, dans sa collection « La sagesse d'un métier », une réflexion sur le métier de physicien. L'éditeur a été bien inspiré. Il l'a proposée à Yves Quéré, physicien des matériaux et membre de l'Académie des sciences. Le vécu de l'auteur – *son expérience pratique d'ancien directeur du département de Physique et sa vaste culture scientifique de directeur de l'enseignement à l'École polytechnique* – illumine cet opuscule. A la manière d'un phare, il balaie les avancées successives de la physique, pour mettre en lumière les « invariants » du comportement de ceux qui permettent à cette science de progresser et de naviguer en évitant les écueils.
Les sept « vertus capitales » ou les balises du physicien – *déraison, non-arrogance, disponibilité, constance, vigilance, prosélytisme, et convictions* – sont illustrées et défendues dans des chapitres successifs, avec beaucoup de conviction. Il n'y a pas d'ordre préconçu. Trop personnel ? Deux d'entre elles – déraison et prosélytisme – ne figurent généralement pas à l'inventaire des qualités humaines. Une troisième – non-arrogance, préférée à modestie – est définie par la négative. Le livre s'ouvre précisément sur la « déraison ». Parmi la longue liste des déraisons conceptuelles et des défis pratiques résolus par les physiciens, l'histoire de la relativité restreinte est analysée en détail, centenaire des publications d'Einstein oblige. Les origines pratiques de cette théorie sont fort justement rappelées. Henri Poincaré – membre influent du Bureau des Longitudes – et Albert Einstein – dont un oncle détenait un brevet sur le réglage à distance des horloges – avaient chacun des raisons personnelles de s'intéresser à la transmission des ondes hertziennes et au comportement des particules rapides ! Justice est ainsi rendue à Henri Poincaré, le mathématicien – trop oublié « car trop modeste ? » – en face d'Albert Einstein, le physicien – trop présent « car ambitieux ? » – selon Y. Quéré. Cette revisite personnelle de la relativité restreinte, avec des mots de tous les jours, est exemplaire car très pédagogique. Elle donne le ton à l'ouvrage. Dans les chapitres suivants, d'autres réflexions ou expériences personnelles, sans être autobiographiques – *un bref échange entre un petit garçon et sa maman dans le jardin du Luxembourg* au sujet de la disponibilité – et l'histoire des sciences et des techniques, sans pédanterie – *les alertes de l'américain Sherwood Rhowland sur les méfaits du trou d'ozone* dans le chapitre sur la vigilance – tissent la trame et servent de prétexte pour identifier les qualités ou illustrer les conditions requises pour l'exercice du métier de physicien.
Les développements, en parallèle, de la thermodynamique et l'invention de la machine à vapeur, ceux du Duralumin dans le chapitre sur la constance, ou de la pile atomique uranium/carbone dans celui sur la vigilance, démontrent aussi que l'auteur a parfaitement intégré la double composante – scientifique et technologique – de tout travail de recherche. Sa longue immersion dans Polytechnique n'est certainement pas étrangère à cette vision duale.
L'ouvrage fourmille ainsi d'anecdotes de la vie courante – *la journée d'un directeur de laboratoire* – et propose aussi des réponses brèves mais pertinentes à des interrogations profondes sur la recherche – *savoir et comprendre ? recherches appliquée et fondamentale ?* – et sur l'enseignement des sciences – *pratiques verticale et horizontale ?* Le contenu, c'est-à-dire les domaines balayés, prouve l'honnêteté et la rigueur intellectuelle de l'auteur. Ainsi, l'apport – considérable aussi – de la physique dans les sciences de la vie n'a guère été développé. L'auteur ne parle que de ce qu'il maîtrise. Bel exemple de non-arrogance ! Dans les domaines traités, les données les plus récentes de la physique sont intégrées. La détection des exoplanètes m'avait personnellement échappée. Ajoutons que la composition et l'écriture du livre font penser aux premiers opuscules de Christian Bobin, mêlant le quotidien et l'essentiel. Assurément, l'auteur se révèle bon conteur et passeur de talent.
La sagesse du physicien ? La physique ne détient pas le monopole de l'exercice de ces vertus cardinales. Tout scientifique qui se respecte peut les faire siennes, sans hésitation. Empreintes d'humanisme et de rigueur, ces réflexions dépassent même le cercle et la conduite des seuls scientifiques. En résumé, ce témoignage, en guère plus d'une centaine de pages et sous un format très pratique, constitue un bon passeport pour la culture… et pour la sagesse tout court. Courez donc chez votre libraire. Quel que soit votre métier, vous en tirerez profit.

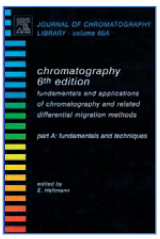
Gilbert Schorsch

Oh, la chimie !
Quiz, tours de magie et autres anecdotes chimiques extraordinaires
P. Depovere
209 p., 19,90 €
Dunod, 2004

Ce livre répond fidèlement aux promesses de son sous-titre. Reprenant les contenus de *La chimie exocharmique*, son précédent ouvrage bien connu des vulgarisateurs de la chimie, Paul Depovere nous propose ici une édition complétée et enrichie de nombreux nouveaux exemples théoriques et pratiques, aussi ludiques qu'étonnants.
Comme il l'annonce d'emblée dans l'avant-propos et sans manquer de faire référence à la magie ou à la beauté de la chimie, « *le but véritable est* […] *de démontrer et d'expliquer des notions chimiques* via *des expériences spectaculaires* […] *et non, bien sûr, de faire croire au mythe que la chimie est une science mystérieuse et hermétique* ». Objectif atteint, semble-t-il, puisque expériences, anecdotes amusantes et autres divertissements intellectuels se multiplient pour rendre attrayantes les notions les plus fondamentales de la chimie. De la mésomérie à l'oxydoréduction en passant par la stéréochimie, la sérendipité et la catalyse par transfert de phase, tout y est ! Et de fait, grâce au langage imagé de l'auteur, à ses idées claires et à son expression limpide, certains passages constituent des extraits de cours exemplaires dont les meilleurs enseignants n'auront pas honte de s'inspirer. On remarquera en outre le glossaire et l'index, forts riches, tout en déplorant avec étonnement l'absence de bibliographie.

On peine tout de même un peu à comprendre à quel public l'ouvrage s'adresse : contrairement à ce qu'indique la 4e de couverture, manifestement pas aux profanes, non-chimistes, qui décrochent très vite compte tenu du niveau de formulation et de l'impossibilité de se procurer simplement le matériel nécessaire et les substances mentionnées. Mais s'il s'adresse aux chimistes, enseignants ou médiateurs scientifiques, pourquoi tant de rappels fondamentaux ? Malgré leur qualité, ces derniers agacent parfois et on préférerait trouver, à leur place et à l'intention du chimiste vulgarisateur en herbe, des conseils méthodologiques et des pistes pour simplifier les explications ardues présentées à d'autres endroits. Certains passages sont par ailleurs franchement frustrants et inutiles, telle l'évocation d'expériences « *décrites par ailleurs* », mais en tout cas pas dans l'ouvrage, qui nous laissent régulièrement sur notre faim sans rien apporter de réellement intéressant…
Ainsi, si depuis *La chimie exocharmique*, l'ouvrage a été enrichi par de multiples idées pour notre plus grand plaisir, cette volonté a tout de même conduit l'auteur à des choix très contestables. On y trouve entre autres des expériences qui présentent des risques tels qu'on hésiterait à les proposer à des expérimentateurs confirmés (associer de l'acide sulfurique concentré, du permanganate de potassium et de l'éthanol, faire détonner un mélange de phosphore rouge et de chlorate de potassium, observer l'évaporation d'une solution de phosphore blanc dans du disulfure de carbone…). Mais le reproche principal que l'on pourrait faire à ce livre, outre la trop faible importance accordée aux consignes de sécurité, c'est l'inexistence totale de la moindre instruction relative à l'élimination des déchets produits par les manipulations proposées (mise à part la phrase étonnante : « *Ne pas jeter la solution de dichlorométhane dans l'évier car, à coup sûr, la canalisation se boucherait* »). Que dois-je alors faire de mon mélange de benzène et de tétrachlorure de carbone, de mes sels de chrome, de mon cœur de mercure ou, au hasard, du mélange résiduel d'hexane-1,6-diamine et de chlorure de décanedioyle ? La protection de l'environnement ne semble certes pas être le fort de l'auteur, qui avait très certainement mieux à dire sur les combustibles fossiles que : « [ils] *ne sont pas inépuisables, et la crise énergétique qui se profile à l'horizon pourrait avoir des conséquences économiques catastrophiques* ». Un discours d'un autre âge…
En conclusion, *Oh, la chimie !* est un ouvrage à la fois indispensable pour le chimiste amoureux de sa discipline qui souhaite en faire partager les aspects les plus étonnants ou simplement désireux de se divertir, incontournable pour le vulgarisateur à la recherche d'idées et d'expériences spectaculaires et amusantes, mais par ailleurs décevant par bien des aspects. La prochaine édition sera parfaite, n'en doutons pas. Mais en attendant, ne nous privons pas de cette compilation extrêmement bien documentée de ce que la chimie a de plus… magique !

