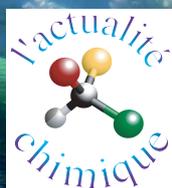


l'actualité chimique

Mensuel - Décembre 2006 - N° 303

Chimie atmosphérique polaire
GlaxoSmithKline : d'hier à aujourd'hui
Nouvelle loi sur la recherche et chimie



Soyez sous les projecteurs



Chaque jour, nos clients nous décrivent la multitude d'applications spectroscopiques utilisant nos spectromètres. Nous voudrions en apprendre encore davantage sur vos applications et savoir dans quelle situation nos spectromètres sont utilisés.

Si vous établissez une commande de produits Ocean Optics pour un montant supérieur à 2999 €HT, vous serez en droit de recevoir gratuitement un appareil photo numérique Canon 5 megapixels*.

Prenez ensuite une photo de votre application puis envoyez-la à Ocean Optics et surprenez-nous! Chaque mois nous sélectionnerons et récompenserons la meilleure photo. Veuillez indiquer le code promotionnel EY06AC sur votre commande.



Prenez par exemple notre HR4000 qui est souvent utilisé pour mesurer le rayonnement solaire, vous pouvez choisir, soit de contrôler le spectre 200 à 1100nm en utilisant le dispositif à transfert de charge à 3648 éléments, soit de vous concentrer sur un spectre plus petit avec une résolution améliorée allant jusqu'à 0,02nm du FWHM. Contactez notre équipe d'assistance pour connaître la configuration optimale pour votre application.



i.d.i.l.

Fibres Optiques

Notre distributeur en France

+33 2 96 05 40 20

info@idil.fr

www.idil.fr



Siège général en Europe

+31 26 319 0500

info@oceanoptics.eu

www.oceanoptics.eu



De la subtilité pour la recherche

La subtilité, pour moi, c'était la qualité profonde de Guy Ourisson ; c'est en cela que son exemple devra être médité. Choisir intelligemment un objectif lointain puissant, analyser les obstacles en sachant écouter pour les comprendre, puis les aplanir ou les contourner – le tout sans jamais oublier en chemin l'objectif principal. Il me semble que c'est cette méthode qu'il a appliquée dans toutes ses activités – scientifiques ou managériales, à Strasbourg ou au plan national, à la recherche ou à l'enseignement supérieur. Ses succès qui portent à l'admiration devraient aussi inspirer l'imitation.

Cette nouvelle Loi sur la recherche (Loi du 18 avril 2006), dont nous rappelons certains aspects dans ce numéro, est empreinte de subtilité ; elle va probablement en requérir encore davantage dans son application. Quelques illustrations : la Loi affiche l'objectif de rapprocher le monde de la recherche et celui de son aval, l'entreprise ou la demande sociale. Instruite par l'échec d'expériences antérieures, elle reconnaît les vertus du « bottom-up » en donnant une grande place aux propositions de « la base » – selon les cas, ce peut être l'entreprise, les laboratoires ou les chercheurs –, et en mettant en sourdine les « directives » du « top-down ». Les organes directeurs sont alors là pour impulser, coordonner, réguler et mettre en place des moyens, de préférence en sachant anticiper les demandes. Pour remplir cet objectif, la Loi multiplie les coordinations locales et les réseaux (PRES*, RTRA*, Instituts Carnot, fondations...) à côté des organismes et des universités. Elle multiplie donc les « guichets » et par voie de conséquence, les commissions d'experts. Tout de suite, on aperçoit deux pierres d'achoppement :

- Saura-t-on éviter qu'une trop grande partie du temps des chercheurs ne se consume en recherche de crédit ? Naguère ces tâches étaient réservées aux seniors, au risque de déresponsabiliser les autres ; aujourd'hui – excès inverse –, elles envahissent le temps des jeunes chercheurs, voire des doctorants, et mettent leur créativité, leur raison d'être, en péril. Ceci a été nommé « l'effet millefeuilles », expression qui reflète les tâches du demandeur de base.

- Saura-t-on « gérer le temps », c'est-à-dire acquérir la rapidité de décision indispensable (en général, point faible de notre système de recherche traditionnel) dans les secteurs les plus concurrentiels ? C'est le cas des recherches et développements dans les nouvelles technologies, sur lesquelles l'accent est si fortement martelé, comme analysé, par exemple, par Pierre Laffitte, président du technopôle Sophia-Antipolis. C'est l'effet « Les procédures sont les procédures ! ». Ces deux difficultés renvoient au problème de la conduite des commissions d'expertise. Le « micromanagement » par les commissions ruinerait vite tout le dispositif, mais l'éviter nécessite la capacité de trier l'important de l'accessoire – grosse difficulté dans des professions où le perfectionnisme est considéré comme une qualité (on pense à la culture universitaire traditionnelle). Dans le système de recherche français, on trouve le Comité National de la Recherche et le Comité National des Universités ; malgré le dévouement de leurs membres, on ne peut pas dire que l'un ou l'autre de ces comités ait toujours su éviter ces écueils.

D'où pourrait venir en France cette culture de l'expertise qui saurait préciser leur rôle aux experts – ni directeur de thèse ni notaire, ni embrigadé ni irresponsable – et éviter les écueils mentionnés ci-dessus ? La présidente du CNRS, Catherine Bréchnignac, déclarait il y a peu qu'elle voulait rendre le CNRS capable de réagir aux questions qui se posent au « temps court », c'est-à-dire qui « s'attachent à des problèmes imprévus où il faut trouver une solution rapidement ». On est loin de l'image du CNRS comme « navire amiral » du système français – une image qui ne respire pas la souplesse et la maniabilité. Pourtant, si le CNRS réussit dans cet objectif, il aura su contourner nos deux pierres d'achoppement ; c'est de là que, par la force de l'exemple, les experts apprendront à gérer la hiérarchie de leurs objectifs. A condition que soit présente dans leurs comportements et dans celui des mécanismes de régulation et de contrôle... une certaine subtilité.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

*PRES : pôle de recherche et d'enseignement supérieur.
*RTRA : réseau thématique de recherche avancée.

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny
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 : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, A propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Actualités de la SFC et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction

P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, C. Cartier dit Moulin, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, K. Fajerweg, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Chalopin-Méjean, N. Moreau, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, B. Sillion, E. Soulié, H. This, M. Verdagner, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

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. 1

© SFC 2006 - Tous droits réservés
 Dépôt légal : décembre 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'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 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)

Éditorial	2
De la subtilité pour la recherche, par P. Rigny	2
Hommage	4
Guy Ourisson (1926-2006), par M. Rohmer	4
A propos de	5
La chimie et la Loi de programme pour la recherche, par P. Rigny	5
L'Université d'automne de « Sauvons la Recherche », par P. Rigny	8
Budapest, capitale 2006 de la chimie européenne, par G. Schorsch	10
Recherche et développement	14
Chimie atmosphérique polaire : une nouvelle application des isotopes stables de l'oxygène, par S. Morin et J. Savarino	14
Imagerie multi-échelle : de l'électrochimie à la biologie, par N. Sojic	19
Chiralité dans des complexes de métaux de transition : des mononucléaires aux réseaux de coordination, par H. Amouri et M. Gruselle	26
Inserm et chimie	
Le resvératrol et ses dérivés : une nouvelle famille d'antagonistes du récepteur AHR, par J.-F. Savouret , R.F. Casper et M. Poirot	34
Industrie	37
GlaxoSmithKline : la multinationale de la pharmacie dirigée par un Français, par G. Schorsch	37
Enseignement et formation	45
Électronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontalières : des repères théoriques et expérimentaux pour la chimie moléculaire, par P. Chaquin	45
En direct de l'UIC	52
En bref	53
Livres et médias	55
Agenda	58
Actualités de la SFC	59
Index 2006	60

Index des annonceurs

Agilent Technologies	p. 3
EDIF	p. 36
EDP Sciences	p. 18
EuCheMS Chemistry Congress	4 ^e de couv.
Galderma	p. 33
Ocean Optics	2 ^e de couv.
TCI Europe	p. 13



Couverture : Banquise et manchots Adélie (*Pygoscellis adelia*) au large de la base Dumont d'Urville, Antarctique.

© CNRS Photothèque/AMICE Erwan.



Agilent 1200 Series

Nouveau CPL : voilà ce que nous avons changé à son apparence

Maintenant découvrez ce que nous avons changé à l'intérieur.

All the Performance. All the Time.



Le CPL 1200 Agilent

- Résultats plus rapides
- Résolution plus élevée
- Sensibilité plus haute
- Choix plus nombreux
- Sécurité plus grande

www.agilent.com/chem/1200E5

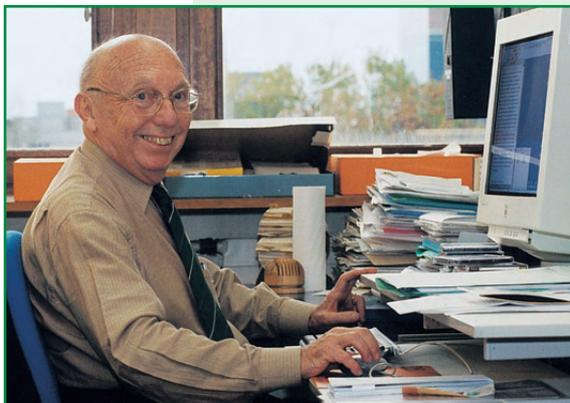
Avec une nouvelle technologie de colonne, un nouveau système de distribution des solvants, plus de possibilités d'échantillonnage et de détection, inutile d'ajouter que le nouveau système CPL Agilent série 1200 donne une nouvelle définition de la performance et de la souplesse et qu'il relève le défi des applications les plus difficiles. Séparez les pics en moins d'une minute. Développez des méthodes en quelques instants. Continuez cependant à utiliser les méthodes existantes sur ce système ! Transposez les applications sur colonne analytique en méthodes à nano-débit ou préparatives sans modification de la sélectivité avec une colonne CPL ZORBAX Agilent. Augmentez la sensibilité de trois ordres de grandeur avec la technologie des puces-CLHP. Les interfaces utilisateur optimisées simplifient le contrôle et l'analyse des données et les services d'assistance basés sur l'utilisation réelle garantissent la disponibilité maximale de l'instrument.



Agilent Technologies

Guy Ourisson (1926-2006)

©Bernard Braesch, Service de la communication - ULP.



Guy Ourisson, né le 26 mars 1926 à Boulogne-Billancourt, est décédé le 3 novembre dernier à Strasbourg. Après des études à l'École Normale Supérieure et la préparation de l'agrégation de sciences physiques (1946-1950), il soutient deux thèses déjà dans le domaine des terpènes, cette classe de substances naturelles qui l'accompagnera tout au long de sa carrière : un PhD en 1952 à l'Université de Harvard avec L.F. Fieser et un doctorat ès sciences physiques en 1954 à la Sorbonne avec G. Dupont. En 1955, il est nommé maître de conférences à l'âge de 29 ans à l'Université de Strasbourg, puis professeur en 1958. Il est resté depuis fidèle à Strasbourg. En 1995, il est nommé professeur émérite et continue à partager son savoir et son expérience jusqu'à son décès.

Parmi les chimistes organiciens, Guy Ourisson a occupé une place exceptionnelle. Dès le début de sa carrière, son activité ne s'est pas limitée à un seul domaine. A partir de la chimie des substances naturelles (synthèse, détermination de structures, mécanismes réactionnels), il a forgé un outil destiné à résoudre des problèmes biologiques (chimiotaxonomie, voies de biosynthèse, allergologie, neurochimie) et des processus géologiques (géochimie organique). Il était convaincu que la solution de nombreux problèmes ne pouvait être trouvée que dans la conjonction de plusieurs disciplines scientifiques. Il en est résulté une riche production (plus de 400 publications, 40 revues, 25 essais) et quelques joyaux : le cycloarténol comme précurseur des stéroïdes chez les végétaux, les triterpénoïdes de série hopane comme fossiles moléculaires d'une classe négligée de lipides bactériens, l'évolution moléculaire des biomembranes et de la chimie prébiotique des isoprénoides. En presque cinquante ans d'activité, il a formé plus d'une centaine de doctorants, accueilli dans son laboratoire environ 180 collaborateurs d'une quarantaine de nationalités qui ont porté le rayonnement de son école à travers le monde.

Il n'est donc pas étonnant que ses activités scientifiques aient été reconnues par de hautes distinctions et vingt-cinq prix scientifiques d'organismes français et étrangers. Il était docteur *Honoris causa* de l'École polytechnique fédérale de Zurich, membre de l'Académie des sciences depuis 1981 et de dix autres académies nationales et européennes, membre d'honneur des sociétés chimiques de Belgique et de Suisse ainsi que de la Royal Society. Il était commandeur dans l'Ordre de la Légion d'honneur, l'Ordre national du Mérite et l'Ordre des Palmes académiques, titulaire de l'ordre japonais du Trésor sacré (or et argent).

Guy Ourisson a fait preuve d'une activité infatigable. La liste des responsabilités qu'il a assurées est trop longue pour être citée de façon exhaustive. Il a fondé en 1959 le Groupe d'études de chimie organique (GECO) sur le modèle des Gordon conférences. Toujours en accord avec une science sans frontières, il a fondé la Fondation nationale Alfred Kastler pour améliorer l'accueil des chercheurs étrangers en France et en a été le président. Il a été éditeur régional pour *Tetrahedron Letters* pendant de longues années (1967-2003) avec plus de 10 000 manuscrits édités. A partir de 1955 et jusqu'à sa disparition, il a été consultant pour de nombreuses entreprises françaises et étrangères. En 1971, il a été l'un des fondateurs de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg dont il a été le premier président (1971-1976). Il a assuré en 1981-1982 les fonctions de directeur général des enseignements supérieurs au Ministère de l'Éducation nationale, et de 1985 à 1989, celles de directeur de l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN - CNRS, Gif-sur-Yvette). Et finalement, en 1998-1999, il a été vice-président, puis en 2000-2001 président de l'Académie des sciences.

Pouvoir être utile aux autres a été un leitmotiv tout au long de sa vie. C'est ce qui lui a valu le respect, l'admiration et l'amitié de tous ceux qui l'ont approché.

Michel Rohmer
Professeur à l'Institut Le Bel, Strasbourg

La Société Française de Chimie et la rédaction de L'Actualité Chimique, pour lesquelles il s'est souvent investi, s'associent à la peine de sa famille, de ses amis et anciens collègues.

La chimie et la Loi de programme pour la recherche

Paul Rigny

La loi du 18 avril dernier (voir *encadré 1*) institue une organisation profondément nouvelle du système français de recherche publique. Parmi ses objectifs, on note le souci de rapprocher deux mondes qui ne collaborent pas suffisamment : la recherche publique et l'entreprise. Plus que d'autres, les chimistes – qui se trouvent par la nature même de leur science à la frontière de ces deux mondes – sont particulièrement concernés. C'est ce qui a conduit la Fondation de la Maison de la Chimie à organiser, le 18 octobre dernier, le colloque « **La chimie et la Loi d'orientation et de programmation de la recherche** », dont le programme se trouve en *encadré 2*.

Ce colloque avait d'abord un but pédagogique. La loi bouleverse dans une large mesure le dispositif de recherche français : les acteurs doivent prendre connaissance des nouvelles possibilités qui s'ouvrent. Les principales modifications sont rappelées dans l'*encadré 1* par des extraits du texte législatif.

Il a en outre permis à trois communautés de confronter leurs actions ou leurs demandes :

- **les divers responsables administratifs** ont précisé les intentions du législateur ou la mise en application commençante des nouveaux mécanismes d'animation de la recherche ;
- **les scientifiques** représentant quelques domaines de la chimie de pointe (voir *encadré 2*) ont voulu montrer l'avenir de leur discipline et la façon dont les nouveaux mécanismes vont pouvoir l'aider ;
- **les industriels**, importants utilisateurs de chimie ; leur présentation est souvent apparue comme attentiste. Ils ont leurs contacts et amélioreront la collaboration comme faire se peut dans les nouvelles conditions. Peu d'entre eux ont paru accepter le principe d'informations à caractère stratégique sur leur politique, leur prospective, à moyen ou à long terme en direction du monde de la recherche académique.

Questions en marge du colloque

Une réunion avec la presse a permis d'apporter un certain nombre de précisions :

- **L'un des objectifs centraux du nouveau dispositif d'organisation de la recherche est de rapprocher la recherche publique et l'entreprise. Cependant, jamais, dans tous les exposés, la question des brevets ou plus généralement celle de la propriété industrielle n'a été posée. C'est pourtant là que les résultats des laboratoires, qu'on le veuille ou non, sont appréciés et évalués.**

L'importance de cette question n'a pas échappé aux responsables du système de recherche. Dans tous les organismes, des réflexions sont en cours, qui n'ont pas encore toutes convergé. Le CNRS, par exemple, met l'accent sur les licences plus que sur les demandes de brevets. Et certains (l'Agence de l'Innovation Industrielle, AII) défendent l'idée d'un observatoire des dépôts de brevets, sans revendiquer une gestion centralisée.

- **Les exposés du colloque ont été exclusivement « franco-français ». L'ambition affirmée de couvrir tous les champs scientifiques apparaît pourtant comme peu réalisable (et même peu souhaitable) à l'échelle de la seule France, semblant ignorer le contexte européen. Est-ce que l'impression ressentie sur ce point est correcte ?**

Non, elle résulte de l'objectif très national des exposés. En réponse, les responsables des organismes (ANR et AII) ainsi que de l'industrie ont fait état de leurs nombreux contacts binaires avec des pays européens – en particulier l'Allemagne – ainsi qu'hors d'Europe. Il en ressort que l'organisation européenne de la recherche au niveau communautaire n'est pas encore dans une phase qui puisse en faire un réel partenaire stratégique.

- **La consultation des listes des experts retenus par l'ANR provoque quelques inquiétudes, les « grosses pointures » n'étant pas nombreuses.**

L'arbitrage des dossiers est un travail très prenant et parfois laborieux. Les experts désignés le font par dévouement et sont invités dans les cas critiques à consulter eux-mêmes des experts plus pointus.

- **A l'évidence, le système de recherche exposé modifie en profondeur le rôle des organismes de recherche et en particulier du CNRS, au point qu'on peut craindre leur marginalisation. Qu'en est-il dans l'esprit de la réforme ?**

Les organismes jouent un rôle clef pour maintenir la qualité des laboratoires. Ils conservent une très grande capacité d'initiative dans le choix des programmes et des actions qu'ils soutiennent [ndlr : ceci doit être apprécié en fonction du budget de la recherche qui sera mis en place]. Par ailleurs, il a été indiqué qu'on devrait compter sur les organismes pour réussir des réorganisations éclairées sur des questions urgentes (ex. donné : les questions du génome dans les années 90). L'ANR, avec ses appels d'offres qui intéressent un nombre considérable de laboratoires, ne serait pas en effet en mesure de jouer ce rôle [ndlr : ce rôle implique une politique des emplois et du personnel très volontariste – ce n'est pas ce en quoi le CNRS s'est particulièrement montré performant dans le passé. Changement de culture à l'horizon sur la mobilité des chercheurs et des ITA !].

Note : les communications du colloque doivent être mises en ligne sur le site www.maisondelachimie.asso.fr

Encadré 1**La « Loi de programme du 18 avril 2006 pour la recherche »**

Elle est appelée à modifier les façons de travailler de tous nos collègues dans les laboratoires, ce qui nous conduit à la commenter (de façon très partielle) ici. Le texte de la loi peut être consulté sur www.pactepourlarecherche.fr

Voici quelques-unes des mesures principales :

- « Il est créé un **Haut conseil de la science et de la technologie**, placé auprès du Président de la République ». Il est chargé de donner des avis sur les grandes questions nationales sur la politique de la recherche (thématiques, organisation, dispositions sur les moyens...). Ses membres ont été nommés par décret du 22 septembre 2006 ; ils sont vingt et un et l'on notera que deux d'entre eux sont membres de la Société Française de Chimie : les professeurs Jean-Marie Lehn et Christian Amatore. Serge Feneuille, ancien directeur général du CNRS, est président du Haut conseil.

- Plusieurs dispositifs sont créés pour mettre en œuvre la coopération entre acteurs de la recherche :

- **Les pôles de recherche et d'enseignement supérieur (PRES)**

Extrait correspondant de la loi : « *Plusieurs établissements ou organismes de recherche ou d'enseignement supérieur et de recherche, publics ou privés, y compris les centres hospitaliers universitaires ainsi que les centres de lutte contre le cancer, et dont au moins un établissement public à caractère scientifique, culturel et professionnel, peuvent décider de regrouper tout ou partie de leurs activités et de leurs moyens, notamment en matière de recherche, dans un pôle de recherche et d'enseignement*

supérieur afin de conduire ensemble des projets d'intérêt commun. Ces établissements ou organismes peuvent être français ou européens.

Les pôles de recherche et d'enseignement supérieur sont créés par convention entre les établissements et organismes fondateurs. D'autres partenaires, en particulier des entreprises et des collectivités territoriales ou des associations, peuvent y être associés. »

Les PRES s'inscrivent dans le cadre des politiques de sites. Leur création est laissée à l'initiative des établissements et certains feront l'objet d'une contractualisation quadriennale avec l'État.

- **Les réseaux thématiques de recherche avancée (RTRA)**

Extrait correspondant de la loi : « *Un réseau thématique de recherche avancée peut être créé sous la forme d'une fondation de coopération scientifique pour conduire un projet d'excellence scientifique dans un ou plusieurs domaines de recherche. Ce projet est mené en commun par plusieurs établissements ou organismes de recherche ou d'enseignement supérieur et de recherche, publics ou privés, français ou européens. D'autres partenaires, en particulier des entreprises, des collectivités territoriales et des associations, peuvent être associés au réseau. »*

Le 4 octobre, treize RTRA ont été sélectionnés (voir tableau). On voit que si seul celui de Strasbourg reçoit l'étiquette « Chimie », plusieurs autres font intervenir la chimie de façon importante (biologie et sciences médicales, nanosciences).

Discipline principale	Nom de la fondation	Implantation géographique principale
Mathématique	Sciences mathématiques	Paris centre
Informatique	Digitéo	Sud de Paris - Ile-de-France
Physique	Triangle de la physique	Plateau de Saclay - Ile-de-France
	Nanosciences aux limites de la nanoélectronique	Grenoble
Chimie	Centre International de Recherche Avancée en Chimie	Strasbourg
	Aerospace Science and Engineering	Toulouse
Technologie et agronomie	Agronomie et développement durable	Montpellier
	Fondation de recherche transdisciplinaire du vivant (FRTV)	Paris
Biologie et sciences médicales	École des Neurosciences de Paris	Ile-de-France
	Innovations thérapeutiques en infectiologie	Lyon
	Réseau des instituts d'études avancées	Lyon - Aix-Marseille - Nantes - Paris
Sciences sociales et humaines	Toulouse Sciences économiques	Toulouse
	École d'économie de Paris	Paris

Liste des réseaux thématiques de recherche avancée sélectionnés le 4 octobre 2006.

- **L'Agence d'Évaluation de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (AERES)**

Extrait de la loi portant sur les missions de cette agence : « *L'Agence d'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur est une autorité administrative indépendante.*

L'agence est chargée :

1° D'évaluer les établissements et organismes de recherche, les établissements d'enseignement supérieur et de recherche, les établissements et les fondations de coopération scientifique ainsi que l'Agence nationale de la recherche, en tenant compte de l'ensemble de leurs missions et de leurs activités ;

2° D'évaluer les activités de recherche conduites par les unités de recherche des établissements et organismes mentionnés au 1° ; elle conduit ces évaluations soit directement, soit en s'appuyant sur les établissements et organismes selon des procédures qu'elle a validées ;

3° D'évaluer les formations et les diplômes des établissements d'enseignement supérieur ;

4° De valider les procédures d'évaluation des personnels des établissements et organismes [...] et de donner son avis sur les conditions dans lesquelles elles sont mises en œuvre.

Elle peut également participer, dans le cadre de programmes de coopération européens ou internationaux ou à la demande des autorités compétentes, à l'évaluation d'organismes étrangers ou internationaux de recherche et d'enseignement supérieur.

Des documents élaborés par les structures privées sur l'utilisation des aides publiques à la recherche lui sont communiqués. »

- **L'Agence Nationale de la Recherche (ANR)**

Cette agence de distribution des crédits de recherche sur projet voit son statut modifié par la loi, dont l'extrait correspondant figure ci-dessous :

« *Il est créé un établissement public nommé « Agence nationale de la recherche ».*

L'Agence nationale de la recherche conclut avec l'État un contrat pluriannuel qui définit, pour l'ensemble de ses activités, les objectifs de l'établissement ainsi que les engagements réciproques des parties [...].

L'Agence nationale de la recherche exerce ses missions en relation avec les institutions et les programmes européens.

L'Agence nationale de la recherche réserve une part significative de ses crédits au financement de projets non thématiques. »

Encadré 2

Programme du colloque « La chimie et la Loi d'orientation et de programmation de la recherche » (Maison de la Chimie, 18 octobre 2006).

- Ouverture par Bernard BIGOT, président de la Fondation de la Maison de la Chimie

- Allocution de François GOULARD, ministre délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche (MESR)

- La mise en place de la loi d'orientation et de programmation de la recherche (LOPR) et la politique ministérielle de recherche dans les domaines de la chimie, Gilles BLOCH, DGRI (Direction générale de la recherche et de l'innovation)/MESR

- Points de vue sur quelques-unes des possibilités nouvelles offertes par la LOPR à la communauté académique des chimistes :

- Présentation de la LOPR : la nouvelle instance nationale d'évaluation et les pôles de recherche et d'enseignement supérieur (PRES), Jean-Claude BERNIER, SFC

- Les réseaux thématiques de recherche avancée (RTRA), Bernard MEUNIER, Académie des sciences

- L'Agence Nationale pour la Recherche (ANR), Jacqueline LECOURTIER, directrice de l'ANR

- L'Agence de l'Innovation Industrielle (AII), Jean-Jacques YARMOFF, directeur des programmes de chimie de l'AII

- Pôles de compétitivité : l'exemple du pôle chimie-environnement de Lyon, Denis BORTZMEYER, vice-président du pôle

- Table ronde animée par Bernard BIGOT : le développement de la recherche en chimie et la LOPR, avec G. CHAMBAUD (CNRS), D. GOUTTE (MESR), J.J. Yarmoff (AII), J. LECOURTIER (ANR), J. PELIN (Union des Industries Chimiques), D. PLUSQUELLEC (Fédération Gay-Lussac), un représentant de la Conférence des

présidents d'université (CPU).

- Les besoins de quelques filières de progrès de la chimie française :

Le point de vue des industriels :

- Quels champs d'action possibles pour la R & D à long terme ?, Olivier HOMOLLE (BASF)

- COSIC (Conseil stratégique de l'industrie chimique) : innovation et filières stratégiques, Daniel GRONIER (Toyo Ink Europe)

Le point de vue de quelques secteurs scientifiques dans le contexte européen et mondial :

- Chimie verte, catalyse et procédés, Jean-Marie BASSET (CNRS-Lyon)

- Chimie analytique, Olivier DONARD (CNRS-Pau)

- Nanosciences, Jean-Pierre LAUNAY (CNRS-Toulouse)

- Matériaux innovants, Gérard FÉREY (Université de Versailles-Saint-Quentin)

- Chimie pour le vivant, Daniel MANSUY (CNRS-Paris)

- Matériaux polymères, Ludwik LEIBLER (CNRS-Paris)

- able ronde animée par Gilberte CHAMBAUD (directrice scientifique du département Chimie du CNRS) : la coopération entre les établissements publics de recherche et les entreprises dans le cadre de la LOPR, avec les intervenants précédents auxquels seront associés les directeurs de la recherche des industries françaises et européennes concernées : MM. FREUND (IFP), MAESTRO (Rhodia), ROLLAND (Servier), CASTRO (Sanofi), LEVY (Saint-Gobain), SCHAEDLER (BASF), BORTZMEYER (Arkema)

- Synthèse et clôture par Bernard BIGOT.

Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens.

Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

- Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : gdc@ccicp.jussieu.fr. www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm

L'Université d'automne de « Sauvons la Recherche »

Paul Rigny

L'intitulé de l'association « Sauvons la Recherche » (SLR) a le mérite de ne pas laisser place au doute sur la mission qu'elle s'est confiée. SLR s'est créée en mars 2004, au paroxysme des manifestations contre le sort fait à la recherche scientifique académique en France. Elle a tenu, à Grenoble en 2004, des états généraux très remarquables. SLR s'est montrée très déçue des propositions gouvernementales qui ont conduit à l'adoption de la Loi de programme pour la recherche du 18 avril 2006. C'est dans ce contexte qu'elle a organisé à Toulouse les 29, 30 septembre et 1^{er} octobre derniers son université d'automne.

Une place dominante était laissée au débat avec la salle (environ 500 personnes). L'un des principaux attraits de cette université était de faire sentir l'état d'esprit de cette communauté, en grande majorité bien sûr constituée de chercheurs et (surtout) d'enseignants chercheurs. Quelques remarques (non exhaustives) sur les échanges :

• **Table ronde sur les réformes de l'enseignement supérieur**

D'emblée a été cité le « malaise » des enseignants – certains ont parlé de « souffrance » et, à entendre la teneur générale des interventions de la salle, le mot ne paraissait pas hors de propos. Ceci est le résultat, insupportable pour des enseignants, d'un taux d'échec des étudiants extrêmement fort (70 % des inscrits en licence le sont encore après deux ans) ; conjuguée à ce phénomène, la situation bloquée des carrières ne permet pas à l'optimisme de prendre racine.

Les causes de cette situation sont bien connues mais ont été reprises maintes fois par la tribune et par la salle :

1. l'administration centrale de l'éducation nationale est accusée d'être complètement inadaptée (trop hiérarchisée, trop attachée au contrôle et pas assez à l'accompagnement, parfois incohérente (cf. la conduite de la contractualisation) ;

2. la « massification » des étudiants, phénomène qui semble indiquer davantage l'origine sociale que le nombre des étudiants et qui entraîne une inadaptation des enseignements (quelle place pour la professionnalisation ?) ;

3. la dualité université/grandes écoles, ressentie comme une profonde et douloureuse injustice par la disparité des moyens qui l'accompagnent ;

4. les charges d'enseignements insupportablement lourdes alors que l'évaluation se fait encore sur la recherche. Une surprise (de ma part) : le mot « sélection » n'a été prononcé par personne ; le mot « orientation » lui a été substitué, qui n'a pas les mêmes implications sur les charges d'enseignement.

Les « demandes » de la communauté présente à l'université d'automne expriment un énorme besoin de clarification de la mission des universités. Un peu à vau-l'eau, les enseignants voudraient savoir dans quelle direction l'université attend qu'ils travaillent. C'est le souhait d'un « grand débat » qui remettrait le train en marche – optimisme, optimisme...

Programme de l'Université d'automne 2006 de « Sauvons la Recherche »

- *Vendredi 29 septembre : table ronde sur les réformes de l'enseignement supérieur*

Intervenants : C. Charle, F. Demichel (ancienne directrice de l'enseignement supérieur), C. Deschamp (ancien responsable de l'association des professeurs de spéciales), D. Filatre (président de l'Université du Mirail), T. Lahaie (président de l'UNEF).

- *Samedi 30 septembre : table ronde « Comment piloter et financer la recherche ? »*

Intervenants : E. Brézin (physicien), D. Boak (responsable de la communication à la Royal Academy), P. Larroutour (économiste), D. Pestre (histoire des sciences).

- *Samedi 30 septembre et dimanche 1^{er} octobre : intervention d'accueil de M. Malvy (président de la région Midi-pyrénées) et M. Val (maire de Fleurance) ; auditions des candidats : M.G. Buffet, D. Voynet, C. Taubira, F. Bayrou, L. Fabius, O. Besancenot.*

• **Table ronde « Comment piloter et financer la recherche ? »**

La note générale de la table ronde est qu'en France, la société ne soutient plus vraiment la recherche publique. Les signes en seraient une baisse très notable des vocations à l'entrée à l'université, ainsi que la généralisation des « reproches » faits à la recherche française, qui ne créerait plus d'emplois et ne tiendrait plus son rang international.

Cette situation se traduit par la nature des mesures politico-administratives relatives à la recherche : sous financement persistant et adoption d'une loi qui va à l'encontre des demandes des chercheurs (telles que perçues par SLR). On dénonce, là encore, une attitude de « micromanagement » de la part de l'administration, incapable de déléguer les responsabilités minimum aux organismes ou aux établissements – attitude tatillonne qui date des siècles antérieurs. On dénonce aussi l'absence de politiques pluriannuelles en matière budgétaire et plus encore en matière d'emploi.

La table ronde a mis en relief un point de vue peu répandu en dehors du milieu académique. Certains contestent l'enchaînement : la recherche crée l'innovation, qui crée l'emploi et la richesse du pays. Ce sont pourtant là les arguments qu'on met habituellement en avant pour développer la recherche... Elle a aussi largement mis en

accusation la justification de la recherche par ses retombées économiques qui conduit – c'est toujours l'assemblée de SLR qui parle – l'exploitation du chercheur par le capital. L'exposé de Pierre Larroutou sur ce sujet, qui se nourrit de réflexions très sérieuses, agit à contre-courant des idées habituellement mises en avant. On réclame avant tout la liberté, l'indépendance et l'évaluation par les pairs – la recherche culture, la transmission du savoir.

Dans ce contexte, on ne s'étonnera pas que le « pacte pour la recherche » – c'est-à-dire la loi d'avril 2006 – soit rejeté violemment. C'est la conclusion synthétique de cette table ronde qui, comme la précédente, réclame un « grand débat » pour redonner à la recherche sa place dans la société.

• **Les auditions des candidats à la présidence de la République**

Les tables rondes, intenses et riches, ont été heureusement complétées par les auditions des candidats et les échanges qui les ont suivies. Tout en étant en accord sur bien des points avec SLR (plans pour un financement en fort accroissement, pour un plan emploi à long terme), les candidats ont aussi renvoyé la balle dans le camp des chercheurs : Dominique Voynet regrette que les chercheurs sortent trop peu de leurs laboratoires pour comprendre les politiques et les aider dans ces questions de société si prégnantes aujourd'hui et où la science est interpellée (les OGM, les déchets nucléaires, l'environnement...); François Bayrou réclame « une meilleure gouvernance » des universités et regrette l'absence de transparence sur leur fonctionnement (« *J'ai eu d'excellentes relations avec les présidents d'universités, mais sur le fonctionnement de ce qui se passe au-delà de la présidence (justification des*

répartitions de moyens, des décisions sur les priorités...), c'était le trou noir »). A noter : l'autonomie des universités suscite méfiance et se fait taxer de « non-républicanisme ».

Cette université a permis de bien prendre la mesure du fossé qui s'est creusé entre la mission des chercheurs-enseignants chercheurs telle que vue par « la société » (c'est-à-dire par « les autres ») et vue par eux-mêmes – ou plus concrètement l'inadéquation entre les moyens attribués aux universités et les résultats qui leurs sont demandés. Même si SLR n'est pas tout le milieu de la recherche académique, on doit considérer ses débats comme très représentatifs de ses nombreuses interrogations et, pour reprendre ce terme, de son profond « malaise ». Il faut se féliciter qu'ils aient été transmis de la meilleure façon – en demandant aux candidats de se positionner – au monde politique. Derrière les journées, s'est profilée, incantatoire, la demande d'un « grand débat sur l'enseignement supérieur et la recherche ». On le comprend : concilier l'université d'élite de naguère avec l'admission de tous les bacheliers à l'université, arbitrer les charges des enseignants entre l'importance de la recherche et les impressionnantes tâches de l'enseignement, imaginer une organisation efficace décentralisée, réussir tout cela sans porter atteinte aux principes de liberté et d'indifférenciation des statuts des enseignants, le tout en obtenant le consensus – des acteurs comme de la société au sens large... –, voilà qui pousse en effet à faire appel aux méthodes-miracles pour obtenir des solutions-miracles.

• A noter : l'intégralité des exposés et débats de l'université d'automne est accessible sur le (très performant) site de « Sauvons la Recherche » : <http://recherche-en-danger.apinc.org>



GlaxoSmithKline

La multinationale de la pharmacie dirigée par un Français

Gilbert Schorsch

« **G**laxo Wellcome et SmithKline Beecham fusionnent ». C'est par ce court communiqué cosigné que les deux sociétés d'origine anglo-américaine avaient annoncé, en janvier 2000, leur volonté de réunir leurs activités. Dès le mois d'avril de la même année, Jean-Pierre Garnier (*encadré 1*) était nommé CEO (« chief executive officer », c'est-à-dire PDG) pour piloter l'opération. La constitution du premier groupe pharmaceutique européen, à l'enseigne de GlaxoSmithKline (GSK), était effective dès mai 2001.

Aussitôt, une plaquette de l'histoire de GSK était éditée [1]. Selon Jean-Pierre Garnier, elle « rappelle quelques-unes des grandes réussites du passé, garantes des réussites de demain. » La lecture de cette plaquette, dense et bien documentée, est instructive. Elle permet d'évaluer les atouts de la multinationale dans le peloton de tête des sociétés qui concourent pour la première place de l'industrie pharmaceutique mondiale.

Cinq ans après, le moment est venu de faire le point sur la situation du groupe.

Les racines de GSK : une succession de mariages prospères

Il serait prétentieux de vouloir résumer l'histoire de GSK en quelques pages (*encadré 2*). Tentons plutôt d'identifier les racines qui ont contribué à la formation de cette multinationale de la pharmacie.

Encadré 1

Jean-Pierre Garnier, l'artisan de la fusion



© Photo : Philippe Coeutte 2006.

Le metteur en scène du nouveau visage de GSK est français. Il a fait ses études de biologie et préparé une thèse de pharmacologie à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et a complété sa formation scientifique par un « Master of Business Administration » à Stanford en Californie.