Richard-Emmanuel Eastes

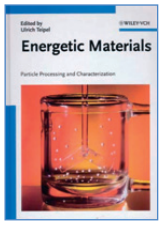


Chromatography 6th Edition
Fundamentals and applications of chromatography and related differential migration methods
Journal of chromatography library - vol. 69
E. Heftmann (ed)
- Part A (518 p.) :
Fundamentals and techniques
- Part B (710 p.) : **Applications**
531 € les deux volumes
Elsevier, 2004

Chromatography reste l'unique titre de cet ensemble en deux parties, là où d'autres auraient sans doute plus facilement écrit « separation sciences », tant sont abordées ici toutes les méthodes aujourd'hui courantes au laboratoire qui mettent en œuvre des interactions différentes entre une phase mobile et une phase fixe, pour séparer, identifier et doser les constituants de mélanges. Mais le coordonnateur de cet ouvrage, E. Heftmann, témoin de longue date en tant qu'éditeur au cours de ces dernières décennies du *Journal of Chromatography* des différentes méthodologies et des théories, préfère rester fidèle aux fondements et aux principes unitaires, plutôt qu'aux modes et aux néologismes ; il fait la part entre les phénomènes passagers et les fondements appelés à se maintenir dans les enseignements et les recherches. La précédente édition, aujourd'hui épuisée, datait de 1992, et même pour des méthodes considérées, souvent à tort, comme matures et achevées, les innovations justifiaient une remise à jour. Pourtant Heftmann paraît fermer la porte vers le futur, annonçant par avance que cette 6e réédition sera la dernière, non pas tant en vertu de son âge, que de l'avènement selon lui de l'édition électronique et la fin du support papier… ce qui reste à voir.
La première partie, *Fundamentals and techniques*, traite des aspects théoriques et comporte douze chapitres rédigés indépendamment par un ou plusieurs auteurs. L'une des conséquences de cette multiplicité est la présence en tête d'ouvrage de 21 pages consacrées aux abréviations, sigles et autres acronymes dont la chromatographie semble friande, avec parfois plus d'une signification pour les mêmes lettres (exemple MIP pour au choix, selon le contexte : « microwave-induced plasma » ou « molecularly imprinted polymer »). Pour déroutant que cela puisse paraître, il s'agit là aussi d'un choix délibéré, la grammaire étant estimée être plus importante que les abréviations, par essence vagues et imprécises. On ne trouvera ainsi nulle part l'expression « hyphenated methods » mais à la place « combined methods », le tiret « hyphen » ayant sa place, selon Heftmann, dans une expression telle que « size-exclusion chromatography » et pas dans « GC-MS ».
Cette rigueur se retrouve dans le choix des chapitres, débutant par une théorie unitaire de la chromatographie, chapitre le plus volumineux de l'ouvrage. Il est suivi par huit chapitres décrivant les fondements et l'état actuel d'une discipline séparative particulière, entre autres : chromatographie liquide, chromatographie planaire, électrochromatographie, chromatographie en phase gazeuse rapide, électrophorèse capillaire. Suivent trois chapitres consacrés aux couplages de méthodes, aux séparations à l'aide de polymères à reconnaissance de formes, et un chapitre général d'instrumentation. Cette partie A, très théorique, accorde peu de place aux schémas de montages expérimentaux, à la présentation d'appareils commerciaux, y compris dans le chapitre intitulé « instrumentation », et est illustrée par peu de chromatogrammes.
La seconde partie, *Applications*, reproduit dans ses premières pages les mêmes listes d'abréviations et les mêmes préfaces que dans la partie A, mais la pagination et la numérotation des chapitres prennent la suite de

celles du premier ouvrage. En principe, les deux livres peuvent être acquis séparément, mais le lecteur trouvera intérêt à disposer des deux textes. La partie B comporte au total douze chapitres thématiques dont sept traitant des séparations chromatographiques d'une classe de substances, notamment les espèces inorganiques, les acides aminés, les peptides, les protéines, les sucres, etc. En raison de l'absence de volatilité de la plupart de ces classes, les méthodes chromatographiques décrites sont presque exclusivement celles opérant en phase liquide. Les quatre chapitres suivant couvrent un domaine d'application plutôt qu'une classe de substances, notamment les médicaments, les molécules dans l'environnement, celles d'intérêt en phytochimie, en criminalistique. La chromatographie en phase gazeuse est occasionnellement mentionnée dans ces chapitres, mais celles en phase liquide demeurent prépondérantes. Le dernier chapitre est consacré aux sources d'information disponibles sur Internet, dressant en une vingtaine de pages une longue liste de liens vers les sites des principaux constructeurs, de laboratoires universitaires, de sociétés savantes actives en chromatographie, d'éditeurs de livres et de revues scientifiques dans ces domaines. Toutes ces informations sont particulièrement utiles, même si affectées par la volatilité des informations et des liens consultables sur Internet. Chacun des chapitres comporte une liste d'en moyenne 300 références, attestant de l'immense popularité des méthodes chromatographiques dans la communauté scientifique et du dynamisme de ses acteurs. Comme dans la première partie, ce deuxième ouvrage privilégie un texte serré aux images et aux illustrations, d'où son aspect un peu dense et austère. Beaucoup des chapitres sont des revues générales qui permettent d'aiguiller dans un deuxième temps vers des sources d'informations pour résoudre un problème rencontré concrètement au laboratoire. Même si les ouvrages récents sur la chromatographie sont nombreux, cette sixième, et en principe dernière réédition de *Chromatography*, représente une somme d'informations nouvelles très importante pour les spécialistes et devrait rencontrer le même succès que les précédentes éditions.

Patrick Arpino



Energetic materials
Particle processing and characterization
U. Teipel (ed)
621 p., 120 £
Wiley VCH, 2005

Cet ouvrage conséquent, écrit par 41 auteurs, traite en treize chapitres des nouveaux matériaux énergétiques destinés aux explosifs, propergols solides, compositions pyrotechniques, générateurs de gaz. La plupart de ces matériaux apparus au cours de ces dix dernières années sont encore au stade recherche-développement, et beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux restent à faire pour les voir s'imposer à la place des matériaux actuellement utilisés.

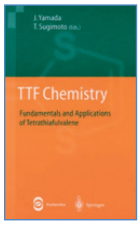
Toutes ces compositions énergétiques sont à base de poudres minérales et/ou organiques ; aussi une proportion très importante de l'ouvrage est consacrée à l'élaboration, à la mise en forme (première partie) et à la caractérisation des matériaux particulaires (deuxième partie).

Le premier chapitre présente les nouvelles compositions, par exemple : $C_8(NO_2)_8$, octanitrocubane (ONC) ; $NH_4N(NO_2)_2$, ammonium dinitramide (ADN)…, et compare leurs propriétés et leurs performances avec celles des matériaux actuels (2,4,6-trinitrotoluène (TNT), nitrate et perchlorate d'ammonium…). C'est un chapitre riche de données théoriques et expérimentales sur l'ensemble des systèmes énergétiques. Les six chapitres suivants traitent de la réduction de la taille des particules, notamment par les techniques de broyage et d'attrition, de la cristallisation classique et en milieu supercritique, de l'agglomération et de l'encapsulation des particules, des problèmes de mélange des poudres avec des liants, plastifiants…, et enfin des nanoparticules. L'architecture de ces chapitres est généralement basée sur une présentation initiale des théories, suivie des dispositifs expérimentaux, y compris industriels, d'élaboration ou de mise en forme, pour se terminer par quelques exemples d'applications mettant en œuvre les nouvelles compositions énergétiques. L'aspect modélisation et prédiction des structures, des morphologies et des stabilités, est particulièrement bien développé dans le chapitre sur la cristallisation.

La même démarche a été conservée pour la présentation de la deuxième partie de l'ouvrage traitant de la caractérisation et des performances de ces nouveaux composés. Compte tenu de l'importance de la taille et de la distribution de tailles des particules sur les propriétés des explosifs ou autres matériaux énergétiques, l'accent est mis sur les nombreuses méthodes de mesure et la comparaison de leur précision. Les aspects, forme des particules, structures, textures, défauts… sont considérés par la suite avec la mise en œuvre des techniques de caractérisation (DRX, MET, BET, BJH…) appliquées à certaines phases énergétiques nouvelles. Les analyses thermiques (ATD, ATG….) et chimiques (RMN…) s'avèrent bien entendu très utiles pour suivre les mécanismes de décomposition de ces poudres. Les aspects mouillage des particules et rhéologie des suspensions font l'objet de considérations théoriques et expérimentales importantes car les poudres doivent être généralement dispersées dans des liants, plastifiants stabilisants… pour pouvoir être manipulées, stockées, transportées… Enfin, le dernier chapitre est consacré aux performances énergétiques de ces nouveaux matériaux et à leurs méthodes de mesure. Il met notamment en évidence l'influence de la taille, de la morphologie, des défauts… sur certains paramètres fondamentaux comme la pression et la vitesse de détonation. Notons enfin que tous les problèmes relevant des corrélations entre les caractéristiques des poudres et la sécurité sont systématiquement abordés tout au long de l'ouvrage.

Avec près de 1 100 références bibliographiques classées par chapitre et un index très complet, cet ouvrage rassemble l'essentiel des connaissances actuelles sur les matériaux énergétiques. Il intéressera non seulement les spécialistes du domaine mais aussi plus largement tous ceux, très nombreux, qui travaillent dans le domaine des matériaux particulaires.

Abel Rousset



TTF-Chemistry
Fundamentals and applications of tetrathiafulvalene
J. Yamada et T. Sugimoto (eds)
445 p., 199,95 €
Springer, 2004

Ce livre, qui couvre la période 1970-2002, est essentiellement consacré à la chimie et aux applications du tétrathiafulvalène (TTF), de ses élémentologues et de leurs dérivés. Ainsi, les trois premières parties concernent successivement les TTF fonctionnalisés, les TTF dimériques, puis des donneurs apparentés 1,3-dithiol-2-ylidènes.
Seule la quatrième et dernière partie relate les applications des TTF du niveau moléculaire aux niveaux supra et macromoléculaires. Les divers chapitres résultent de la contribution d'éminents scientifiques spécialistes du domaine, et sans redondances, l'ouvrage présente de manière alerte une vue d'ensemble synthétique à la fois sur la chimie des TTF et sur quelques-unes de leurs applications (conducteurs électriques, matériaux intelligents).
Il existe évidemment déjà de nombreuses revues consacrées à la synthèse et aux propriétés chimiques et physiques des TTF et à leurs applications, dont certaines sont très exhaustives (celles notamment de G. Shukat et E. Fanghanel dans *Sulfur Reports* de 1993, 1996 et 2003). On trouve également des ouvrages consacrés à la physique des conducteurs et supraconducteurs de la série TTF. Le présent ouvrage est surtout focalisé sur la synthèse et les propriétés chimiques des TTF, ainsi que sur quelques-unes de leurs applications : dérivés symétriques et dissymétriques, hétérosubstitués, halogénés, substitués par des radicaux libres stables, dimériques (simples, fusionnés ou cyclophaniques), oligomères (linéaires, macrocycliques et dendritiques). Dans la plupart des cas, à titre d'illustration, les propriétés physiques et structurales de quelques sels de transfert de charge électroconducteurs, voire supraconducteurs, sont également rapportées. En outre, un dernier chapitre, plus prospectif, est consacré à des assemblages entre le

De gauche à droite : Jean-Paul Dekiss, Philippe de la Cotardière, Jean-Pierre Mirouze, Thibault Martin, Jamy Gourmaud, Raoul Calvet, Daniel Ichbiah, Daniel Tardy, Jean-Yves Le Gall, Bernadette Cazin et Caroline Kovarsky, lauréats 2005 du prix Roberval.

Les lauréats du prix Roberval 2005
Prix francophone du livre et de la communication en technologie

La cérémonie de remise du prix Roberval a eu lieu le 24 novembre 2005 à la Bibliothèque Nationale de France (Paris), sous le patronage de François Goulard, ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, et de Abderrahmane Lellou, administrateur des programmes thématiques à l'Agence Universitaire de la Francophonie.
Cette année, le prix a reçu la candidature de 335 œuvres, de 477 auteurs, provenant de 15 pays. Parmi celles-ci, à l'issue d'un processus d'évaluation engageant près de 300 personnes dans des Comités de présélection, un jury international et des experts ont récompensé :

Prix Grand Public
- P. de la Cotardière et J.-P. Dekiss pour *Jules Verne, de la science à l'imagerie* (Larousse).
- Mention spéciale à D. Ichbiah pour *Les robots* (Minerva).

Prix Enseignement supérieur
- C. Kovarski pour *L'opticien lunetier, guide théorique et pratique* (Tec et Doc).
- Mentions spéciales à J.-Y. Le Gall pour *Engins, techniques et méthodes des pêches maritimes* (Tec et Doc) et R. Calvet pour *Les pesticides dans le sol* (France Agricole).
  Avaient été nominés : P. Falzon pour *Ergonomie* (Presses Universitaires de France), E. Pelletier, P.G.C. Campbell et F. Denizeau pour *Écotoxicologie moléculaire* (Sainte-Foy, Presses de l'Université du Québec), M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy pour *Les nanosciences, nanotechnologies et nanophysique* (Belin).

Prix Télévision
- F. Courant, J. Gourmaud, L. Baudonnière, T. Martin et B. Gonner pour *Le viaduc de Millau, les sorciers font le pont* (C'est Pas Sorcier, France 3 et RIFF International Production).
- Mention spéciale à J.-P. Mirouze pour *L'homme machine* (Images et sciences, Mutations et métamorphoses, Flight Movie, CNRS Images, France 5).

Prix Multimédia
- D. Tardy, J. Rouxel et B. Cazin pour *Les conseils du Professeur Chimico sur les risques chimiques* (INRS).
  Avaient été nominés : F. Mignon pour *Premiers pas dans les TIC* (Sombreffe Namur, Jacques Martin), J.-P. Durand, H. Moulin, L.-M. Berthelot et J. Robert pour *L'acier dans tous ses états* (Éditions de l'Analogie), D. Jasmin pour *L'Europe des découvertes* (Le Pommier).

• Pour en savoir plus : http://prixroberval.utc.fr

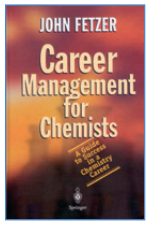
donneur TTF et divers accepteurs capables d'applications particulières (conduction, rectification moléculaire, optique non linéaire, activité photovoltaïque).
Compte tenu de la période couverte, ce livre se trouve aujourd'hui naturellement prolongé et, partant, actualisé par le numéro spécial « Molecular conductors » de *Chemical Reviews* de 2004. Pour les non initiés, sa lecture est recommandée, car elle facilitera amplement une première prise de contact avec les domaines des matériaux organiques de la famille du TTF.

Alain Gorgues

Aide-mémoire de l'ingénieur
Matières plastiques
M. Carrega
231 p., 29 €
Dunod, 2005

Ce n'est pas un ouvrage classique sur les polymères que nous propose Marc Carrega, mais un précis documentaire centré sur les besoins des ingénieurs et techniciens qui s'intéressent aux matériaux. L'auteur essaie de répondre de manière très synthétique mais aussi très didactique et précise aux diverses questions pratiques auxquelles sont confrontés les utilisateurs sur la nature, les caractéristiques et les propriétés d'usage des matériaux polymères.
La chimie est peu développée, mais les formules, les caractéristiques moléculaires et les principales réactions impliquées dans les synthèses sont présentées de façon à expliquer de manière logique le comportement physico-chimique des diverses familles de polymères.
Une première partie aborde les notions de base associées aux polymères : structure moléculaire, masses molaires, cristallinité, transition vitreuse et viscoélasticité, ainsi que les problématiques liées à leur utilisation comme matériaux : performances mécaniques, tenue en température, vieillissement, fatigue, comportement au feu… Les additifs divers qui permettent de compenser les insuffisances de certains polymères ou de réduire le coût des produits finis sont ensuite présentés, de même que les diverses techniques de mise en forme.
Dans la deuxième partie sont rassemblées les monographies des principaux polymères actuellement commercialisés. On passe ainsi en revue : les polymères de grande diffusion (polyoléfines – polyéthylène et polypropylène –, polystyrène et ABS, PVC, acryliques et résines thermodurcissables) ; les polymères techniques, classiques et haute température ; les polymères fluorés ; les élastomères et élastomères thermoplastiques.
Les diverses familles de produits sont bien distinguées par les sigles usuels, reconnus par l'IUPAC. On appréciera l'index à la fin de l'ouvrage qui permet, à partir de ces sigles, souvent ésotériques pour le non-spécialiste, de remonter rapidement à la nature, aux caractéristiques et aux propriétés spécifiques des polymères cités dans les monographies.
La dernière partie a pour objectif de venir en aide aux utilisateurs pour établir des critères de choix et sélectionner ensuite le ou les matériaux pertinents pour l'application envisagée. On y trouve ainsi une série de tableaux dans lesquels sont rassemblées les caractéristiques et performances des diverses classes de polymères : polymères de grande diffusion, polymères techniques et élastomères. Les plages de valeurs indiquées sur ces tableaux tiennent compte de la diversité des qualités commerciales et des améliorations possibles par la formulation ; elles permettent de trouver une première réponse aux cahiers des charges et de faire rapidement une première sélection de produits.
Tout cela est écrit dans un style extrêmement limpide et direct que tous les lecteurs ne manqueront pas d'apprécier. Cet aide-mémoire, extrêmement riche malgré son format réduit, constitue vraiment un document de grande utilité pour tous ceux qui touchent de près ou de loin aux matériaux (ingénieurs d'études, transformateurs, chercheurs…). C'est aussi un document précieux pour les enseignants et étudiants qui y trouveront, pour un prix très modique, un panorama complet des divers polymères commerciaux actuels avec des données précises sur leurs caractéristiques, leurs spécificités et leurs principales applications. On pourra seulement regretter l'absence d'une bibliographie, même sommaire, pour aiguiller le lecteur désirant plus d'informations vers les ouvrages qui font référence. Quelques données économiques (prix des diverses qualités présentées) ou des éléments sur les problèmes de recyclage auraient certainement été également utiles. Ces points constituent sans doute des améliorations possibles pour une future édition…