Il commence par faire ses classes pendant quinze ans chez Schering-Plough aux États-Unis et deviendra le président de la société américaine. En 1990, l'année suivant la fusion SmithKline/Beecham, il rejoint SmithKline Beecham en qualité de président de la filiale de SKB en Amérique

du Nord. Il sera nommé président des activités pharmaceutiques, puis PDG en 1995.

Cette première expérience de fusion de deux entités anglo-américaines n'est certainement pas étrangère à sa désignation pour mettre en place la fusion suivante.

Bien entendu, il n'est pas le seul responsable de cette fusion. Il s'est beaucoup investi avec son directeur de R & D, déjà chez SmithKline Beecham, Tadataka Yamada, pour alimenter et rationaliser le pipe-line des innovations du nouvel ensemble. Ancien directeur du département de médecine de l'École de Médecine de l'Université de Michigan, « Tachi » Yamada quitte le groupe. A 60 ans, il va seconder Bill Gates dans ses opérations de mécénat sanitaire ! Il est remplacé dans ses fonctions depuis juin 2006 par Moncef Slaoui.

Le commerce en gros de médicaments au départ...

Comme celle de Merck ou de Schering, l'histoire de GSK débute dans des pharmacies et dans des circonstances très familiales. Retenons deux exemples :

- C'est en 1715, à Londres et plus exactement à Plough Court, que Silvanus Bevan crée sa pharmacie. Modeste au départ, elle changera de braquet avec l'arrivée en 1792 d'un Américain, William Allen, qui avait épousé Charlotte Hansbury, héritière d'une riche dynastie quacker. Durant plus de 150 ans, Allen & Hansbury Co se développera et prospérera dans le commerce en gros de médicaments, avant de disparaître en 1958, absorbée par Glaxo.

- En 1830, John K. Smith ouvre une pharmacie à Philadelphie avec son beau-frère. Elle deviendra rapidement, un leader de la vente de médicaments en gros de la côte est des États-Unis.

Encadré 2

Quelques dates clés de la constitution de GSK

1792 : Allen & Hansbury reprennent la pharmacie de Silvanus Bevan à Plough Court à Londres.

1823 : John K. Smith ouvre une pharmacie à Philadelphie.

1880 : Burroughs Wellcome & Compagny est fondé à Londres par deux pharmaciens américains, Silas Burroughs et Henry Wellcome.

1891 : Smith, Kline & Compagny acquiert French, Richards & Compagny aux États-Unis.

1945 : Glaxo, le nom de marque de la poudre de lait de la société de Joseph Nathan, donne le nom à la Société Glaxo.

1958 : Glaxo absorbe Allen & Hansbury.

1989 : Fusion de SmithKline Beckmann avec Beecham.

1995 : Fusion de Glaxo et de Wellcome.

2000 : Fusion ultime de SmithKline Beecham avec Glaxo Wellcome pour former GSK.

Sous l'enseigne de « wholesale druggists », ces entreprises de gros isolent essentiellement des produits naturels – *minéraux, végétaux et animaux, de l'huile de foie de morue par exemple* – ou préparent des médicaments de confort – *sirups contre la toux* –, davantage pour se préserver des maladies que pour se soigner réellement. Ils proposent aussi des produits chimiques divers – *pigments, vernis, parfums...* – et des gammes complètes de remèdes domestiques – *produits d'entretien, de nettoyage...* En cette fin du XIX^e siècle, la frontière entre « druggist » et « chemist » n'est pas encore clairement tracée en Angleterre.

L'esprit d'entreprise pour proposer ensuite de nouveaux produits

Les entreprises fondatrices de GSK ne se contentent pas de vendre des médicaments qui ont fait leurs preuves des générations durant. Plusieurs portent l'empreinte de l'opportunisme ou de l'esprit d'observation de leurs fondateurs pour innover. Dans l'ordre chronologique, trois personnalités, dont les noms ont disparu dans les fusions successives, méritent reconnaissance :

- **Thomas Beecham** d'abord. Fils d'un ouvrier de ferme, il est berger dans l'Oxfordshire. Observant que ses moutons se régalaient de certaines herbes bien précises, il veut en savoir plus. Dès 1847, sa curiosité débouche sur la vente sur les marchés de pilules laxatives. Les fameuses « Beecham pills » seront industrialisées et commercialisées à plus d'un million de pastilles par jour à leur apogée. Dans les années 1930, elles cèdent leur place à la vitamine D, extraite de l'huile de foie de morue, comme produit de référence de Beecham.

- **Joseph Nathan** ensuite. Fils d'un tailleur londonien, il émigre en 1853 en Australie puis en Nouvelle-Zélande, où il industrialise la séparation des ingrédients du lait. Il y fabrique simultanément du lait écrémé, du beurre et de la poudre de lait. Dès 1876, il ouvre un bureau à Londres pour revendre ces matières premières laitières en Angleterre. A partir de 1906, les qualités nutritives du lait en poudre sont revendiquées et vendues sous la marque Glaxo. Celle-ci donnera le nom à la société qui se développera à partir de 1947.

- **Henry Wellcome** enfin. C'est sous l'influence d'un oncle, médecin et pharmacien, qu'il obtient en 1874 son diplôme de pharmacien du Philadelphia College of Pharmacy. Il part aussitôt pour l'Amérique du Sud, comme vendeur pour une société pharmaceutique. Il explore les forêts de quinquina et découvre les propriétés pharmacologiques de la quinine qu'il développera par la suite. C'est à Londres qu'il fonde dès 1880, avec un collègue américain, la Burroughs Wellcome Co. Sa filiale de New York n'ouvrira qu'en 1918.

Londres est bien, au tournant du XX^e siècle, la tête de pont du commerce en gros de médicaments !

Une vision stratégique et des innovations thérapeutiques pour rester compétitif

La pérennité de ces entreprises naissantes exige une gestion du quotidien. Elle passe souvent par l'extension de la gamme, sous la conduite de gestionnaires et de financiers avisés.

Dès 1890, Mahlon Kline, entré comme comptable chez John K. Smith, négocie l'acquisition de French Richards & Company, un autre grossiste américain de renom. Il introduit aussi dans la nouvelle entreprise SmithKline, à laquelle son

nom est associé, des règles de norme de pureté et de respect des délais de livraison, très en avance sur leur temps.

En 1926, Beecham passe sous le contrôle d'un financier, Philip Hill. Il garde le nom mais se diversifie en étoffant la gamme des produits avec des dentifrices – *rachet de Macleans* –, des boissons énergétiques – *celui de Lucosade* – ou des lotions capillaires – *celui de Brylcreem*. L'hygiène et l'alimentation constituent en quelque sorte les deux piliers d'une bonne santé !

Mais pour proposer de véritables médicaments, les seuls efforts de gestion ne suffisent pas. Une approche scientifique des pathologies et de la préparation des médicaments s'avère indispensable.

L'illustration la plus précoce et la plus efficace d'une vision stratégique claire vient d'Henry Wellcome, encore lui ! Dès 1890, il crée simultanément à Londres les Wellcome Medical Research Laboratories et les Wellcome Physiological Research Laboratories. En 1901, il complète ce dispositif par l'ouverture d'un centre d'études des maladies tropicales à Khartoum. A partir de 1920, la réponse immunitaire, la production d'insuline et le lancement de nouvelles formes de vaccins contre la diphtérie et la fièvre jaune, par exemple, ouvrent la porte à de nouvelles thérapeutiques. Les résultats sont rapidement au rendez-vous.

Dès 1930, Sydney Smith de Wellcome isole la digoxine de la feuille de digitale. Celle-ci s'impose rapidement comme la référence du traitement des insuffisances cardiaques. En 1936, Henry Dale, embauché dès 1904, se voit attribué le prix Nobel de médecine pour ses travaux sur la transmission chimique des influx nerveux. Dans la seconde moitié du XX^e siècle, d'autres innovations et d'autres prix Nobel viendront couronner des travaux issus des laboratoires Wellcome. En 1982 d'abord, John Vane reçoit le prix Nobel de médecine avec deux autres scientifiques « pour leurs découvertes dans le domaine des prostaglandines et des substances actives biologiquement associées. » En 1988 ensuite, il est décerné à George Hitchings et Gertrude Elion, de Burroughs Wellcome Inc., pour avoir découvert « les principes fondamentaux du traitement médicamenteux. » Certes, la périphrase du jury de Stockholm est vague. Elle est bien dans l'esprit des ambitions de Sir Henry Wellcome. Il s'agit en fait de la mise au point du Purinéthol® (mercaptopurine), le médicament de Wellcome contre la leucémie. Encore récemment, en 1989, Wellcome s'est signalé par le lancement de l'AZT pour le traitement du sida et de l'infection à VIH.

Les autres laboratoires réagissent plus lentement, mais non moins efficacement. Ils ne commencent à afficher leurs ambitions en matière de recherche qu'après la fin de la Seconde Guerre mondiale.

Glaxo renforce ses moyens de R & D et obtient rapidement des résultats spectaculaires : le premier vaccin combiné contre la coqueluche et la diphtérie, la première production de cortisone et la commercialisation, à partir de 1955, du premier d'une vaste gamme de corticostéroïdes pour les troubles respiratoires allergiques. Avec l'acquisition en 1958 de Allen & Hanbury avec sa Ventoline® (salbutamol), Glaxo affirme ses positions dans le traitement de l'asthme.

Wellcome, d'origine américaine, et l'anglais Glaxo uniront leurs destinées et leurs talents d'innovateurs au sein de Glaxo Wellcome en 1995.

Dans le même esprit, H.G. Lazell défend et obtient en 1943 la création des Beecham Research Laboratories, consacrés à « la recherche fondamentale pharmaceutique. »

Tableau I - Les principaux domaines thérapeutiques 2005 de GSK (en milliards d'euros).

Les médicaments avec ordonnance	
Voies respiratoires	7,379
Système nerveux central	4,700
Antiviraux	3,793
Antibactériens/antimalaria	2,218
Troubles du métabolisme	2,184
Vaccins	2,028
Troubles cardiologiques et urogénitaux	1,943
Autres	1,518
Oncologie	1,483
Sous total	27,246
Les médicaments sans ordonnance	
OTC (« over the counter ») (automédication)	2,098
Produits d'hygiène	1,377
Suppléments nutritionnels	0,904
Sous total	4,379
TOTAL	31,625

La fabrication des premières pénicillines semi-synthétiques est issue de ces travaux. Ils permettent à Beecham de s'affirmer comme le leader mondial des traitements anti-infectieux. Le Clamoxil®, l'antibiotique à base d'amoxicilline, référence pour le traitement des infections des bronches, des oreilles et de la gorge des jeunes enfants, est lancé en 1972.

La stratégie de recherche de SmithKline&French est plus discrète, mais la société héberge au moins deux innovateurs de talent. Donald McDonnell d'abord, est le père de l'encapsulation des médicaments, qu'il applique dès 1945 à l'administration de la Dexedrine® pour le traitement de certaines manifestations psychiatriques. James Black ensuite, partagera le prix Nobel de médecine de 1988 pour ses recherches sur les bêta-bloquants. Lancé en 1976, le Tagamet®, basé sur cette stratégie, révolutionne le traitement de l'ulcère peptique [2] et deviendra le premier « blockbuster » de l'industrie pharmaceutique.

SmithKline&French, l'américaine, et Beecham, l'anglaise, sociétés emblématiques du commerce en gros, ont bien négocié leur reconversion vers la recherche pharmaceutique de pointe. Elles uniront leurs destinées en 1989.

Le dispositif qui conduira en 2000 à GSK, au mariage de l'innovation et du commerce, est désormais en place... Certaines références persistent dans l'intitulé du géant pharmaceutique. Exit Beecham – *la pilule laxative n'étant probablement pas assez prestigieuse pour figurer dans le nouvel emblème* ? Exit Wellcome – *pour ne pas porter ombre, à l'opposé, au prestigieux Wellcome Trust, l'organisme de recherche médicale britannique qui avait pris le relais de la Wellcome Foundation dès 1936* ?

Tradition et modernité, commerce et innovation, ont ainsi contribué à la formation de GSK dans un contexte de mondialisation avant la lettre ! Londres abritera évidemment le siège social du nouvel ensemble. Quel groupe peut revendiquer une succession d'innovations thérapeutiques aussi marquantes et une galerie de prix Nobel « home made » aussi prestigieuse ?

GSK aujourd'hui : deuxième groupe pharmaceutique mondial

Cinq ans après sa constitution, GSK pointe au deuxième rang des sociétés pharmaceutiques mondiales. Le groupe se place à présent derrière l'américain Pfizer – *qui a racheté entre-temps le suédois Pharmacia* – et devant Sanofi-Aventis – *le franco-allemand issu du rachat récent d'Aventis (la pharmacie de Hoechst et de Rhône-Poulenc) par Sanofi*. Sa position et ses domaines thérapeutiques historiques sont préservés (tableau I).

Pour développer la position du groupe, Jean-Pierre Garnier et son équipe ont eu recours aux recettes qui avaient permis aux sociétés constitutives de grandir. Retenons deux exemples concrets.

Une gestion dynamique du portefeuille pour enrayer le choc des génériques

Dès la constitution de GSK, l'équipe dirigeante avait réussi à rationaliser la gamme des médicaments des deux partenaires. Nous avons déjà rendu compte de cet effort d'intégration [3]. Mais assez rapidement, le groupe eut à gérer une situation inattendue et difficile. Dès 2003, ses ventes (31,2 milliards d'euros) avaient subi l'attaque de génériques sur deux de ses antidépresseurs majeurs : le Paxil® (commercialisé en France sous le nom de Deroxat®) et le Wellbutrin® (vendu aux États-Unis). Cette attaque s'est amplifiée par la suite et en 2004, les ventes se sont repliées à 29,2 milliards d'euros. Le manque à gagner avait alors été estimé à 2,2 milliards d'euros par J.-P. Garnier.

Fort heureusement, les ventes de GSK ont retrouvé en 2005 leur niveau de 2003, avec les meilleurs résultats affichés depuis la création du groupe en 2001 (tableau II). « *Une excellente année pour GSK* » reconnaissait J.-P. Garnier lors de la conférence de presse du 8 février dernier à Londres. Mais ce redressement ne s'est pas fait sans peine. Des progrès rapides et significatifs dans la vente des autres médicaments majeurs et les programmes de réduction des coûts ont permis aux dirigeants de GSK d'afficher une satisfaction légitime.

Retenons les trois pathologies responsables du redressement du niveau des ventes et de la rentabilité de 2005 :

- **GSK, leader mondial incontesté du traitement des affections respiratoires**

En 2005, les accroissements des ventes du Seretide/ Advair® se sont chiffrés à 22 %. Avec un chiffre d'affaires de 4,4 milliards d'euros, Seretide/Advair®, une combinaison de Serevent® (salmétérol) et de Flixotide® (fluticasone), représente à présent 60 % des ventes des médicaments de GSK contre les affections respiratoires. Il s'agit d'un bronchodilatateur et d'un anti-inflammatoire recommandés pour le

Tableau II – Quelques chiffres du GSK d'aujourd'hui (en milliards d'euros).

	2004	2005
Chiffre d'affaires	29,180	31,624
R & D	10,513	10,585
Marge opérationnelle	8,404	10,036
Bénéfice avant impôt	8,437	9,829
Bénéfice après impôt	5,872	7,031
Bénéfice par action (euro)	0,993	1,197

traitement de l'asthme et de la broncho-pneumopathie chronique obstructive, deux pathologies en progression constante dans le monde. Seretide/Advair® est à présent le deuxième médicament le plus vendu dans le monde, loin cependant derrière le Lipitor®, l'anticholestérol de Pfizer.

- **Les médicaments contre les troubles du système nerveux central, dont les ventes restent constantes.**

Mais ces ventes ont connu des variations brusques de production des diverses spécialités. Les ventes du Paxil/Deroxat® en France (chlorhydrate de paroxétine), l'inhibiteur

de la sérotonine indiqué contre les troubles de l'humeur et de l'anxiété, sont en chute libre (- 42 % !) du fait des génériques. Par contre, les ventes de Wellbutrin® restent globalement stables, mais avec une brusque inversion de tendance : celles des Wellbutrin IR® et SR® ont chuté de 68 % au moment où celles du Wellbutrin XL® (noradrénaline/dopamine) augmentaient de 38 % !

C'est l'accroissement de 22 % des ventes du Lamictal® (lamotrigine), un traitement anti-épileptique, qui a partiellement compensé la baisse des ventes du Paxil®.

Encadré 3

GSK, l'automédication et la promotion de la marque

Un peu à part, la branche Santé Grand Public de GSK en France, née en 2001 de différentes fusions, est un acteur majeur des médicaments d'automédication (ayant une AMM et vendus sans ordonnance) et de la santé bucco-dentaire. En 2005, ce jeune laboratoire, présidé par Vincent Cotard, a réalisé un chiffre d'affaires de 161,5 millions d'euros, avec ses 160 collaborateurs.

GSK Santé Grand Public commercialise trente marques, souvent à forte notoriété, pour les mots du quotidien : tabagisme (Niquitin®), irritation de la gorge, ecchymoses... et l'hygiène bucco-dentaire (Aquafresh®, Sensodyne®...). Certaines ont traversé les générations, comme Synthol® ou Valda®, dont le groupe a célébré respectivement les 80 et 100 ans en 2005. Leur aventure est associée à une personnalité.



La gamme GSK Santé Grand Public. © Philippe Couette 2006.

Pour Valda®, la célèbre pastille verte aux arômes d'eucalyptus et de menthe, l'histoire commence au tout début du XX^e siècle, lorsque le docteur Henri-Edmond Canonne a l'idée de créer un nouveau médicament pour soulager les infections respiratoires. Il propose une association de cinq antiseptiques efficaces issus de plantes mélangés à de la gomme arabique. Il dépose la marque et se préoccupe du marketing et de la publicité de façon avant-gardiste. Par exemple, c'est l'un des premiers à créer un personnage publicitaire, sorte d'image récurrente de la marque : le Dr Valda, vieux monsieur aux favoris blancs et redingote, et il met en place des objets publicitaires pour faire mieux connaître la marque. Dès 1920, devant le succès de la pastille, Canonne doit ouvrir une grande usine de fabrication pour produire près de 10 000 boîtes par jour. D'autres centres verront rapidement le jour. Un bel exemple de communication réussie !

Pour Vincent Cotard : « On n'a pas tous les jours 100 ans et très peu de médicaments peuvent afficher ce taux de longévité », et pour fêter dignement cet anniversaire, la célèbre pastille anti-grippale s'est exposée au printemps 2005 au Musée de la Publicité des Arts Décoratifs (Paris). Près d'une centaine de pièces originales y ont retracé l'histoire de la pastille : affiches, automates, plaques émaillées, boîtes... Cette campagne originale et ses nombreuses retombées dans la presse ont valu au groupe de recevoir le « Grand Prix des Relations Presse Corporate ». On notera que le groupe GSK dans son ensemble s'emploie à pallier au déficit d'image de l'industrie pharmaceutique auprès du grand public et à collaborer de façon efficace avec la presse.



© Marsu by Franquin 2005 - www.gastonlagaffe.com



Copyright Droits Réservés, Paris 2005.

De son côté, Synthol® voit le jour grâce à Monsieur Roger, pharmacien, qui cherchait à fabriquer une « potion » agissant localement pour à la fois atténuer la douleur et désinfecter. Pour cela, il associe dans une solution alcoolisée quelques éléments d'excellente réputation : menthol, vératrole, résorcinol, acide salicylique... Il obtient une solution prometteuse, mais elle craint la lumière qui casse la stabilité de la formulation. Monsieur Roger a alors l'idée de la mettre dans un flacon de verre teinté pour la protéger. Le Synthol® est lancé en 1925 et son immense succès dépasse rapidement son inventeur.

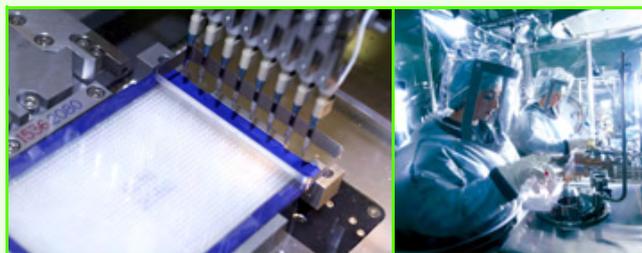
En 2005, la marque a donc célébré ses 80 ans, 80 ans que « ça fait du bien là où ça fait mal ! », le slogan qui fait mouche. Pour cela, GSK Santé Grand Public a associé le célèbre personnage de bande dessinée Gaston Lagaffe à une grande campagne de communication.

Séverine Bléneau-Serdel

Encadré 4

Les centres d'excellence

Objectifs	Localisation
Troubles respiratoires/inflammatoires	Stevenage (G.-B.)
Troubles psychiatriques	Vérone (It.)
Troubles neurologiques/gastro-intestinaux	Harlow (G.-B.)
Troubles cardiovasculaires/uro-génitaux	U. Merrion (E.-U.)
Troubles du métabolisme/antiviraux	Triangle Park (E.-U.)
Maladies prolifératives	Providence (E.-U.)
Vaccins	Rixensart (B.)
Maladies des pays en développement	Tres Cantos (Esp.)



La recherche chez GSK : screening haut débit sur le site de Tres Cantos (Esp.) (à gauche), et développement de vaccins à Rixensart (Belgique) (à droite).

Certes, Deroxat® en France et Paxil® et Wellbutrin® aux États-Unis représentent encore 40 % des ventes de GSK de ce domaine.

- **Le diabète de type 2 qui progresse partout dans le monde.**

Adventia® (rosiglitazone)/Avandamet® (rosiglitazone/metformine) est le médicament phare de GSK de ce domaine. Ses ventes ont progressé de 18 %, à 1,9 milliards d'euros. Elles représentent certainement un bon potentiel.

Il faut décidément faire preuve d'une grande réactivité pour gérer des variations de production aussi importantes aussi rapidement !

L'asthme – 3,5 millions de personnes concernées en France –, les dépressions – 5 % de la population mondiale concernée – et le diabète de type 2 – avec 600 000 patients non diagnostiqués en France et les ravages pressentis de l'obésité partout dans le monde –... voilà donc des affections « modernes » qui touchent des populations de plus en plus nombreuses. Elles dépassent le GSK d'aujourd'hui.

D'autre part, fidèle à ses racines, GSK continue à être présent dans l'automédication ou dans la médecine de confort (encadré 3). Les ventes 2005 dans ce domaine représentent environ 3 milliards d'euros, soit environ 15 % du chiffre d'affaires du groupe, depuis trois ans. Est-ce pour compenser les fluctuations importantes des ventes des médicaments sur ordonnance ?

Les centres d'excellence pour alimenter le pipe-line des innovations thérapeutiques

Dès la création de GSK, « Tachi » Yamada, directeur de la R & D, avait proposé la mise en place de centres d'excellence. Ils délimitent les domaines thérapeutiques dans lesquels GSK souhaite se focaliser et permettent d'obtenir la masse critique pour faire des innovations décisives (encadré 4).

Les sociétés pharmaceutiques ont l'habitude de publier et de se faire la guerre par l'intermédiaire de leurs listes de projets de développement clinique. Les analystes financiers les comparent et s'en régalaient. GSK participe évidemment à ce jeu.

Ne nous laissons pas impressionner, connaissant les aléas, même sur des produits approuvés depuis longtemps. Soyons réaliste et contentons-nous de passer en revue les

lancements et les demandes d'autorisations de mise sur le marché prévus en 2006. Ils dessinent le GSK de demain :

Oncologie – Cervarix®, un vaccin pour la prévention du cancer du col de l'utérus, et Tykerb®, pour le traitement du cancer du sein et les métastases du cerveau –, **migraine** – Trexima®, un nouveau médicament –, **gastro-entérite** – Rotarix®, un vaccin en deux doses contre les gastro-entérites à rotavirus des nourrissons –, **grippe aviaire** – un vaccin qui complète le Relenza®, proposé comme le Tamiflu® de Roche contre le traitement de l'infection –, voilà une liste complémentaire de pathologies et de risques potentiels.

Incontestablement, Cervarix® et Rotarix® représentent les deux fers de lance des nouveaux vaccins GSK. Ils justifient la décision récente d'investissement à Saint-Amand-les-Eaux, qui renforce la position de GSK en France (encadrés 5 et 6).

GSK : palme d'or de la communication d'entreprise de L'Actualité Chimique

La position de GSK parmi les leaders de l'industrie pharmaceutique mondiale lui permet de mener de nombreuses actions dans le mécénat sanitaire. Mentionnons quelques-unes pilotées de France. La Fondation GSK France, présidée par Michèle Barzac, a initié et soutenu depuis sept ans près d'une quarantaine de programmes de soins concernant l'information, la prévention, l'éducation et la formation. Au niveau mondial, GSK s'est aussi engagé dans l'aide aux pays en voie de développement pour l'amélioration des soins : lutte contre la filariose lymphatique, le paludisme et le sida en particulier.

Ces pratiques sont courantes de la part des grands laboratoires. Au niveau du groupe, GSK consacre environ 5,5 % de ses bénéfices à ce type de mécénat.

Terminons en citant l'engagement de GSK pour l'information de la presse technique. Les informations mises à disposition par les groupes industriels chimiques et pharmaceutiques sont de plus en plus discrètes et se limitent souvent à des invitations formelles à leurs conférences de présentation des résultats financiers et à des communiqués de presse envoyés par courriels qui ne concernent pas directement notre lecteur.

A l'exemple des seuls BASF et Wacker dans la chimie, le groupe pharmaceutique GSK les complète par des invitations à des journées R & D (Londres en 2003), à des

Encadré 5

La fiche d'identité de GSK France

Les marchés

- Chiffre d'affaires global de 2,587 milliards d'euros, dont 80 % à l'export ;
- 2^e filiale du groupe après les États-Unis ;
- 3^e groupe pharmaceutique en France, après Sanofi-Aventis et Pfizer, et 3^e laboratoire à l'hôpital ;
- Effectifs : 5 575 personnes ;
- Effectifs R & D : 400 personnes, aux Ulis pour les maladies cardiovasculaires et les dyslipidémies, et à Évreux pour le développement pharmaceutique des formes inhalées pour le traitement des maladies respiratoires.

Les sites de production

- Évreux (Eure), 2 000 personnes : conditionnement de formes inhalées (aérosols et poudres à inhaler) et de forme sèches, comprimés effervescents en particulier ;
- Notre Dame de Bondeville (Seine Maritime), 720 personnes : conditionnement de formes injectables (seringues pré-remplies, flacons lyophilisés, poudres et solutés) ;

- Mayenne, dans le département éponyme, 410 personnes : conditionnement de formes sèches à l'état de comprimés, sachets, ou poudres pour suspensions buvables ;
- Hérouville (Calvados), 210 personnes : préparation de formes liquides, solutions et suspensions, ou pâtes pour suppositoires ;
- Saint-Amand-les-Eaux (Nord-Pas-de-Calais), 150 personnes : vaccins, spécialisé dans le processus de lyophilisation.

Le dirigeant actuel

Christophe Weber est PDG de GSK France depuis juillet 2003. Docteur en pharmacie, sa carrière s'est déroulée chez Rhône-Poulenc Santé en Australie, puis SmithKline Beecham France, en marketing, management des ventes, puis directeur marketing Système Nerveux Central.



Christophe Weber,
PDG de GSK France.

Encadré 6

Glaxo investit 500 millions d'euros dans une unité de vaccins en France

L'investissement

Lors de sa conférence de presse du 29 septembre dernier, Christophe Weber, président de GSK France, a annoncé le projet de construction d'une unité de production de vaccins sur son site de Saint-Amand-les-Eaux (Nord-Pas-de-Calais). L'investissement industriel – 500 millions d'euros d'ici 2011, le plus important d'une société pharmaceutique étrangère en France depuis dix ans ! – permettra de créer une unité de production de vaccins d'envergure mondiale, d'une capacité de 300 millions de doses, appelée à produire majoritairement le Cervarix®. La présence de Jean-Pierre Garnier, PDG de GSK, et de François Loos, ministre délégué à l'Industrie, témoignait de l'importance de l'annonce.

Cet investissement générera à terme 600 emplois, en deux étapes : 300 d'ici 2009, puis 300 à la fin des travaux. Le site de GSK à Saint-Amand emploiera ainsi 750 personnes à terme. Il traduit la confiance de la direction de GSK dans sa recherche, dans ses vaccins et dans la compétitivité de l'entreprise France. GSK vient défier Sanofi-Pasteur sur ses terres et marque ainsi sa volonté de dépasser son concurrent français pour prendre résolument la tête des fabricants mondiaux de vaccins.

Observons qu'il s'agit d'un investissement high-tech, à la croisée de la biologie (les vaccins), de la physico-chimie (les adjuvants de formulation dont GSK revendique la compétence) et de la technologie (la lyophilisation à très basses température et pression).

Les raisons de l'investissement

Christophe Weber et Philippe Fabre, récemment nommé à la présidence de l'Agence française pour les investissements internationaux (AFII), ont précisé les raisons du choix de Saint-Amand, à une vingtaine de kilomètres de Valenciennes :

- La qualité des infrastructures régionales et la situation géographique dans le Nord-Pas-de-Calais, région carrefour de l'Europe, à proximité aussi de Rixensart, l'actuel centre mondial de production et de recherche de vaccins, et à une quinzaine de kilomètres de Bruxelles.
- Ensuite, la tradition et le savoir faire technologique ainsi que la qualité de la formation dans une région à tradition industrielle.
- Le dialogue enfin et l'implication des autorités nationales et régionales qui se sont engagées, toutes tendances politiques confondues, comme l'a confirmé Alain Boquet, député-maire de Saint-Amand.



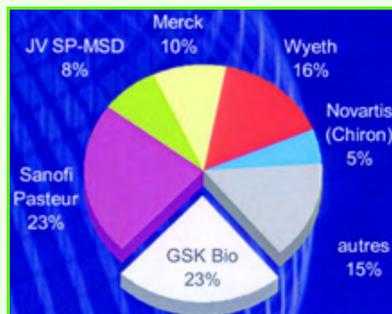
Vue du futur site de production de Saint-Amand-les-Eaux.

Les retombées co-latérales de l'investissement

Puissent les raisons évoquées servir d'exemples à d'autres régions. Elles sont d'autant plus motivantes qu'elles battent aussi en brèche certaines idées reçues, à plusieurs niveaux :

- Sur le plan international, la décision de GSK met en échec le discours des « déclinologues ». Elle offre un bel exemple d'attractivité de la France. Le montant de l'investissement est du même ordre de grandeur que celui de Toyota à Valenciennes, qui a créé 2 500 emplois dans la même région. A première vue, la nature des deux investissements paraît différente, mais cette différence n'est qu'apparente. N'ont-ils pas des racines communes, pour la tolérance nécessaire sur les lignes de fabrication et pour la robotisation des procédés de fabrication ?
- Sur le plan national, l'investissement de GSK montre qu'il n'est pas obligatoire de se situer près d'un pôle de compétitivité pour décrocher des investissements et des emplois. Les pôles Santé sont à Strasbourg, Paris et Toulouse. La décision de GSK doit servir d'encouragement à d'autres initiatives locales.
- Sur le plan régional enfin, Saint-Amand – la seule ville d'eau au nord de Paris comme l'a rappelé Alain Boquet – rompt aussi avec l'image de la ville d'eau traditionnelle pour devenir « ville d'eau high-tech », entièrement dédiée à la prévention. Elle ne lâchera plus le Prix national de la Fondation « Vieillard en France » décroché en 2006 !

En conclusion, le signal envoyé par GSK et son président est encourageant pour la France.



Les cinq acteurs majeurs dans les vaccins en 2005 (chiffre d'affaires mondial du secteur : 5,8 milliards de dollars, soit + 16 % par rapport à 2004).

visites de presse dans ses centres d'excellence (Tres Cantos en 2004, vaccins en Belgique en 2005) ou à des réunions d'information bien ciblées (« Le progrès thérapeutique : à quel prix ? », le 28 juin dernier, à titre d'exemple).

Si *L'Actualité Chimique* avait les moyens de distribuer un prix de l'information d'entreprise dans le domaine pharmaceutique, elle le remettrait sans hésitation à GSK. Souhaitons bonne chance au groupe pour défendre, avec Sanofi-Aventis, les couleurs de la pharmacie européenne dans le concert de l'industrie pharmaceutique mondiale.

Références

[1] Au fil du temps - Les grandes dates de l'histoire de GlaxoSmithKline, GSK France, Département Communication, **2001**.

[2] Nayak P.R., Ketteringham J.M., *Breakthroughs*, Mercury Book, London, **1987**.

[3] Schorsch G., GlaxoSmithKline, Rhodia, Total... des résultats 2003 très contrastés, *L'Act. Chim.*, **2004**, 274, p. 28.



Gilbert Schorsch

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

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

La version électronique de l'AC

Depuis novembre 2005, le nouveau site de *L'Actualité Chimique*, www.lactualitechimique.org, est officiellement en ligne et reçoit la visite d'un nombre croissant d'internautes (environ 8 600 en octobre 2006). Outre la présentation de la revue et de la rédaction et l'accès à des brèves, il permet de rechercher et de télécharger des articles (gratuits ou payants) parus dans nos colonnes ou des numéros. Cette fonctionnalité a été testée par notre rédacteur en chef, qui vous la présente ci-dessous.

Avantages d'une version électronique

La technique de la publication électronique concurrence déjà, dans un nombre croissant de cas, la publication d'exemplaires papier.

Pour le lecteur, elle permet d'utiliser toutes les possibilités de l'archivage électronique, de diffuser (à caractère privé) des articles à ses correspondants par courrier électronique, et d'utiliser (à usage personnel) des éléments des articles pour des présentations orales.

Que contient la version électronique de l'AC ?

Sont numérisés, à fin 2006, les **articles** des numéros thématiques, années 1999 à 2006, et les articles des numéros à rubriques, années 2001 à 2006. Ils sont disponibles en format pdf. Certains sont accessibles gratuitement, mais les articles les plus spécialisés sont vendus au prix de 4 €.

Les **numéros complets**, depuis ceux de 2005, sont également disponibles en format pdf. Le travail de numérisation des numéros thématiques plus anciens se poursuit. Ils peuvent être acquis aux prix de 15 € le numéro pour les numéros à rubriques, 20 et 28 € pour les numéros thématiques simples ou doubles, respectivement.

Comment choisir et acheter un article ou un numéro ?

- Via le moteur de recherche
Aujourd'hui, la recherche d'un article peut se faire à l'aide d'un moteur de recherche qui explore à la fois les mots-clés donnés par les auteurs et les résumés des articles numérisés. On y accède dans la page « La revue », « Rechercher ».
- Accéder aux articles d'un numéro identifié
Depuis la page d'accueil du site, on accède à la page « La revue ». Après avoir sélectionné l'année, on clique sur le numéro recherché – sous-titre rouge sous la reproduction de la couverture (ex. N°300 août-septembre de l'année en cours). Le sommaire s'affiche alors ; on clique sur l'article recherché – qui s'affiche en format pdf sur l'écran – ou sur « acheter cet article pour 4 € ». Le nombre d'articles ainsi placés dans le panier s'affiche à côté de l'icône représentant le panier. L'achat proprement dit se fait via un nouveau clic, soit sur l'icône représentant le panier, soit via la rubrique « Achats ». L'identification de l'acheteur se fait par son adresse électronique. Après un clic sur « paiement en ligne », on donne ses coordonnées de carte bancaire. En validant, on reçoit aussitôt un avis donnant les références de la transaction qu'il est avisé de conserver en l'imprimant. Simultanément, on reçoit un courriel donnant accès au téléchargement du ou des articles achetés et fournissant le mot de passe nécessaire.
L'achat d'un numéro se fait suivant la même procédure.

S'abonner

Les abonnements se font par année calendaire. Ils donnent évidemment l'accès à l'ensemble des numéros concernés en pdf. Les tarifs sont indiqués sur le site à la rubrique « Tarifs » en fonction de la situation du souscripteur. En 2006, un abonnement coûtait 170 € pour une institution, 95 € pour un lycée ou 80 € pour un particulier. Ces tarifs ont été conservés pour 2007.

Chimie atmosphérique polaire

Une nouvelle application des isotopes stables de l'oxygène

Samuel Morin et Joël Savarino

Résumé La mesure de la composition isotopique de l'oxygène du nitrate atmosphérique collecté dans le Haut Arctique Canadien à Alert (Nunavut, 82,5 °N) au cours d'épisodes de destruction de l'ozone des basses couches de l'atmosphère a permis de mettre en évidence un lien entre la teneur en ozone de surface et l'anomalie isotopique du nitrate ($\Delta^{17}\text{O}$). Il est montré que cette anomalie est transmise par l'ozone aux précurseurs du nitrate atmosphérique. Ainsi, l'intensité de l'activité chimique locale de l'atmosphère, due à l'ozone, s'imprime dans la composition isotopique du nitrate. Ce mode d'enregistrement apparaît prometteur dans le cadre d'études approfondies sur les processus à l'œuvre dans l'atmosphère polaire, mais également pour la reconstruction de la composition chimique de l'atmosphère et des climats passés à partir des enregistrements glaciologiques.

Mots-clés Ozone, isotopes stables, nitrate, atmosphère, Arctique.

Abstract **Polar atmospheric chemistry: oxygen stable isotopes as a new investigation tool**

The oxygen isotopic composition of atmospheric nitrate was measured in samples collected in the High Canadian Arctic at Alert (Nunavut, 82.5°N). Focusing on the polar sunrise period in early spring, when "ozone depletion events" are known to occur every year, we show a significant correlation between the isotope anomaly of nitrate ($\Delta^{17}\text{O}$) and the ozone mixing ratio at the surface. This allows establishing a relationship between the magnitude of local atmospheric nitrogen oxides and ozone cycling, and the isotopic composition of nitrate. This isotopic fingerprint of the ozone activity appears promising in the perspective of using the isotopic composition of nitrate embedded in polar ice cores as a paleo-record of the ozone atmospheric mixing ratios. This may yield an indicator for the oxidative power of past atmospheres.