Jean-Claude Daniel



Career Management for Chemists
A guide to success in a chemistry career
J. Fetzer
266 p., 29,95 €
Springer, 2004

Les lecteurs du journal *Analytical and Bioanalytical Chemistry* connaissent bien John Fetzer qui y signe une chronique mensuelle intitulée « Building professional careers in chemistry ». Enrichis d'anecdotes et d'exemples supplémentaires, ce sont ces articles qui constituent l'essentiel de cet ouvrage.
Levons d'emblée une ambiguïté : en dépit de son titre, ce livre peut et devrait être lu par tout scientifique, chimiste ou pas, américain ou non. Il est en effet aisé d'y dépasser l'empreinte de la chimie pour se concentrer sur son message quasi universel : les connaissances et les compétences scientifiques sont loin de suffire pour faire carrière. Certes, elles constituent un socle qu'il faut soigner, car elles sont la richesse autant du chercheur que du consultant ou de l'expert auprès des tribunaux, par exemple. Fetzer ne se prive d'ailleurs pas de livrer ses propres recettes pour bien rester en phase. Mais la quête du meilleur accomplissement de soi, professionnellement parlant, dépend aussi, et peut-être surtout, de qualités qui ne doivent pas grand chose à la science en général, à la chimie en particulier : nous sommes ici dans une subtile alchimie entre les réseaux relationnels, la communication, l'aptitude au management, voire la psychologie (l'auteur affectionne tout particulièrement le test de Myers-Briggs fondé sur une typologie des personnalités).
Sans trop de surprise, la plupart des conseils de Fetzer relèvent du simple bon sens, et il n'est pas certain que des scientifiques ayant déjà un tant soit peu vécu y trouvent matière à mieux diriger leur carrière qu'ils ne le font déjà (ou pas). Les plus jeunes, en revanche, parcourront utilement ces pages. La première partie notamment, avec ses conseils précis sur les comportements et techniques du bon chercheur d'une part, sur la manière de s'impliquer dans

la communauté scientifique pour mieux s'y faire un nom d'autre part. Bien que parfois un peu délayées, les plongées de Fetzer dans le monde académique, dans celui de l'entreprise ou du conseil (une activité qu'il exerce lui-même), ou bien encore le passage en revue des différents métiers ouverts aux scientifiques en dehors de la stricte recherche, permettent de se faire une bonne idée de ce qu'il faut faire et ne pas faire pour réussir des changements de cap. Accessoirement, on peut aussi conseiller aux jeunes chercheurs de laisser traîner le bouquin sur le bureau de leur directeur de thèse, ouvert au chapitre qui dépeint le mentor idéal !

René-Luc Bénichou

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° 879 (2) (décembre 2005)

- L'énigme de la « plasticité » des métaux, par F. Mompiou.
- Établissement du diagramme binaire isobare chloroforme-acétone, grâce à des mesures d'indice de réfraction, par E. Florentin, J. Jezequel et H. Monin-Soyer.
- Modélisation en chimie inorganique : un outil pour comprendre les réactions, par J. Joubert.
- Réalisation d'un simulateur de chromatogrammes, par T. Briere.

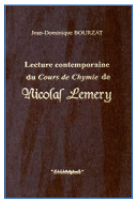
N° 879 (3) (décembre 2005)

Énoncés des concours 2005

- Agrégation de sciences physiques (concours externe et interne).
- CAPES de sciences physiques (concours externe et interne).

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

A signaler



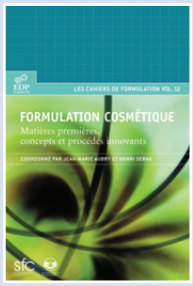
Lecture contemporaine du *Cours de Chymie* de Nicolas Lemery
J.-D. Bourzat
318 p., 39,50 €
Éditions du Cosmogone, 2005

Le parfum des origines à nos jours
A. Le Guérer
406 p., 29 €
Éditions Odile Jacob, 2005

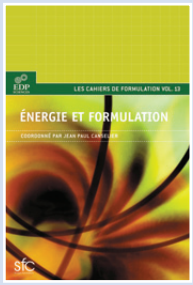
Dictionnaire bilingue de la chimie Anglais/Français
H. Van Hoof
320 p., 27 €, 2005
Ce CD-Rom sous format pdf, avec index interactif, sera très utile aux chimistes, notamment aux étudiants confrontés aux difficultés linguistiques dans les domaines scientifiques.

• A découvrir sur http://www.dicoland.com

Nouveaux Cahiers Formulation et Formation



- Vol. 12 : ***Formulation cosmétique : matières premières, concepts et procédés innovants***, par J.-M. Aubry et H. Sebag (coord.)



- Vol. 13 : ***Énergie et formulation***, par J.-P. Canselier (coord.)

Tous les Cahiers du groupe Formulation de la SFC sont présentés sur www.sfc.fr, rubrique Groupes.
Prix préférentiel : 30 € le volume pour les membres de la SFC (au lieu de 45 €).

• Commande sur le site de la SFC ou à adresser à Nadine Colliot, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

La Recherche, Spécial 1 an de science

Le mensuel *La Recherche* revient ce mois-ci sur les tournants scientifiques de 2005. On y retrouve bien évidemment le prix Nobel de chimie français Yves Chauvin, partagé avec les américains Robert Grubbs et Richard Schrock pour le développement de la métathèse en chimie organique. Mois après mois s'égrènent les faits importants de l'année passée. Côté chimie : la création de l'Agence Nationale pour la Recherche, la marche funèbre du Vioxx, la construction d'ITER à Cadarache, la synthèse d'un nouveau matériau poreux (le téréphtalate de chrome), ou le film de la transformation d'une molécule lors d'une réaction complexe à l'aide des rayons X du synchrotron. A noter, un article sur les atomes froids, nouvel état de la matière et base d'un nouveau type d'ordinateurs.

• Janvier 2006, 6,20 € en kiosque.

28-31 mars 2006

Forum Labo & Forum Biotech

Paris-La Défense

Depuis douze ans, cette manifestation bisannuelle est devenue le rendez-vous incontournable de tous les acteurs de la profession du laboratoire. Sa notoriété croissante en a fait la manifestation de référence dans les domaines de la recherche, du développement, de l'analyse et du contrôle.
En 2006, outre l'exposition internationale qui regroupera plus de 300 exposants, et les **Journées scientifiques** qui présenteront 200 communications, une large place sera donnée aux exposants dans le cadre des **Ateliers technologiques**, qui se tiendront au niveau même de l'exposition, dans des salles spécialement construites à cet effet.
Nous vous attendons nombreux sur le stand SFC/L'Actualité Chimique (C14 Hall Albinoni) où vous pourrez faire relire vos CV si vous le souhaitez. Pour faciliter l'organisation et regrouper au mieux les relectures sur deux jours, merci de contacter Marie-Claude Vitorge (marie-claude.vitorge@sfc.fr ou 01 40 46 71 68).
Vous pouvez dès à présent faire une demande de badge d'accès gratuit sur le site du forum et y consulter le programme des journées scientifiques.