Keywords Ozone, stable isotopes, nitrate, atmosphere, Arctic.

Malgré une concentration qui fait d'elle une espèce minoritaire dans les basses couches de l'atmosphère (4.10⁻⁶ % en moyenne des molécules dans la troposphère, les dix premiers kilomètres de l'atmosphère), l'ozone (O₃) est une espèce clef de son fonctionnement chimique. L'ozone participe en effet à de nombreux cycles photochimiques, dont ceux aboutissant à la formation de radicaux tels que le radical hydroxyl (OH) dont l'action conditionne le temps de vie de très nombreuses espèces émises à la surface de la Terre (notamment les composés organiques volatils, les espèces soufrées et azotées, d'origine naturelle ou humaine). Sous l'action de ces oxydants puissants, les composés primaires émis par la surface sont transformés en espèces secondaires, avec des caractéristiques physiques et chimiques très différentes. Par exemple, l'oxydation des oxydes d'azote ou de soufre (NO/NO₂, SO₂) produit des acides (HNO₃, H₂SO₄) ayant des propriétés radiatives très différentes de leurs précurseurs : en général, les espèces gazeuses possédant au moins trois atomes sont des gaz à effet de serre, alors que les acides s'incorporent aux aérosols, modifiant profondément leurs propriétés radiatives. La capacité oxydante de l'atmosphère (COA), régie entre autres par la teneur en ozone, constitue une brique importante du système climatique. Les études réalisées sur le climat passé de la Terre via des mesures effectuées sur les carottes extraites dans les régions polaires montrent que le climat terrestre a subi des variations importantes au cours des derniers cycles glaciaires. Contrairement au dioxyde de carbone ou au méthane, qui sont des gaz relativement inertes une fois piégés dans les bulles de gaz lors de la transformation de neige en

glace, et dont on peut estimer précisément les teneurs atmosphériques passées en mesurant les teneurs dans les bulles incorporées dans la glace, l'ozone est une molécule réactive qui ne se conserve pas dans la glace. Les variations passées de la COA sont donc très mal contraintes mais sont susceptibles d'avoir joué un rôle important, via les nombreuses rétroactions (par ailleurs très mal connues) entre chimie et climat qui à leur tour amplifient ou atténuent les variations climatiques. La reconstruction de la COA passée constitue donc un enjeu de taille pour les études paléoclimatiques. Or à ce jour, aucun signal chimique ou physique enregistré dans les carottes ne permet de mesurer un indice d'activité chimique de l'atmosphère qui pourrait être relié à la COA. Nous montrons dans cet article que l'anomalie isotopique de l'oxygène dans le nitrate ($\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3)$) constitue, aux courtes échelles de temps, en région polaire, un indicateur précieux de l'activité chimique locale de l'ozone, et par suite, que la composition isotopique du nitrate stocké dans les carottes glaciaires offre peut-être la possibilité d'accéder aux paléo-concentrations d'ozone, et donc à l'évolution temporelle de la COA au travers des cycles glaciaires de la Terre.

Anomalie isotopique de l'ozone et chimie atmosphérique

Pour débusquer les traces de l'activité de l'ozone, l'outil isotopique est déterminant : l'ozone possède en effet une anomalie isotopique [1-2] (encadré 1) dont il est possible d'obtenir la valeur en mesurant simultanément les

Encadré 1

L'anomalie isotopique de l'ozone

Cette anomalie porte sur la proportion relative des isotopes de l'oxygène en son sein. En effet, l'oxygène possède trois isotopes stables : ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O , représentant respectivement 99,762 %, 0,038 % et 0,200 % de la quantité totale d'oxygène dans le système terrestre. La plupart des phénomènes physiques et chimiques dans la nature dépendent intrinsèquement de la masse des atomes. Cette propriété fondamentale a pour conséquence de répartir les isotopes entre les espèces chimiques et/ou les phases suivant une loi faisant intervenir la différence de masse entre eux : c'est le fractionnement isotopique dépendant de la masse, qui se traduit, dans le cas de l'oxygène, par une relation apparemment linéaire entre les enrichissements isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$: $\delta^{17}\text{O} = 0,52 \delta^{18}\text{O}$, où $\delta^{18}\text{O} = (R^{18}_{\text{échantillon}}/R^{18}_{\text{standard}} - 1) \times 1000$ et $R^{18} = [^{18}\text{O}]/[^{16}\text{O}]$ mesuré dans un échantillon ou dans un standard. Le standard de référence pour l'oxygène contenu dans les espèces atmosphériques est le SMOW (« standard mean ocean water »). La plupart des grands réservoirs terrestres d'oxygène (silicates de la croûte et du manteau, eau des océans, dioxygène de l'air) possèdent des compositions isotopiques « normales » et se situent sur une droite de fractionnement terrestre, de pente 0,52, dans un diagramme $\delta^{17}\text{O} - \delta^{18}\text{O}$.

Les expériences de Heidenreich and Thiemens ont montré que des processus indépendants de la masse se produisent sur Terre [1]. La réaction de formation de l'ozone ($\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$) fractionne les isotopes de l'oxygène indépendamment de leur masse. La composition isotopique de l'ozone se répartit sur une droite de pente 1 dans un diagramme $\delta^{17}\text{O} - \delta^{18}\text{O}$ (voir figure) qui coupe la droite de fractionnement terrestre au niveau de la composition isotopique de l'oxygène de l'air. Pour exprimer l'écart de la composition isotopique de l'oxygène dans une espèce vis-à-vis d'une composition normale, on utilise la quantité $\Delta^{17}\text{O}$, appelée anomalie isotopique de l'oxygène, telle que :

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0,52 \delta^{18}\text{O}$$

proportions en isotopes stables ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O de l'oxygène. Lors des réactions d'oxydation auxquelles il participe, l'ozone transmet tout ou partie de son anomalie (notée $\Delta^{17}\text{O}$) au composé produit. Ainsi, lorsqu'aucun équilibre isotopique avec des molécules de composition « normale » ne vient effacer l'anomalie induite par l'ozone, l'analyse des isotopes de l'oxygène de certains composés atmosphériques révèle le comportement de leurs précurseurs vis-à-vis de l'ozone. C'est le cas du nitrate inorganique atmosphérique (somme du nitrate particulaire NO_3^- et de l'acide nitrique gazeux HNO_3) dont les précurseurs principaux, les oxydes d'azote (NO et NO_2), sont photochimiquement liés à l'ozone. Il est donc attendu que la teneur en ozone et sa composition isotopique dans l'air ambiant déterminent en grande partie la composition isotopique du nitrate atmosphérique.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons conduit de mars à mai 2004 une campagne de mesures dans le Haut Arctique Canadien, à la station Alert située en bordure de l'Océan Arctique à plus de 82° de latitude nord, après le lever de soleil polaire. Cette situation géographique présente des caractéristiques particulières : en raison de sa position très proche du Pôle Nord (800 km), la nuit et le jour s'y succèdent par plages de six mois, avec une transition brutale et courte d'une situation de nuit complète à un jour permanent au mois de mars. Pour cette étude, les conditions de jour permanent constituent donc un cas relativement simplifié, car la production de nitrate atmosphérique ne fait pas appel à des mécanismes impliquant des espèces nocturnes, telles que le

radical NO_3 . En outre, la période suivant le lever de soleil polaire s'accompagne d'épisodes photochimiques intenses de destruction de l'ozone des basses couches de l'atmosphère par des composés bromés (notamment le radical BrO) émis en surface de l'océan gelé (voir figure 1) [3-4]. Proches des mécanismes de destruction à l'œuvre dans la haute atmosphère polaire aboutissant au fameux « trou d'ozone stratosphérique » saisonnier découvert au début

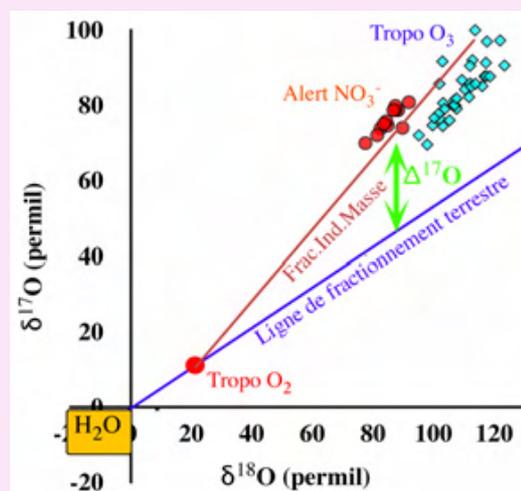


Diagramme à trois isotopes ($^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ en fonction de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) permettant de caractériser la composition isotopique de diverses espèces atmosphériques. L'oxygène et la vapeur d'eau troposphérique s'alignent sur la ligne de fractionnement terrestre, alors que l'ozone troposphérique et le nitrate atmosphérique collecté à Alert s'en éloignent significativement.



Figure 1 - La banquise arctique à Alert (Nunavut).

Le manteau neigeux, alimenté en espèces issues de l'océan (composés bromés notamment), constitue un réacteur chimique à part entière, responsable des phénomènes de destruction catalytique de l'ozone de surface au printemps.

des années 1980, ces mini trous d'ozone de surface font du pourtour de l'Océan Arctique un laboratoire naturel d'études de l'atmosphère dans le contexte rare d'une variabilité importante de la teneur en ozone aux courtes échelles de temps (un à dix jours).

Nous avons analysé douze échantillons, représentant chacun trois à quatre jours de collecte de nitrate atmosphérique (voir encadré 2), et mesuré simultanément la teneur en ozone dans l'atmosphère au niveau du sol. La figure 2 montre l'extrême variabilité de la teneur en ozone dans ces conditions particulières, et met aussi en évidence le lien entre l'anomalie isotopique mesurée dans le nitrate atmosphérique et la teneur en ozone : il existe une corrélation manifeste entre l'anomalie isotopique de l'oxygène du nitrate et la teneur moyenne en ozone pendant chaque période de collecte d'un échantillon. Dans ces conditions, les isotopes de l'oxygène dans le nitrate sont porteurs d'une information reliée directement à la teneur en ozone.

Discussion et implications

En mettant au jour un lien de corrélation entre la teneur en ozone et la composition isotopique du nitrate atmosphérique, nous considérons nos résultats comme une preuve supplémentaire que les cycles photochimiques impliquant l'ozone permettent le transfert d'anomalie isotopique entre l'ozone et les oxydes d'azote, puis le nitrate atmosphérique. Cette hypothèse, qui avait servi de base pour un travail réalisé en Californie [5], se trouve ainsi renforcée par cette étude en conditions naturelles dans un contexte de forte variabilité de la teneur en ozone.

Afin d'affiner l'interprétation de ces mesures, il est nécessaire de quantifier le couplage isotopique entre les espèces en présence. L'usage classique des isotopes stables se fonde sur les fractionnements isotopiques associés à des phénomènes physico-chimiques que l'on

Encadré 2

Technique analytique de mesure simultanée de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ pour des échantillons naturels de nitrate

La technique employée pour cette étude a été adaptée à partir de la méthode développée par Michalski *et al* [5]. Les particules atmosphériques sont collectées sur un filtre en papier (Whatman 41) à l'aide d'un dispositif de pompage haut débit ($1 \text{ m}^3/\text{min}$). Chaque échantillon intègre trois à quatre jours de collecte, soit les espèces chimiques contenues dans $10\,000 \text{ m}^3$ d'air en moyenne. Ceci correspond à une quantité de nitrate de l'ordre de 5 à $10 \mu\text{mol}$ pour chaque échantillon. Le contenu ionique stocké sur les filtres est ensuite dissous dans de l'eau ultra-pure. Par chromatographie ionique, le nitrate est isolé des autres ions et récupéré sous forme d'acide nitrique, qui est converti à son tour en nitrate d'argent à l'aide d'une membrane échangeuse d'ions. Le nitrate d'argent est évaporé à sec, puis repris dans de l'eau ultra-pure et transféré dans des capsules en argent. Par évaporation, on obtient un cristal de AgNO_3 . Ce produit est brûlé à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ dans une ligne de décomposition thermique sous vide, ce qui produit un mélange d'oxydes d'azote et de dioxygène gazeux. Par cryopiégeage à l'azote liquide, ce mélange est purifié jusqu'à obtenir du dioxygène gazeux pur, qui est à son tour transféré sur un port du spectromètre de masse à rapport isotopique (IRMS, MAT 253 Thermo Finnigan, *Dual Inlet*), où la teneur relative des trois isotopes stables de l'oxygène est mesurée.

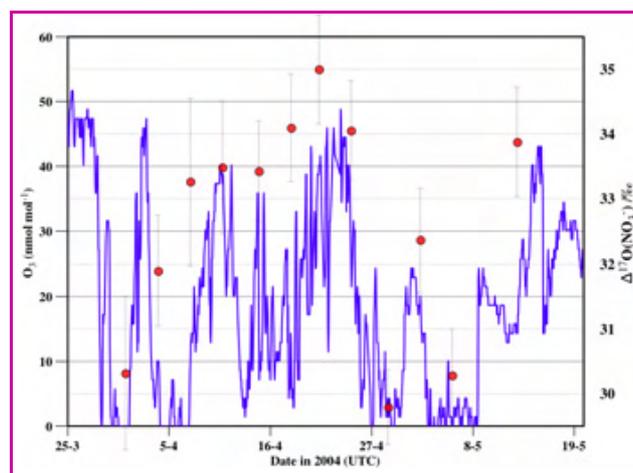


Figure 2 - Évolution temporelle conjointe de la teneur en ozone en surface (courbe violette) et de l'anomalie isotopique de l'oxygène dans le nitrate particulaire (points rouges) à Alert au printemps 2004.

Les périodes du 27/03 au 06/04 et du 27/04 au 10/05 correspondent à des épisodes de destruction de l'ozone troposphérique, au cours desquels la valeur de l'anomalie isotopique de l'oxygène dans le nitrate décroît significativement.

peut ainsi identifier ou suivre. C'est par exemple le cas des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans l'eau de pluie, dont les rapports isotopiques sont contrôlés par la température de condensation de la vapeur d'eau et par le taux de transformation de la vapeur en liquide, obéissant ainsi au formalisme de distillation de Rayleigh. Ces fractionnements sont dépendants de la masse et n'affectent aucunement la valeur de l'anomalie isotopique que nous mesurons. Nos raisonnements sont donc essentiellement fondés sur des bilans de masse, où l'on détermine l'origine des atomes d'oxygène dans la molécule étudiée, ce qui permet de connaître l'influence d'un certain nombre d'acteurs chimiques lors des étapes de sa formation. Cette approche est illustrée figure 3, où les anomalies respectives portées par les atomes d'oxygène impliqués sont figurés par un code de couleur, permettant de suivre les transferts d'atomes d'oxygène, et donc d'anomalie isotopique, au cours des réactions chimiques.

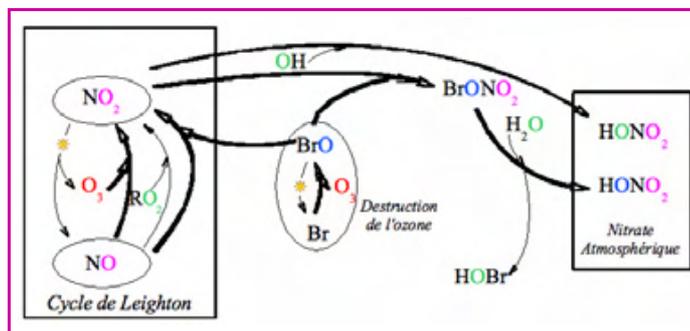


Figure 3 - Schéma simplifié des interactions chimiques entre ozone, composés bromés et oxydes d'azote dans la basse atmosphère arctique après le lever de soleil.

Le code de couleur permet de « suivre » un atome d'oxygène lors de la formation du nitrate atmosphérique, chaque couleur étant caractéristique d'une anomalie isotopique donnée (vert : 0 ‰, rouge : 35 ‰, bleu : 44 ‰, violet : variable selon les cinétiques relatives au sein du cycle de Leighton à un instant donné, voir texte). BrO est une espèce clef du fonctionnement chimique de l'atmosphère arctique, participant aux réactions de destruction de l'ozone et aux cycles chimiques impliquant les oxydes d'azote, comme le mettent en évidence les analyses isotopiques.

La formation du nitrate atmosphérique se fait par le biais de deux cycles photochimiques imbriqués (*figure 3*) : dans un premier temps, les précurseurs du nitrate que sont les oxydes d'azote NO et NO₂ participent au cycle de Leighton, au cours duquel NO₂ est photolysé en NO, libérant un atome d'oxygène qui se recombine avec une molécule d'oxygène pour former de l'ozone. NO est quant à lui oxydé en NO₂ par trois oxydants majoritaires dans l'Arctique : l'ozone (O₃), les radicaux peroxy-alkyls (RO₂, où R note H ou une chaîne carbonée) et le radical monoxyde de brome (BrO), participant aussi à la destruction de l'ozone des basses couches de l'atmosphère arctique. Ces trois oxydants possèdent des signatures isotopiques distinctes. Par exemple, l'anomalie isotopique de l'ozone ($\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$) est de l'ordre de 35 ‰ [6], celle des radicaux peroxy-alkyls est négligeable, et celle de BrO est supérieure à celle de l'ozone (de l'ordre de 44 ‰), à cause du mécanisme de la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$ et de la distribution spécifique des isotopes de l'oxygène au sein de la molécule d'ozone [7]. A l'équilibre photochimique, $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2)$ dépend donc des cinétiques comparées de ces trois réactions d'oxydation et des signatures isotopiques associées à ces trois oxydants.

Par suite, le nitrate atmosphérique est produit par oxydation de NO₂, soit par les radicaux OH, soit par la formation de bromonitrate ($\text{BrO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{BrONO}_2$). L'hydrolyse de ce dernier conduit à la formation de nitrate atmosphérique. OH ne possède pas d'anomalie isotopique, donc le mode de production de nitrate auquel il participe tend à diluer l'anomalie portée initialement par NO₂. Au contraire, l'étude fine des mécanismes chimiques nous apprend que lors de l'hydrolyse de BrONO₂, l'atome d'oxygène incorporé au nitrate provient initialement de BrO (avec $\Delta^{17}\text{O}(\text{BrO})$ de l'ordre de 44 ‰), et non de la molécule d'eau impliquée dans l'hydrolyse.

Ainsi, l'anomalie isotopique du nitrate atmosphérique dépend essentiellement de la valeur de l'anomalie portée par NO₂ et de la proportion entre les deux mécanismes de formation du nitrate à partir de NO₂ (impliquant OH ou BrO).

Les variations temporelles importantes de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, corrélées à celles de l'ozone, sont quantitativement compatibles avec les teneurs en ozone, BrO et RO₂ [7], mesurées lors des épisodes de destruction de l'ozone des basses couches de la troposphère arctique. Par ailleurs, comme le montre la *figure 2*, les valeurs mesurées lors de cette campagne s'échelonnent entre 29 et 34 ‰, soit plus de 8 ‰ au-dessus de celles mesurées en Californie à la même période de l'année [5]. Ce décalage est la preuve de l'importance de l'hydrolyse du bromonitrate comme source de nitrate atmosphérique. Bien que cette réaction soit mise en avant depuis longtemps pour expliquer une partie du recyclage des composés bromés actifs participant à la destruction catalytique de l'ozone arctique, nous apportons la première preuve expérimentale de son impact sur la production du nitrate atmosphérique [7].

Ainsi, notre approche basée sur de simples bilans de masse et des réactions principales permettent d'interpréter l'essentiel des observations et d'apporter des informations mécanistiques supplémentaires concernant la chimie atmosphérique de la basse atmosphère polaire.

Conclusion

Cette étude montre qu'à des variations locales de teneur en ozone en zone polaire correspond une empreinte isotopique significative sur le nitrate atmosphérique, malgré

une grande variété de situations météorologiques et de sources possibles d'oxydes d'azote (transport à longue distance, émission locale par le manteau neigeux, décomposition thermique d'« espèces réservoirs »...). Le cycle de Leighton permet donc une mise en équilibre rapide de la composition isotopique des oxydes d'azote avec les teneurs atmosphériques d'ozone, de BrO et de radicaux peroxy-alkyls. Ces études isotopiques permettent d'explorer les mécanismes de formation du nitrate atmosphérique, en lien avec la chimie de l'ozone. Cette étude montre par exemple le rôle majeur que joue l'hydrolyse du bromonitrate dans la formation de nitrate atmosphérique dans l'Arctique, et constitue un test concluant de l'applicabilité des anomalies isotopiques aux études mécanistiques dans l'atmosphère.

En outre, ce lien offre peut-être la possibilité d'accéder aux concentrations passées en ozone à partir de la composition isotopique du nitrate contenu dans les carottes de glace. Si le nitrate, comme nous le montrons, enregistre un signal isotopique que l'on peut relier à la teneur passée en ozone et, partant, à la capacité oxydante des atmosphères passées, alors il existe un espoir que des reconstructions de la capacité oxydante de l'atmosphère (COA) puissent être établies sur la base de mesures de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. Cela permettrait d'affiner les mécanismes décrivant les interactions entre la chimie de l'atmosphère (largement contrôlée par la COA) et le climat, dont une représentation fiable manque cruellement pour la compréhension des climats passés et pour affiner les prévisions sur le climat de la Terre. La chimie réactive atmosphérique a trop longtemps été absente des grands modèles numériques consacrés à l'étude du climat. Son importance étant désormais reconnue, il revient à la communauté des chimistes de l'atmosphère d'inventer des moyens de tester les prédictions de ces modèles, à la fois à l'époque contemporaine et dans les archives glaciaires, afin de les valider et de les améliorer. Dans ce contexte, nos études ne constituent qu'un premier pas : il reste à étudier, par exemple, l'impact des phénomènes de transformation du nitrate dans le manteau neigeux sur $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, et la fonction de transfert air/neige pour la composition isotopique du nitrate.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement Sunling Gong et Jan Bottenheim, du Service Météorologique du Canada (Toronto, ON), pour leur implication dans la collecte des échantillons à Alert, ainsi que Jean-Luc Jaffrezo pour la mise à disposition de la chromatographie ionique analytique, et Slimane Bekki, du Service d'Aéronomie (IPSL, Paris), pour l'apport de son expérience de la modélisation. Ils remercient également l'Institut Paul Émile Victor (IPEV) pour son soutien à la recherche polaire, la Fondation Balzan pour son aide à l'achat du spectromètre de masse. Cet article, aux frontières de *L'Actualité Chimique*, a pu voir le jour grâce au concours de la Société Française des Isotopes Stables*.

Note et références

- * Ndlr : les Journées « Jeunes chercheurs » organisées par la Société Française des Isotopes Stables ont eu lieu les 19 et 20 octobre 2005. Le premier prix a été décerné à Samuel Morin. Des articles sur les isotopes stables et leurs applications rédigés par les autres lauréats de ces journées seront publiés prochainement dans nos colonnes.
- [1] Thiemens M.H., Heidenreich J., The mass-independent fractionation of oxygen: a novel isotope effect and its possible cosmochemical implications, *Science*, **1983**, 219, p. 1073.

- [2] Savarino J., Thiemens M.H., L'ozone, une molécule hors la loi : comment une anomalie chimique devient un outil d'investigation, *La Recherche*, **2001**, 348, p. 40.
- [3] Barrie L., Bottenheim J.W., Rasmussen R., Schnell R., Crutzen P.J., Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic troposphere, *Nature*, **1988**, 334, p. 138.
- [4] Dominé F., Shepson P., Air-snow interactions and atmospheric chemistry, *Science*, **2002**, 297, p. 1506.
- [5] Michalski G., Scott Z., Kabling M., Thiemens M., First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, **2003**, 30(16), 10.1029/2003GL017015.
- [6] Johnston J., Thiemens M., The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments, *J. Geophys. Res.*, **1997**, 102(D21), p. 25395.
- [7] Morin S., Savarino J., Bekki S., Gong S., Bottenheim J.W., Pronounced signature of arctic surface ozone depletion events after polar sunrise on $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2006**, 6, p. 6255.



S. Morin

Samuel Morin¹ est doctorant et **Joël Savarino²** est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement (LGGE-CNRS) de Grenoble*.



J. Savarino

* LGGE-CNRS, Université Joseph Fourier, 54 rue Molière, 38400 Saint Martin d'Hères.

¹ Tél. : 04 76 82 42 30. Fax : 04 76 82 42 01.

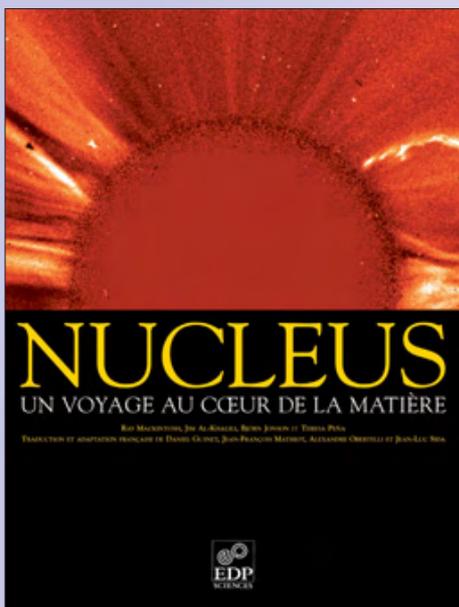
Courriel : samuel.morin@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

² Tél. : 04 76 82 42 51. Fax : 04 76 82 42 01.

Courriel : joel.savarino@lgge.obs.ujf-grenoble.fr



ATTENTION, DESCENTE VERTIGINEUSE... !



NUCLEUS UN VOYAGE AU CŒUR DE LA MATIÈRE

NOUVEAUTÉ

R. Mackintosh, J. Al-Khalili, B. Jonson et T. Peña

Traduction et adaptation française de D. Guinet, J.-F. Mathiot, A. Obertelli et J.-L. Sida
Préface d'Édouard Brezin

Jamais la matière, si banale et si mystérieuse, n'avait été approchée d'aussi près, jamais elle ne nous était apparue aussi belle et fascinante.

Nucleus nous amène dans ce voyage pour explorer le cœur de l'atome, là où se cache le noyau entouré de son nuage d'électrons : décrivant avec simplicité ses propriétés surprenantes et la manière dont les scientifiques ont construit le modèle standard pour en rendre compte, ce livre aborde la physique nucléaire comme jamais nous ne l'avons apprise...

Car cette science est aujourd'hui au centre des recherches les plus déterminantes de notre époque : énergie, médecine, astrophysique, pour n'en citer que les aspects les plus visibles ; elle porte également l'image d'un formidable essor humain et technologique qui, du laboratoire des Curie aux accélérateurs de particules actuellement en construction, symbolise la quête de l'humanité pour mieux comprendre ses origines, et préparer son avenir. Cet ouvrage richement illustré s'adresse à un large public.

Ses auteurs, Ray Mackintosh, Jim Al-Khalili, Björn Jonson et Teresa Peña sont des experts de la physique nucléaire et des vulgarisateurs chevronnés. La version française de **Nucleus** a été adaptée, mise à jour et enrichie d'illustrations supplémentaires. Quatre chercheurs de la division de physique nucléaire de la Société française de physique (SFP) ont assuré la traduction : Daniel Guinet, spécialiste de la physique des ions lourds, et professeur de physique subatomique à l'université Claude Bernard de Lyon ; Jean-François Mathiot, théoricien spécialiste des interactions élémentaires entre nucléons, et directeur de recherches au CNRS de Clermont-Ferrand ; Alexandre Obertelli physicien au CEA à Saclay ; et Jean-Luc Sida directeur du service de physique nucléaire du CEA à Bruyères-Châtel.

Ce livre s'est vendu à 20 000 exemplaires en Angleterre, et a été traduit en 15 langues. Désormais, l'édition française vous attend...

• Nov. 2006 • ISBN 2-86883-933-9 • 144 pages • 24 €

www.edpsciences.org

Imagerie multi-échelle : de l'électrochimie à la biologie

Neso Sojic

Résumé

« Voir » l'infiniment petit est un rêve très ancien qui se réalise progressivement depuis une à deux décennies. Cet article présente de nouvelles approches en physico-chimie analytique permettant de sonder simultanément à distance les échelles micro- et nanométriques, et aussi de relier les informations recueillies à ces deux longueurs fondamentales. En effet, malgré la course indispensable et souvent effrénée vers le « nano », de nombreux processus ou questions en chimie, physique ou biologie demeurent à l'échelle micrométrique/submicrométrique. L'approche des auteurs repose sur l'élaboration de nanocapteurs à partir de faisceaux ordonnés de fibres optiques. A partir de ce matériau initial, différents réseaux haute densité de nanocapteurs fonctionnant en parallèle et permettant d'acquérir une grande quantité d'informations de nature électrochimique et/ou optique ont été développés. Il s'agit d'une part de réseaux de nanocapteurs électrochimiluminescents pour la bioanalyse, et d'autre part de réseaux de nanosondes pour la microscopie à champ proche optique. Les atouts de cette approche d'imagerie à distance offrent l'opportunité d'explorer des environnements complexes dans leur globalité. Une première application porte sur l'étude de la dynamique d'un processus électrochimique tel que la formation de gradients de concentration s'établissant au niveau d'une couche de diffusion. Une autre facette de ce travail est orientée vers l'imagerie *in vivo* des cellules formant la peau humaine.

Mots-clés

Nanofabrication, faisceau de fibres optiques, réseaux de nanocapteurs, électrochimiluminescence, champ proche optique, cornéocytes.

Abstract

Multi-scale imaging: from electrochemistry to biology

Visualizing events at the ultimate scale of molecules is an ancient dream that has become true over the last one or two decades. In this review, some new approaches in analytical physico-chemistry which allow probing remotely and simultaneously the micrometer and the nanometer scales are presented. In addition, the information collected at these two fundamental lengths is inter-related. Indeed, despite the rush towards the « nano », several essential issues remain to be understood at the micrometer/submicrometer scale in chemistry, physics and biology. The author's approach is based on the fabrication of nanosensors using coherent optical fiber bundles. From this starting material, different high-density arrays of nanosensors have been developed, allowing collecting a large amount of electrochemical and/or optical information. Electrochemiluminescent nanosensor arrays have thus been developed for the bioanalytical chemistry field. Furthermore, nanoprobe arrays for near-field optical microscopy have been fabricated. This global remote imaging approach allows investigating complex phenomena, such as the dynamics of concentration gradients or the generation mechanism of electrochemiluminescent species. Another typical application is focused on the *in vivo* imaging of skin cells.

Keywords

Nanofabrication, optical fiber bundle, nanosensor arrays, electrochemiluminescence, near-field optics, corneocytes.

La chimie analytique a été classiquement orientée vers l'étude d'échantillons homogènes du point de vue spatial. Cependant, pour approfondir la compréhension de nombreux phénomènes physico-chimiques et biochimiques, il est progressivement devenu fondamental d'étudier la dynamique des événements se produisant à l'échelle micrométrique ou nanométrique. La détection sélective résolue en temps de flux chimiques locaux impliquant des femtomoles, voire des attomoles, est ainsi devenue un enjeu essentiel dans de nombreux domaines : biologie cellulaire, neurobiologie, catalyse, corrosion, microélectronique, etc. Ces besoins pressants ont alimenté la miniaturisation des outils de mesure, jusqu'à atteindre la taille nanométrique pour certains. Cette évolution permet d'obtenir une résolution spatiale adéquate et d'analyser finement des volumes confinés. Par ailleurs, elle ouvre la voie à la mesure d'un nombre infime de molécules dans des

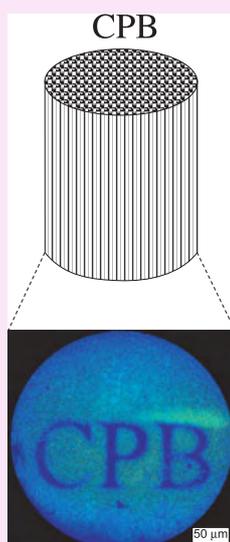
environnements souvent complexes. Pour conserver une vision complète de l'ensemble du processus, deux approches peuvent alors être suivies : soit effectuer une mesure locale et la répéter en différents points pour explorer l'ensemble de l'échantillon, soit développer des réseaux de nanocapteurs pouvant fournir directement « l'image chimique » globale.

L'esprit de cette recherche est orienté vers le développement de nouvelles approches analytiques combinant l'extrême richesse des outils, des concepts, et des techniques de l'électrochimie, de l'imagerie et de l'optique. Cette dualité se révèle féconde et ouvre les portes à de multiples applications en bioanalyse. Comme l'optique, l'électrochimie est une science aux multiples facettes permettant de l'utiliser à la fois comme principe de détection, mais aussi par exemple comme outil de nanofabrication.

Encadré 1

Le faisceau de fibres optiques

Un faisceau de fibres optiques est constitué de plusieurs milliers de fibres optiques individuelles (également appelées cœurs). Chaque cœur est entouré d'une gaine optique pour transmettre la lumière par réflexion totale interne. Leur arrangement ordonné d'une extrémité à l'autre du faisceau permet de transmettre une image sans déformation avec une résolution micrométrique. La *figure* ci-contre, qui illustre les performances de résolution spatiale et de transmission d'image, montre l'image d'un faisceau de 6 000 cœurs de 1,5 microns de rayon. Ce type d'objet est couramment utilisé en endoscopie ou comme éléments d'optique. Les propriétés de tels faisceaux de fibres optiques ont été exploitées, notamment par le groupe de David R. Walt, pour développer des réseaux de capteurs fluorescents ainsi que pour mettre au point des nez artificiels et des biopuces à ADN (www.illumina.com).



Nous en présentons quelques aspects marquants dans cet article en passant de l'électrochimie à la biologie.

Réseau de nanocapteurs : applications à l'imagerie électrochimiluminescente

L'électrochimiluminescence (ECL ou luminescence électrogénérée) peut être considérée comme le fruit du mariage intime et réussi entre les propriétés électrochimiques et spectroscopiques d'un luminophore [1]. En fait, l'ECL est l'émission lumineuse qui a été initiée par un transfert électronique se produisant directement à la surface de l'électrode. Cette technique est très performante et couramment employée dans des configurations variées pour détecter de nombreux composés : le peroxyde d'hydrogène, l'oxalate, des alcaloïdes, des antibiotiques, etc. [2-4]. Différents complexes de ruthénium comportant des ligands bipyridine modifiés sont utilisés commercialement comme marqueurs ECL de biomolécules. Les applications les plus importantes sont tournées vers le diagnostic médical, tels l'immunodosage et les biopuces à ADN. Le succès de cette technique est lié à ses nombreux avantages : simplicité d'utilisation en routine, génération *in situ* du réactif, sensibilité, faible coût et stabilité. De plus, ces marqueurs ECL peuvent être détectés

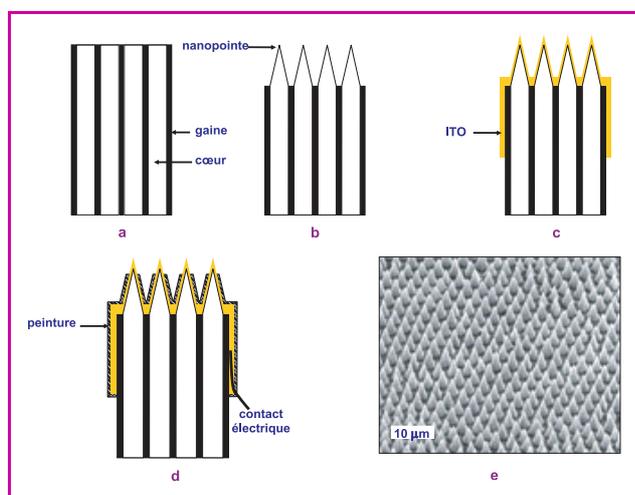


Figure 1 - (a-d) : étapes de fabrication du réseau de nanocapteurs ECL ; (e) : image obtenue en microscopie électronique à balayage de la surface du réseau final.

à des concentrations subpicomolaires avec un domaine de linéarité s'étendant sur plus de six ordres de grandeur.

Dans cet ordre d'idées, nous avons développé un réseau haute densité de nanocapteurs ECL en nous inspirant des méthodes de fabrication des nanoélectrodes et des sondes pour la microscopie en champ proche optique [5-6]. Le matériau initial est un faisceau de fibres optiques (*figure 1a*) dont le cœur et la gaine optique sont formés de silice dopée respectivement par GeO_2 et F afin d'introduire une légère variation d'indice de réfraction (3,5 %) [7-8]. Les différentes étapes de fabrication schématisées sur la *figure 1* permettent de modeler ce matériau afin de lui conférer de nouvelles propriétés. Tout d'abord, en jouant sur la différence de vitesse de dissolution du cœur et de la gaine dans une solution tamponnée de HF, un réseau de nanopointes peut être obtenu (*figure 1b*) [9-10]. La surface du réseau est ensuite recouverte par pulvérisation cathodique radiofréquence avec un semi-conducteur transparent, l'ITO⁽¹⁾ (*figure 1c*). Cet oxyde est un bon matériau d'électrode pour cette application étant donné qu'il est transparent dans le visible et stable au potentiel relativement élevé requis pour induire l'émission ECL. Enfin, en adaptant un procédé électrochimique utilisé pour fabriquer des nanoélectrodes [5, 11], l'ensemble de la surface est isolé par une peinture électrophorétique isolante à l'exception de l'apex (ou extrémité) des nanopointes (*figure 1d*). La *figure 1e* montre l'image enregistrée par microscopie électronique à balayage de la surface finale du réseau de nanocapteurs. L'ensemble de ces étapes conserve l'architecture ordonnée du faisceau initial de fibres optiques ; en d'autres termes, chaque nanocapteur est relié optiquement à la fibre optique sous-jacente [12].