• http://www.forumlabo.com

1-2 février 2006

Forum Horizon Chimie

Paris
(voir *L'Act. Chim.*, 292, p. 62)
• http://www.forum.espci.fr

6-10 mars 2006

ICTMC

15th International conference on ternary and multinary compounds

Kyoto (Japon)
• http://ictmc15.hrc.ryukoku.ac.jp

8-9 mars 2006

Forum Rhône-Alpes

Salon du recrutement des élèves ingénieurs

Lyon
• http://www.forum-rhone-alpes.com

19-23 mars 2006

1er Workshop international INSIDE-PORes

In situ study and development of processus involving nanopore solids

La Grande Motte
• http://www.insidepores.fr/workshop

19-23 mars 2006

1st French-Japan advanced school on chemistry and physics of molecular materials

Rennes
• http://cpmm.univ-rennes1.fr

29-30 mars 2006

Residues and contaminants in food

Fresenius symposium

Cologne (Allemagne)
• http://www.akademie-fresenius.de

5 avril 2006

HTFS 2006

High throughput formulation screening

Loughborough (Royaume-Uni)
• http://www.HTFS2006.info

26-28 avril 2006

SBCN 2006

10th International symposium on biochromatography

Lille
• http://www.univ-lille1.fr/SBCN2006

15-19 mai 2006

Achema 2006

28e Exposition-congrès internationale du génie chimique, de la protection de l'environnement et de la biotechnologie

Frankfurt am Main (Allemagne)
• http://www.achema.de

21-24 mai 2006

9ISMIM

9th International symposium on metal ions in biology and medicine

Lisbonne (Portugal)
• http://www.uc.pt/9ismibm/

21-25 mai 2006

SyCOCAL IV

Symposium de chimie organique en Centre-Auvergne-Limousin

Mézières-en-Brenne
• http://www.pharma.univ-tours.fr/sycocal4/

29 mai-2 juin 2006

Riva 2006

29th International symposium on capillary chromatography

Riva del Garda (Italie)
• http://www.richrom.com/Riva2006FirstCircular.pdf

11-14 juin 2006

RCC 2006

11th Roermond conference on catalysis

Kerkrade (Pays-Bas)
Precision control in catalysis; mastering catalysis on different scales
• http://www.rcc2006.nl

11-15 juin 2006

IUPAC ICOS 16

16th International conference on organic synthesis

Mérida (Mexique)
• http://www.relaq.mx/RLQ/IUPAC_ICOS-16.html

13-16 juin 2006

WHEC 2006

16th World hydrogen energy conference

Lyon
• http://www.whec2006.com

25-30 juin 2006

ICAS 2006

International congress on analytical sciences

Moscou (Russie)
• http://www.icas2006.ru

27-30 juin 2006

IFAT China 2006

International environment fair

Shangai (Rép. Pop. de Chine)
• http://www.ifat-china.com

2-7 juillet 2006

POC'06

12th International conference on polymers and organic chemistry

Okasaki (Japon)
• http://www.tutms.tut.ac.jp/POC06

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

Prix des divisions 2005

Chimie analytique

• Neso Sojic

Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCPB), Neso Sojic effectue ses recherches au Laboratoire d'analyse chimique par reconnaissance moléculaire. Ses travaux ont pour point commun d'associer les techniques et les concepts de l'électrochimie, de la spectroscopie et de l'imagerie, afin de développer de nouveaux outils et des approches originales dans le domaine de la chimie bioanalytique. Cette recherche s'oriente, d'une part, vers l'imagerie chimique de processus physico-chimiques ou biologiques (gradient de concentration, cellules vivantes, etc.) dont les caractéristiques macroscopiques résultent de phénomènes se produisant à l'échelle submicrométrique. Un second axe concerne, d'autre part, la fabrication de réseaux de nanocapteurs combinant lumière et électrochimie à l'échelle nanométrique. A ce titre, les réactions électrochimiluminescentes (émission de lumière initiée par une réaction électrochimique) sont largement étudiées et exploitées. Cette classe de réactions est couramment employée en bioanalyse pour le marquage des brins d'ADN, et également en immunodosage. L'esprit de cette recherche est donc, par essence, pluridisciplinaire puisque se situant au confluent de l'électrochimie, de l'imagerie et du champ proche optique, avec des applications concrètes en biologie.

Chimie de coordination

• Muriel Hissler

Muriel Hissler a obtenu sa thèse en 1988 suite à des travaux sur la conception de molécules contenant des complexes luminescents de métaux de transition ou de lanthanides réalisés sous la direction de R. Ziessel et A. Harriman (Université Louis Pasteur). Après un séjour post-doctoral chez R. Eisenberg (Université de Rochester, États-Unis) où elle a travaillé sur des chromophores à base de platine(II) pour l'obtention d'état à charges séparées à longues durées de vie, elle a intégré en 1999 l'équipe « Phosphore et matériaux moléculaires » dirigée par Régis Réau (UMR 6509 CNRS-Université de Rennes 1).
Son thème de recherche principal est le développement d'oligomères organophosphorés π-conjugués pour l'optoélectronique. Parmi ses résultats les plus marquants, on peut citer la synthèse des premiers polymères conducteurs à motifs phospholes, la mise au point de matériaux organophosphorés pour des diodes électroluminescentes et la synthèse d'édifices à conjugaison σ-π. L'ensemble de ces travaux a donné lieu à 44 publications et un brevet.

Chimie organique

• Prix pour un scientifique : Mir Wais Hosseini

Né à Kaboul en Afghanistan, Mir Wais Hosseini est professeur de classe exceptionnelle à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, où il a travaillé durant dix ans avec Jean-Marie Lehn (1979-1990).
Il a effectué un stage post-doctoral à Berkeley dans le laboratoire du professeur K.N. Raymond (1985-1986). En 1990, il quitte le CNRS pour un poste de professeur de chimie organique à l'Université Louis Pasteur. Membre junior à l'Institut Universitaire de France (1992-1997), il y est élu membre senior en 2004 et occupe depuis la chaire de tectonique moléculaire.
Ses domaines d'intérêt et de compétence couvrent la chimie supramoléculaire, l'auto-assemblage, l'auto-organisation, la nanochimie, la chimie du solide, la chimie des matériaux et la tectonique moléculaire.
Mir Wais Hosseini a fait de nombreux séjours à l'étranger comme professeur invité : Université de Genève, University of Western Australia, Perth, Université de Tokyo, Material Research Centre (Tsukouba), Academiea Sinica.
Il a dirigé vingt thèses, quatre habilitations et quarante DEA, a donné 260 conférences et séminaires, et publié environ 200 manuscrits (voir son article paru récemment dans *L'Act. Chim.*, 290-291, p. 59).
Parmi les prix qui lui ont été attribués, notons le prix de la division Chimie de coordination en 1991.

• Prix pour un industriel : Francis Barth

Après sa thèse de doctorat effectuée à Strasbourg dans le laboratoire de M. Franck-Neumann, avec à la fois un aspect méthodologie (utilisation de petits cycles insaturés en synthèse) et un aspect synthèse totale de produits naturels, Francis Barth a poursuivi ses recherches dans ce domaine en travaillant pendant deux ans chez Syntex Research à Palo Alto (États-Unis) en tant que post-doctoral fellow. Il y a poursuivi des recherches de méthodologie synthétiques sur la cyclisation de radicaux α-fluorés. Ces travaux ont notamment abouti au développement d'une nouvelle méthode de synthèse de difluorocyclopentanes fonctionnalisés.
Au sein du groupe Sanofi qu'il a intégré en 1991, on lui a confié la responsabilité chimique du programme « Cannabinoïdes ». En 1994, ces recherches ont abouti à la découverte du SR141716, premier antagoniste connu des récepteurs aux cannabinoïdes CB1. Sous le nom de rimonabant (Acomplia™), ce produit est aujourd'hui en phase III d'études cliniques avec des résultats très encourageants qui viennent d'être publiés dans le traitement de l'obésité et pour le sevrage tabagique.
Différentes modifications autour du template diphénylpyrazole du SR141716 ont ensuite permis d'obtenir le premier antagoniste connu des récepteurs CB2 (SR144528), ainsi que de nombreuses molécules originales actives de façon sélective sur les récepteurs CB1 et CB2. Son intérêt s'est ensuite étendu aux agonistes sélectifs des récepteurs CB2, avec le développement d'une chimie spécifique en série indole.
En tant que responsable scientifique au sein de Sanofi-Aventis, il encadre une équipe d'une quinzaine de chimistes, avec des recherches axées principalement sur les cannabinoïdes, mais également d'autres cibles biologiques.
L'ensemble de ces recherches a conduit à la publication d'une vingtaine d'articles scientifiques et une quinzaine de brevets, ainsi qu'à la mise en développement clinique de deux composés originaux.

• Prix Acros-SFC : Laurent Micouin

Ingénieur de l'ENSCP, Laurent Micouin a effectué sa thèse sous la direction de Jean-Charles Quirion sur la synthèse asymétrique de molécules azotées à partir d'amides et de lactames chiraux dérivés du phénylglycidol. En 1995, il effectue un stage post-doctoral dans le groupe du professeur Knochel à Marburg. Il a été recruté au CNRS en 1996 comme CR2, a été promu CR1 en 2000 et DR2 en 2005, après avoir soutenu son habilitation à diriger les recherches en 2000.