Le réseau de nanocapteurs a été caractérisé par microscopie à force atomique (AFM) à pointe conductrice (*figure 2*). Cette technique permet d'acquérir l'image topographique classique obtenue avec un AFM et simultanément l'image de la résistance de contact locale de la même surface. La *figure 2a* représente l'image topographique d'une partie du réseau de nanocapteurs (80 x 80 µm) ; on peut y voir une structure régulière tout à fait similaire à celle observée préalablement par microscopie électronique à balayage (*figure 1e*). Le point le plus important est que la distribution spatiale des zones électroactives est clairement visible (*figure 2b*). Les zones sombres correspondent à des zones de plus faible résistance, donc aux sites électroactifs où l'ITO n'a pas été recouvert par la peinture isolante. Cette répartition spatiale correspond parfaitement à l'architecture du réseau de nanopointes observées par AFM. Les résultats fournis par

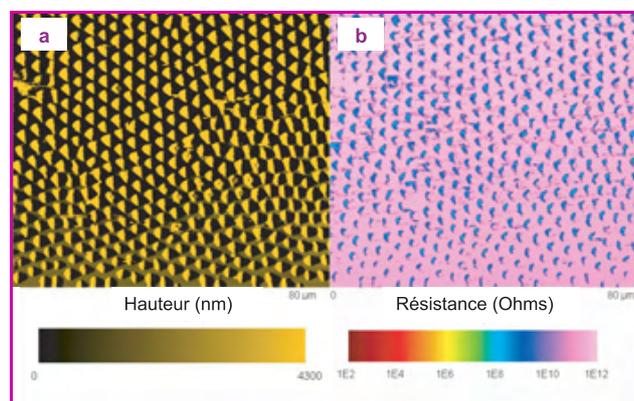


Figure 2 - Images (a) topographique et (b) électrique réalisées au niveau de la même région du réseau de nanocapteurs.

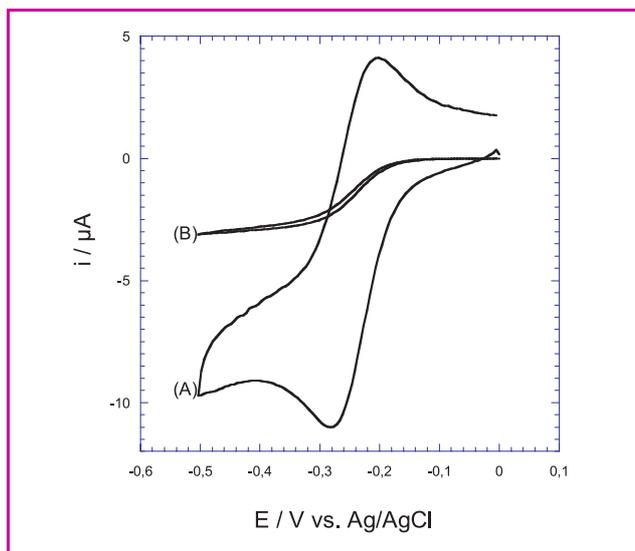


Figure 3 - Voltammogrammes cycliques du réseau de nanopointes d'ITO enregistrés avant (A) et après (B) le dépôt isolant de peinture électrophorétique.

La solution de mesure contient 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ et 1 M Na_2SO_4 .

cette méthode sont essentiels puisqu'elle démontre que la totalité des capteurs est opérationnelle.

Afin de caractériser les propriétés électrochimiques de notre réseau, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique qui peut fournir des informations qualitatives et quantitatives. La figure 3 montre les voltammogrammes cycliques du réseau de nanopointes d'ITO réalisés, dans une solution de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, avant (A) et après (B) le dépôt de peinture isolante. Avant l'étape d'isolation électrophorétique, on observe le signal transitoire classique d'une macroélectrode. Ce résultat montre également que le film ITO déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence possède d'excellentes propriétés électrochimiques. Après le dépôt de la peinture isolante, la forme ainsi que l'amplitude du signal voltamétrique sont modifiées. La forme sigmoïdale indique que les couches de diffusion individuelles ne se recouvrent pas ou de façon négligeable, et que l'on peut donc considérer les nanocapteurs comme étant indépendants du point de vue diffusionnel [13]. En supposant que tous les capteurs aient la même géométrie hémisphérique, le courant quasi stationnaire est directement relié à la valeur moyenne du rayon apparent d'un seul capteur. D'après la valeur du courant de plateau détecté, on peut calculer un rayon apparent d'un capteur de l'ordre de 300 nm.

Ce réseau de capteurs offre la possibilité d'initier l'émission ECL et, de façon concomitante, de détecter à distance la lumière transmise avec une résolution micrométrique [12]. L'ECL est générée localement au niveau de l'apex de la nanopointe et est transmise par le film transparent d'ITO (figure 4a). La lumière est ensuite guidée dans chaque cœur par réflexion totale interne jusqu'à la face proximale où son intensité est mesurée avec une caméra CCD⁽²⁾ [14]. Les performances analytiques de ce réseau de nanocapteurs ECL ont été testées avec un système ECL modèle et sont résumées sur la figure 4. Le couple $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}^{(3)}$ offre de nombreux avantages analytiques et est commercialisé pour le diagnostic clinique. En augmentant la concentration de co-réactif, l'émission ECL détectée par la caméra CCD est bien plus intense (figure 4c-d).

On observe également que l'intensité ECL de l'ensemble des nanocapteurs est mesurée simultanément à un temps donné avec une seule image. Cela montre donc que l'imagerie ECL est réalisée à distance *via* le faisceau de fibres optiques [14]. Les nanocapteurs du réseau ne sont pas adressables individuellement du point de vue électrochimique. Cependant, comme l'ECL est optiquement liée au cœur optique et que le faisceau est ordonné, les nanocapteurs sont lisibles individuellement et chacun d'entre eux sonde un environnement différent. La courbe d'étalonnage démontre la validité quantitative de cette approche ECL. De plus, ce réseau nanostructuré conserve toutes ses propriétés d'imagerie en lumière blanche [14-15] ; en d'autres termes, il est possible de « voir » simultanément l'image ECL et l'image en lumière blanche (ou par fluorescence) de l'échantillon étudié. Notre équipe travaille actuellement sur les applications bioanalytiques de ces réseaux dans les domaines des biocapteurs enzymatiques et des biopuces à ADN.

Réseaux de nanosondes pour la microscopie à champ proche optique

Depuis une à deux décennies, le rêve très ancien de pouvoir explorer l'infiniment petit se réalise progressivement et modifie certaines représentations classiques que nous avons faites nôtres. Les développements de nouvelles approches fondées sur le champ proche optique constituent une voie d'accès privilégiée pour explorer et manipuler le « nanomonde ». En effet, à l'échelle du nanomètre, la lumière se joue des lois de l'optique classique et possède un comportement relativement exotique. Par exemple, elle s'incurve au voisinage des bords des objets et peut même s'enrouler autour de ces objets en y adhérant par l'intermédiaire d'ondes évanescentes [16]. L'idée conceptuellement simple

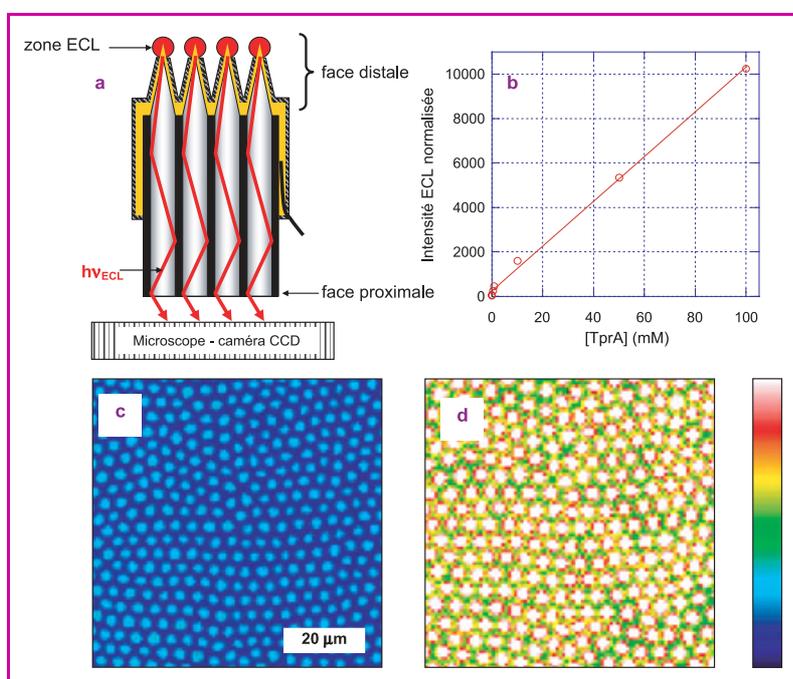


Figure 4 - (a) : schéma montrant l'ECL générée par le réseau de nanocapteurs et qui est transmise *via* le faisceau cohérent de fibres optiques ; (b) : évolution de l'intensité ECL en fonction de la concentration en TPrA dans une solution contenant également 1 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Images ECL enregistrées à travers le faisceau de fibres optiques dans une solution de 1 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et (c) 10 mM TPrA ou (d) 100 mM TPrA. La couleur blanche symbolise les intensités lumineuses plus importantes. Potentiel imposé aux réseaux d'électrodes : $E = 1,2 \text{ V/Ag}$.

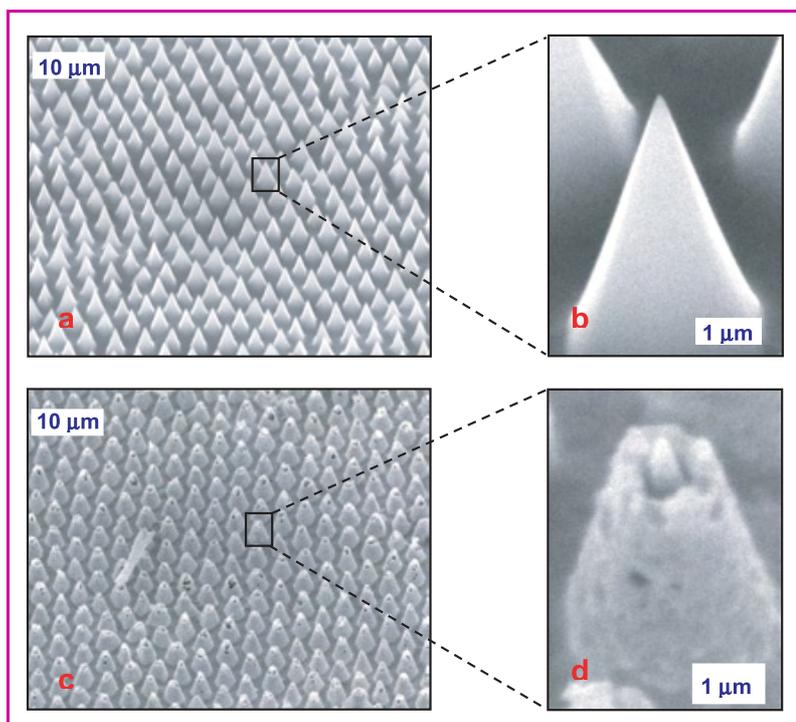


Figure 5 - Images obtenues en microscopie électronique à balayage de réseaux de nanosondes optiques sans ouverture (a-b) et avec ouverture (c-d) à différents grossissements.

pour atteindre une résolution suffisante est de confiner soit la perturbation, soit la collection de l'information au niveau nanométrique. Parmi les nombreuses méthodes développées dans ce but, la microscopie à champ proche optique est une technique puissante qui permet de « voir » des détails en s'affranchissant du critère de diffraction de Rayleigh (typiquement 300 nm dans le spectre visible) [17] : il devient ainsi possible d'acquérir des informations optiques et spectroscopiques à l'échelle nanométrique [18]. Cette microscopie utilise une nanosource lumineuse ou un nano-détecteur (suivant le mode de détection choisi) qui est placé à proximité immédiate de la surface de l'échantillon. Parmi les différentes configurations utilisées, les deux plus répandues sont basées sur des fibres optiques dont l'apex est compris entre ~ 20 et 200 nm. Dans le premier cas, la sonde est sans ouverture et il s'agit d'une pointe de structure souvent métallique [19-20] ; l'exaltation du champ se produit alors à l'extrémité de la pointe. La résolution est principalement liée à la valeur du rayon de courbure de la pointe. Dans le second cas, une ouverture de dimension sub-longueur d'onde est créée à l'apex de la fibre optique. Pour fabriquer une telle source, les côtés d'une fibre optique préalablement étirée sont recouverts par un métal réfléchissant (aluminium ou or) afin de confiner la lumière provenant d'un laser au niveau de l'ouverture optique de dimension nanométrique formée à l'extrémité de la fibre [17]. La lumière émanant d'une telle nano-ouverture va interagir fortement avec la matière située à proximité immédiate, dans son champ proche, avant que les effets liés à la diffraction ne dégradent la résolution spatiale. Les phénomènes d'exaltation locale qui en résultent sont notamment utilisés pour explorer ces objets à l'échelle nanométrique. La résolution latérale dépend du degré de confinement de la lumière et est donc fonction de la dimension de la nano-ouverture et de la distance entre la sonde et la surface de l'échantillon. Cette microscopie se caractérise donc essentiellement par l'exploitation des

propriétés non propagatives de la lumière ; un point essentiel étant cependant la conversion de l'onde évanescente codant l'information nanométrique en onde détectée en champ lointain.

En s'inspirant des méthodes de fabrication des nanoélectrodes et des nanosondes optiques, nous avons réalisé deux types de réseaux ordonnés [21-22]. Le réseau de nanosondes sans ouverture (figure 5a-b) est préparé par dissolution chimique sélective du faisceau cohérent de fibres optiques. Le rayon de courbure de chaque nanopointe optique est inférieur à 50 nm [10] et chaque nanopointe correspond à un cœur optique. Pour le réseau de nano-ouvertures (figure 5c-d), les étapes sont en partie similaires à celles employées pour préparer le réseau de nanocapteurs ECL décrit précédemment. Cependant, une première différence fondamentale réside dans le choix du matériau conducteur : à la place de l'ITO, une couche d'or est déposée par pulvérisation cathodique. En changeant de métal, on modifie complètement les propriétés optiques. En effet, l'or est un matériau réfléchissant (épaisseur de peau pour la lumière visible ~ 30 nm [23]), permettant de confiner la lumière excitatrice qui est alors guidée dans chaque cœur jusqu'à l'apex de la nanopointe. La dernière étape de fabrication est la formation de la nano-ouverture par attaque chimique ou électrochimique de l'apex (figure 5c-d) [22]. Le résultat final est visible sur la figure 5d. Une nano-ouverture est constituée de l'apex de la nanopointe qui est entouré par un manteau d'or et de la peinture électrophorétique. En jouant sur les conditions de fabrication, nous avons pu également moduler la taille moyenne des nano-ouvertures entre 95 et 270 nm dans un réseau donné [15].

Les propriétés optiques de ces réseaux de nano-sondes ont été caractérisées en champ lointain pour les polarisations P (polarisation parallèle au plan d'analyse) et S (polarisation perpendiculaire au plan d'analyse). L'intensité transmise par le réseau est mesurée en fonction de l'angle d'incidence θ d'un laser polarisé linéairement (figure 6a) [22]. En faisant tourner la polarisation du laser, on accède à des informations sur l'anisotropie dans l'émission d'un réseau de nanosondes. La dépendance angulaire de l'intensité normalisée détectée en champ lointain est représentée sur la figure 6b en polarisation P pour des réseaux de différentes nanosondes. Pour les nanosondes sans ouverture, le profil est relativement étroit. Par contre, nous observons une évolution différente suivant le rayon des nano-ouvertures : lorsque leur rayon diminue, le profil tend à s'élargir. Ce comportement est caractéristique d'un objet dont la dimension est inférieure à la longueur d'onde. En fait, chaque nano-ouverture diffracte la lumière transmise. Une autre propriété importante concerne la transmission aux grands angles : on constate que pour $\theta > 40^\circ$, l'intensité transmise est d'autant plus grande que le rayon des ouvertures est faible [24]. Par ailleurs, l'allure lisse et la symétrie du profil angulaire montrent que la distribution de taille des nano-ouvertures varie peu autour d'une valeur moyenne dans un même réseau. La forme de la courbe est très sensible à la qualité du film d'or. En effet, des défauts dans celui-ci et donc des « fuites » se révéleraient par un profil d'émission irrégulier. Ce résultat est corroboré par les images obtenues par microscopie électronique à balayage et par AFM à pointe conductrice (données non présentées) [24-25].

Connaissant la longueur d'onde, il est possible de caractériser les propriétés optiques et de déterminer le rayon de la nano-ouverture optique jusqu'à une valeur limite de $\lambda/6$ [26].

Les largeurs à mi-hauteur des profils angulaires varient en fonction de la taille de l'ouverture. Les valeurs estimées à partir des données en champ lointain sont en très bon accord avec les valeurs moyennes obtenues par microscopie électronique à balayage [24]. La caractérisation en champ lointain de ces réseaux a montré que les sondes étaient indépendantes du point de vue optique [24] ; en d'autres termes, chaque élément du réseau peut sonder un nano-environnement différent [27]. Comme l'information collectée par l'ensemble des 6 000 sondes peut être lue simultanément *via* le faisceau avec une caméra CCD, cette approche en réseaux permet donc d'acquérir une information optique et spectroscopique résolue simultanément à l'échelle nanométrique et à l'échelle micrométrique [28]. Ces caractéristiques sont particulièrement bien adaptées pour l'étude *in vivo* d'échantillons biologiques, cellules et structures multicellulaires. En effet, étant donné la taille typique de ces éléments, il est précieux de pouvoir sonder et relier les informations recueillies à ces deux échelles caractéristiques.

« Voir » la dynamique d'une couche de diffusion plane

Un grand nombre de processus en chimie et en biologie sont contrôlés par la direction et la forme des gradients de concentration de molécules actives. Par exemple, en neurobiologie, l'orientation de gradient de concentration d'espèces chimiotactiques (NGF⁽⁴⁾, AMPc⁽⁵⁾, Ca²⁺, etc.) guide la navigation axonale jusqu'à des récepteurs spécifiques lors du développement du système nerveux. De même, l'efficacité de la transmission neuronale au niveau des synapses est intimement contrôlée par les flux locaux de neurotransmetteurs et par le confinement spatial de ces vecteurs de l'information [29-30]. Une autre illustration de l'importance de pouvoir mesurer les profils de concentration se retrouve tout naturellement en électrochimie. En effet, le courant faradique reflète la valeur du gradient de concentration de l'espèce électroactive au voisinage de la surface de l'électrode.

La grande majorité des méthodes de mesure de profils de concentration est basée sur des techniques d'analyse locale, telles que la microscopie électrochimique à balayage (SECM) ou la microscopie Raman confocale [31-33]. L'approche que nous avons suivie permet de « voir » la dynamique de gradients de concentration se développant au voisinage d'une macroélectrode. Son principal intérêt est de fournir instantanément une image globale de la couche de diffusion. Cette approche repose sur l'utilisation d'un faisceau poli de fibres optiques. L'idée de base est de positionner le faisceau perpendiculairement à la surface de l'électrode [34]. Le faisceau sert à exciter la photoluminescence⁽⁶⁾ d'une solution contenant Ru(bpy)₃²⁺ en plus d'un électrolyte support. Une fraction de la lumière émise est collectée par le même faisceau avant d'être visualisée par un microscope épifluorescent équipé d'une caméra CCD. Ainsi, chaque fibre individuelle sonde localement la concentration de cette espèce photoluminescente, sans interférer avec la diffusion plane des espèces. Lorsqu'un potentiel de 1,2 V/Ag est appliqué à la macroélectrode (valeur correspondant au palier limite de diffusion), Ru(bpy)₃²⁺ est oxydé en Ru(bpy)₃³⁺, générant ainsi une espèce non luminescente. En suivant les variations locales de la photoluminescence, il devient alors possible de cartographier la distribution spatiale de Ru(bpy)₃²⁺.

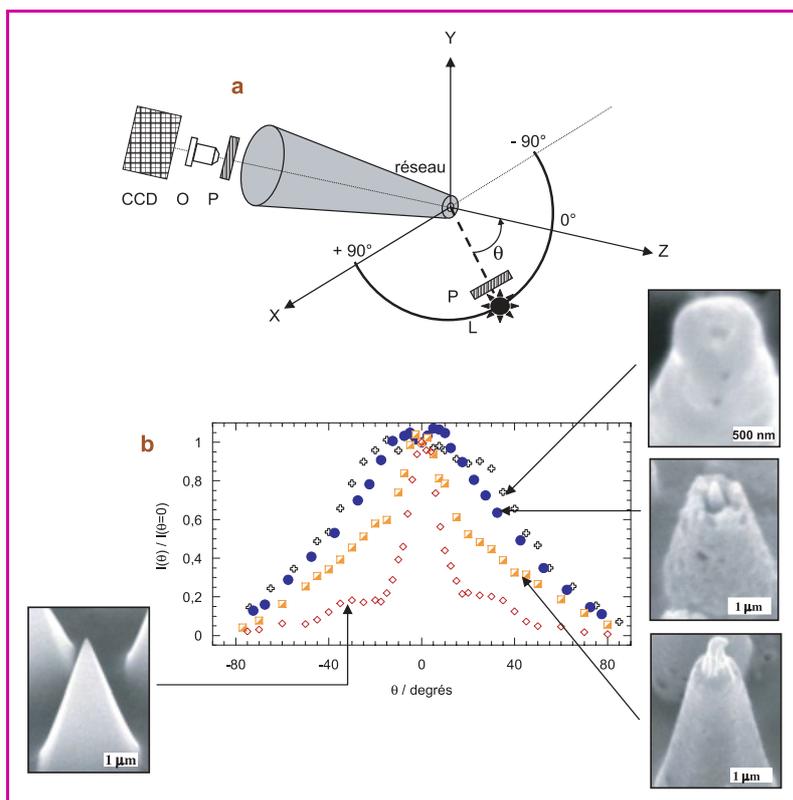


Figure 6 - (a) : montage expérimental de caractérisation en champ lointain. Le réseau de nanosondes est situé à l'origine des axes ; (b) : profil angulaire de l'intensité normalisée transmise par des réseaux de nanosondes optiques sans et avec ouvertures.

Les mesures ont été réalisées en polarisation P. L : laser He-Ne ; P : polariseur ; O : objectif ; CCD : caméra CCD.

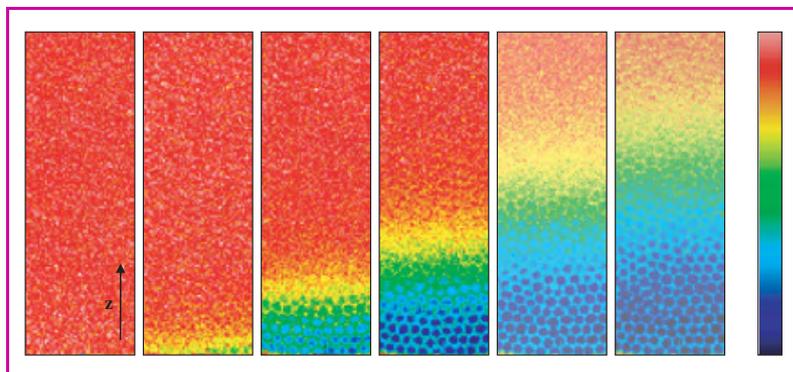


Figure 7 - Séquence d'images normalisées enregistrées *via* le faisceau de fibres optiques à différents temps (0 ; 0,05 s ; 0,1 s ; 0,2 s ; 0,4 s et 0,8 s) permettant de visualiser la dynamique d'une couche de diffusion plane par photoluminescence.

La figure 7 montre une séquence d'images normalisées de photoluminescence collectées *via* le faisceau de fibres optiques [34]. Chaque image représente le profil de photoluminescence qui est enregistré pendant 10 ms ; cette valeur correspond au temps minimal d'exposition de la caméra CCD. L'intensité de photoluminescence est plus faible au voisinage de la surface de l'électrode, zone où Ru(bpy)₃²⁺ est consommé. Sur cette séquence, on peut voir clairement que cette « vague de diffusion » se propage au cours du temps en s'éloignant de la surface de la macroélectrode vers le sein de la solution. Les profils de photoluminescence peuvent ainsi être enregistrés à un instant donné et corrélés aux profils de concentration.

Un bon accord est observé aux différents temps entre les profils théoriques et expérimentaux, sauf au voisinage immédiat de l'électrode (figure 8). En effet, un écart significatif existe pour des distances de quelques microns. Cette divergence est observée aux différents temps et s'accroît pour les temps plus longs. En se basant sur l'évolution de l'écart expérience/théorie, nous avons pu montrer qu'il s'agissait probablement d'un effet dynamique de filtre interne primaire (lié à l'absorbance du milieu à la longueur d'onde d'excitation). L'ensemble de ces résultats permet de valider notre approche d'imagerie globale de profils de concentration au voisinage d'une interface électrochimique. Une voie que nous souhaitons explorer à l'avenir concerne la détection indirecte par fluorescence d'une espèce non fluorescente [35] mais dont les propriétés d'absorption varient en fonction de l'état redox (en jouant donc sur l'effet de filtre interne).

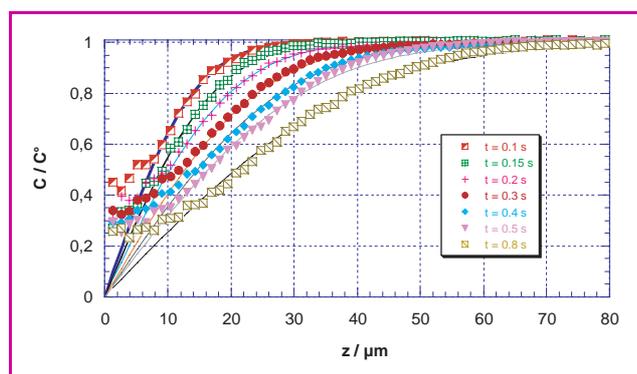


Figure 8 - Comparaison des profils expérimentaux de photoluminescence et des profils théoriques de concentration de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (traits pleins) après l'application du saut de potentiel.

Imagerie *in vivo* de cornéocytes formant le *stratum corneum* humain

Le *stratum corneum* est la couche la plus externe de la peau. Son rôle est d'être une barrière ultime entre le milieu vivant et son environnement, et donc de contrôler les échanges indispensables à cette interface. Il doit limiter l'évaporation de l'eau à partir de l'épiderme et empêcher également la pénétration de xénobiotiques⁽⁷⁾ à l'intérieur de l'organisme. Cette fonction de barrière est fondamentale pour se défendre contre l'extérieur et maintenir l'homéostasie⁽⁸⁾

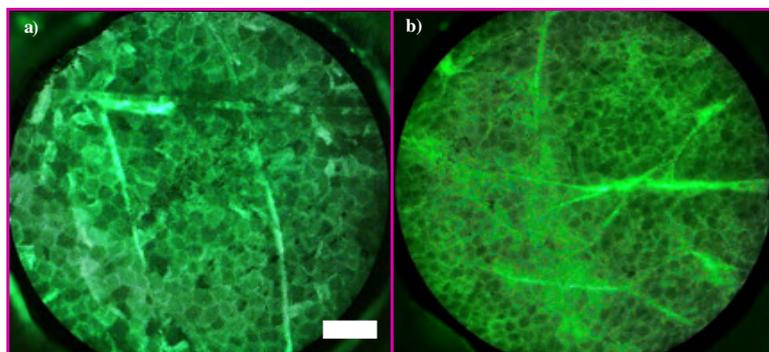


Figure 9. Image épifluorescente d'une centaine de cornéocytes de l'épiderme humain obtenue à distance par un faisceau de fibres optiques sur l'avant-bras de deux personnes âgées de (a) 64 et (b) 22 ans. Les cellules ont été marquées préalablement par la fluorescéine. Barre blanche : 100 μm .

[36]. Le *stratum corneum* est composé de cellules différenciées appelées cornéocytes. Suite à la desquamation, ces cellules sont constamment renouvelées par différenciation à partir de l'épiderme. De nombreux paramètres influent sur leur taille : exposition au soleil, âge, maladies de peau, produits cosmétiques, médicaments. De plus, la taille des cornéocytes peut être utilisée comme un marqueur d'inflammation [37]. Pour l'ensemble de ces raisons, la mesure de la dimension de ces cellules constitue un enjeu important en dermatologie et en cosmétique.

Dans ce but, nous avons développé une nouvelle méthode d'imagerie *in vivo* à distance des cornéocytes directement sur la peau humaine [38-39]. La peau est traitée par une solution contenant de la fluorescéine ; ce fluorophore a été choisi car son usage externe est approuvé par la FDA (Food and Drug Administration). Le faisceau de fibres optiques a été poli préalablement et ses propriétés ont été utilisées pour réaliser l'imagerie épifluorescente de cellules de la peau ainsi marquées. Notre approche exploite la distance de focalisation extrêmement faible (de l'ordre du champ proche optique) des fibres optiques choisies. En l'occurrence, seule la monocouche de cornéocytes la plus externe qui est en contact direct avec l'environnement est visualisée. La mesure s'effectue en mode contact en approchant le faisceau modifié de fibres optiques contre la surface de la peau humaine marquée. Une image obtenue par épifluorescence est enregistrée *via* le faisceau à l'aide d'un microscope équipé d'une caméra CCD (figure 9) [38]. Le temps de mesure est de quelques centaines de millisecondes. Sur ces images, on peut clairement visualiser la forme relativement pentagonale caractéristique des cornéocytes constituant le *stratum corneum* et leur organisation régulière. Le microrelief et différentes microstructurations de la peau sont également visibles. À l'aide de cette méthode de diagnostic, on peut facilement visualiser plus d'une centaine de cellules et donc obtenir une information statistique représentative de l'état local du *stratum corneum* chez une personne. Par exemple, la taille moyenne des cornéocytes mesurée sur deux personnes diffère fortement en fonction de l'âge (figure 9) : en vieillissant, elle augmente de près de 50 %. Des essais similaires ont également été effectués sur des prélèvements constitués d'une monocouche de cornéocytes marqués. Les résultats obtenus sont tout à fait équivalents et permettent de valider cette nouvelle approche de bio-imagerie *in vivo* [38-39]. Les avantages de la méthode sont nombreux : rapide, non toxique, indolore, non invasive et non destructive.

Conclusion

La mise en œuvre de nouvelles approches analytiques permet d'aborder l'étude de processus ou d'échantillons complexes, tels que les cellules vivantes. Les avancées récentes reposent pour une large part sur la miniaturisation et sur une convergence pluridisciplinaire. Dans cet article, nous avons essayé d'illustrer ce propos par certains de nos travaux s'inscrivant dans cette dualité féconde en montrant le cheminement indissociable (s'il était encore besoin de le rappeler) depuis la recherche fondamentale jusqu'à la recherche applicative. La combinaison de l'électrochimie et de l'optique permet ainsi de fabriquer de nouveaux outils hybrides nanostructurés qui tirent parti de leur architecture et de leur dimension pour offrir des solutions originales, notamment pour la bio-imagerie. Ces approches sont maintenant suffisamment matures pour aborder des études au niveau du Vivant.

Remerciements

Cet article est basé sur les recherches menées par des étudiants et des chercheurs post-doctorants en collaboration avec de nombreuses équipes. Je les remercie pour leur travail et leur apport essentiel à cet article. Nous remercions également le Ministère de la Recherche, le programme ACI Jeunes Chercheurs, le programme ANR Nanosciences et Nanotechnologies, la Région Aquitaine, L'Oréal et l'ENSCP, pour leur soutien financier.

Notes et références

- (1) ITO : oxyde d'indium et d'étain, « indium tin oxide ».
- (2) Une caméra CCD est l'équivalent numérique du boîtier photographique. La surface sensible n'est pas un film, mais une puce, une « matrice CCD » (« charge couple device », dispositif à transfert de charges).
- (3) TPra : tripropylamine.
- (4) NGF : « nerve growth factor », facteur de croissance du nerf.
- (5) AMPc : adénosine monophosphate cyclique.
- (6) Nous préférons utiliser le terme photoluminescence qui est plus générique, plutôt que fluorescence ou phosphorescence car l'état émetteur est un mélange d'états triplet et singulet du fait du fort couplage spin-orbite, même si le caractère triplet prédomine.
- (7) Xénobiotique : désigne en général ce qui est étranger à la vie (substance possédant des propriétés toxiques par exemple).
- (8) Homéostasie : maintien à un niveau constant, par les organismes vivants, des caractéristiques internes (température, concentrations des substances, etc.).
- [1] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical methods*, Wiley, New York, **2001**.
- [2] Kuhn L.S., Weber A., Weber S.G., *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, p. 1631.
- [3] Cohen C.B., Weber S.G., *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, p. 169.
- [4] Wang H., Xu G., Dong S., *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, p. 214.
- [5] Conyers J.L., White H.S., *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, p. 4441.
- [6] Monobe S., Naya M., Saiki T., Ohtsu M., *Appl. Opt.*, **1997**, *36*, p. 1496.
- [7] Chigusa Y., Fujiwara K., Hattori Y., Matsuda Y., *Optoelectronics*, **1986**, *1*, p. 203.
- [8] Khan S.S., Jin E.S., Sojic N., Pantano P., *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *404*, p. 213.
- [9] Pantano P., Walt D.R., *Rev. Sci. Instrum.*, **1997**, *68*, p. 1357.
- [10] Szunerits S., Garrigue P., Bruneel J.-L., Servant L., Sojic N., *Electroanalysis*, **2003**, *15*, p. 548.
- [11] Abbou J., Demaille C., Druet M., Moiroux J., *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, p. 6355.
- [12] Chovin A., Garrigue P., Vinatier P., Sojic N., *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, p. 357.
- [13] Amatore C., *Physical electrochemistry*, I. Rubinstein (ed), Marcel Dekker, New York, **1995**, p. 131.
- [14] Chovin A., Garrigue P., Sojic N., *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, p. 3751.
- [15] Sojic N., Chovin A., Garrigue P., Manek-Hönninger I., Servant L., *Spie Nanotechnology*, **2005**, *5838*, p. 1.
- [16] Tong L., Gattass R.R., Ashcom J.B., He S., Lou J., Shen M., Maxwell I., Mazur E., *Nature*, **2003**, *426*, p. 816.
- [17] Dunn R.C., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 2891.

- [18] Lewis A., Taha H., Strinkovski A., Manevitch A., Khatchatourians A., Dekhter R., Ammann E., *Nature*, **2003**, *21*, p. 1378.
- [19] Fikri R., Barchiesi D., H'Dhili F., Bachelot R., Vial A., Royer P., *Optics Commun.*, **2003**, *221*, p. 13.
- [20] Protasenko V.V., Gallagher A.C., *Nano Letters*, **2004**, *4*, p. 1329.
- [21] Chovin A., Garrigue P., Servant L., Sojic N., *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, p. 1125.
- [22] Chovin A., Garrigue P., Manek-Hönninger I., Sojic N., *Nano Lett.*, **2004**, *4*, p. 1965.
- [23] Ohstu M., *Optoelectronics*, **1995**, *10*, p. 147.
- [24] Chovin A., Garrigue P., Pecastaings G., Saadaoui H., Manek-Hönninger I., Sojic N., *Ultramicroscopy*, **2006**, *106*, p. 57.
- [25] Chovin A., Garrigue P., Sallard S., Manek-Hönninger I., Sojic N., *Proc. Opt. Fibre Sens.*, **2005**, *5855*, p. 246.
- [26] Obermüller C., Karrai K., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*, p. 3408.
- [27] Chovin A., Garrigue P., Pecastaings G., Saadaoui H., Sojic N., *Meas. Sci. Technol.*, **2006**, *17*, p. 1211.
- [28] Chovin A., Garrigue P., Sojic N., *Bioelectrochem.*, **2006**, *69*, p. 25.
- [29] Hochstetler S.E., Puopolo M., Gustincich S., Raviola E., Wightman R.M., *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, p. 489.
- [30] Amatore C., Arbault S., Bonifas I., Bouret Y., Erard M., Guille M., *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, p. 147.
- [31] Baltes N., Thouin L., Amatore C., Heinze J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 1431.
- [32] Rey I., Bruneel J.-L., Grondin J., Servant L., Lassègues J.-C., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*, p. 3034.
- [33] Amatore C., Bonhomme F., Bruneel J.-L., Servant L., Thouin L., *Electrochem. Commun.*, **2000**, *2*, p. 235.
- [34] Amatore C., Chovin A., Garrigue P., Servant L., Sojic N., Szunerits S., Thouin L., *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, p. 7202.
- [35] Tohda K., Lu H., Umezawa Y., Gratzl M., *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, p. 2070.
- [36] Lévêque J.-L., Corcuff P., *Non invasive methods for the quantification of skin functions*, P.J. Frosch, A.M. Kligman (eds), Springer Verlag, Berlin, **1993**.
- [37] Corcuff P., Lévêque J.-L., *Aging skin*, J.-L. Lévêque, P.G. Agache (eds), Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [38] Dromard T., Lévêque J.-L., Sojic N., *J. Biomed. Opt.* (soumis).
- [39] Lévêque J.-L., Sojic N., Patent PCT IB2005/05392, **2005**.



Neso Sojic

est professeur au Laboratoire d'analyse chimique par reconnaissance moléculaire de l'ENSCP* (à partir du 1^{er} janvier 2007 : groupe NanoSystèmes Analytiques de l'Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255).