Prix Félix Trombe 2005 : Dominique Canpont

Dominique Canpont est entré dans le groupe Rhône Poulenc comme technicien. Après une formation d'ingénieur à l'ICPI Lyon, il est muté à l'usine Silicones, au service Pilote et Procédés, où il a su prendre une place considérable au sein de l'activité silicone. Grâce à son sens pratique et à sa curiosité associés à une grande rigueur et une véritable volonté de développement, Dominique Canpont est devenu un chercheur dans le domaine des procédés silicones parmi les plus reconnus aujourd'hui et avec un impact international. Ses spécialités englobent les technologies de milieux à rhéologie complexe, les traitements de charges et les procédés élastomères : formulation, « compoundage », mise en œuvre. Il a plusieurs brevets et publications à son actif. En 2005, responsable du Laboratoire de développement Élastomères chez Rhodia Recherches & Technologies à Saint-Fons, il encadre une équipe de vingt personnes.

Rappelons que ce prix de la SFC récompense l'innovation technologique et peut être décerné à des ingénieurs diplômés et à des chimistes de niveau bac+2.

Il encadre une équipe au sein de l'UMR dirigée par Jacques Royer. Ses thèmes de recherche englobent la mise au point de nouvelles voies de synthèse de composés d'intérêt biologique et l'étude de réactions de catalyse asymétrique. Il étudie le mode d'action de composés immunomodulateurs, les glycosphingolipides, en collaboration avec des biologistes et développe un thème de recherche sur de nouveaux ligands de l'ARN.
Outre ses activités de recherche, il enseigne à l'Université Paris 5 (cours de catalyse asymétrique au DEA et de synthèse asymétrique en master 2e année).

• Prix de thèse Dina-Surdin : Mathieu Pucheault

Mathieu Pucheault, 26 ans, a été élève de l'ENS Ulm de 1998 à 2002, dont il est sorti deuxième. Après l'obtention de son DEA multinational de chimie moléculaire de l'École polytechnique en 2000 (2e), il a effectué son stage à l'ENSCP chez Jean-Pierre Genet sur la synthèse de ligands perfluorés et leur utilisation en catalyse biphasique.
Il a ensuite effectué une thèse dans le même laboratoire (2001-2004) sous la direction de Jean-Pierre Genet et Sylvain Darses, sur les trifluoroorganoborates de potassium - nouvelles perspectives pour la formation de liaisons C-C à l'aide de complexes du rhodium. Il s'agit d'un important travail de méthodologie en chimie organique dans le domaine de la chimie d'organométalliques de type monoorganotrifluoroborates. Cette thèse a conduit à plusieurs publications (*Tetrahedron Letters*, *Eur. J. Org. Chem.*, *JACS*).
Actuellement, Matthieu Pucheault est en stage post-doctoral chez Craig Crews à l'Université de Yale (New Heaven, États-Unis).

• Prix de thèse Sigma-Aldrich-SFC : Adrian-M. Stadler

Adrian-Mihail Stadler a fait des études très brillantes tout d'abord en Roumanie, puis en France à l'Université d'Orsay où il a obtenu une maîtrise de chimie avec une mention bien en 2000 et un DEA avec une mention TB en 2001. Il a ensuite préparé sa thèse sous la direction de J.-M. Lehn au laboratoire ISIS (Université Louis Pasteur, Strasbourg), avec pour sujet : « Auto-assemblage et mouvements moléculaires de brins hétérocycliques ». Au cours de celle-ci, Adrian-Mihail Stadler a réalisé un excellent travail de synthèse concernant la formation de brins moléculaires linéaires, hélicoïdaux ou les deux. Il a ensuite montré que sous l'effet de la complexation de cations métalliques, ces brins produisent des mouvements moléculaires réversibles de contraction et d'extension de très grande amplitude. Il a de ce fait contribué à la mise au point de dispositifs nanomécaniques moléculaires. Quatre articles ont été publiés à partir de ce travail dans d'excellents journaux dont un « hot paper » dans *Chemical Communications*.

• Prix de thèse SFC-DCO : Jean Quancard

Premier au DEA Pharmacochimie, pharmacologie et métabolisme des médicaments, Jean Quancard, 26 ans, a effectué sa thèse au laboratoire Structure et fonction des molécules bioactives sous la direction de S. Lavielle et P. Karoyan.
Son travail sur la « Synthèse d'acides aminés contraints dérivés de la proline. Application à l'étude d'intercations peptide/protéine » lui a permis d'aborder successivement trois facettes de la recherche : synthèse, pharmacologie et biologie structurale. Il a tout d'abord synthétisé les 3-prolinoamino acides (chaîne latérale des acides aminés naturels en position 3 de la proline) par carbocyclisation diastéréosélective d'un énolate sur une double liaison non activée. Les cis et trans prolinoleucines et prolinométhionines ont ensuite été introduites en positions 10 et 11 de la substance P et l'activité des peptides contraints sur les sites du récepteur a été déterminée. Les résultats ont été rationalisés par une analyse structurale par RMN et par modélisation moléculaire. L'application des prolinoamino-acides a été étendue à la génération de coude dans un dipeptide dont la structure a été étudiée par RMN et dichroïsme circulaire.
Ses résultats ont donné lieu à deux communications orales et plusieurs publications (*J. Org. Chem., J. Med. Chem., Tet. Letters, Eur. J. Biochem., Int. J. Biochem. Cell Biol.*) dont quatre en premier auteur. Il a obtenu une bourse de l'ARC (Association pour la Recherche sur le Cancer) et est actuellement en stage post-doctoral chez B.M. Trost à Standford (États-Unis).

• Prix 2006 : appel à candidatures

Date limite de réception des dossiers : 1er février 2006.

• Renseignements et contacts : http://www.sfc.fr/DivOrga/appell_a_candidature_prix.htm

Chimie du solide

• Christian Bonhomme

Christian Bonhomme, 38 ans, est professeur depuis deux ans à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Ingénieur ENSCP, il a obtenu son doctorat et son habilitation à l'UMR CNRS N7574 des matériaux inorganiques.
Le titre de son mémoire d'habilitation, « Une approche géométrique des expériences modernes de résonance magnétique nucléaire à l'état solide. Applications à la caractérisation structurale des matériaux », résume bien son activité scientifique récente : i) d'abord par la synthèse de clusters modèles comme Al-O-P pour développer des méthodologies de mesure des distances internucléaires par RMN du

solide, grâce à l'étude de la dynamique de transfert de polarisation croisée (mesure directe des distances P-H, P-OH, étude des réseaux de liaison H en présence de noyaux quadripolaires…) ; ii) par l'étude de matériaux complexes à l'interface organique/inorganique et biologie/inorganique grâce notamment à l'étude de noyaux peu usuels comme ^{15}N, ^{29}Si, ^{31}P ou ^{17}O ; iii) par la compréhension de la dynamique des spins et l'approche géométrique des expériences de RMN.
Christian Bonhomme est un scientifique actif (une trentaine de publications dans des revues internationales, une dizaine de conférences), particulièrement reconnu de ses pairs qui l'ont sollicité en 2004 pour animer une école européenne sur la RMN en phase solide.

Enseignement-Formation

• Roland Lissillour

Professeur de chimie théorique à l'Université de Rennes 1 jusqu'en 1998, Roland Lissillour a été à l'origine de la création de la division Enseignement (1983) et en a été le président de 1987 à 1991. Il a été aussi l'initiateur des fameuses JIREC (Journées d'innovation et de recherche pour l'enseignement de la chimie) qui, depuis 1984, sont restées une activité annuelle centrale de la division. Membre actif au Comité national des universités (1976-1998), il sera vice-président de la sous-section « chimie théorique » et enfin président de la Commission.
A l'Université de Rennes 1, Roland Lissillour a contribué à la création du Laboratoire de chimie théorique, qui s'est intégré par la suite dans l'URA « Chimie du solide et inorganique moléculaire ». Il y a développé la méthodologie en chimie théorique, l'étude des complexes organométalliques et approfondi les relations entre leur structure et leurs propriétés optoélectroniques ou magnétiques, puis a étendu ce travail au solide.
Cette activité de recherche a été reconnue sur le plan national et international grâce à la publication de nombreux articles dans des revues de haut niveau et de nombreuses contributions dans des congrès internationaux.
Outre cette activité de recherche soutenue, il a su être disponible pour la communauté scientifique et universitaire en acceptant la vice-présidence de l'Université de Rennes 1 (1976-1981), la direction du Centre informatique de calcul de Bretagne (le deuxième en France).
C'est toutefois la fibre de l'enseignement qui est sans doute pour lui la plus profonde : il a enseigné la chimie théorique à tous les niveaux. Responsable du DEA « Chimie informatique et théorique », il a également mis au point et participé à une dizaine de formations dans le cadre des Plans académiques de formation des Académies de Rennes et de Nantes, ainsi que des stages de formation de techniciens du Centre de retraitement des déchets nucléaires de la Hague. De 1986 à 1990, il a été membre du Comité des Olympiades nationales de la chimie.
Co-auteur de l'*ABC de la chimie théorique* (publié par la SFC), de *Chimie physique* de Paul Arnaud (5e éd., Dunod), il est l'auteur du livre « *Chimie théorique, application à la spectroscopie* » (Dunod).
Il a de plus représenté la division Enseignement lors de congrès internationaux (IUPAC), a participé au Groupe de travail de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS) sur l'enseignement de la chimie et a créé le premier congrès européen sur la recherche dans l'enseignement de la chimie (ECRICE) à Montpellier. Il est parti en mission de coopération en Tunisie, en Algérie, au Burkina Faso et même aux Comores. Il a été invité à Alger, à Constantine, à Tunis, à Varsovie, à Sao Polo et à Lisbonne pour faire des conférences sur l'enseignement.
La division Enseignement-Formation doit beaucoup à cet enseignant chercheur, passionné à la fois pour la recherche et pour l'enseignement, et à tout l'enthousiasme qu'il a développé pour faire partager sa passion. Le prix lui a été remis par Françoise Rouquérol, présidente de la division, lors des dernières JIREC à Autrans, le 1er juin 2005.