Il a reçu le **prix de la division de Chimie analytique en 2005** pour l'ensemble de ses travaux.

* LACReM, ENSCPB, Université Bordeaux 1, 16 avenue Pey-Berland, 33607 Pessac.
Tél. : 05 40 00 24 96. Fax : 05 40 00 27 17.
Courriel : sojic@enscpb.fr

**L'Actualité Chimique vous invite
à visiter son 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.

La chiralité dans les complexes de métaux de transition

Des mononucléaires aux réseaux de coordination

Hani Amouri et Michel Gruselle

Résumé	Cet article, qui relate les travaux de l'équipe de recherche des auteurs, montre la richesse de la chimie organométallique et de coordination dans le domaine de la chiralité. Avec les assemblages supramoléculaires et les matériaux moléculaires, de nouveaux horizons s'ouvrent pour la synthèse asymétrique de matériaux chiraux.
Mots-clés	Chiralité, chimie organométallique, chimie de coordination, chimie supramoléculaire, dichroïsme circulaire, matériaux chiraux.
Abstract	Chirality in transition metal chemistry: from mononuclear complexes to coordination networks This article reviews the research activity of the author's group and shows the impact of organometallic and coordination chemistry in the field of chirality. Supramolecular assemblies and molecular materials open novel horizons in asymmetric synthesis of chiral materials.
Keywords	Chirality, organometallic chemistry, coordination chemistry, supramolecular chemistry, circular dichroism, chiral materials.

Les origines de la chiralité remontent à Louis Pasteur (1822-1895) dont les travaux sur l'acide tartrique ont permis de définir la notion de mélange racémique et ont conduit au premier dédoublement [1]. Il a en effet montré que les cristaux d'acide tartrique racémique étaient constitués d'un mélange 50/50 de cristaux images l'un de l'autre dans un miroir et contenant soit l'acide (+)-tartrique soit l'acide(-)-tartrique. Cette découverte est à l'origine de l'émergence d'une nouvelle discipline : la stéréochimie.

Par la suite, Lord Kelvin définit la chiralité telle que nous la concevons aujourd'hui : « *I call any geometrical figure, or group of points, chiral, and say that it has chirality, if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself* » [2].

Selon l'IUPAC, elle se définit comme suit : « *The geometric property of a rigid object (or spatial arrangement of points or atoms) of being non-superposable on its mirror image; such an object has no symmetry elements of the second kind (a mirror plane, $s = S_1$, a centre of inversion, $i = S_2$, a rotation-reflexion axis, S_{2n}). If the object is superposable on its mirror image the object is described as being achiral* » (figure 1) [3].

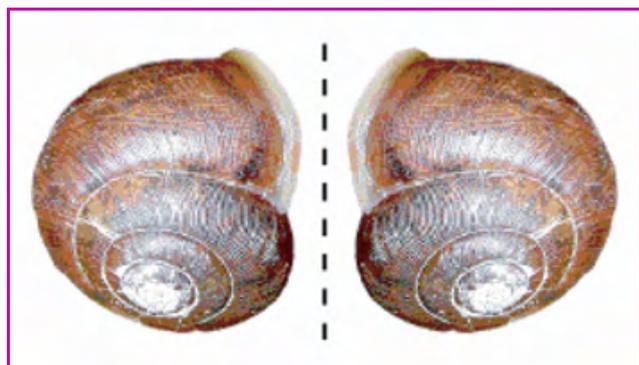


Figure 1 - La coquille d'escargot : un exemple d'objet chiral.

Compte tenu de l'importance représentée par les propriétés spécifiques de chacun des énantiomères, le dédoublement des molécules chirales dans leurs énantiomères comme la synthèse asymétrique font l'objet de recherches actives. Les lecteurs de *L'Actualité Chimique* pourront se reporter à des articles récents parus dans la revue à ce sujet [4]. Cette question est si importante que selon la FDA (US Food & Drug Administration), les brevets concernant les médicaments doivent décrire les propriétés de chacun des énantiomères⁽¹⁾.

Si Pasteur fut incontestablement celui qui ouvrit la voie au dédoublement de substances chirales en faisant le lien entre les propriétés géométriques de cristaux énantiomorphes (hémiedrisme) et les propriétés en solution de chacun des énantiomères (déviations de la lumière polarisée plane dans deux sens opposés), c'est son élève Gernez qui, avec la découverte de l'homo-cristallisation contrôlée de conglomerats, permit le dédoublement contrôlé de mélanges racémiques [5]. C'est d'ailleurs par une procédure dérivée de celle de Gernez que Werner dédoublait le premier complexe de coordination : le cobalt-hexol [6] (figure 2).

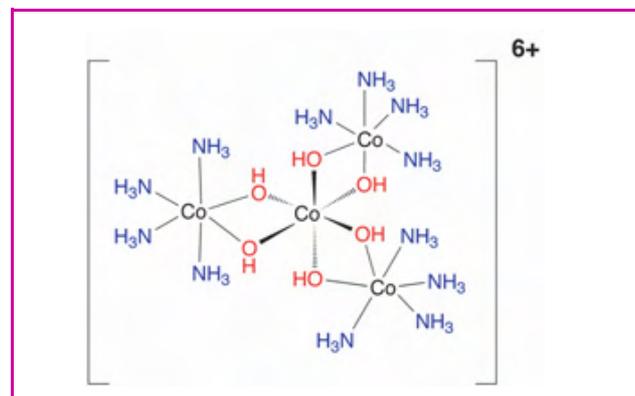


Figure 2 - Complexe (Δ) de cobalt-hexol.

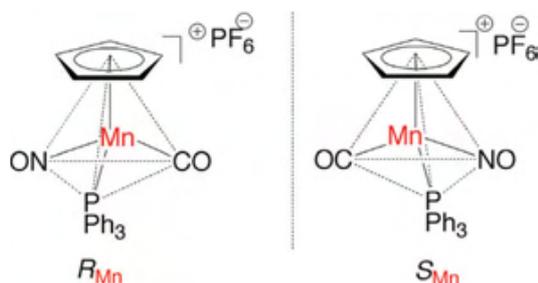
Toutes ces découvertes constituent les bases des principes fondamentaux sur lesquels s'appuient les chimistes d'aujourd'hui dans le domaine de la synthèse asymétrique. Le développement de la chimie supramoléculaire et le concept de transfert de l'information de l'échelle moléculaire au niveau supramoléculaire introduit par Lehn [7] ont influencé les recherches sur la synthèse asymétrique de matériaux moléculaires.

Si en chimie organique, le concept de chiralité est courant et la synthèse asymétrique bien étudiée, il n'en va pas de même en chimie de coordination où l'investigation systématique des conditions fixant la configuration d'un centre métallique chiral n'est que récente. Pourtant, en chimie de coordination et organométallique, la diversité directionnelle des liaisons possibles « métal-ligand » et les modes de coordination sont à la base de nombreuses « combinaisons chirales ». De plus, les auto-assemblages, sous contrôle thermodynamique, ouvrent la voie à l'édification de matériaux optiquement actifs à partir de briques élémentaires.

En retraçant les principaux travaux de notre groupe « Architectures moléculaires, auto-assemblage, reconnaissance et chiralité » sur les complexes mono-, di-, trinucéaire et les réseaux de coordination, nous ferons un état de l'art dans le domaine de la chiralité en chimie de coordination en insistant sur le problème du contrôle des configurations.

Complexes mononucléaires

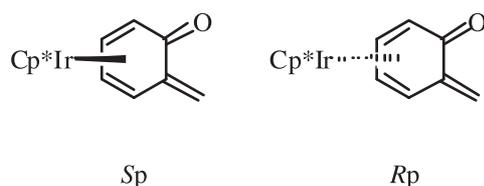
Le premier complexe organométallique mononucléaire chiral a été dédoublé en 1969 par Brunner *et al.* Il s'agit d'un complexe de manganèse tétrasubstitué $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ à structure de « tabouret de piano » [8] :



Du point de vue des éléments chiraux, les structures les plus fréquemment rencontrées dans ce domaine relèvent d'une chiralité centrée, plane ou hélicoïdale [9]. Nous développerons ainsi la préparation de complexes relevant tout d'abord d'une chiralité plane, puis d'une chiralité hélicoïdale.

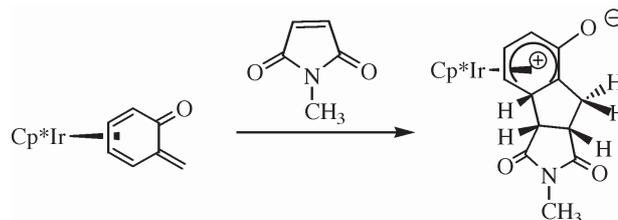
Complexe d'iridium relevant de la chiralité plane

Les complexes d'*o*-méthylène quinone (*o*-MQ) présentent une chiralité plane et existent donc sous forme de deux énantiomères nommés (*Sp*) et (*Rp*) :



Ce complexe réagit par cycloaddition [2+3] avec le *N*-méthylmaléimide. La réaction est totalement régiosélective

et diastéréosélective et conduit à la formation d'un système tricyclique [10] :



La réaction appliquée à un seul des deux énantiomères isolés par dédoublement des (*o*-MQ) permettrait de contrôler en une seule étape la configuration de trois carbones. Nous avons alors tenté de dédoubler le complexe racémique pré-curseur $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{O})][\text{BF}_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$) à l'aide de l'anion optiquement actif Δ -Trisphat découvert par J. Lacour (Δ -Trisphat = tris[tétrachlorobenzène-1,2-bis(olato)]phosphate) [11]. Nous avons de ce fait préparé les paires diastéréomériques (*Sp*)- $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{O})][\Delta\text{-Trisphat}]$ et (*Rp*)- $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{O})][\Delta\text{-Trisphat}]$. La déprotonation de ces derniers complexes devrait alors permettre d'obtenir les complexes *o*-MQ (*Rp*) ou (*Sp*) optiquement purs [12] (figure 3). Si nous avons constaté que les paires d'ions formées $[(\text{Sp}),(\Delta)]$ et $[(\text{Rp}),(\Delta)]$ entre le complexe pré-curseur et le Δ -Trisphat se distinguent en RMN du proton, le dédoublement par cette voie n'a pas été possible. Nous verrons ultérieurement que si le Δ -Trisphat est un excellent agent de déplacement chiral en RMN, il est aussi un très bon anion chiral pour le dédoublement de cations par cristallisation ou chromatographie de sels diastéréomères.

Les complexes hexacoordinés du ruthénium (II)

Les complexes hexacoordinés du ruthénium (II) par des ligands bidentates sont des exemples types de complexes relevant d'une chiralité hélicoïdale. La figure 4 représente les deux énantiomères (Δ) et (Λ) du dication $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L-L})]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine ; L-L = bipyridine fonctionnalisée).

Le dédoublement de ce type de complexe, comme leur synthèse asymétrique, ont fait l'objet de nombreux travaux [13]. Si les dédoublements de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{X}]_2$ et de $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{X}]_2$ (phen = 1,10-phénantroline, X = Cl, PF_6) sont

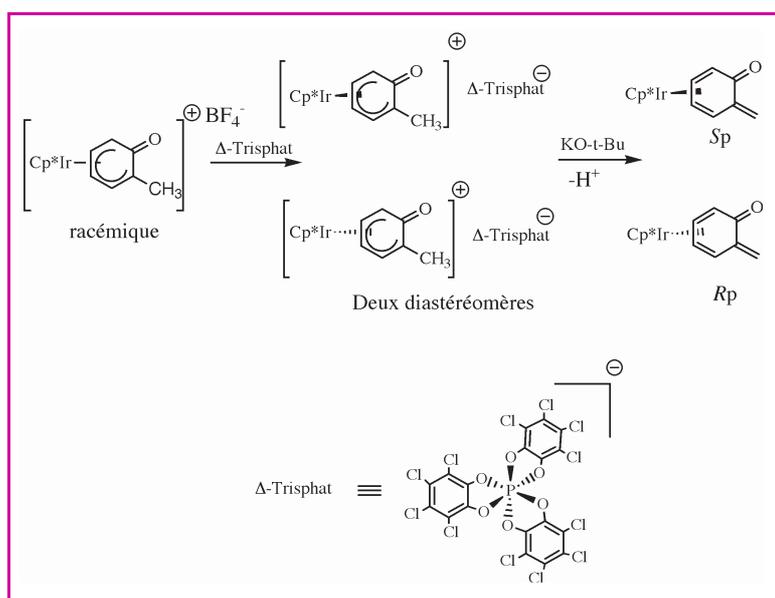


Figure 3 - Métathèse de l'ion BF_4 par le Δ -Trisphat.

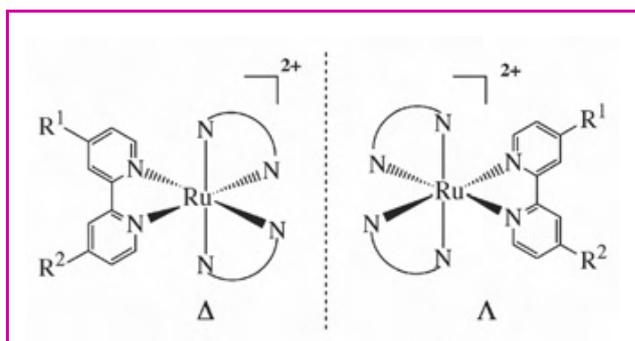


Figure 4 - Énantiomères Δ et Λ d'un complexe de ruthénium hexacoordonné.

classiques et s'opèrent en utilisant un sel de l'acide tartrique [14], la synthèse des dérivés optiquement actifs possédant un ligand bipyridyle fonctionnalisé passe par contre par le dédoublement préalable de complexes du type $[\text{Ru}(\text{L-L})_2\text{L}'_2]\text{X}_2$ où : L-L = bpy, phen ; L' = pyridine (Py), CH_3CN [15]. C'est pourquoi nous avons préalablement préparé les énantiomères (Δ) et (Λ) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L-L})](\text{PF}_6)_2$ avec L-L : H2dcbpy = acide 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine ; dcbpy = 4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine(2⁻) ; Hcmbpy = acide 4-carboxy-4'-méthyl-2,2'-bipyridine ; cmbpy = 4-carboxylate-4'-méthyl-2,2'-bipyridine(1⁻) [16].

Les interactions diastéréomériques de ces complexes dans leurs formes énantiomériquement pures ont alors été étudiées à l'échelle moléculaire avec le Δ -Trisphat comme anion, mais aussi à l'échelle supramoléculaire avec l'ADN. Les résultats obtenus montrent qu'avec le Δ -Trisphat, la paire d'ions homochirale ($\Delta\text{Ru}-\Delta$ -Trisphat^{*}) est plus intime que celle de la paire hétérochirale ($\Lambda\text{Ru}-\Delta$ -Trisphat). Avec l'ADN, nous avons montré que la constante d'affinité est plus grande pour l'énantiomère (Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Hcmbpy})](\text{PF}_6)_2$) que pour l'énantiomère (Δ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Hcmbpy})](\text{PF}_6)_2$). Ces résultats sont cependant contraires à ceux obtenus pour les complexes non substitués $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [17]. Cela indique que toute modification du ligand peut entraîner des conséquences inattendues dans le processus de reconnaissance. Ainsi pour les complexes di-carboxyliques $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H2dcbpy})](\text{PF}_6)_2$, la différence de comportement entre les énantiomères (Δ) et (Λ) porte sur la capacité de l'isomère (Δ) à cliver l'ADN. A la différence des autres complexes polypyridines de ruthénium (II), cette coupure n'a pas pour origine une activation photochimique. Si le complexe (Δ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H2dcbpy})](\text{PF}_6)_2$) coupe l'ADN linéaire, le composé racémique est lui sans effet. Il s'agit là d'une observation montrant que le dérivé obtenu sous la forme racémique n'est pas un « simple » mélange équimolaire des énantiomères, mais une forme associée inactive vis-à-vis de l'ADN. La structure d'un monocristal racémique mettant en évidence la formation d'un édifice supramoléculaire par liaisons hydrogène (figure 5) est un argument en faveur d'une telle hypothèse [17].

Si les complexes polypyridines du ruthénium (II) chargés 2⁺ sont bien connus, ceux possédant une seule charge sont plus rares, en particulier sous forme de leurs énantiomères. Partant des complexes (Δ - et (Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{py}_2](\text{PF}_6)_2$ (py = pyridine), nous avons obtenu les complexes monochargés (Δ - et (Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}](\text{PF}_6)$ où (ppy = 2-phénylpyridyne- H^+) (ee = 0,6) et (Δ - et (Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}](\text{PF}_6)$ où (Quo = 8-hydroxyquinoline- H^+) (ee = 1,0). Ces complexes ont été utilisés *vide infra* comme cations templates pour la synthèse de matériaux moléculaires optiquement actifs [18].

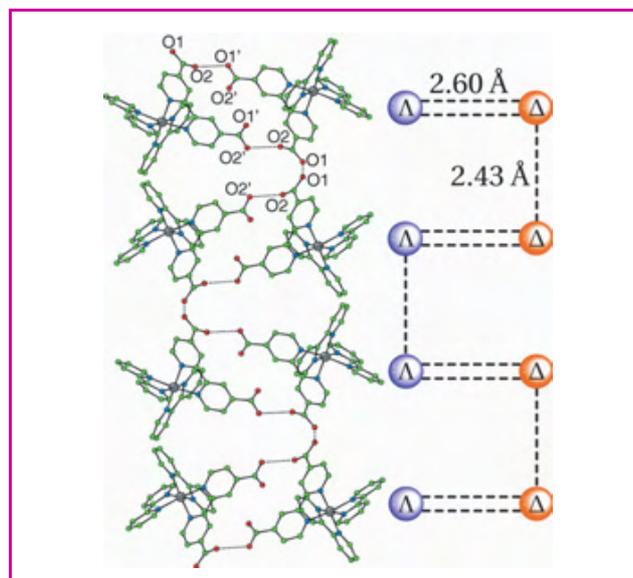


Figure 5 - Structure de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H2dcbpy})](\text{PF}_6)_2$.

Complexes dinucléaires

Clusters bimétabliques comportant un ligand acétylénique

Du fait de leur géométrie tétraédrique, les complexes dinucléaires de dérivés acétyléniques sont chiraux à condition que leurs quatre sommets soient différents [19] (figure 6).

Nicholas a mis à profit cette possibilité pour séparer les énantiomères d'un dérivé di-nucléaire du cobalt en utilisant un alcool propargylique secondaire optiquement actif et en substituant un carbonyle du sommet $\text{Co}(\text{CO})_3$ par la triphénylphosphine $\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [20]. Pour notre part, nous avons isolé les diastéréomères de clusters hétéro-bimétabliques [Mo-Co] en partant du 2-*exo*-propynylfénol [21].

Un autre moyen d'atteindre des clusters bimétabliques chiraux consiste en la formation d'une « anse » entre l'un des deux sommets métalliques et un sommet carboné du cluster. Dans ce cas, la chiralité du complexe obtenu pourra être considérée comme centrée (figure 6).

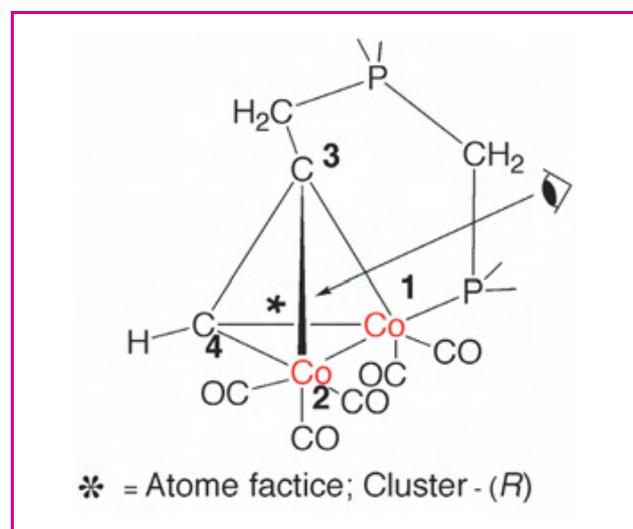


Figure 6 - Complexe bimétablique chiral d'un dérivé de l'acétylène.

Par contre, si les deux sommets métalliques sont reliés aux groupements méthylènes (CH_2) du cluster, le complexe obtenu est de symétrie C_2 et relève d'une chiralité hélicoïdale. Nous avons ainsi préparé un complexe binucléaire du cobalt $[\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{m}, \eta^2, \eta^2(-\text{H}_2\text{CC}\equiv\text{CCH}_2-)(-\text{dppm})_2][\text{BF}_4]_2$ qui relève de cette symétrie hélicoïdale (voir *figure 7*). La structure moléculaire de cette espèce a été confirmée par diffraction des rayons X [22]. Dans ce complexe binucléaire, deux ligands bidentates (dppm) coordonnent les deux métaux aux deux sommets des groupements méthylènes acétyléniques. Nous avons alors remplacé les deux anions (BF_4^-) par des anions Δ -Trisphat. Les deux diastéréomères de chiralité hélicoïdale (Δ, Δ) et (Λ, Λ) ont ainsi été différenciés par RMN ^1H et ^{31}P .

Complexe binucléaire du ruthénium possédant une chiralité plane

Le complexe binucléaire du ruthénium *trans*-[bis(Cp^*Ru -carbazolylole)][PF_6], étant de symétrie C_2 , possède deux éléments de chiralité plane (*figure 8*).

En remplaçant (PF_6^-) par l'anion Δ -Trisphat, il est possible de séparer les deux paires de diastéréomères [*trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole][Δ -Trisphat] et [*trans*-[(*Rp, Rp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole][Δ -Trisphat] par cristallisation fractionnée. L'analyse par RMN ^1H montre que le sel qui cristallise en premier est enrichi en [(*Sp, Sp*)- Δ] (ee = 40 %) tandis que la solution est enrichie en [(*Rp, Rp*)- Δ] (ee = 44 %). Nous avons alors obtenu la structure de l'isomère *trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole][Δ -Trisphat] par diffraction des rayons X. Ce complexe cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace chiral $P2_1$) [23]. La configuration absolue a ensuite été déterminée en utilisant le paramètre de Flack ($x = 0,07$) [24]. La courbe de dichroïsme circulaire de ce cristal a été enregistrée et confirme la configuration déterminée à partir des rayons X.

Par ailleurs, la structure présentée dans la *figure 9* nous apporte des informations très utiles sur la nature de la reconnaissance entre l'anion Δ -Trisphat et le cation *trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole] $^{+1}$. En effet, l'anion Δ -Trisphat s'intercale entre les complexes bimétalliques du ruthénium, formant une structure supramoléculaire monodimensionnelle. Il existe alors deux interactions « π - π » ($d = 3,51 \text{ \AA}$ et $d = 3,66 \text{ \AA}$) entre un cycle aromatique tétrachloré du Δ -Trisphat et deux fragments « η - Cp^*Ru » de deux complexes binucléaires du ruthénium (*figure 9*).

En solution, les courbes de dichroïsme circulaire confirment la séparation des deux diastéréomères optiquement actifs. La soustraction de la contribution du Δ -Trisphat aux courbes enregistrées montre la relation énantiomérique existant entre les cations *trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole] $^{+1}$ et *trans*-[(*Rp, Rp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole] $^{+1}$ des deux complexes de ruthénium (*figure 10*).

Métallo-macrocycles trinocléaires de rhodium

Nous allons maintenant aborder un exemple de chiralité en chimie supramolé-

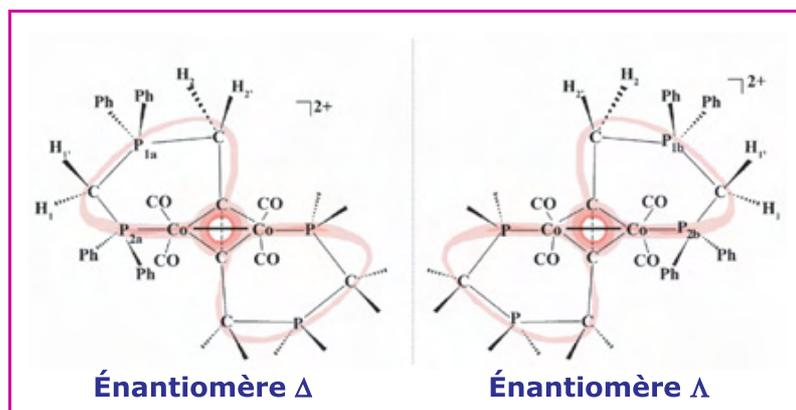


Figure 7.

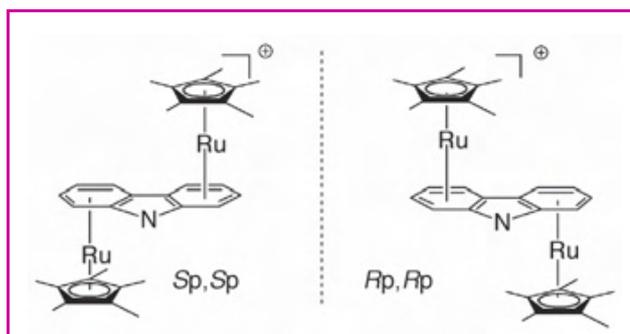


Figure 8 - Complexe binucléaire du ruthénium *trans*-[bis(Cp^*Ru)-carbazolylole][PF_6].

culaire de coordination, à savoir le dédoublement de métallo-macrocycles chiraux du rhodium $[\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-chloro-2,3-dioxypyridine})_3]_3$. Dans notre cas, les briques constitutives de l'assemblage sont achirales. Leur association conduit à une espèce trinocléaire possédant trois éléments de chiralité centrés sur le rhodium. L'auto-assemblage est totalement diastéréosélectif et conduit à un racémique où les centres stéréogènes sont homochiraux, c'est-à-dire : ($R_{\text{Rh}}, R_{\text{Rh}}, R_{\text{Rh}}$) et ($S_{\text{Rh}}, S_{\text{Rh}}, S_{\text{Rh}}$) (50/50) (*figure 11*).

Les complexes obtenus possèdent une symétrie C_3 . Ils sont capables d'encapsuler un cation lithium qui est alors coordonné à trois atomes d'oxygène pour donner le sel racémique trinocléaire correspondant $[\text{Li}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-chloro-2,3-dioxypyridine})_3\}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (*figure 11*). Le dédoublement de ce macrocycle a été réalisé en substituant l'anion CF_3SO_3^- du sel trimétallique par le Δ -Trisphat. Les sels diastéréomères ainsi obtenus (*figure 12*) $[\text{Li}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-chloro-2,3-dioxypyridine})_3\}_3][\Delta\text{-Trisphat}]$ et $[\text{Li}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-chloro-2,3-dioxypyridine})_3\}_3][\Delta\text{-Trisphat}]$ sont alors séparés par cristallisation fractionnée. L'analyse par RMN ^1H montre que l'espèce qui cristallise en premier est enrichie en [($S_{\text{Rh}}, S_{\text{Rh}}, S_{\text{Rh}}$)- Δ] (de = 78 %) tandis que la solution est enrichie en [($R_{\text{Rh}}, R_{\text{Rh}}, R_{\text{Rh}}$)- Δ] (de = 90 %). Nous

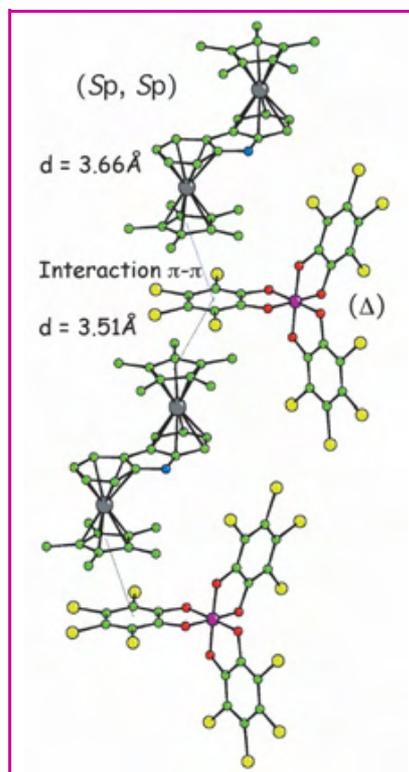


Figure 9 - Structure du complexe *trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole] Δ -Trisphat.

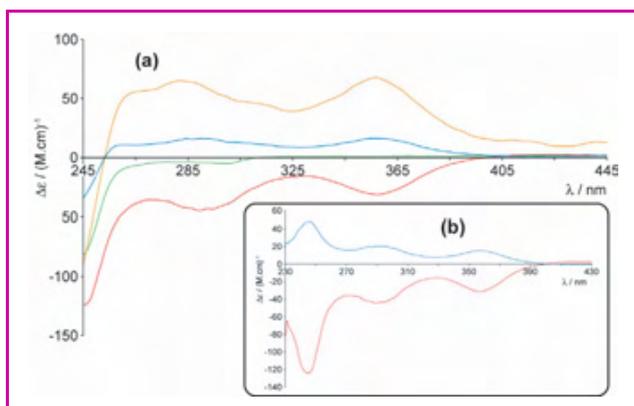


Figure 10 - (a) : courbes de dichroïsme circulaire de $[trans-[(Sp,Sp)-bis(Cp^*Ru)-carbazole][\Delta-Trisphat]$ (orange), de $[trans-[(Sp,Sp)-bis(Cp^*Ru)-carbazole][\Delta-Trisphat]$ enrichi (bleu), de $[trans-[(Rp,Rp)-bis(Cp^*Ru)-carbazole][\Delta-Trisphat]$ enrichi (rouge), et de $\Delta-Trisphat$ (vert) dans CH_2Cl_2 à la même concentration (0,032 mM) ; (b) : courbes de dichroïsme circulaire des deux énantiomères (Sp,Sp) et (Rp,Rp) après soustraction de la courbe relative au $\Delta-Trisphat$.

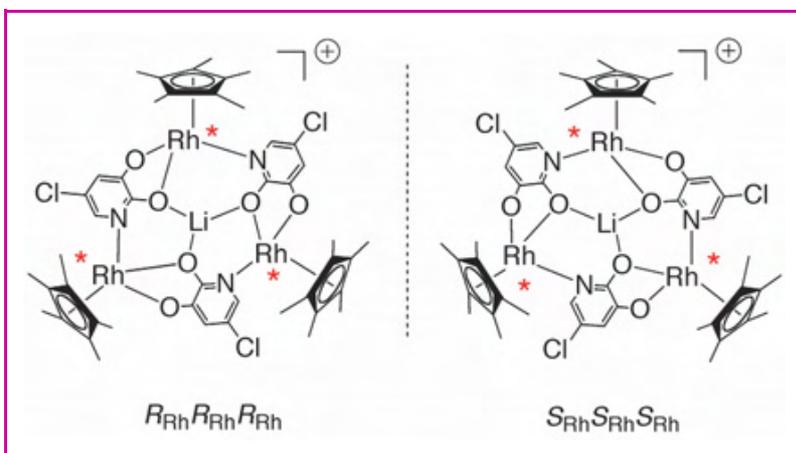


Figure 11 - Énantiomères de $[LiC(Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3]^+$.

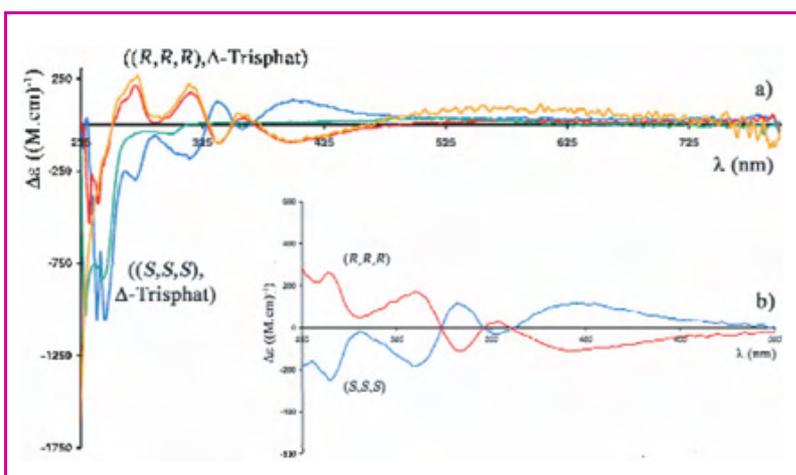


Figure 12 - (a) : courbes de dichroïsme circulaire de $[LiC(R,R,R)-(Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3][\Delta-Trisphat]$ (orange), de $[LiC(R,R,R)-(Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3][\Delta-Trisphat]$ enrichi (bleu), de $[LiC(S,S,S)-(Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3][\Delta-Trisphat]$ enrichi (rouge), et de $[n-Bu_4N][\Delta-Trisphat]$ (vert) dans CH_2Cl_2 à la même concentration (0,03 mM) ; (b) : courbes de dichroïsme circulaire des deux énantiomères (R,R,R) et (S,S,S) après soustraction de la courbe relative au $\Delta-Trisphat$.

avons par la suite obtenu la structure de l'isomère $[LiC(R,R,R)-(Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3][\Delta-Trisphat]$ [25] par diffraction des rayons X. Cet énantiomère cristallise dans une maille orthorhombique (groupe d'espace chiral $P2_12_12_1$). La configuration absolue a été déterminée en utilisant le paramètre de Flack ($x = 0,01$) et a montré que la configuration absolue de chaque rhodium est (R). La courbe de dichroïsme circulaire de ce cristal a été enregistrée et confirme la configuration obtenue par la diffraction des rayons X (figure 12).

Comme dans l'exemple précédent relatif au complexe binucléaire de ruthénium, la structure met en évidence la présence d'une reconnaissance chirale à l'état solide. Cette reconnaissance se traduit par une interaction $\pi-\pi$ ($d = 3,60 \text{ \AA}$) entre le groupement Cp^*Rh du macrocycle et l'un des groupements tétrachlorocatécholates du $\Delta-Trisphat$ (figure 13).

L'importance en catalyse des métallo-macrocycles optiquement purs a été récemment soulignée par différents auteurs, comme Tykwinski [26], Bergman et Raymond [27] ou Lin [28].

Matériaux polynucléaires chiraux

Si la chiralité à l'échelle moléculaire est largement étudiée, la synthèse de matériaux moléculaires chiraux, sous la forme de leurs énantiomères, reste un domaine à explorer. Nous allons montrer que la maîtrise des configurations est possible à partir de briques élémentaires et/ou de templates.

L'auto-assemblage conduisant à des réseaux bimétalliques à ponts oxalates de formule générale $M^1M^2(C_2O_4)_3Cat$, où M^1 et M^2 sont des ions métalliques dont les états d'oxydation possibles sont (I), (II) ou (III) et où « Cat » est un cation mono- ou divalent suivant la charge du sous-réseau anionique $M^1M^2(C_2O_4)_3$. Dans la plupart des cas, de tels matériaux moléculaires sont obtenus simplement par l'auto-assemblage d'une brique anionique $[M(III)(C_2O_4)_3]^{3-}$ en présence d'un ion M^{2+} servant de mortier et d'un cation template « Cat » de charge adaptée [29] :



Dans le sous-réseau anionique, constitué d'enchaînements octaédriques, chaque centre métallique hexacoordonné (figure 14) est un élément de chiralité hélicoïdale. C'est la configuration relative de ces éléments chiraux voisins qui impose la structure du sous-réseau. Ainsi un enchaînement homochiral entraîne-t-il la formation d'hélices pour le sous-réseau anionique tridimensionnel (3D), tandis qu'un enchaînement hétérochiral a pour conséquence la formation d'un sous-réseau bidimensionnel (2D) (figure 15).

Ce qui gouverne l'orientation 2D ou 3D de l'auto-assemblage, c'est la nature du cation template utilisé dans la réaction. Ainsi, les cations templates de symétrie D_3 $[(Ru(bpy)_3)]^{2+}$, $[(Ni(phen)_3)]^{2+}$ présentant une chiralité hélicoïdale conduisent à des réseaux 3D, tandis que les sels d'ammonium achiraux $[NR_4]^+$ (où R = propyle, butyle, pentyle) ou chiraux [30] présentant une chiralité centrée $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ (où R^1, R^2, R^3 et R^4 sont des radicaux alkyles) conduisent à des réseaux 2D. Nous nous sommes alors intéressés aux configurations absolues de ces réseaux. Dans le cas des réseaux 3D, la nature chirale ne fait aucun doute du fait de leur structure en hélices. Si l'on observe par exemple la structure de $Li(I)Cr(III)(C_2O_4)_3Ru(bpy)_3$, on constate tout d'abord que l'auto-assemblage à partir de la brique anionique $[Cr(III)(C_2O_4)_3]^{3-}$, du cation template $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ racémique et du mortier Li^+ est accompagné d'un dédoublement

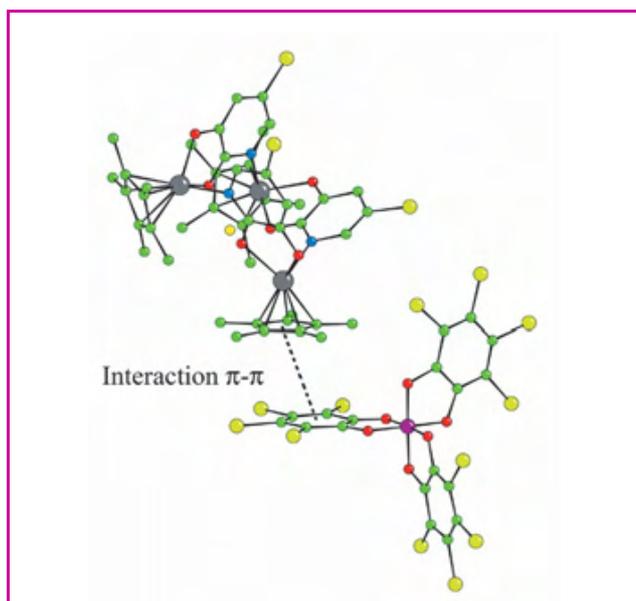


Figure 13 - Structure du complexe $[\text{Li}\{\text{C}(\text{R},\text{R},\text{R})\text{-Cp}^*\text{Rh}(\text{5-chloro-2,3-dioxopyridine})\}_3][\Delta\text{-Trisphat}]$.

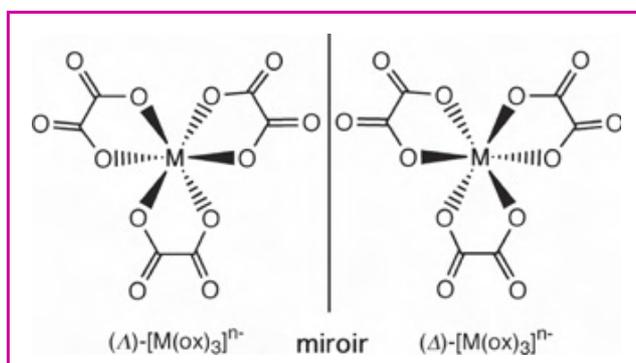


Figure 14 - Énantiomères Δ et Λ de $[\text{M}(\text{ox})_3]^{n-}$.

spontané (groupe d'espace $P2_13$) [31]. Dans le cristal, le sous-réseau anionique est formé d'hélices homochirales connectées par des ponts oxalates se développant dans les trois dimensions de l'espace. Du fait de leur géométrie, les cavités du réseau anionique acceptent le sous-réseau cationique. Les cations forment des hélices parallèles à celles du réseau anionique, mais ne sont pas connectés. Partant d'un tel constat, nous avons vérifié que la formation du réseau est énantiosélective et sous le contrôle de la configuration de la brique anionique et/ou du cation template [31] (figure 16).

Le même résultat stéréochimique a été obtenu en utilisant des monocations du ruthénium hexacoordinés (Δ) - et (Λ) - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]\text{PF}_6$ ou (Δ) - et (Λ) - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}]\text{PF}_6$ [32]. Dans ce cas, nous avons pu effectuer le dédoublement de ces sels en utilisant la brique anionique $[\text{Co}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ comme inducteur chiral et Mn^{2+} comme mortier [33]. Les courbes de dichroïsme circulaire correspondant aux deux diastéréomères ($\Delta\text{Ru}\Delta\text{-Trisphat}$ et $\Lambda\text{Ru}\Delta\text{-Trisphat}$) de ces sels sont représentées sur la figure 17.

La nature chirale des réseaux 2D apparaît *a priori* comme moins évidente. En effet, le plus connu d'entre eux, $\text{Mn}(\text{II})\text{Cr}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, possède une structure achirale (groupe d'espace $R3c$). Dans cette

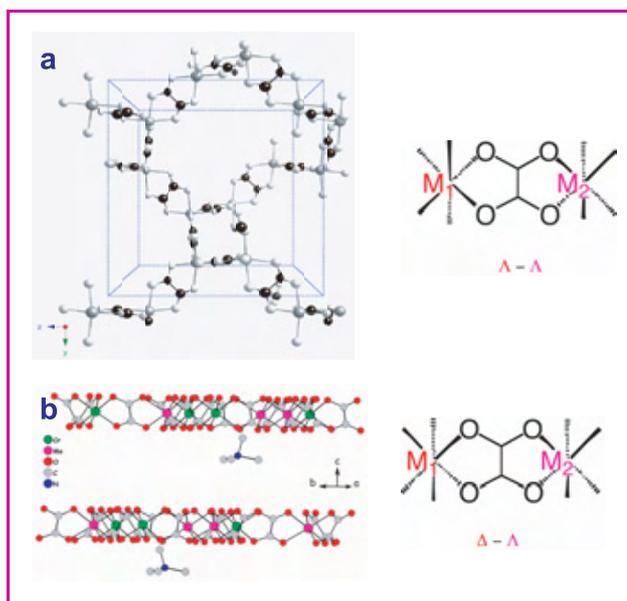


Figure 15 - Réseaux tridimensionnel (a) et bidimensionnel (b).

structure, le sous-réseau anionique est composé de feuillets et le sous-réseau cationique occupe les espaces interfeuillets. Dans un feuillet, les configurations des centres métalliques hexacoordinés adjacents alternent. On observe alors pour le feuillet (n) la configuration $(\Delta)\text{-Mn}(\text{II})(\Lambda)\text{-Cr}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, et pour le feuillet (n+1), $(\Lambda)\text{-Mn}(\text{II})(\Delta)\text{-Cr}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Une telle organisation a amené à la conclusion que ce type de réseau 2D est intrinsèquement achiral. Pourtant, dans un certain nombre de cas, avec par exemple le cation template $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]^+$ pour le réseau $\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4$, la forme cristalline adopte un groupe d'espace chiral ($C222_1$) [34]. Dans cette structure, toutes les couches anioniques ont la même configuration et le cation template adopte une conformation chirale dont la configuration est strictement corrélée à celle des couches anioniques.

Dans ces conditions, l'obtention de réseaux 2D énantio- mériquement purs est en principe possible. Nous avons montré qu'en partant de la brique anionique $[\text{Cr}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ sous forme de chacun de ses énantiomères avec l'utilisation comme mortier de l'ion M^{2+} (Fe, Mn, Ni...) et de l'ion tétrabutyl ammonium comme template, on obtient bien des réseaux 2D chiraux (groupe d'espace $P6_3$) et optiquement actifs. Dans un cas, l'utilisation de sels d'ammonium optiquement actifs (figure 18) a montré que le template est capable d'assembler la couche anionique de manière énantiosélective [35] (figure 19). Le contrôle de la configuration des réseaux 2D par le cation template est donc possible.

En guise de conclusion

Tout au long de cet article, nous avons montré que le champ de nos travaux s'étend de l'étude de complexes mononucléaires jusqu'à celle de matériaux inorganiques, c'est-à-dire vers un accroissement de la complexité des systèmes. Nous avons montré que les lois fondamentales

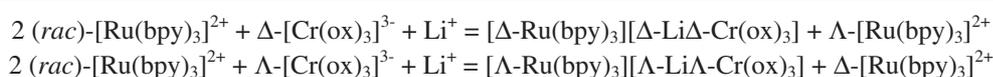


Figure 16.

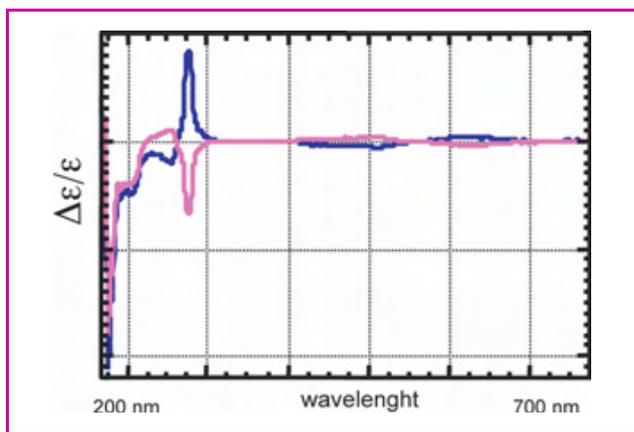


Figure 17 - (a) : courbes de dichroïsme circulaire du (Δ)-[Ru(bpy)₂ppy][Δ-Trisphat] (rose) et du (Δ)-[Ru(bpy)₂ppy][Δ-Trisphat] (bleu) dans CH₂Cl₂ à la même concentration (0,032 mM).

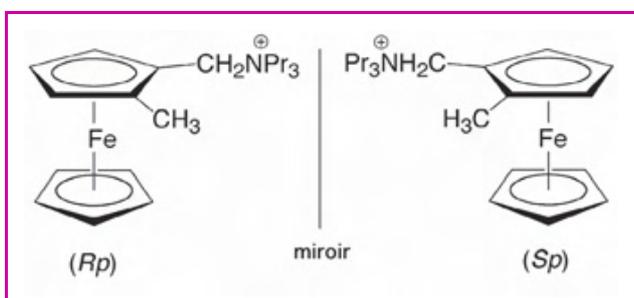


Figure 18 - (Rp)-[1-CH₂NR₃-2-CH₃-C₅H₃Fe-C₅H₅]⁺ et (Sp)-[1-CH₂NR₃-2-CH₃-C₅H₃Fe-C₅H₅]⁺.

dégagées par Pasteur, Werner et leurs élèves sont le socle fondamental pour une approche rationnelle de la synthèse de matériaux chiraux. Nous ajouterons que la capacité des chimistes à synthétiser et à contrôler la configuration d'éléments chiraux dans des complexes polynucléaires ou des matériaux tient de plus en plus à leur aptitude à maîtriser à la fois la configuration de briques élémentaires et le contrôle de leur auto-assemblage. Les développements récents de la chimie des auto-assemblages chiraux à la surface de matériaux ouvrent de nouveaux espaces de recherche dans des domaines aussi variés que la catalyse énantiosélective, la chromatographie, ou encore ceux des matériaux hybrides à propriétés multiples.

Remerciements

Les auteurs remercient le CNRS et l'Université Pierre et Marie Curie pour leur soutien financier, et tous ceux qui ont collaboré à ce travail, en particulier : C. Cordier (maître de conférence, Université René Diderot), D.B. Grotjahn (professeur, San Diego State University), N. Ovanesyan (Institut des nouveaux problèmes de chimie physique Chernogolovka), M.N. Rager (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris), R. Thouvenot (directeur de recherche CNRS, Université

Pierre et Marie Curie) et C. Train (maître de conférence, Université Pierre et Marie Curie), ainsi que les doctorants et post-doctorants.

Note et références

- FDA's policy statement for the development of new diastereomeric drugs (avril 2004) : <http://www.fda.gov/cder/guidance/stereo.htm>
- a) Pasteur L., *Ann. Chim. Phys.*, 3rd series, **1850**, 28, p. 56 ; b) Jacques J., Collet A., Wilen S.H., *Enantiomers, Racemates*, Wiley, New York, **1981**, p. 6.
- Lord Kelvin, *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, Cambridge University Press, Londres, **1904**, Annexe H, § 22, note de bas de page, p. 619.
- Moss G.P., *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, p. 2193.
- a) Agbossou-Niedercom F., *L'Act. Chim.*, **2002**, 5-6, p. 80 ; b) Riant O., *L'Act. Chim.*, **2003**, 4-5, p. 39 ; c) Kagan H., *L'Act. Chim.*, **2003**, 11-12, p. 10.
- Gernez D., *C. R. Acad. Sci.*, **1866**, 63, p. 843.
- Werner A., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1914**, 47, p. 3087.
- Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry, Concept and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- Brunner H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8, p. 382.
- Collet A., Crassous J., Dutasta J.-P., Guy L., *Molécules Chirales : Stéréochimie et Propriétés*, EDP Sciences, **2006**.
- Amouri H., Le Bras J., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, p. 501.
- a) Shevchenko I.V., Fischer A., Jones P.G., Schmutzler R., *Chem. Ber.*, **1992**, 125, p. 1325 ; b) Lacour J., Ginglinger C., Grivet C., Bernardinelli G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, p. 608.
- Amouri H., Thouvenot R., Gruselle M., *C. R. Chimie*, **2002**, 5, p. 257.
- a) Lacour J., Hebbe-Viton V., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, p. 373 ; b) Chavarot M., Menage S., Hamelin O., Charnay F., Pecaut J., Fontecave M., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, p. 4810.
- Dwyer F.P., Gyarmas E.C., *J. Proc. R. Chem. Soc. N. S. W.*, **1949**, 83, p. 174.
- Hua X., von Zelewsky A., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 5791.
- Caspar R., Amouri H., Gruselle M., Cordier C., Malézieux B., Duval R., Leveque H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, p. 499.
- Regis C., Musatkina L., Tatosyan A., Amouri H., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Duval R., Cordier C., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 7986.
- Brissard M., Convert O., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Thouvenot R., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, p. 1378.
- Gruselle M., Kondratenko M.A., Amouri H., Vaissermann J., *Organometallics*, **1995**, 14, p. 5242.
- a) Nicholas K.M., *Acc. Chem. Res.*, **1987**, 26, p. 207 ; b) Caffyn A.J.M., Nicholas K.M., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, New York, **1995** ; c) Melikyan G.G., Nicholas K.M., *Modern Acetylene Chemistry*, VCH, P.J. Stang, F. Diederich (eds), **1995**.
- El Hafa H., Cordier C., Gruselle M., Besace Y., Jaouen G., Mc Glinchey M.J., *Organometallics*, **1994**, 13, p. 5149.
- Amouri H., Thouvenot R., Gruselle M., Malezieux B., Vaissermann J., *Organometallics*, **2001**, 20, p. 1904.
- Amouri H., Caspar R., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Lev D.A., Collins L.S.B., Grotjahn D.B., *Organometallics*, **2004**, 23, p. 4338.
- a) Flack H.D., *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, p. 905 ; b) Flack. H.D., Bernardinelli G., *J. Appl. Crystallogr.*, **2000**, 33, p. 1143.
- Mimassi L., Guyard-Duhayon C., Rager M.N., Amouri H., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 6644.
- Campbell K., Johnson C., Mc Donald R., Ferguson M.J., Haley M.M., Tykwinski R.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 5967.
- a) Fiedler D., Bergman R.G., Raymond K.N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6748 ; b) Fiedler D., Leung D.H., Bergman R.G., Raymond K.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 3674.
- Lee S., Hu A., Lin W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 12948.
- a) Tamaki H., Zhong Z.J., Matsumoto N., Kida S., Koikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y., Okawa H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 6974 ; b) Tamaki H., Mitsumi M., Nakamura K., Matsumoto N., Kida S., Okawa H., Iijima S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 233, p. 257 ; c) Atovmyan L.O., Shilov G.V., Lubovskaya R.N., Zhilyaeva E.I., Ovanesyan N.S., Pirumova S.I., Gusakovskaya I.G., Morozov Y.G., *JETP Lett.*, **1993**, 58, p. 766 ; d) Decurtins S., Schmalle H.W., Schneuwly P., Ensling J., Gutlich P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 9521 ; e) Day P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, p. 701 ; f) Hernandez-Molina M., Lloret F., Ruiz-Perez C., Julve M., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, p. 4131 ; g) Coronado E., Galan-Mascaros J.R., Gomez-Garcia C.J., Martinez-Agudo J.M., *Adv. Mater.*

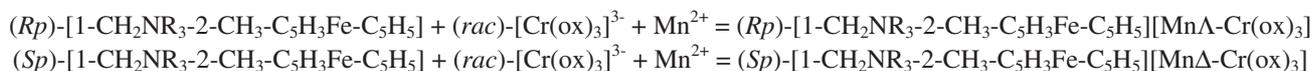


Figure 19.

- 1999, 11, p. 558 ; h) Decurtins S., Schmalte H.W., Oswald H.R., Linden A., Ensling J., Gutlich P., Hauser A., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 216, p. 65 ; i) Atovmyan L.O., Shilov G.V., Ovanesyan N.S., Pyalling A.A., Lyubovskaya R.N., Zhilyaeva E.I., Morozov Y.G., *Synth. Met.*, **1995**, 71, p. 1809.
- [30] Ovanesyan N.S., Makhaev V.D., Aldoshin S.M., Gredin P., Boubekour K., Train C., Gruselle M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, p. 3101.
- [31] Andrés R., Gruselle M., Malézieux B., Verdaguer M., Vaissermann J., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, p. 4637.
- [32] Andrés R., Brissard M., Gruselle M., Train C., Vaissermann J., Malézieux B., Jamet.-P., Verdaguer M., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, p. 4633.
- [33] Brissard M., Gruselle M., Malézieux B., Thouvenot R., Guyard-Duhayon C., Convert O., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p. 1745.
- [34] Shilov G.V., Ovanesyan N.S., Sanina N.A., Atovmyan L.O., Gruselle M., *Russ. J. Coord. Chem.*, **2001**, 27, p. 567.
- [35] a) Gruselle M., Thouvenot R., Malezieux B., Train C., Gredin P., Demeschik T.V., Troitskaya L.L., Sokolov V.I., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, p. 4763 ; b) Gruselle M., Train C., Boubekour K., Gredin P., Ovanesyan N., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p. 2491.



H. Amouri

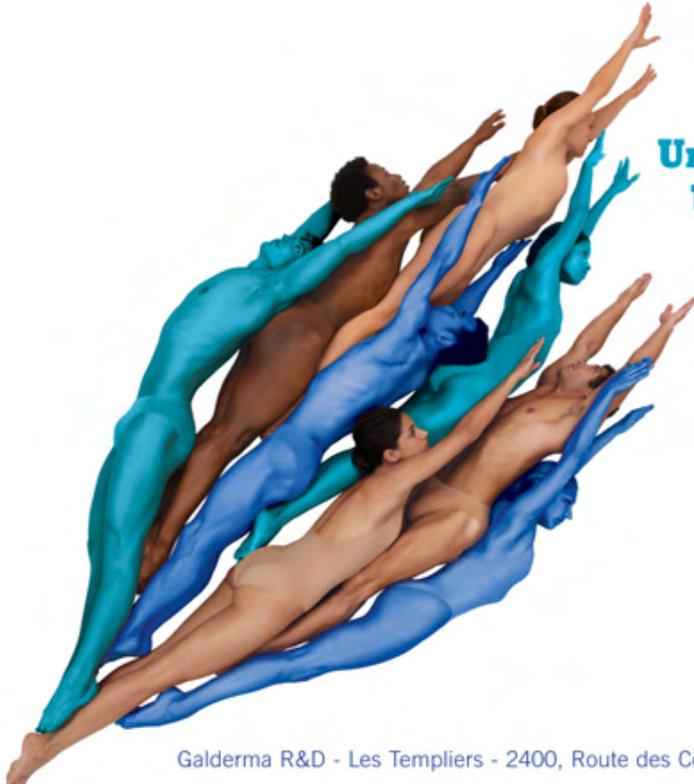
Hani, Haniel Amouri et Michel Gruselle sont directeurs de recherche au CNRS au Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires de l'UPMC*. Hani, Haniel Amouri y anime l'équipe « ARChitectures Moléculaires : Auto-assemblage, Reconnaissance et Chiralité ».



M. Gruselle

* Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, UMR CNRS 7071, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, case 42, 75252 Paris Cedex 05.

Courriels : amouri@ccr.jussieu.fr, gruselle@ccr.jussieu.fr



**Imaginatif.
Innovant.**

**Un laboratoire de dermatologie
unique en son genre.**

- Un investisseur de tout premier plan en recherche dermatologique
- Une R&D de pointe à vocation internationale
- Exclusivement dédié à l'innovation thérapeutique, correctrice et esthétique

Leader mondial en dermatologie, Galderma va plus loin pour offrir des solutions thérapeutiques innovantes permettant aux médecins d'améliorer la santé des patients.

Galderma R&D - Les Templiers - 2400, Route des Colles - 06410 BIOT

GALDERMA
Committed to the future of dermatology

www.galderma.com

Inserm Ile-de-France : les nouvelles structures de recherche 2007



En 2005, l'Inserm et *L'Actualité Chimique* ont décidé de nouer des relations de partenariat. L'importance de l'aspect moléculaire des mécanismes à l'œuvre dans les organismes vivants – et particulièrement chez l'Homme – justifie des efforts croissants des laboratoires de l'Inserm pour, par exemple, appuyer des approches thérapeutiques ou pharmacologiques nouvelles. C'est ce qui est à l'origine du partenariat, dans lequel *L'Actualité Chimique* s'ouvre à la publication des recherches correspondantes et diffuse les informations sur les progrès à l'interface chimie/biologie.

Les nouvelles structures de recherche (laboratoires ou groupements de recherche) créées par l'Inserm en Ile-de-France au 1^{er} janvier 2007 ont fait l'objet d'une présentation formelle au cours de la journée du 12 décembre 2006. Il a été convenu que *L'AC* accompagnerait cette opération en informant ses lecteurs sur celles de ces structures dont les programmes font largement appel à la chimie. L'un des buts de cette information est en direction des laboratoires de chimie – qui voient ainsi les nouvelles tendances des recherches de l'Inserm à l'interface.

C'est dans ce contexte qu'est publiée la note de Jean-François Savouret, Robert F. Casper et Marc Poirot ci-dessous. Cinq autres présentations devraient être publiées dans les tout prochains numéros. Ces premiers articles traitent davantage de projets que de résultats. Ultérieurement, un suivi d'information pourra être assuré par la

présentation de résultats de certains de ces nouveaux laboratoires que leurs auteurs jugeraient proches des sciences chimiques.

Paul Rigny, rédacteur en chef

Le resvératrol et ses dérivés

Une nouvelle famille d'antagonistes du récepteur AhR

Jean-François Savouret, Robert F. Casper et Marc Poirot

Résumé

Le phytoestrogène resvératrol (3,4',5-trihydroxystilbène) a été identifié comme antagoniste compétitif du récepteur de la dioxine et des arylhydrocarbures (AhR). Ces polluants de l'environnement sont responsables du développement ou de l'aggravation de la perturbation endocrine, de certains cancers et de phénomènes inflammatoires. Le resvératrol présentant un intérêt thérapeutique contre ces effets, une série de dérivés du resvératrol plus sélectifs pour le AhR mais sans affinité pour le récepteur α des œstrogènes a ensuite été développée. Une troisième génération de ligands sélectifs du AhR est en préparation ; elle visera à favoriser les interactions inhibitrices du AhR avec le facteur de transcription NF- κ B, dans le but de développer des molécules à activité anti-inflammatoire.

Mots-clés

Resvératrol, dioxine, tabac, cancer, récepteur.

Abstract

Resveratrol and its derivatives: a new family of antagonists of the aryl hydrocarbon receptor

The phytoestrogen resveratrol (3,4',5-trihydroxystilbene) has been identified as a competitive antagonist of the aryl hydrocarbon and dioxin receptor (AhR). These environmental toxicants are involved in the development or aggravation of endocrine disruption, cancers and inflammatory diseases. Resveratrol displays a promising preventive therapeutical effects against these compounds, so a series of selective derivatives of resveratrol with higher affinity for the AhR but none for the estrogen receptor α has been developed. A third generation of selective AhR modulating ligands is now being designed, with the aim to elicit inhibitory interactions between AhR and the transcription factor NF- κ B. Such molecules should present anti-inflammatory properties.

Keywords

Resveratrol, dioxin, tobacco, cancer, receptor.

Notre équipe⁽¹⁾, en association avec le professeur Robert F. Casper, a identifié le polyphénol phytoestrogène resvératrol (3,4',5-trihydroxystilbène) en tant qu'antagoniste (ou agoniste nul) compétitif du récepteur de la dioxine et des arylhydrocarbures (AhR) [1]. Ce récepteur reconnaît, entre autres, des molécules polluantes de l'environnement comme les dioxines et les hydrocarbures cancérigènes du tabac (benzo[a]pyrène) qui sont responsables du développement ou de l'aggravation de la perturbation endocrinienne, de certains cancers et de phénomènes inflammatoires (athérosclérose, ostéoporose, troubles cutanés ou respiratoires). Réduire l'exposition de la population aux polluants xénobiotiques activateurs du récepteur AhR sera long et difficile, d'où l'intérêt d'un traitement antagoniste.

Le resvératrol inhibe les effets transcriptionnels et post-transcriptionnels du AhR sur ses gènes cibles tels que le cytochrome P450 1A1 (responsable majeur du stress oxydant), la cytokine pro-inflammatoire interleukine 1 β , le promoteur du virus HIV, etc. [1]. Il présente de ce fait un intérêt thérapeutique contre les effets des polluants activateurs du AhR sur les populations à risque (enfants, personnes âgées, travailleurs des industries polluantes, fumeurs) [1-3], et pour la prévention et/ou le traitement de toute maladie mettant en jeu l'activation du récepteur AhR. Nous avons déjà montré ses effets antalgiques [4], anti-inflammatoire [5], et anti-ostéoporose [6]. Le resvératrol peut être administré comme supplémentation diététique ou dans le cadre d'une thérapeutique, oralement, localement ou par injection parentérale. Son usage thérapeutique a fait l'objet d'un brevet déposé en 1997 par l'Inserm (J.-F. Savouret, E. Milgrom, U-135) et R.F. Casper.

Résultats récents

Bien que le resvératrol n'ait aucun effet toxique connu, sa structure « stilbène » nous a incité par prudence à développer une série de dérivés plus sélectifs pour le AhR, mais sans activité sur le récepteur α des œstrogènes (ER α). Ces dérivés de substitution sur les positions 3, 4' et 5 sont des antagonistes purs du AhR sauf un, le 3,5-dichloro, 4'-trifluorométhyl stilbène, qui est un superagoniste. Ils sont

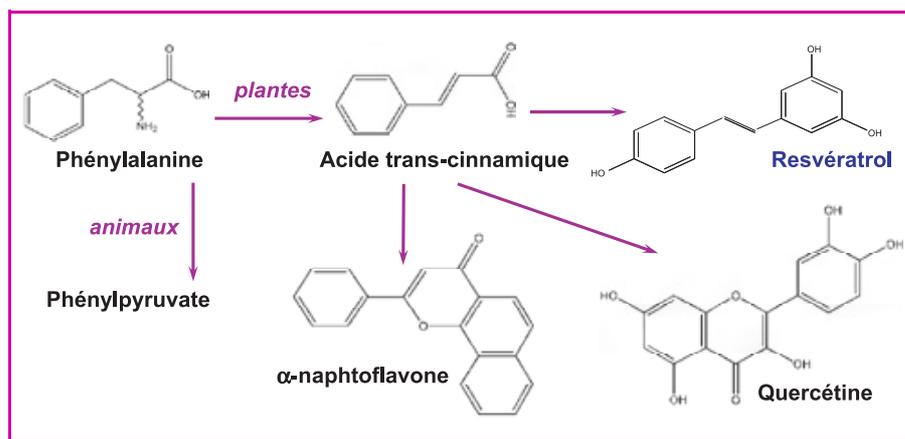


Figure 1. La biosynthèse des polyphénols.

Le resvératrol est un polyphénol de structure stilbène. Il existe aussi de très nombreux polyphénols de structure flavonoïde, parmi lesquels on trouve la quercétine et l' α -naphthoflavone qui sont deux ligands du AhR et des phytoestrogènes comme la génistéine et la daïdzéine de soja. La synthèse, exclusive au règne végétal, peut se faire à partir du malonyl-CoA ou par métabolisme de la phénylalanine.

dépourvus de toute affinité pour ER α et n'ont pas montré de toxicité cellulaire *in vitro*. Le chef de file, le 3,5-dichloro 4'-méthoxy-resvératrol, présente une affinité nanomolaire pour AhR et un effet antagoniste maximal [7].

Ces dérivés synthétiques du resvératrol ont été développés en collaboration avec l'équipe de Marc Poirot (Inserm U-563) et ils ont fait l'objet d'un deuxième brevet déposé par l'Inserm en 2002 (J.-F. Savouret, M. Poirot, P. de Medina et R.F. Casper).

Perspectives

Une troisième génération de ligands sélectifs du AhR (SAhRM) est en préparation. Elle visera à favoriser une interaction inhibitrice du AhR avec le facteur de transcription NF- κ B [8], en excluant toute modulation d'autres activités du AhR. Le but est de développer des molécules à activité anti-inflammatoire possédant une spécificité de cible maximale, mais sans effet secondaire indésirable.

Note et références

- (1) initialement Inserm U-135, actuellement Inserm UMR-747.
 [1] Casper R.F., Quesne M., Rogers I.M., Shirota T., Jolivet A., Milgrom E., Savouret J.-F., Resveratrol has antagonist activity on the aryl

Quelques définitions et précisions

Un **perturbateur endocrinien** est une substance étrangère à la biologie des organismes vivants (**xénobiotique**, comme par exemple les contaminants de l'environnement) qui produit des effets pathologiques sur la santé de ces organismes ou de leurs descendants, à la suite d'une modification de la fonction hormonale*.

Le récepteur de la dioxine et des hydrocarbures polycycliques (**AhR**) reconnaît plus de 250 ligands xénobiotiques (pesticides, fongicides, hydrocarbures, huiles isolantes...) qui l'activent.

Deux ligands prototypes :

- non halogéné : benzo-[a]-pyrène (BaP), dont le tabac est une source majeure (jusqu'à 0,05 mg/kg/jour chez le grand fumeur) ;
- halogéné : dioxine ou TCDD (2,3,7,8-tétra-chloro-dibenzo-p-dioxine).

Le AhR est une protéine intracellulaire qui, activée, déclenche l'expression de gènes spécifiques (cytochromes, enzymes de détoxification) et inhibe les récepteurs aux hormones stéroïdes (œstradiol, progestérone), d'où son rôle dans la perturbation endocrinienne.

Les xénobiotiques cités plus haut sont des **agonistes** qui activent le récepteur AhR, alors que le resvératrol et ses dérivés prennent la place des agonistes sur le récepteur et l'inhibent : ce sont des **antagonistes**.

*EU Report EUR17459, Weybridge, UK, 1996.

- hydrocarbon receptor: implications for prevention of dioxin toxicity, *Mol. Pharmacol.*, **1999**, *56*, p. 784.
- [2] Revel A., Raanani H., Younglai E., Xu J., Han R., Savouret J.-F., Casper R.F., Resveratrol, a natural aryl hydrocarbon receptor antagonist, protects sperm from DNA damage and apoptosis caused by benzo(a)pyrene, *Reprod. Toxicol.*, **2001**, *15*, p. 479.
- [3] Revel A., Raanani H., Younglai E., Xu J., Rogers I., Han R., Savouret J.-F., Casper R.F., Resveratrol, a natural aryl hydrocarbon receptor antagonist, protects lung from DNA damage and apoptosis caused by benzo(a)pyrene, *J. Appl. Toxicol.*, **2003**, *23*, p. 255.
- [4] Gentilli M., Mazoit J.X., Bouaziz H., Fletcher D., Casper R.F., Benhamou D., Savouret J.-F., Resveratrol decreases hyperalgesia induced by carrageenan in the rat hind paw, *Life Sci.*, **2001**, *68*, p. 1317.
- [5] Savouret J.-F., Berdeaux A., Casper R.F., The aryl hydrocarbon receptor and its xenobiotic ligands: a fundamental trigger for cardiovascular diseases, *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.*, **2003**, *13*, p. 104.
- [6] Singh S.U., Casper R.F., Fritz P.C., Sukhu B., Ganss B., Girard B., Savouret J.-F., Tenenbaum H.C., Inhibition of dioxin effects on bone formation in vitro by a newly described aryl hydrocarbon receptor antagonist, resveratrol, *J. Endocrinol.*, **2000**, *167*, p. 183.
- [7] de Medina P., Casper R., Savouret J.-F., Poirot M., Synthesis and biological properties of new stilbene derivatives of resveratrol as new selective aryl hydrocarbon modulators, *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, p. 287.
- [8] Tian Y., Ke S., Denison M.S., Rabson A.B., Gallo M.A., Ah receptor and NF-kappaB interactions, a potential mechanism for dioxin toxicity, *J. Biol. Chem.*, **1999**, *274*, p. 510.



J.-F. Savouret

Jean-François Savouret (auteur correspondant)

est directeur de recherche à l'Inserm à Paris¹.

Robert F. Casper

est médecin et professeur de la « Division of reproductive sciences », à l'Université de Toronto².

Marc Poirot

est directeur de recherche à l'Inserm à Toulouse³.



M. Poirot



R.F. Casper

¹ Inserm UMR-747, 45 rue des Saints-Pères, 75006 Paris, et Université Paris Descartes, UFR Biomédicale, 75006 Paris. Tél. : 01 42 86 38 71.

Courriel : jean-francois.savouret@univ-paris5.fr

² Samuel Lunenfeld Research Institute, Mount Sinai Hospital, 876-600 University Avenue, Toronto, Ontario M5G 1X5, Canada.

³ Inserm U-563, ITOM/CPTP, Institut Claudius Regaud, 20-24 rue du Pont Saint-Pierre, 31052 Toulouse.



Depuis 1988

Les Editions **D'Ile de France**

Expérience,
la différence

102, avenue Georges Clemenceau
94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue *Actualité Chimique*

Web : www.edif.fr

Budapest : capitale 2006 de la chimie européenne

Gilbert Schorsch

La « ruée vers l'est »

Après l'extension à vingt-cinq des membres de l'Union européenne en mai 2004, il était temps que les responsables de la chimie européenne mettent leurs pendules à l'heure et suivent l'initiative politique. Successivement, en l'espace de six semaines, trois organisations majeures avaient choisi Budapest pour tenir leurs assises.

La situation géographique privilégiée de la capitale hongroise – *au bord du Danube, trait d'union entre l'Europe de l'ouest et celle de l'est...* – et l'histoire mouvementée du pays – *occupation turque, intégration à l'empire austro-hongrois, occupation soviétique...* – expliquent cette convergence.

1^{er} Congrès européen de chimie (ECC1, 27-31 août)

En 2002 déjà, trois sociétés savantes de la chimie européenne s'étaient associées à la réunion SFC Eurochem de Toulouse [1]. « *An important step in the right direction* » faisait remarquer un participant allemand, avec pourtant deux bémols : une faible participation étrangère (15 % seulement) et une présence symbolique des industriels (inférieure à 5 %).

Sous l'égide de la toute jeune EuCheMS, l'European Association for Chemical and Molecular Science, et sous

l'impulsion de son premier président, le professeur hongrois Gabor Naray Szabo, l'ensemble des sociétés savantes de la chimie européenne s'était donné rendez-vous à Budapest pour le premier Congrès européen de chimie. Sous la présidence conjointe de Jean-Marie Lehn et de Peter Kündig, de l'Université de Genève, ce congrès s'est tenu sur le campus de l'Université Eötvös Lorand, sur la rive ouest du Danube, côté Buda. Les conférences plénières de cinq prix Nobel de chimie, dont quatre d'origine européenne, ont conféré crédibilité et prestige à la manifestation. Si l'on en juge par le nombre et la diversité des origines des participants – *2 350 congressistes, dont près de 40 % de jeunes* – et le niveau des conférences plénières – *dont plusieurs articles ont déjà rendu compte brièvement [2] ou de manière plus détaillée [3]* –, ce premier Congrès européen de chimie a connu un succès incontestable. Les divers pays européens étaient équitablement représentés. La participation industrielle (estimée à 15 %) était certes en légère progression par rapport à Toulouse mais est restée encore très limitée. Pendant une semaine, les jeunes chimistes ont parcouru les rues (encore paisibles) de la capitale hongroise pour assister à des conférences de bon niveau sur des thèmes d'actualité et pour présenter les résultats de leurs propres recherches.

A présent, les Congrès européens de chimie sont en ordre de marche pour rivaliser avec les autres congrès d'importance, celui de l'American Chemical Society en particulier.

Encadré 1

ECC1 : témoignage d'un participant attentif

Ce congrès a trouvé d'emblée sa formule originale, reflétant la diversité et la richesse de la chimie européenne. Taille « raisonnable », unité de lieu, pauses suffisamment longues, sessions d'affiche en correspondance avec les différents colloques. L'approche est différente des réunions de l'ACS où il est difficile de faire se rencontrer des spécialistes de disciplines différentes, mais à l'évidence complémentaires !

La formule est bonne, à commencer par la combinaison de conférences plénières et de colloques thématiques. Toutefois, des progrès restent à faire : la représentation industrielle a été faible, tant en taux de participation que d'interventions dans les dix-sept colloques programmés ; certains des thèmes importants étaient quasiment absents (énergie, génie des procédés...), d'autres visiblement pas assez développés (matériaux, chimie pour le développement durable).

Avec de cinq à sept colloques en parallèle, il était difficile au congressiste de se faire une opinion globale. Certains colloques étaient confidentiels, d'autres si importants qu'il a fallu « dédoubler » des sessions ! En outre, des séances spécifiques, telles que l'atelier Suschem et la compétition pour l'European Young Chemist Award, obligeaient à faire des choix.

Pour un amateur de synthèse moléculaire et de catalyse, trois colloques ont résumé les tendances actuelles : nouveaux concepts et méthodes en catalyse, chimie et procédés pour le développement durable, nouvelles frontières en synthèse organique. Bien évidem-

ment, ce fut au détriment des frontières en chimie supramoléculaire et des nouvelles frontières en chimie thérapeutique, en n'oubliant pas les matériaux pour dispositifs, l'architecture des polymères, la chimie pour l'environnement ou encore chimie, nourriture et santé, etc., etc. Bref, beaucoup de nouveautés... aux frontières de la « galaxie chimie » : c'est tant mieux.

Ainsi, dans le colloque « Nouveaux concepts et méthodes en catalyse », ces frontières deviennent floues avec l'association de plus en plus fructueuse d'enzymes et de complexes organométalliques sur mesure pour le développement de nouveaux systèmes catalytiques énantiosélectifs (M.T. Reetz, J.-E. Bäckvall).

Dans le colloque « Nouvelles frontières en synthèse organique », la mise en œuvre de robots, ou plus simplement de systèmes en flux continu, déchargent le chimiste de tâches répétitives ou ingrates et lui permettent de mieux réfléchir et planifier son activité (T. Takahashi, S.V. Ley).

Dans le colloque « Chimie et procédés pour le développement durable », les approches mentionnées ci-dessus n'étaient pas absentes. Elles étaient en fait complétées par le recours à de nouveaux solvants (dits « verts »), l'emploi de procédés en cascade, l'utilisation d'acides de Lewis en milieu aqueux, l'exploitation des ressources « bio-renouvelables », avec, en toile de fond « l'éco-industrie »... : en route vers les « green factories » (W. Leitner, R.A. Sheldon, S. Kobayashi, P.R. Saling) !