Groupes

Club Histoire de la chimie

31 mai-1er juin 2006

Journées du Club

Marseille

Attention : changement de dates
La rencontre précédemment annoncée les 10 et 11 mai est reportée aux dates ci-dessus avec le même programme (voir *L'Act. Chim.*, 292, p. 62).

• Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr

Groupe Électrochimie

11-15 juin 2006

ESEAC 2006

11th International conference on electroanalysis

Bordeaux

Ce congrès de l'European Society for ElectroAnalytical Chemistry auquel s'associe le groupe Électrochimie rassemble tous les deux ans des chercheurs européens et internationaux. Il s'adresse aux chercheurs travaillant sur tous les aspects modernes de l'électrochimie analytique, allant de sujets fondamentaux jusqu'aux dernières applications commerciales. Cette année, le congrès mettra un accent particulier sur quatre thèmes : Bioelectroanalysis ; Miniaturized analytical systems ; Frontier and hyphenated techniques ; Applied aspects of electroanalysis.
Quatre conférences plénières sont prévues au programme :
- *Microfluidics for ultraminiaturized assays*, par E. Delamarche (Zürich, Suisse).
- *Electroanalysis in diabetes management*, par A. Heller (Austin, États-Unis).
- *Nanoscience in bioanalytical chemistry*, par C. Martin (Gainesville, États-Unis).
- Conférence de M. Mascini (Florence, Italie) – titre non connu à ce jour.

• http://www.enscpb.fr/eseac2006

Groupe d'étude sur la catalyse

29 mai-1er juin 2006

Réunion annuelle du GECat

Mittelwhir

Deux thèmes – Élimination des oxydes d'azote et des suies en milieu oxydant et Cinétique : modélisation, mécanismes réactionnels, réacteurs – seront introduits par les conférences suivantes :
- *Revue des systèmes de post-traitement diesel : point de vue d'un industriel*, par J.-M. Trichard (Renault).
- *Oxydation catalytique des suies diesel*, par J.-F. Brilhac (Laboratoire de gestion des risques et environnement, Mulhouse).
- *De la cinétique globale au cycle catalytique : méthodologie, simulation et compréhension de la réaction catalytique*, par G. Djéga-Mariadassou (Laboratoire de réactivité de surface, Paris).
- *Réacteurs catalytiques micro-structurés : fondements et applications*, par C. de Bellefon (Laboratoire de génie des procédés catalytiques, Lyon).

• http://catalyse.univ-lyon1.fr/GECAT/

Groupe Français des Glucides

12-18 mai 2006

XXIe Journées du GFC

Le Croisic

Ces journées seront l'occasion pour tous les glycochimistes et glycobiologistes français et étrangers de présenter les dernières avancées en glycoscience autour de thèmes phares comme les biotechnologies (santé, environnement…), et en recherche fondamentale pour la compréhension de la relation structure-fonction de ces composés.

Après la conférence inaugurale de B. Mulloy (Laboratory for molecular structure, NIBSC, Potters Bar, Herts, Royaume-Uni), le programme comprendra : Synthèse et structure (C. Taillefumier, Nancy 1) ; Relation structure-fonction et modélisation des interactions (M. Guerrini, Institute for Chemical and Biochemical Research G. Ronzoni, Milan, Italie) ; Ingénierie chimique (F. Djedaini-Pilard, Université de Picardie Jules Vernes) ; Ingénierie enzymatique (P. Michaud, Université de Picardie Jules Verne) ; Enzymes et biosynthèse des glycoconjugués (G. Lapointe, Université Laval, Québec, Canada) ; Glycologie et pathologie (A.-M. Fischer, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, Paris, et G. Godeau, Faculté de Chirurgie dentaire, Paris 5) ; Applications biotechnologiques.

• http://www.ifremer.fr/gfg

Parrainages

23 février 2006

RCO 2006

4e Rencontres de chimie organique

Paris

Les RCO rassemblent les jeunes chercheurs (étudiants de DEA, doctorants, post-doctorants ou jeunes chargés de recherche) de la région Ile-de-France. Cette journée, qui se tiendra à l'ENSCP, s'articulera autour de deux conférences données par des chercheurs de renommée internationale :

- *Catalysis for total synthesis*, par Aloïs Furstner (Max-Planck Institut),
- *Organisation et reconnaissance supramoléculaires de molécules autour de nanotubes de carbone*, par Charles Mioskowski (CEA Saclay/Université de Strasbourg).

Elle sera l'occasion pour les jeunes scientifiques de présenter leurs travaux sous forme de communications orales ou de posters. Un jury attribuera des prix aux deux meilleurs posters.

• genin@clipper.ens.fr
http://www.rco-idf.net/

7-12 mai 2006

Gecom-Concoord 2006

Noirmoutier

Cette manifestation scientifique annuelle rassemble depuis 1993 les communautés de chimistes (des biochimistes aux physico-chimistes) dont l'activité est liée à la chimie de coordination et à la chimie organométallique.

Au programme :

- *Complexes polymétalliques : nouvelles voies de synthèse, organisation supramoléculaire et propriétés magnétiques*, par M. Andruh (Université de Bucarest, Roumanie).
- *Nonlinear optical molecules and materials based on transition metal complexes*, par H. Le Bozec (Rennes 1).
- *Carbènes N-hétérocycliques en catalyse : l'apport du théoricien*, par E. Clot (Montpellier 2).
- *Ligands multidentes en catalyse et coordination*, par P. Le Floch (École polytechnique, Palaiseau).
- *Des molécules de l'espace à la chimie et physicochimie en laboratoire*, par J.-C. Guillemin (ENSC Rennes).
- *Ingénierie des systèmes magnétiques moléculaires : stratégie et bonne fortune*, par Y. Journaux (UPMC, Paris).
- *Cavités moléculaires : plateformes et templates pour la complexation métallique*, par D. Matt (Université Louis Pasteur, Strasbourg).
- *Ion métallique et calix[6]arène : une association « complexe »*, par O. Reinaud (Université R. Descartes, Paris).
- *Modélisation moléculaire pour l'étude des propriétés magnétiques des systèmes inorganiques*, par E. Ruiz (Université de Barcelone, Espagne).
- *{$Mo_2O_2X_2$}$^{2+}$, X=O, S, un précurseur magique pour l'élaboration de cycles et structures multidimensionnelles inorganiques*, par F. Sécheresse (Université de Versailles St-Quentin).
- *Asymmetric heterefunctionalization of olefins: from hydrosilylation to hydrophosphination*, par A. Togni (ETH, Zürich, Suisse).
- J.-M. Basset (CPE Lyon) – titre non connu à ce jour.

• http://www.univ-angers.fr/gecom-concoord-2006

25-27 juin 2006

JESEC-PCL 2006

1ères Journées d'études scientifiques en chimie de polyamines cycliques et linéaires

Brest

Destinées à faire l'état des lieux et présenter les perspectives aussi bien dans le domaine organique qu'inorganique, ces journées s'appuieront sur la présence d'une trentaine de chercheurs de renommée internationale qui débattront lors de communications et de forums de discussions de trois grands thèmes : la synthèse, la complexation et les applications des molécules polyaminées.