Igor Tkatchenko

Les réactions d'un observateur particulièrement attentif et compétent sont données dans l'encadré 1.

20^e Conférence de l'ECIS et 18^e ECIC (17-22 septembre)

Trois semaines plus tard, et sur un sujet très spécifique – *les colloïdes et les interfaces* –, l'European Colloid and Interface Society (ECIS) réunissait ses membres à Budapest. Depuis vingt ans, les physico-chimistes de l'Europe de l'ouest avaient pris l'habitude de se réunir annuellement [4]. Cette année, ils ont proposé à leurs homologues d'Europe de l'est, regroupés au sein de l'ECIC (European Chemistry at Interfaces Conference) de tenir conférence commune. Celle-ci fut organisée par le professeur Imre Dekany du département de Chimie colloïdale, Université de Szeged. Plus de 450 participants, essentiellement des universitaires, avec à nouveau une forte majorité de jeunes – à 70 % en provenance des pays de l'ouest et 30 % de l'Europe de l'est – ont assisté à cette prise de contact dans les locaux prestigieux de l'Académie des sciences de Hongrie située à Pest, au débouché du Pont des Chaînes. Au fil des ans, la participation industrielle s'est réduite, au point de devenir invisible : moins de 3 % d'industriels cette année, un minimum absolu !

Pendant cinq jours, les physico-chimistes universitaires européens ont fait le point sur « le règne du multi », si l'on peut résumer en quatre mots une semaine de discussions. La caractérisation des colloïdes et des interfaces par des techniques multiples et complémentaires est indispensable pour se mettre à l'abri des artefacts des caractérisations analytiques, diffusion/diffraction et rhéologie en particulier. De plus en plus, il est fait appel à des multimatériaux, des hybrides organique/minéral, pour préparer des matériaux multifonctionnels, à incorporer dans des systèmes intelligents. « Le règne du multi grâce au nano », devrait-on ajouter : multicouches ultraminces, particules « core/shell » nanométriques.

La décision, prise en Assemblée générale, de fondre désormais les deux organisations démontre à l'évidence la réussite de l'initiative commune... à condition d'y attirer quelques industriels.

Le début de cette conférence a coïncidé avec les premières manifestations contre le Premier Ministre hongrois Ferenc Gyurcsany. Pendant toute la semaine, les présentations de fin d'après-midi furent rythmées par le bruit des klaxons des voitures de police qui tentaient de canaliser les manifestants se dirigeant vers le Parlement ou les locaux de la télévision.

Assemblée générale du CEFIC (28 septembre-2 octobre)

La semaine suivante, les responsables de l'industrie chimique européenne devaient se réunir... à Budapest. Mais compte tenu de la poursuite des manifestations et de la coïncidence de la réunion avec les élections municipales



Le Pont des Chaînes relie « l'aristocratique Buda », d'où est prise la photo, à « l'industrielle Pest » (www.hungaromax.com).

hongroises du 1^{er} octobre – à trois semaines aussi du cinquantième de l'insurrection d'octobre 1956 –, la décision fut prise de transférer in extremis cette Assemblée générale de Budapest à... Bruxelles.

Tous les ans, l'Assemblée générale de la Confédération Européenne des Industries Chimiques (CEFIC) permet à ses membres, les représentants des entreprises de la chimie européenne – près de 29 000 entreprises de toute taille, employant deux millions de personnes – et les syndicats patronaux de la chimie – fédérations géographiques et professionnelles – de se rencontrer pour faire le bilan et établir leur stratégie. Elle renouvelle aussi, tous les deux ans, ses instances dirigeantes et met en place ses divers groupes de travail. Cette année justement, le mandat du président sortant, le néerlandais Peter Elverding, président de DSM (Dutch Staat Minen) venait à expiration. Il est remplacé par le franco-belge François Cornélis, ancien dirigeant de Pétrofinas en Belgique et actuel président des activités pétrochimiques de Total.

L'Assemblée générale se clôt toujours par une séance publique, à laquelle la presse est conviée. Dans son discours de « mandature », le président, fraîchement élu, n'a pas caché la difficulté de la tâche qui l'attend : la mondialisation avec les problèmes d'approvisionnement et de coût de l'énergie et des matières premières, le maintien de la compétitivité de l'industrie chimique européenne et les exigences du développement durable. « Force, innovation, compétitivité : l'industrie chimique est une chance pour l'Europe », tel est le titre du rapport annuel du CEFIC [5]. Il montre que l'industrie n'est pas prête à baisser les bras !

Mais cette stratégie offensive ne doit pas faire oublier l'action défensive du CEFIC pour la mise en place de la future législation REACH. Une nouvelle fois, le président a affirmé la volonté de son organisation à participer à la mise en place de cette régulation... à condition que les modalités ne soient ni trop contraignantes sur le plan administratif, ni trop pénalisantes pour sa compétitivité.

Encadré 2**La « chimie » hongroise : témoignage**

D'après notre vécu, la Hongrie dispose d'une tradition de recherche reconnue, industrielle et universitaire à la fois.

Diverses sociétés industrielles de renom, pharmaceutiques entre autres, existaient déjà en Hongrie au début des années 1900. Elles ont bien sûr attiré la convoitise de sociétés étrangères, françaises en particulier, lorsque le pays s'est ouvert après la chute du mur de Berlin. Citons Chinoï, acquise par Sanofi dès 1991, ainsi qu'Egis, majoritairement détenue par le groupe Servier. Le centre de recherche, qui vient d'être construit récemment par Sanofi-Aventis sur son site de Budapest, témoigne de l'intérêt que porte ce groupe à la Hongrie. Par ailleurs les sociétés Human et Biogal font à présent partie du groupe israélien Teva, leader mondial dans le domaine des génériques.

Mais les entreprises pharmaceutiques n'ont pas toutes été acquises par des sociétés étrangères. Gedeon Richter reste actuellement l'entreprise pharmaceutique la plus importante en Hongrie.

Toutes ces sociétés ont non seulement une activité de production, mais également de recherche, ce qui génère bien sûr des besoins en équipements analytiques. Malgré une forte concurrence, notamment américaine et allemande, certaines sociétés françaises, et notamment celles représentées localement par Francelab, sont maintenant reconnues pour la fiabilité de leurs équipements, ainsi que pour la qualité de leurs services.

Ces fabricants français sont aussi introduits dans les universités de Budapest (Université des sciences, Université technique et Université de médecine), ainsi que dans celles de Pecs, Szeged,

Debrecen et Miskolc où la création d'un grand centre de nanotechnologies vient d'être décidée récemment.

La Hongrie compte aussi plusieurs instituts de recherche financés par l'Académie des sciences qui a joué un grand rôle dans tous les pays de l'est à l'époque du communisme et qui est encore un organisme important, en dépit des changements politiques. Signalons que ces Instituts et Universités ont bénéficié d'importants crédits européens pour l'équipement de leurs laboratoires, avant l'accession à l'Union européenne en mai 2004 ; ils sont donc relativement bien équipés. Par contre, les problèmes économiques actuels entraînent des difficultés majeures pour le financement des frais de fonctionnement, et des réductions de personnel sont même envisagées.

On ne peut toutefois douter que le gouvernement hongrois, quel qu'il soit, ne mettra pas tout en œuvre pour maintenir le niveau de la recherche hongroise. Elle a contribué et contribuera encore au développement économique du pays.

C'est pourquoi deux sociétés internationalement connues, représentées par Francelab, étaient présentes à la conférence de l'ECIS pour présenter leurs derniers développements :

-Horiba Jobin Yvon, leader mondial dans l'optique, présentait son nouvel ellipsomètre pour la mesure optique des couches minces, ainsi que son analyseur de particules par diffusion dynamique de la lumière, permettant de caractériser la répartition en taille d'échantillons de 1 nm à 6 microns.

-Setaram présentait son microcalorimètre ultra sensible, utilisé notamment pour étudier les concentrations micellaires critiques.

Françoise Perraud, Francelab

Budapest, révélateur de la chance et du « challenge » de la chimie européenne

Le poids de la chimie en Europe et la mobilisation des jeunes

Le poids de la chimie européenne – la science et l'industrie – et la contribution de celle-ci à l'économie européenne ont déjà été analysés [6]. La discipline a de profondes racines européennes. En 2003, l'industrie chimique des vingt-cinq pays membres de l'Union européenne représentait 34,4 % des 1 620 milliards d'euros du chiffre d'affaires de l'industrie chimique mondiale, bien devant les États-Unis. Les nouveaux entrants (Tchéquie, Pologne et Hongrie en particulier) disposent d'une industrie chimique qui conforte l'avance de l'Europe. Le témoignage d'une dirigeante d'une société française vendeur de matériel analytique en atteste (encadré 2).

La forte mobilisation des jeunes, en particulier à l'occasion des deux manifestations scientifiques, ECC et ECIS/ECIC, est très réjouissante. Ces jeunes sont prêts à assurer la relève, à condition que l'Europe – les établissements d'enseignement et de recherche d'un côté, et les entreprises de l'autre – soit capable de leur proposer des postes à la hauteur de leurs ambitions. Budapest leur a proposé une image actualisée de la science, mais la faible visibilité de l'industrie ne leur a pas permis de se faire simultanément une idée précise des réalisations et des défis de l'industrie chimique européenne.

Le nécessaire rapprochement entre science et industrie

Il est donc dommage que toutes ces manifestations du 3^e trimestre 2006 à Budapest n'aient pas davantage mis en lumière le lien indispensable entre science et industrie pour l'image et la défense de la chimie européenne. Décidément, entre les grandes envolées d'EuCheMS – la 4^e dimension de la chimie de la conférence de Zewail ou les titres des principaux symposiums spécifiques : nouvelles frontières et nouveaux concepts en catalyse, en chimie médicinale, en synthèse organique... – et les défis quotidiens de l'industrie chimique, explicités de manière trop générale – REACH, compétitivité et développement durable... –, le fossé est trop large. Il ne rend pas bien compte de la réalité de tous les jours, dans les laboratoires et les usines. Il y eut certes quelques opportunités de rapprocher les points de vue : la conférence plénière d'Olah sur l'économie basée sur le méthanol et celle de Crützen sur le contrôle du réchauffement terrestre, ou la présentation des plate-formes technologiques de Suschem, à la veille du démarrage d'EuCheMS. Elles restent encore trop isolées pour jeter les ponts entre les deux communautés.

Une communication à adapter

Les diverses manifestations successives de Budapest ont aussi mis en évidence une carence en matière de communication. Si l'on veut améliorer durablement l'image de la chimie, ces manifestations devraient constituer des opportunités de communication, non seulement vers les jeunes, mais aussi vers le grand public.

Qu'avons-nous constaté ? Les conférences scientifiques – aucune conférence de presse pour l'ECIS, un accès limité à une journée pour les journalistes pour EuCheMS – avaient certainement des « histoires » ou des réalisations, des messages à faire passer. Elles n'en assuraient pas les moyens. A l'opposé, la conférence de presse du CEFIC, spécialement réservée aux journalistes, manquait un peu de substance et de grain à moudre. Un rééquilibrage s'avère indispensable à l'avenir, si l'on vise non seulement l'attractivité du métier pour les jeunes, mais aussi l'amélioration de l'image de la chimie dans le grand public.

Conclusion : « Debout, chimistes européens ! »

Pour relever les « challenges » qui se posent à elle, l'industrie chimique européenne devrait s'inspirer davantage de Budapest. La ville a fort justement trouvé son dynamisme et son charme en commençant par relier « l'aristocratique Buda » à « l'industrielle Pest » par l'émblématique Pont des Chaînes qui débouche à Pest sur la place où se situe l'Académie des sciences. Une succession de ponts ont ensuite été construits pour enjamber le Danube.

Il appartient aux responsables de la chimie européenne de consolider et de multiplier les ponts entre science et industrie d'une part – *gage d'innovation et du développement économique en Europe* –, entre chimie et grand public d'autre part – *pour la réconciliation du grand public avec la chimie*.

Au débouché du pont Elisabeth, le premier en aval de l'historique Pont des Chaînes, se cache, derrière les arbres d'un petit square, la statue du poète-soldat hongrois Sandor Petöfi, l'auteur du « Debout Magyars » du chant national. Les circonstances n'ont pas permis d'entendre à Budapest une paraphrase du célèbre appel du poète hongrois par Gabor Naray Szabo et Peter Elverding, réunis sur une même estrade. Puissent leurs successeurs, le professeur Giovanni Natile et François Cornélis, se préparer dès à présent à lancer ensemble à Turin, lors d'ECC2 en 2008 (16-20 septembre), un vibrant « Debout chimistes européens » pour motiver toutes les troupes. Il coïnciderait alors avec le 160^e anniversaire de celui de Petöfi.

Références

- [1] Schorsch G., SFC Eurochem Toulouse 2002 : un essai à transformer, *L'Act. Chim.*, oct. 2002, p. 56.
- [2] *L'Act. Chim.*, oct.-nov. 2006, 301-302, p. 159.
- [3] a) Chemistry tour de force in Hungary, *C & E News*, 15 oct. 2006, p. 41 ; b) Die Wiege der Chemie, *Nachrichten aus der Chemie*, oct. 2006, p. 980 ; c) *Chemistry World*, oct. 2006, p. 2, 10.
- [4] Schorsch G., Connaissances scientifiques et besoins pratiques : la fertilisation croisée dans les colloïdes et les interfaces, *L'Act. Chim.*, janv. 2005, 282, p. 33.
- [5] Cefic, *Review 2005-2006*, www.cefic.org
- [6] Schorsch G., De « la chimie en Europe » à « la chimie pour l'Europe », *L'Act. Chim.*, fév. 2005, 283, p. 38.

Pour tous nos clients en Europe!

Nous livrons tous nos produits directement de LA BELGIQUE.



TCI Catalogue 2006 - 2007 en Euros

- ✓ 18 000 produits chimiques organiques
- ✓ 1 000 nouveaux produits
- ✓ encore plus de propriétés physiques
- ✓ encore plus de structures chimiques

.... et **DES PRIX PLUS BAS**
pour beaucoup d'articles!

**Demandez aujourd'hui
votre exemplaire!**



TCI EUROPE N.V.

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be

<Head Office>

TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(formerly Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)
www.tokyokasei.co.jp

Électronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontalières

Des repères théoriques et expérimentaux pour la chimie moléculaire

Patrick Chaquin

- Résumé** Les notions d'électronégativité et de dureté sont depuis longtemps utilisées dans l'interprétation des phénomènes chimiques alors qu'elles n'avaient pas encore reçu de définition unique ou rigoureuse. La théorie de la fonctionnelle de la densité a pu proposer ces définitions, il y a une vingtaine d'années, sous la forme de grandeurs moléculaires : l'électronégativité absolue et la dureté absolue. Bien que ces notions soient d'un accès théorique assez aride, elles peuvent être comprises et utilisées aisément. Elles sont déterminées expérimentalement à partir des énergies d'ionisation et de l'affinité électronique, et quantifient le caractère donneur-accepteur d'électrons et la polarisabilité des entités chimiques. De plus, elles sont directement reliées aux énergies des orbitales frontalières. Quelques exemples d'exploitation de ces données dans des problèmes classiques d'effets électroniques, de conformation, de réactivité et de stabilité des ions sont présentés dans cet article.
- Mots-clés** **Électronégativité absolue, dureté absolue, orbitales moléculaires, réactivité, stabilité des ions, théorie.**
- Abstract** **Absolute electronegativity, absolute hardness and frontier orbitals: theoretical and experimental landmarks for molecular chemistry**
The concepts of electronegativity and hardness have been used for a long time to explain a variety of chemical phenomena, though they did not receive unambiguous or rigorous definitions. This was achieved, twenty years ago, by conceptual density functional theory, according to "absolute electronegativity" and "absolute hardness". Though the theory of these notions is not straightforward, they are quite intuitive and can be easily used in the practice. They can be measured experimentally from ionisation potential and electron affinity; they are related to the electronic properties of molecules, as electron donor-acceptors and polarisable entities. Moreover, these data are directly connected to frontier orbital energies and provide a useful guideline in the interpretation of various molecular properties such as electronic structure, conformation, reactivity and ion stability as shown by few classical examples.
- Keywords** **Absolute electronegativity, absolute hardness, molecular orbitals, reactivity, ion stability, theory.**

Les propriétés physico-chimiques des molécules sont conditionnées par leur structure électronique, décrite par la densité électronique totale en chaque point, seule grandeur observable. Cette donnée brute ne se prête guère *a priori* à des raisonnements qualitatifs conduisant à des règles générales et c'est pourquoi depuis la naissance de la chimie moderne, on s'est efforcé de la représenter de façon simplifiée ou de l'analyser, donnant lieu à une série de paradigmes d'interprétation des phénomènes chimiques.

Les formules de Lewis constituent la plus ancienne de ces représentations, remarquable par sa simplicité et sa fécondité : un tiret indique la position d'un doublet électronique, soit entre deux atomes (doublet liant), soit sur un seul atome (doublet non liant). Lorsque ce schéma s'est avéré par trop grossier pour décrire la structure électronique de certains systèmes (phénomènes de conjugaison ou de polarisation), on a eu recours à un mélange de plusieurs formules de Lewis sous la forme des concepts de mésomérie et de délocalisation. Les formes mésomères ont été très tôt introduites dans le calcul quantique (Heitler et London, 1927) avec la méthode des liaisons de valence (« valence bond », VB). Cependant, dans un premier temps, les calculs qui se sont développés depuis un demi siècle ont massivement suivi une autre voie, techniquement plus aisée, où la structure électronique est décrite par le truchement d'orbitales moléculaires (OM),

combinaisons linéaires d'orbitales monocentriques dérivées des orbitales atomiques et déterminées par la méthode de Hartree-Fock. Si ces OM ne sont pas observables, elles ne sont pas dénuées de sens physique comme nous espérons en donner ici une nouvelle confirmation. En outre, d'un point de vue pragmatique, elles constituent, avec l'approximation frontalière (« frontier molecular orbitals », FMO), un outil interprétatif et prédictif sinon irremplaçable, du moins non encore remplacé.

Avec le développement dans les années 1980 de la théorie de la fonctionnelle de la densité (« density functional theory », DFT) où la densité électronique totale est directement calculée, l'attention s'est portée sur cette grandeur, et on s'est efforcé d'en extraire des données utilisables par le chimiste pour redéfinir ou préciser des concepts de base. Il a été ainsi possible de fournir un fondement physique, théorique et expérimental aux notions d'électronégativité et de dureté.

Si l'électronégativité est une notion familière à tout chimiste, celle de dureté l'est peut-être moins. Elle fut introduite par Pearson [1] à la suite de la constatation qu'une espèce acide, par exemple, peut se montrer forte vis-à-vis de certaines bases et faible vis-à-vis d'autres. Les espèces acido-basiques ont donc été classées empiriquement sur une échelle qualitative de dureté-mollesse, de sorte que les espèces de même type donnent des associations fortes. Les

Encadré 1

Modèle électrostatique
de l'électronégativité et de la dureté/mollesse

Par analogie avec la définition du potentiel chimique d'un constituant i en thermodynamique :

$$\mu_i = -\frac{\partial G}{\partial n_i}$$

on pose $\mu = -\chi$, appelé également « potentiel chimique ». Sur ce sujet et sur l'établissement des relations (2) et (3) du paragraphe « Interactions orbitales de deux systèmes », le lecteur pourra consulter les références [3] et [4].

On peut cependant exploiter une autre analogie, de nature électrostatique, permettant de comprendre ces relations. Chaque système se comporte en effet comme un conducteur de potentiel V et capacité C , sa charge étant $Q = CV$. Des expressions de l'énergie électrostatique :

$$E = \frac{1}{2}CV^2 = \frac{1}{2}QV = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{C}$$

on déduit immédiatement :

$$\frac{\partial E}{\partial Q} = \frac{1}{2}V \text{ et } \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} = \frac{1}{C}$$

ce qui assimile le potentiel à $-\chi$ (au facteur $\frac{1}{2}$ près) et la capacité à la mollesse.

Si l'on met en contact deux conducteurs 1 et 2 possédant initialement des charges respectives $Q_1 = C_1V_1$ et $Q_2 = C_2V_2$, la capacité de l'ensemble est $C_1 + C_2$ (s'ils sont suffisamment éloignés pour éviter leur influence mutuelle). Leur potentiel V est tel que : $Q_1 + Q_2 = (C_1 + C_2)V$.

Les charges respectives deviennent $Q'_1 = C_1V$ et $Q'_2 = C_2V$; la charge ΔQ transférée du conducteur 1 au conducteur 2 a pour expression :

$$\Delta Q = \frac{V_1 - V_2}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}}$$

et la variation d'énergie est :

$$\Delta E = \frac{-(V_1 - V_2)^2}{2\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right)}$$

Ces relations sont formellement analogues à (2) et (3).

espèces dures ont un site acido-basique fortement chargé, constitué d'un petit atome peu polarisable. Les espèces molles ont un site acido-basique pouvant être faiblement ou non chargé, constitué d'un gros atome polarisable. Une première justification théorique de cette échelle fut apportée par le théorème de Klopman-Salem [2] montrant que l'énergie d'interaction de deux entités chimiques peut se scinder en deux composantes : d'une part, les interactions électrostatiques de charges atomiques et d'autre part, les interactions orbitales. Ces dernières peuvent se réduire, selon l'approximation frontalière, à la seule interaction de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HO) de la base avec l'orbitale vacante de plus basse énergie (BV) de l'acide. Ainsi, une interaction entre espèces dures est dominée par les interactions de charge, alors qu'une interaction entre espèces molles est dominée par une interaction orbitale. Néanmoins, cette interprétation, essentiellement qualitative, ne permettait pas d'établir une échelle numérique de la dureté.

A l'opposé, l'électronégativité souffrait de la concurrence de nombreuses échelles, de fondements différents, même si elles montraient en pratique une forte convergence. Rappé-

lons que l'échelle de Pauling repose sur les énergies de liaison, celle de Allred-Rochow sur la force exercée par un noyau (écranté de ses électrons internes) sur un électron de liaison et celle de Mulliken se déduit des énergies d'ionisation et d'attachement électronique des atomes isolés.

La DFT propose une théorie unifiée de ces concepts sous les formes de l'*électronégativité absolue* et de la *dureté absolue*. Il se trouve que ces grandeurs sont d'un accès théorique peu aisé, et c'est sans doute pourquoi elles n'ont été que peu ou pas utilisées dans l'enseignement. Elles sont pourtant sous-tendues par des idées assez simples et intuitives et s'articulent aisément avec la méthode FMO, les deux cadres interprétatifs pouvant s'étayer mutuellement, ce qui semble avoir été peu exploité en pratique.

Électronégativité absolue
et dureté absolue

La recherche de la signification physique de certains paramètres intervenant dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a amené à reconsidérer un certain nombre de notions chimiques, donnant naissance à une branche de la chimie théorique, la DFT « interprétative » (« conceptual DFT ») [3-4]. L'électronégativité absolue χ d'un système (atome, molécule, ion, radical, etc.) d'énergie E possédant N électrons est définie comme :

$$\chi = -\frac{\partial E}{\partial N}$$

Sa dureté absolue η est :

$$\eta = -\frac{1}{2}\frac{\partial \chi}{\partial N} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}$$

(où le facteur arbitraire $\frac{1}{2}$ est parfois omis). L'électronégativité apparaît ainsi comme la stabilisation du système lors de l'apport d'une fraction infinitésimale dN d'électron : c'est bien son « appétit » pour les électrons. La dureté est la diminution d'électronégativité lors de cet apport : elle mesure donc sa « perte d'appétit » annonçant une « satiété » plus ou moins aisée (pour une analogie avec un modèle électrostatique, voir l'encadré 1).

Les constantes χ et η représentent, respectivement, l'opposé de la pente de la tangente et la courbure de la courbe $E = f(N)$ au point d'abscisse N . Le nombre N n'étant pas une variable continue, on peut cependant évaluer ces constantes par des variations finies, $N - 1$ et $N + 1$ (figure 1). Supposons

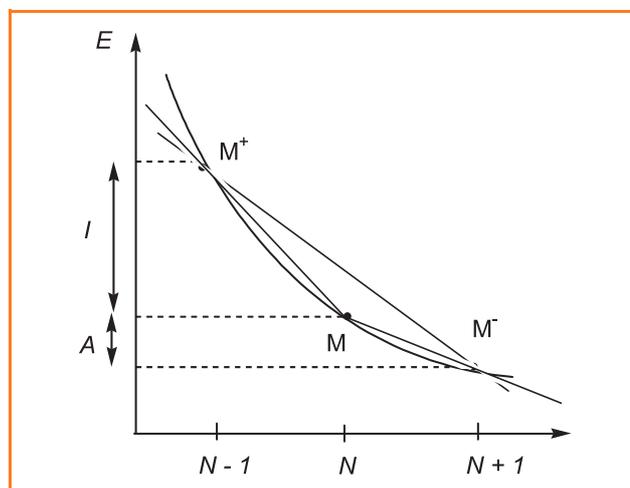
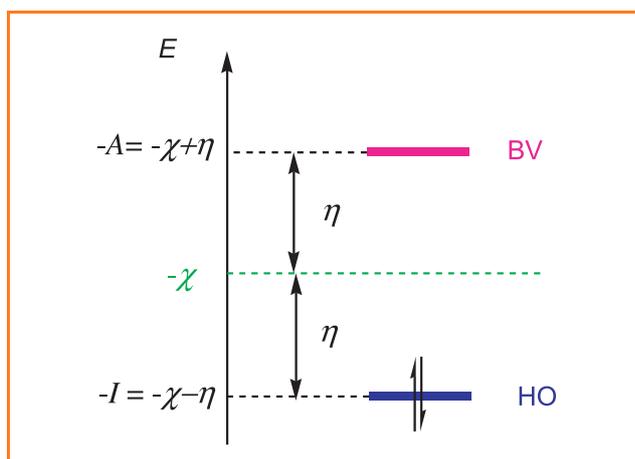


Figure 1 - Approximation de χ et de η avec des variations finies de N .

Figure 2 - Énergies des HO et BV en fonction de χ et η .

l'entité M neutre : M^+ est un cation dont l'énergie diffère de celle de M de son énergie d'ionisation I , M^- est l'anion qui en diffère de son affinité électronique A . La tangente en M est assimilée à la sécante M^+M^- de pente $-\frac{1}{2}(I + A)$, soit :

$$\chi \approx \frac{1}{2}(I + A)$$

La courbure en M est assimilée à la différence des pentes des sécantes M^+M et MM^- , respectivement $-I$ et $-A$, soit :

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A)$$

La mollesse σ est définie comme l'inverse de la dureté :

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

On remarque que cette définition de l'électronégativité coïncide avec celle de Mulliken relative aux atomes, mais en la généralisant à une entité chimique quelconque, molécule, ion, radical.

La détermination expérimentale de l'électronégativité et de la dureté absolues est le plus souvent limitée en pratique par la difficulté de mesurer A , en particulier lorsque cette grandeur est négative (anion instable). De nombreuses valeurs

sont cependant disponibles dans les références [3], [5] et [6], et c'est à ces données que nous nous référerons dans les tableaux et les discussions des paragraphes suivants.

Par ailleurs, d'après le théorème de Koopmans [7], l'énergie des OM (obtenue par un calcul Hartree-Fock) est approximativement égale à l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron qui l'occupe, de sorte que la HO et la BV ont pour énergies respectives $-I$ et $-A$. La moyenne des énergies HO et BV (figure 2) est donc $-\chi$ et leur écart est 2η .

Les valeurs absolues de χ et de η ainsi obtenues sont cependant entachées d'erreurs importantes. Il est connu que l'énergie des BV donnée par les calculs Hartree-Fock est beaucoup trop élevée. Les orbitales utilisées en DFT (orbitales de Kohn-Sham, qui ne relèvent pas du théorème de Koopmans) ont au contraire une BV trop basse. Mais en pratique, la plupart des méthodes fournissent des valeurs comparatives acceptables pour une discussion qualitative, y compris les plus rustiques d'entre elles, comme AM1 et Hückel généralisée (cette dernière ayant d'ailleurs le mérite de traiter de la même façon les orbitales occupées et vacantes). Le théorème de Koopmans offre ainsi une alternative à l'évaluation expérimentale en permettant un calcul approché de l'électronégativité et de la dureté d'une molécule, radical, ion, mais aussi d'une partie suffisamment individualisée de ces entités et bien décrite par son couple HO-BV : liaison, groupement fonctionnel, substituant, etc.

Relation entre la mollesse et la polarisabilité

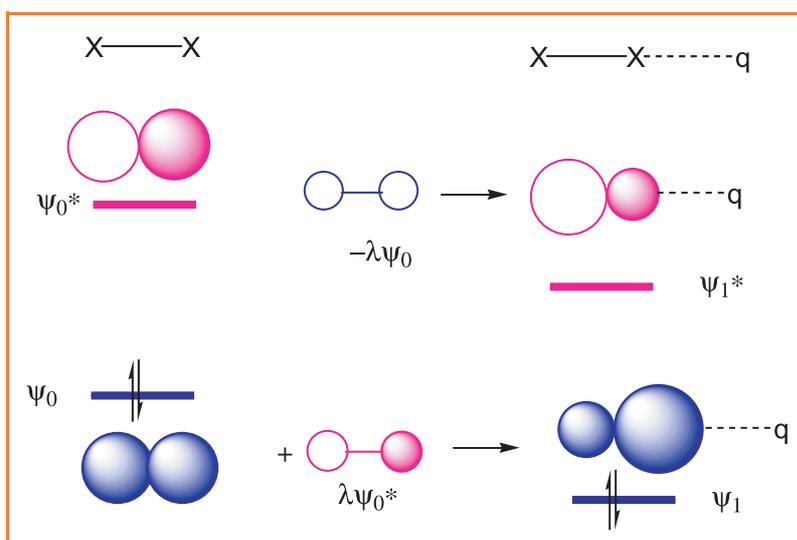
Le terme même de mollesse contient l'idée de déformabilité, donc de polarisabilité, et cette relation est expérimentalement établie. Elle peut se comprendre à l'aide d'un modèle simple d'une liaison X-X à deux OM exprimées en fonction de deux OA (tel que H_2). Cette liaison (figure 3) est décrite par son couple HO liant et BV antiliant, les fonctions correspondantes ψ_0 et ψ_0^* étant des solutions approchées de l'hamiltonien H_0 du système. Si ce système subit une perturbation électrostatique, sous la forme par exemple d'une charge ponctuelle placée sur l'axe de la liaison, l'hamiltonien devient $H_0 + \hat{h}$, où $\hat{h} = -q/r$ (en unités atomiques). Cette perturbation, selon un traitement classique de mécanique quantique [7], induit une correction des fonctions d'onde précédentes, donnant au premier ordre pour l'orbitale occupée ψ_1 :

$$\psi_1 = C(\psi_0 + \lambda\psi_0^*)$$

$$\lambda = \frac{\langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0^* \rangle}{2\eta}$$

où C est un facteur de normalisation. Ainsi, la perturbation induit un mélange de ψ_0 et ψ_0^* d'autant plus important que la dureté η , donc la différence HO-BV, est plus faible. L'orbitale vide ψ_0^* est de même perturbée par le mélange avec ψ_0 donnant les OM polarisées comme indiqué dans la figure 3. Les énergies sont abaissées par rapport aux niveaux initiaux dans le cas $q > 0$ de la figure 3, et l'orbitale liante « se gonfle » vers la droite pour approcher ses électrons de la charge q . L'énergie de l'orbitale occupée ψ_1 est donnée au deuxième ordre par :

$$E = E_0 + \langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0 \rangle - \frac{\langle \psi_0 | \hat{h} | \psi_0^* \rangle^2}{2\eta} \quad (1)$$

Figure 3 - Mécanisme orbitalaire de la polarisation d'une liaison X_2 par une charge $q > 0$.

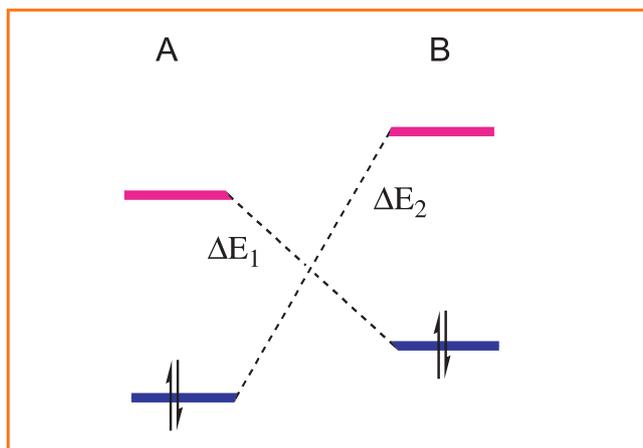


Figure 4 - Interactions frontalières de deux espèces A et B.

où E_0 est l'énergie du niveau Ψ_0 en l'absence de perturbation, le 2^e terme est l'énergie d'interaction de Ψ_0 non polarisée avec q , qui a le signe de $-q$, et le 3^e terme est l'énergie de polarisation, toujours négative.

Ce modèle s'applique à une perturbation sans interaction orbitale : effet σ de substituant (incluant l'effet inductif à travers les liaisons et l'effet de champ à travers l'espace) ou présence d'un centre chargé (cation, anion), à l'exclusion donc des effets π de substituants, conjugaison et hyperconjugaison.

Interactions orbitales de deux systèmes

On considère maintenant deux systèmes A et B présentant des interactions orbitales, ce qui présuppose un recouvrement non nul (figure 4). Il en résulte en général un transfert électronique entre A et B provenant des interactions HO-BV, l'interaction HO-HO ayant un bilan nul de ce point de vue. L'interaction HO-BV prédominante, qui détermine le sens du transfert, correspond à la plus petite des différences HO-BV, respectivement ΔE_1 et ΔE_2 .

Avec les notations dérivées de la figure 2 :

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 =$$

$$[(-\chi_B + \eta_B) - (-\chi_A - \eta_A)] - [(-\chi_A + \eta_A) - (-\chi_B - \eta_B)] = 2(\chi_A - \chi_B)$$

Si cette quantité est positive, $\Delta E_1 < \Delta E_2$: le transfert est contrôlé par ΔE_1 et a lieu de B, le moins électronégatif, vers A, le plus électronégatif. Ce sens ne dépend, comme attendu, que de la différence $\chi_A - \chi_B$ des électronégativités.

On doit se demander ensuite de quoi dépendent (i) l'importance de la charge transférée et (ii) la nouvelle répartition des électrons sur l'accepteur. Le modèle précédent sera encore simplifié et limité à la HO d'un donneur (base/nucléophile) et au couple HO-BV de l'accepteur (figure 5).

(i) L'énergie ΔE_1 se décompose ainsi :

$$\Delta E_1 = [(-\chi_A + \eta_A) - (-\chi_B - \eta_B)] = -(\chi_A - \chi_B) + \eta_A + \eta_B$$

On voit que l'interaction orbitale, inversement proportionnelle à ΔE_1 , augmente quand la différence d'électronégativité $\chi_A - \chi_B$ augmente et quand les duretés η_A et η_B de A et de B diminuent. Plus précisément, on peut montrer grâce

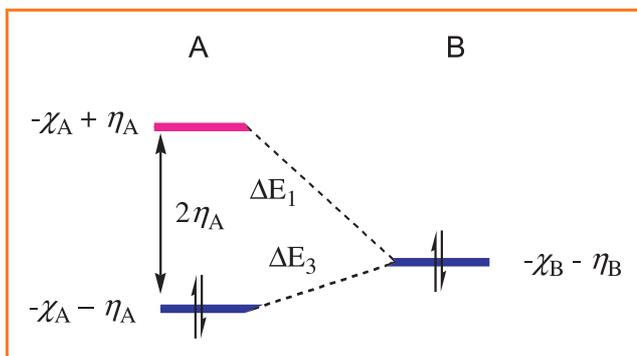


Figure 5 - Interaction à trois orbitales entre un nucléophile B et une molécule A.

aux équations de la DFT [3-4] que la quantité ΔN d'électrons transférés a pour valeur approchée (au premier ordre) (voir encadré 1) :

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (2)$$

ce qui entraîne la variation d'énergie

$$\Delta E = \frac{-(\chi_A - \chi_B)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} \quad (3)$$

Ces deux relations impliquent que transfert et interaction énergétique augmentent avec la différence d'électronégativité $\chi_A - \chi_B$, mais aussi qu'ils peuvent demeurer importants entre espèces d'électronégativités peu différentes pourvu qu'elles soient suffisamment molles ($\eta_A + \eta_B$ petit).

(ii) La polarisation de A par cette interaction résulte comme dans le cas précédent d'un mélange HO-BV induit par B selon le processus, familier de la chimie orbitale, de l'interaction à trois orbitales (figure 6). La HO du système en interaction peut être construite qualitativement en corrigeant Ψ_B par « mélange » avec Ψ_A (d'énergie inférieure) de manière antiliante et avec Ψ_B^* (d'énergie supérieure) de manière liante, l'importance de ces mélanges étant inversement proportionnelle à ΔE_3 et ΔE_2 respectivement. Avec un nucléophile donné B et un substrat A dur, ces deux énergies sont importantes : on a à la fois une participation faible de A

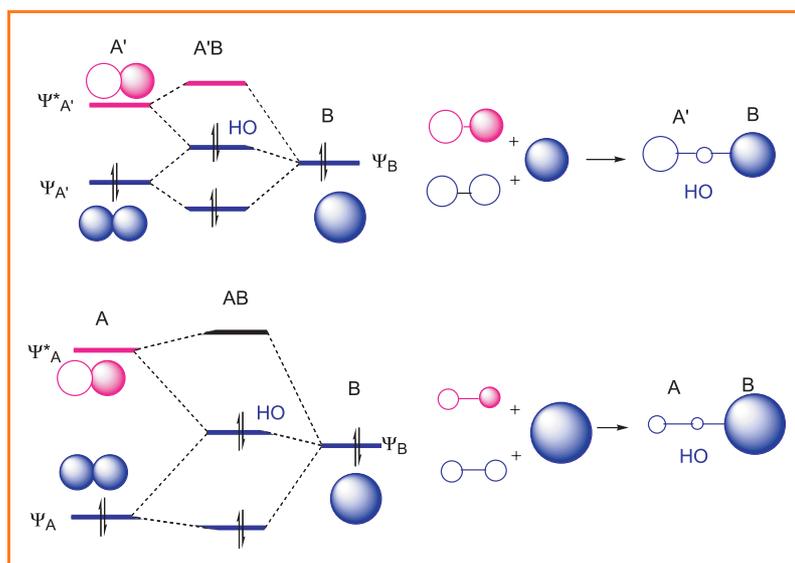


Figure 6 - Interaction d'un même nucléophile B avec deux substrats A (dur) et A' (mou) de même électronégativité et construction de la HO du système en interaction.