• http://fraise.univbrest.fr/~syntorga/JESEC2006.htm

27-31 août 2006

Sohn international symposium

Advanced processing of metals and materials: principles, technologies and industrial practice

San Diego (CA, États-Unis)

Ce symposium, en l'honneur du professeur H.Y. Sohn, couvrira de nombreux domaines en référence à ses multiples travaux :

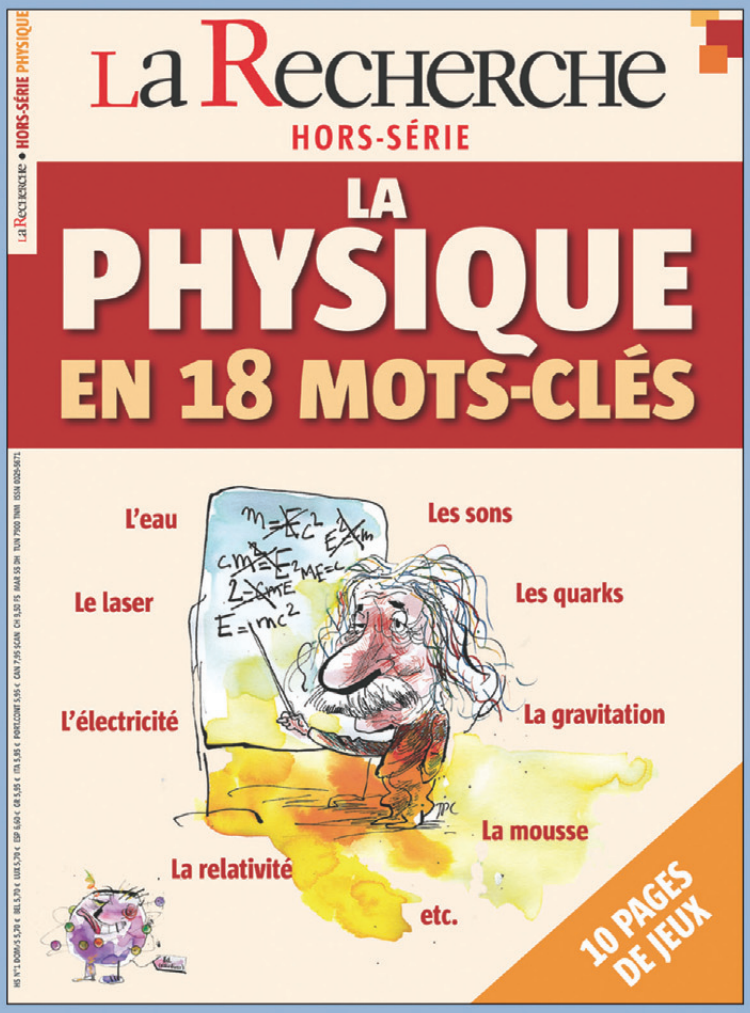
- Thermo and physicochemical principles in pyrometallurgical, aqueous (hydrometallurgical) and electrochemical processes: reaction kinetics, fluid-solid reactions, heat and mass transfer, solvent extraction, material processing, chemical synthesis of metallic and ceramic nanopowders…
- New, improved and existing technologies in pyrometallurgical, aqueous (hydrometallurgical) and electrochemical processes: chemical and metallurgical process reactors, recycling, waste treatment, soil remediation and biotechnologies, waste processing and water treatment plants…
- Industrial practice in pyrometallurgical, aqueous (hydrometallurgical) and electrochemical processes: plant operations and industrial practice, process control and optimization, process modelling…
- International symposium on sulfide smelting 2006: pyrometallurgical production of primary metals such as Cu, Ni, Pb, Zn, PGM… from sulphide concentrates, alternative ways of production…
- Legal, management, and environmental issues in minerals, metals and materials extraction and processing: patents, copyrights, intellectual properties, technology transfer...

• http://www.tms.org/Sohn2006.html

Index des annonceurs

EDIF	p. 39
EDP Sciences	p. 32
Forum Labo	IVe de couv.
Glindemann	p. 29
UdPPC	IIIe de couv.

Que diriez-vous d'un peu de culture physique ?



132 pages - paru le 8 septembre 2005

Prix spécial : 4,95 € frais de port inclus

18 grandes notions scientifiques traitées sous forme de questions-réponses

- Que signifie $E=mc^2$?
- Que se passe-t-il lorsque l'on franchit le mur du son ?
- Qu'est-ce que le zéro absolu ?
- Peut-on réellement coller quelqu'un au plafond ? …

Un outil de découverte indispensable

- PÉDAGOGIQUE avec des schémas explicatifs et les dernières valeurs des grandes constantes de la physique
- LUDIQUE avec des illustrations humoristiques, 10 pages de jeux et un quiz

Une offre exclusive

- Les frais de port offerts
- Vous recevez directement chez vous ce hors-série exceptionnel qui n'est plus disponible en kiosque

Offre exclusive réservée aux lecteurs de L'Actualité Chimique

À retourner sous enveloppe affranchie à La Recherche • Service abonnements • B 604 • 60732 Sainte-Geneviève Cedex.

AC1H

☐ OUI, je souhaite profiter de votre offre exclusive et recevoir dans un délai de 4 semaines ..... exemplaires de **"LA PHYSIQUE EN 18 MOTS-CLÉS"** **au tarif exceptionnel de 4,95 € frais de port inclus.**

Je règle la somme de ..... € par : ❑ chèque à l'ordre de La Recherche* ❑ carte bancaire (Visa, CB, Eurocard, Mastercard)

N° |_|_|_|_| |_|_|_|_| |_|_|_|_| |_|_|_|_|

Expire fin |_|_| |_|_|

Je note aussi les 3 derniers chiffres du numéro inscrit au dos de ma carte bancaire, au niveau de la signature |_|_|_|

Signature

Nom Prénom

Adresse

Code postal |_|_|_|_|_| Ville Pays

* Moyen de paiement réservé à la France
Offre valable jusqu'au 31/10/2006.

La Recherche - Société d'Editions Scientifiques - 4, rue du Texel 75014 Paris

28 au 31 mars 2006 - CNIT • Paris-La Défense

Forum LABO & Forum BIOTECH 2006

- Recherche
- Développement
- Analyse
- Contrôle

Journées Scientifiques

Mardi 28 Mars

- L'électrophorèse, passage obligé à l'étude du protéome ?
  Animateur : Gabriel PELTRE - ESPCI/CNRS, Paris
- Traitement de l'échantillon pour l'analyse de traces dans les milieux complexes
  Animatrice : Valérie PICHON - ESPCI/CNRS, Paris
- Validation de méthodes et analyse de données
  Animateurs : Jérôme VIAL - ESPCI/CNRS, Paris ; Philippe HUBERT - Faculté de Pharmacie, Liège (Belgique)

Mercredi 29 Mars

- Techniques séparatives
  Animateur : Didier THIEBAUT - ESPCI/CNRS, Paris
- Chimie et environnement : l'âge de raison
  Animateur : Philippe GARRIGUES - Université Bordeaux I/CNRS
- Les biopuces, toujours plus
  Animatrices : Catherine NGUYEN - INSERM, Marseille ; Marie-Claude POTIER - ESPCI/CNRS, Paris
- Spectrométrie atomique : du concept aux applications - focus : analyse directe des solides ; l'ICP-MS : la maturité ?
  Animateurs : Murielle GOUBARD - Rhodia Recherches ; Anne-Marie de KERSABIEC - INA Paris-Grigon / EUROFINS ; Joël POUPON - GH Lariboisière - Fernand Widal, Paris

Jeudi 30 Mars

- Avancées récentes de l'instrumentation en spectrométrie de masse
  Animateurs : Patrick ARPINO - ENSCP/CNRS, Paris ; Michel SABLIER - École Polytechnique/CNRS Paris
- Automatiser la synthèse et le criblage pharmacologique : un gain de temps
  Animateur : Olivier LAFONT - Faculté de Médecine et de Pharmacie, Rouen - SFC
- Un nouveau concept : le Process Analytical Technology
  Animatrice : Danielle FERRIER - SFSTP Paris
- Nouvelles conduites addictives
  Animateurs : Marc DEVEAUX - TOXLAB, Paris ; Pascal KINTZ - ChemTox, Strasbourg
- Conférence plénière : Stéroïdes et longévité : le rôle et les indications de la DHEA,
  Etienne-Emile BAULIEU, Professeur au Collège de France / INSERM
- Et Remise des Trophées " Posters "

Vendredi 31 Mars

- Les métiers du laboratoire : mythes ou réalité (session étudiant)
  Animateur : Pascal KINTZ, Président du Comité Scientifique

La manifestation du

CIFL
Comité Interprofessionnel des Fournisseurs du Laboratoire

Sous le haut patronage

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Ministère de la Santé et des Solidarités

ministère Éducation nationale enseignement supérieur recherche
ministère délégué à l'enseignement supérieur et à la recherche

Organisation

M&CI
COMEXPO Paris

TÉL. : 33 (0)1.49.09.68.68
e-mail : info@forumlabo.com