à la HO de AB (qui reste donc localisée sur B) et un faible mélange HO-BV de A (donc une faible polarisation). Dans le cas de l'espèce molle A', supposée ici de même électronégativité que A, ΔE_3 et ΔE_2 sont petits et on observe au contraire un transfert important de B vers A et une forte polarisation de A.

Relations entre les caractéristiques orbitales et les électronégativités/duretés expérimentales de quelques molécules

Les valeurs numériques auxquelles nous nous référons sont des valeurs expérimentales données par Pearson [5-6] en eV dans une gamme qui va de 1,5 à 10 pour les électronégativités (unités environ 2,5 fois plus petites que celles des échelles classiques allant de 0,5 à 4), et de 3 à 11 pour les duretés.

Examinons tout d'abord quelques systèmes insaturés pour lesquels on dispose des données, approximatives mais familières, de la méthode de Hückel simple, en fonction des paramètres énergétiques classiques α et β (tous deux négatifs). Pour le radical CH_3 , dont l'orbitale p semi-occupée d'énergie α est l'unité de base de ces systèmes, on prévoit $I = -\alpha$ et $A = -\alpha$, d'où une électronégativité de $-\alpha$ et une dureté nulle (ce dernier résultat, manifestement aberrant, provient de l'approximation selon laquelle on considère l'énergie orbitale comme indépendante de l'occupation électronique). Pour l'éthylène, l'énergie de la HO est $\alpha + \beta$, celle de la BV $\alpha - \beta$, d'où une électronégativité de $-\alpha$ et une dureté de $-\beta$. Le butadiène C_4H_6 et tous les hydrocarbures conjugués alternants ont une HO et une BV symétriques par rapport à α , donc la même électronégativité $-\alpha$. Les hydrocarbures linéaires voient l'écart HO-BV diminuer avec la conjugaison et donc leur mollesse (et leur polarisabilité) augmenter. Dans le benzène, l'écart HO-BV est 2β comme dans l'éthylène et il diminue également dans la série naphthalène, anthracène, etc.

Ces tendances sont bien confirmées par les valeurs expérimentales reportées dans le *tableau I*. La dureté de l'acétylène, comparée à celle de l'éthylène, s'explique par sa liaison C-C plus courte, ce qui augmente les recouvrements et l'écart HO-BV ($\pi-\pi^*$).

Les hydrocarbures non alternants sont, selon le cas, plus ou moins électronégatifs que l'éthylène. Les radicaux cyclopentadiényle et cycloheptatriényle ont des électronégativités, au niveau Hückel, de $-(\alpha + 0,31\beta)$ et $-(\alpha - 0,22\beta)$ respectivement, ce qui manifeste leur tendance respective à accepter et donner des électrons dans un système π (voir l'azulène).

Pour les liaisons π hétéroatomiques, les groupements C=O et C \equiv N sont plus électronégatifs que l'éthylène, comme NO_2 , SO_3 , etc. La dureté de H_2CO est égale à celle de l'éthylène. Il faut cependant se rappeler que sa HO est une paire non liante de l'oxygène, et que l'écart $\pi-\pi^*$, et donc la « dureté de la liaison π » sont supérieurs à ceux de l'éthylène.

Les hydrocarbures saturés et les groupements alkyles ne comportent que des OM σ et σ^* . Ils sont moins électronégatifs

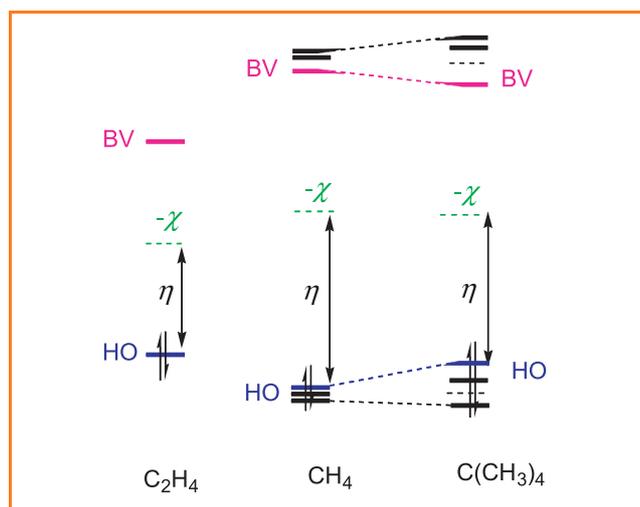


Figure 7 - Électronégativités et duretés comparées de l'éthylène et d'hydrocarbures saturés.

que l'éthylène, ce qui s'explique par l'énergie élevée de leur BV qui « tire vers le haut » la moyenne HO-BV (*figure 7*). Leurs premiers termes sont des espèces dures, mais quand la taille de la molécule augmente, les niveaux liants et antiliants interagissent et, de manière très analogue aux hydrocarbures conjugués, il en résulte une diminution de la dureté et une faible variation de l'électronégativité. On relève les valeurs suivantes pour χ et η respectivement : CH_4 (2,5 et 10,3), $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ (2,2 et 8,3) et $\text{CH}_3\text{-CH-C}(\text{CH}_3)_3$ (3,3 et 5,5).

Les hydrides d'hétéroéléments AH_n (*tableau II*) ont une HO non liante et une BV de type σ^* . Ils ont une électronégativité moyenne à faible et une dureté élevée pour les atomes A de la deuxième période, décroissant avec la période. Ce tableau montre des résultats qui peuvent surprendre : ainsi HI, H_2S et PH_3 sont plus électronégatifs que HF, H_2O et NH_3 respectivement, au contraire de leur atome lourd. C'est l'affaiblissement de la liaison AH avec les atomes des périodes supérieures qui, en diminuant l'écart $\sigma-\sigma^*$, abaisse cette dernière et « tire vers le bas » leur valeur moyenne $-\chi$ (*figure 8*).

Les molécules Cl_2 , Br_2 et I_2 ont des électronégativités moyennes et très proches les unes des autres. La BV est l'orbitale σ^* et la HO est une orbitale π^* de plus en plus faiblement antiliante dans la série. Leurs électronégativités et duretés relatives s'expliquent, ainsi que celles des halogénométhane CH_3X , de manière analogue à celles des hydracides HX par l'affaiblissement le long de la série de la liaison X-X ou C-X, d'où l'abaissement de la BV σ^* (*tableau III*).

Exemples d'applications à la chimie organique

Le champ d'application des concepts précédemment exposés s'étend à l'ensemble de la chimie moléculaire, et nous nous limiterons à quelques exemples significatifs dont certains sont empruntés à Pearson [5]. Cet auteur a examiné des familles de réactions chimiques dont l'étape clé est une interaction nucléophile/électrophile ou radical/molécule. Il

Tableau I - Électronégativité χ et dureté η absolues d'espèces insaturées.

	CH_3	C_2H_4	C_4H_6	C_6H_6	C_2H_2	H_2CO	HCN
χ	4,96	4,4	4,3	4,1	4,4	4,7	5,7
η	4,87	6,2	4,9	5,3	7,0	6,2	8,0

Tableau II - Électronégativité χ et dureté η absolues d'espèces AH_n .

	HF	HCl	HI	H_2O	H_2S	NH_3	PH_3
χ	5,0	4,7	5,3	3,1	4,2	2,6	4,1
η	11,0	8,0	4,7	9,5	6,2	8,2	6,0

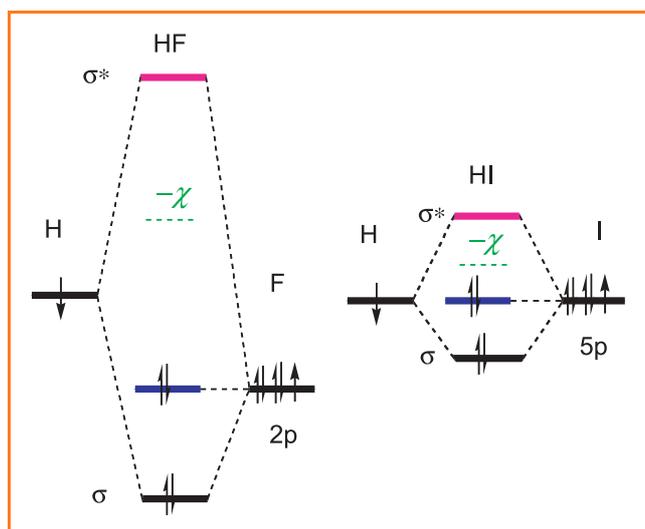


Figure 8 - Diagrammes orbitaux comparés de HF et HI.

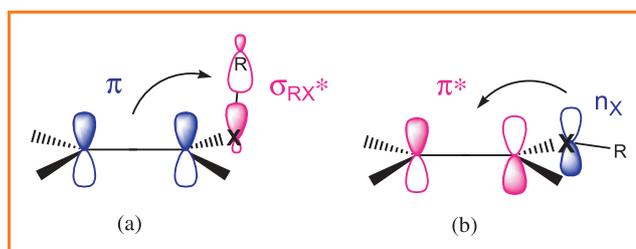
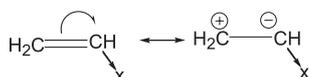
Tableau III - Électronégativité χ et dureté η absolues de molécules halogénées.

	Cl ₂	Br ₂	I ₂	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
χ	7,0	6,6	6,0	3,2	3,8	4,8	4,9
η	4,6	4,0	3,4	9,4	7,5	5,8	4,7

apparaît dans de nombreux cas une excellente corrélation entre la quantité électronique ΔN transférée, calculée à partir de la relation (2) donnée plus haut, et la constante de vitesse. Cette approche représente un affinement du précepte selon lequel « les espèces dures préfèrent s'associer aux espèces dures et les espèces molles préfèrent s'associer aux espèces molles », dont certaines insuffisances ont pu être relevées [8]. Ces résultats sont largement corroborés par l'analyse des interactions frontalières, moyennant cependant quelques aménagements. En effet, comme la dureté et l'électronégativité sont des grandeurs moléculaires, il est parfois nécessaire de les adapter à la partie active du substrat (groupe fonctionnel) pour un type donné d'interaction où l'une des orbitales frontalières de la molécule entière ne joue qu'un rôle de spectatrice. Par exemple, une réaction SN2 sur CH₃X implique les OM σ et σ^* de C-X et non les HO, paires non liantes de l'halogène. Les valeurs expérimentales de l'électronégativité et la dureté de la liaison C-X ne sont pas disponibles, mais ces grandeurs peuvent être assez bien extrapolées (au moins qualitativement) des données moléculaires ou évaluées à partir de l'énergie des orbitales.

Effets électroniques de substituants sur le système π de l'éthylène ; conformations

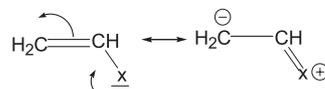
Les effets σ , inductif (à travers les liaisons σ) et de champ (à travers l'espace), provenant de la substitution d'un H de l'éthylène par un groupement plus ou moins électronégatif, n'impliquent pas d'interaction orbitale (recouvrement) avec les orbitales π et π^* . Ils relèvent du modèle du paragraphe « Relation entre la mollesse et la polarisabilité » et de la figure 3, et la polarisation est bien décrite, pour un X attracteur par exemple, par la mésomérie classique :

Figure 9 - Conformations d'un alcène substitué par un -XR à paire libre n_X .

(a) : conformation gauche permettant le transfert $\pi \rightarrow \sigma^*_{XR}$; (b) conformation plane permettant le transfert $n_X \rightarrow \pi^*$.

Les substituants à paire libre $-XR_n$ (X = halogène, O, S, N, P, etc.) peuvent interagir en outre avec un système π , soit par leur paire libre (conjugaison), soit quand $n > 0$ par une orbitale σ^* de symétrie π (hyperconjugaison). Ces orbitales sont très voisines de celles des molécules HXH_n qui sont moins électronégatives que l'éthylène (tableau II). Ces substituants sont donc donneurs vis-à-vis de l'éthylène et la molécule adopte la conformation plane qui permet l'interaction (par recouvrement) de la paire libre HO avec le système π plutôt que la conformation gauche permettant le transfert inverse par le recouvrement de la BV σ^* du substituant avec ce même système (figure 9).

L'importance du transfert vers l'alcène augmente quand la dureté et l'électronégativité du substituant diminuent. La polarisation de la liaison C=C dans la HO augmente quand ΔE_2 et ΔE_3 (figure 4) sont simultanément petits, donc lorsque l'énergie de la paire du substituant $-\chi - \eta$ augmente. Elle se déduit de la construction de la figure 6, en conformité avec la mésomérie classique :



Au contraire, les substituants tels que CN, COR, etc., plus électronégatifs que l'éthylène, sont de sa part accepteurs π .

Les alkyles sont des substituants pouvant interagir avec un système π par un couple d'OM σ et σ^* (hyperconjugaison). Dans ce cas, la même conformation permet les deux interactions HO-BV, $\pi-\sigma^*$ et $\sigma-\pi^*$; cependant, CH₃ par exemple étant moins électronégatif (2,5) que l'éthylène (4,4), un transfert net s'opère dans le propène de CH₃ vers la double liaison et donc la deuxième interaction prédomine.

Un substituant a souvent des effets σ et π opposés. La plupart des substituants du type $-XR_n$ sont σ attracteurs, ce qui tend à abaisser les HO et BV (figure 3) et π donneurs, ce qui tend à les élever (figure 6). L'électronégativité et la dureté absolues de la molécule substituée permettent d'évaluer l'énergie $-\chi - \eta$ de sa HO et sont donc de bons indicateurs de l'effet prépondérant. Ainsi, le propène est-il moins électronégatif ($\chi = 3,9$) et moins dur ($\eta = 5,9$) que l'éthylène, montrant que l'effet donneur π de CH₃ l'emporte sur son caractère σ attracteur, avec une HO à -9,2 eV contre -10,6 eV pour l'éthylène. Le chloroéthylène a la même électronégativité que l'éthylène et une dureté de 5,6, d'où un bilan peu net avec une HO à -10 eV.

L'effet anomère des tétrahydropyranes privilégiant la conformation axiale de certains substituants X (halogène, OR) en position 2 peut se comprendre en termes d'électronégativité-dureté des groupements -O- et C-X en interaction (figure 10).

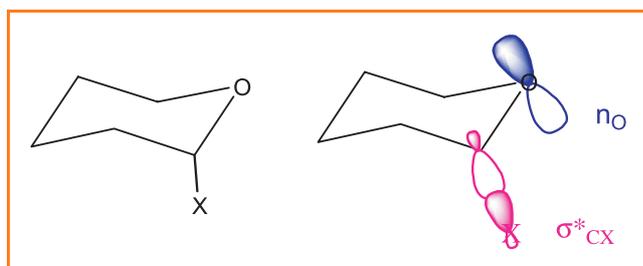


Figure 10 - Effet anomère dans les tétrahydropyranes.

La conformation axiale permet le recouvrement de la paire libre n_O de l'oxygène (groupement le moins électro-négatif) avec la BV σ^*_{CX} du groupement le plus électro-négatif. Cette interaction s'accompagne d'une stabilisation qui croît selon la relation (3) avec la différence d'électro-négativité et avec la mollesse de C-X, donc dans l'ordre $F < OR < Cl < Br < I$.

Réaction d'addition des dihalogènes aux alcènes

Les dihalogènes (*tableau III*) sont plus électro-négatifs que les alcènes et donc accepteurs. Le transfert augmente avec leur électro-négativité (qui varie peu ici) et leur mollesse ; leur polarisation conduisant à leur dissociation en X^+ et X^- croît avec leur mollesse, dans l'ordre $Cl_2 < Br_2 < I_2$. Ceci correspond aussi à la diminution de l'écart énergétique HO(alcène)-BV(X_2).

Une bonne corrélation a été constatée entre ΔN et la constante de vitesse de bromation d'une série d'alcènes [5]. Ainsi, l'acétylène, l'éthylène, le butadiène et l'acétate de vinyle ont pratiquement la même électro-négativité, mais avec des mollesse et des réactivités augmentant dans cette série, parallèlement au niveau $-\chi - \eta$ de la HO.

Réaction de substitution nucléophile SN_2

Il s'agit d'une réaction régie, du point de vue FMO, par l'écart HO(nucléophile)-BV(substrat). La série de substrats CH_3X est particulièrement intéressante puisqu'à la fois leur électro-négativité et leur mollesse augmentent selon $F < Cl < Br < I$. Ici encore, la mollesse de la liaison C-X accroît à la fois sa capacité à accepter des électrons et à les répartir dissymétriquement pour former X^- . Au contraire, le méthanol ($\chi = 2,35$, $\eta = 8,3$) a non seulement une BV très haute, mais du fait de sa dureté, la liaison C-O ne se polarise que faiblement, et c'est pourquoi OH^- est un mauvais groupe partant. Cependant, il faut être parfois prudent dans l'interprétation des données expérimentales. L'ester HCO_2-CH_3 a une électro-négativité de 4,6 et une dureté de 6,4 ce qui pourrait laisser penser que HCO_2^- est un groupe partant aussi bon que Br^- . Mais dans l'ester, la BV est une orbitale π^* et non pas l'orbitale σ^* de C-O impliquée dans la réaction. La « dureté de la liaison C-O » est donc bien supérieure à celle de la molécule.

De même, un bon nucléophile doit avoir une électro-négativité faible et une mollesse élevée, ce qui correspond à une HO élevée. On trouve ainsi l'ordre $H_2O < NH_3 < H_2S < PH_3$. Les valeurs expérimentales ne sont pas disponibles pour les ions OH^- , HS^- , etc., et Pearson suggère des valeurs peu différentes de celles des radicaux correspondants. Or, nous avons vu que pour ces espèces, I et A sont égales au niveau Hückel et devraient donc être voisines dans la réalité. Un calcul plus élaboré montre cependant que pour les anions, l'énergie de la HO est très élevée (faible énergie d'ionisation), ce qui était prévisible puisque l'électron supplémentaire

amène une contribution positive de répulsion électronique à l'énergie. On prévoit donc une meilleure nucléophilie pour une base que pour son acide conjugué, d'autant plus que la présence d'une charge globale contribue à la polarisation de la liaison du substrat.

Stabilité des ions

La discussion de la stabilité des cations et anions organiques est complexe. Nous ne prétendons ici ne donner que quelques pistes de cette discussion, en relation avec les grandeurs étudiées : l'électro-négativité et la dureté.

Le réarrangement électronique qui accompagne la formation d'un centre cationique ou anionique est un phénomène global, que par commodité seulement on scinde habituellement en deux « effets » recouvrant plus ou moins (car il n'est pas toujours aisé d'opérer cette scission) respectivement, les notions d'effet inductif et d'effet mésomère.

- **L'effet inductif** relève essentiellement d'interactions électrostatiques selon le modèle du paragraphe « Relation entre la mollesse et la polarisabilité » et de la *figure 3* où la charge q joue le rôle du centre ionique, X-X représentant le reste de la molécule. Il se décompose lui-même suivant les deux derniers termes de l'énergie E dans la relation (2). Le premier $\langle \Psi_0 | \hat{h} | \Psi_0 \rangle$ (terme 1) peut être positif ou négatif : tout phénomène tendant à augmenter la densité électronique de Ψ_0 du côté de la charge q du centre ionique est stabilisant si $q > 0$ (cation) et déstabilisant si $q < 0$ (anion). Le deuxième

terme $-\frac{\langle \Psi_0 | \hat{h} | \Psi_0^* \rangle}{2\eta}$ (terme 2) est, quel que soit le signe de q ,

une stabilisation qui croît avec la mollesse/polarisabilité du groupement.

- **L'effet mésomère** relève d'interactions orbitales impliquant une combinaison plus ou moins importante entre la HO/BV du centre cationique/anionique et les OF du groupement voisin, selon le modèle du paragraphe « Interactions orbitales de deux systèmes ». Le transfert électronique et la stabilisation (terme 3) qui en résulte sont régis par les électro-négativités et duretés de ceux-ci.

Dans le cas des anions acétate et haloacétates $XCH_2-CO_2^-$, l'électro-négativité de X appauvrit le carbone en électrons et stabilise l'anion (terme 1) selon la séquence $F > Cl > Br > I$. Inversement, la mollesse de la liaison C-X stabilise l'anion (terme 2) selon l'ordre inverse $I > Cl > Br > F$. Il semble que l'interaction orbitale entre CO_2^- et C-X (terme 3) soit faible. Cependant, elle existe entre les paires non liantes de CO_2^- (groupement le moins électro-négatif) constituant sa HO et l'orbitale σ^* , BV de la liaison C-X (groupement le plus électro-négatif) (*figure 11*), selon la même séquence que le terme 1. On sait qu'en phase gazeuse, les termes 1 et 3 l'emportent.

Dans le cas de carbocations alkyl-substitués $R-CH_2^+$, l'effet σ (terme 1) varie peu suivant la nature de R. En revanche, la mollesse de R qui augmente avec sa taille accroît sa polarisabilité (terme 2) et élève sa HO (d'énergie $-\chi - \eta$), ce qui favorise également l'hyperconjugaison (terme 3). La conjugaison d'un système π ou l'hyperconjugaison stabilisent aussi bien un centre cationique accepteur qu'un centre anionique donneur ; seul l'effet σ a des effets opposés sur un anion et un cation. N'oublions pas cependant que cette discussion implique l'absence du solvant dont on sait qu'il peut modifier, voire inverser, les tendances observées en phase gazeuse.

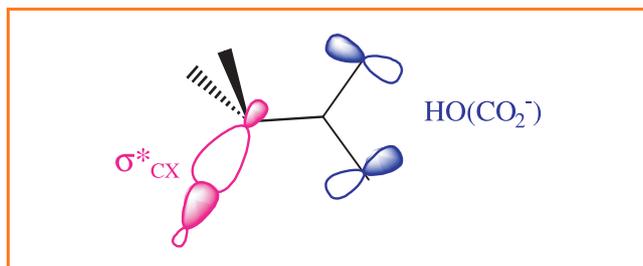


Figure 11 - Interactions orbitales dans un anion halogénoacétate $\text{CH}_2\text{XCO}_2^-$.

Conclusion

Nous pensons que les notions d'électronégativité et de dureté absolues constituent un principe unificateur intéressant, englobant les interactions orbitales et les interactions électrostatiques sous leur forme statique ou dynamique (polarisabilité).

Il peut s'établir ainsi entre la DFT interprétative et la méthode FMO un fructueux échange dans lequel des valeurs expérimentales de χ et η , appuyées sur la théorie, permettent, d'une part de déterminer le sens et l'importance de transferts électroniques, et d'autre part, fournissent une évaluation de l'énergie des orbitales frontalières ; inversement, lorsque ces valeurs expérimentales ne sont pas disponibles, une méthode théorique en permet le calcul approché.

L'utilisation de ces points d'ancrage quantitatifs et expérimentaux peut enrichir et simplifier considérablement l'interprétation de la structure électronique et géométrique, des effets de substituants, de la stabilité des ions et de la réactivité des espèces chimiques.

Références

- [1] Pearson R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, p. 3533.
- [2] a) Klopman G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 223 ; b) Salem L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 543 et 553.
- [3] Parr R.G., Yang W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1988**.
- [4] Pour une revue exhaustive récente sur la DFT interprétative, voir Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, p. 1793 (avec plus de 800 références).
- [5] Pearson R.G., *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, p. 1423.
- [6] Pearson R.G., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, p. 734.
- [7] Voir par exemple : Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2^e éd., EDP Sciences-CNRS Éditions, Paris, **1999**.
- [8] Martin R.B., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *283*, p. 30.



Patrick Chaquin

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de chimie théorique, UMR 7616 UPMC-CNRS, Université Pierre et Marie Curie, boîte 137, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Courriel : chaquin@lct.jussieu.fr

Les grandes avancées de la chimie au XX^e siècle Numéro spécial de *L'Actualité Chimique* à venir

Pour accompagner le 150^e anniversaire de la fondation de la Société Française de Chimie, le Comité de rédaction a décidé la publication d'un numéro spécial :

« Les grandes avancées de la chimie au XX^e siècle »

Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, l'histoire de la chimie est largement étudiée et commentée ; de nombreux ouvrages, accessibles à des publics variés, existent sur ce thème (voir par exemple « histoire de la chimie » sur Google).

L'objectif de ce numéro est d'apporter à un large public un « éclairage » sur les apports de la chimie et de ses applications à la société au cours du XX^e siècle. Cet éclairage, nécessairement partiel, et volontairement subjectif, serait celui de la SFC, et donc de ses membres.

Nous proposons, dans ce numéro, de présenter :

- Une **dizaine d'avancées conceptuelles** parmi les plus marquantes de notre discipline : ce sont les progrès dans la compréhension, l'explication et la prévision des transformations chimiques, qui ont été réalisés depuis le début du XX^e siècle.
- Une **dizaine de réalisations**, également effectuées depuis le début du XX^e siècle, issues de la pratique expérimentale du chimiste et porteuses, par leurs applications industrielles (actuelles ou potentielles) de conséquences importantes sur l'économie et la société.

Afin d'identifier les thèmes qui doivent être évoqués, nous faisons appel aux propositions des divisions de la SFC, ainsi qu'à tous les membres de la SFC, qui pourraient vouloir contribuer à cette opération à titre individuel. Une précision : nous n'entendons pas que les propositions soient spécialement « françaises » *a fortiori* pas « Société Française de Chimie », nous voulons promouvoir la chimie au sens général.

Le Comité de rédaction attend, pour chaque proposition dans les deux domaines définis ci-dessus, le thème suggéré, une justification succincte du choix proposé, et si possible une proposition de nom pour rédiger deux à trois pages de la revue sur ce thème.

Les propositions sont à renvoyer par courriel à : « redaction@lactualitechimique.org » sous la référence « Les grandes avancées de la chimie au XX^e siècle ». Merci de nous envoyer vos suggestions avant la fin de l'année 2006. Le Comité de rédaction effectuera la sélection des dix sujets à retenir dans les deux domaines et proposera la rédaction de ces thèmes aux auteurs pressentis.

Paris, le 26 octobre 2006

Le Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*

Les 2^e États généraux de la chimie

Après les 1^{er} États généraux de décembre 2004, mille personnes sont attendues au Palais des congrès de **Lyon le 25 janvier 2007**, pour « **porter un autre regard sur la chimie** ». L'UIC a convié de nombreuses personnalités (politiques, scientifiques, parlementaires, sociologues, etc.) à débattre sur des thèmes majeurs comme ceux de la santé, de l'environnement et de la chimie verte.

« Ces États généraux mettront en perspective les enjeux sociétaux actuels et les contributions que l'industrie chimique peut et doit y apporter. Que vous soyez chimiste, industriel, dirigeant d'une PME, scientifique, concerné par la chimie ou tout simplement attentif au futur de l'industrie chimique, nous vous attendons pour un moment unique d'échanges » (Alain Devic, président de l'UIC).

• Programme sur www.uic-egc.fr

Ralentissement de la croissance de l'industrie chimique en France en 2006

Dans un contexte de croissance économique mondiale ralentie depuis l'été aux États-Unis et en Europe, mais qui reste toujours dynamique en Asie, l'industrie chimique en France hors

pharmacie a faiblement progressé sur les huit premiers mois de l'année (+ 0,7 % en cumul à fin août par rapport à la même période de 2005). Une forte amélioration conjoncturelle au deuxième trimestre 2006 a compensé le repli du premier trimestre.

Sur l'ensemble de l'année 2006, l'UIC maintient sa prévision d'une **hausse modérée de la chimie hors pharmacie**, mais à un rythme de 1,1 %, soit légèrement inférieur à celui précédemment annoncé.

Cette croissance modeste révèle des difficultés persistantes dans certains secteurs tels que la chimie minérale et la parachimie et masque la bonne orientation des autres secteurs.

Les secteurs de la chimie organique et des savons, parfums continuent de soutenir la croissance de la chimie. La chimie minérale a dû faire face à des arrêts dans le secteur des engrais (arrêts techniques ou interruptions décidées suite aux hausses des prix du gaz) et par la fermeture d'une unité de production significative en produits minéraux. Aussi, son activité devrait sensiblement reculer par rapport à 2005 (- 2,6 % en volume). Un retour à l'équilibre est prévu en 2007.

Le secteur de la chimie organique confirme son rythme de croissance tendancielle (+ 3 % en 2006 et un peu moins en 2007) grâce à des débouchés favorables dans le bâtiment et à l'exportation. Par contre, les spécialités chimiques, qui intègrent déjà la baisse

des volumes de produits chimiques pour la photographie, restent confrontées à une demande peu dynamique de leurs principaux marchés et à une concurrence étrangère vive.

Les savons, parfums, produits d'entretien garderaient une croissance positive de l'ordre de 3 %, qui ne se modérerait que légèrement en 2007.

L'industrie chimique a bénéficié de la demande internationale en 2006 avec une accélération de ses exportations (+ 9 % en cumul à fin août 2006). Mais, dans un contexte de prix de matières premières et d'énergie élevés et de difficultés sur certains marchés en France – automobile en particulier –, la croissance de la chimie hors pharmacie s'essouffle. Par ailleurs, elle devrait afficher une progression inférieure à la moyenne européenne.

Face aux défis que connaît l'industrie chimique en termes de compétitivité et alors que la réglementation européenne REACH va se mettre en place, les initiatives privées et publiques se multiplient pour relancer la recherche et l'innovation de façon significative.

Les aides au financement de projets de R & D présentés par les pôles de compétitivité, la création de réseaux thématiques de recherche avancée (RTRA) ou l'appui politique fort au concept de chimie verte, sont des actions de mises en œuvre concrètes des propositions du Conseil stratégique de l'industrie chimique (COSIC).

La Charte mondiale Responsible Care®

Le 16 novembre dernier, l'UIC a apporté son soutien à la Charte mondiale Responsible Care® qui vient compléter la démarche Responsible Care® adoptée par 52 pays dans le monde, dont la France en 1990. Cette Charte a pour objectif d'harmoniser les différentes pratiques de ce programme volontaire dans les pays signataires.

Rappelons que les objectifs du Responsible Care® sont l'amélioration de la sécurité, la protection de la santé et de l'environnement par : l'évaluation de l'impact de l'activité des industries sur la santé et l'environnement ; la coopération avec les autorités publiques pour une mise en œuvre de ces principes de protection ; la sensibilisation des salariés (y compris dans leur vie quotidienne) à la protection de la santé et de l'environnement ; la réduction et la valorisation des déchets ; l'implication des fournisseurs et autres collaborateurs externes dans la démarche de l'Engagement de Progrès et le partage d'expériences.

La Charte mondiale a été créée dans le but d'optimiser les éléments originaux du Responsible Care®, avec pour enjeux majeurs : l'engagement dans le développement durable, l'amélioration de l'information sur les performances de chaque entreprise engagée et la vérification extérieure progressive de ces données, le suivi des produits tout au long de leur cycle de vie (« product stewardship »), la prise en compte des attentes et des interrogations des parties prenantes (pouvoirs publics, riverains, associations, ONG...).

C'est un document fondateur, qui doit faire l'objet d'une « déclaration de soutien » de la part des entreprises multinationales et des fédérations nationales. Elles sont six aujourd'hui en France à s'être engagées aux côtés de l'UIC : Arkema, Coatex, Cray Valley, PCAS, Rhodia et Sanofi Chimie. Alain Devic, président de l'UIC, espère que « leur geste aura un effet d'entraînement et attirera d'autres dirigeants à le faire. »

Rappelons que certaines entreprises étrangères implantées en France (Bayer, Dow Chemicals, Exxon Mobil...) ont, elles aussi, soutenu cette Charte dans leur pays d'origine.

• Pour en savoir plus : www.uic.fr



Alain Devic (UIC), Thierry Le Hénaff (Arkema), Jean-Pierre Clamadieu (Rhodia) et Christian Moretti (PCAS) signent la déclaration de soutien à la Charte mondiale Responsible Care®.

Nominations

François Cornélias
nommé président du Cefic

Lors de son Assemblée générale annuelle à Bruxelles fin septembre (voir l'article de Gilbert Schorsch p. 10), le Cefic (the European Chemical Industry Council) a désigné son nouveau président pour un mandat de deux ans. C'est le belge François Cornélias, président des activités chimiques de Total, qui succède à Peter Elverding, président de DSM.

Recherche et développement

Le synchrotron
au secours des œuvres d'art

Chaque année, l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) ouvre ses portes à plusieurs milliers de chercheurs (physiciens, chimistes, spécialistes des matériaux, biologistes) pour réaliser des expériences inédites. Situé à Grenoble, ce centre de recherche européen, qui associe dix-huit pays, abrite la source de lumière synchrotron la plus puissante d'Europe. Ses sources de rayonnement, parfois comparables à des « supermicroscopes », apportent des informations inestimables dans de très nombreux domaines de recherche, ouvrant des champs d'application complètement nouveaux. Les techniques physico-chimiques peuvent aussi servir les œuvres d'art et le rayon synchrotron nous en donne un bel exemple. C'est ainsi qu'une équipe de chercheurs franco-italienne s'est penchée sur les magnifiques fresques du site de Pompéi pour en expliquer le mystérieux noircissement. Ils ont étudié la couleur rouge typique des fresques murales, celle du cinabre (forme trigonale du sulfure de mercure) dont les causes et mécanismes responsables de la décoloration demeurent encore assez mystérieux, posant un véritable défi pour les conservateurs et les restaurateurs. La réponse la plus communément acceptée est que l'exposition au soleil transforme le cinabre en une autre phase, le métacinabre (forme cubique du sulfure de mercure), de couleur noire. L'équipe a étudié quatre échantillons de peinture murale de la Villa Sora, à Torre del Greco, en utilisant

la lumière synchrotron de l'ESRF pour vérifier si cette hypothèse était correcte. Elle a trouvé que la composition chimique dans les parties altérées était complètement différente de celle du cinabre mais aussi du métacinabre, et que d'importantes réactions chimiques avaient eu lieu dans les différents échantillons. D'un côté, le cinabre avait réagi avec le chlore, conduisant ainsi à la formation de composés de chloromercure (le chlore provenant de la mer et peut-être aussi de « cire punique », utilisée dans l'Antiquité comme protection). D'un autre côté, une couche noire et dense de sulfate de calcium (gypse) a été mise en évidence. Les scientifiques ont poursuivi leurs recherches et ont étudié une section transversale de l'un des échantillons pour établir la profondeur de pénétration de l'altération dans la peinture. Ils ont ainsi découvert que cette couche ne mesurait pas plus de 5 microns et que le cinabre était intact dessous. Les expériences réalisées à l'ESRF ont nécessité un faisceau très petit (de 100 à moins de 1 micron) et très intense pour pouvoir détecter de faibles concentrations d'éléments et fournir des informations chimiques détaillées. Elles ont été effectuées sur la ligne de lumière de microscopie par rayons X (ID21) en combinant les techniques d'imagerie par micro-fluorescence X et spectroscopie d'absorption X. La première technique a été utilisée pour détecter le chlore et la présence de soufre, la deuxième pour identifier leur spéciation, c'est-à-dire la nature chimique de leurs liaisons. Mais pourquoi le rouge devient-il noir si rapidement ? La distribution chimique des échantillons n'est pas stable, et d'après les chercheurs, les conditions atmosphériques jouent probablement un rôle dans ce changement de couleur ; une contamination atmosphérique ou des activités bactériennes peuvent également contribuer à des mécanismes de sulfatation. Ces recherches (loin d'être terminées) effectuées à l'ESRF ont une importance capitale pour la préservation des peintures murales romaines qui ont été découvertes dans les plus importants sites archéologiques (Pompéi et Herculaneum). La prochaine étape consistera à étudier d'autres échantillons dans d'autres sites archéologiques ou sur des peintures conservées dans des musées. La comparaison des résultats permettra de mieux établir les causes de leur dégradation pour mieux les préserver.

Roselyne Messal

• Source : ESRF - www.esrf.fr



Fresque murale de la villa Poppea (Oplonti) montrant les dégâts causés par le noircissement du cinabre - © Mario Pagano.

Programme national
de recherche
sur les bioproduits

Agrice soutient des projets de recherche relatifs à la valorisation des productions végétales renouvelables dans le domaine de l'énergie, de la chimie et des matériaux, en substitution aux hydrocarbures fossiles.

Un appel à propositions est lancé pour les domaines d'application suivants :

- **Chimie** : intermédiaires chimiques, lubrifiants, solvants, tensioactifs, etc. ;
- **Matériaux** : composites (polymères ou biopolymères, fibres), biopolymères ;
- **Énergie** : utilisations de biocarburants (essais, acquisition de références, ACV...), évaluation et élargissement des usages (formulations, éthanol...).

Date limite : 4 janvier 2007

- <http://www.ademe.fr>, rubrique « appel à propositions »

IUPAC Prize
for young chemists
Appel à candidatures

Ce prix est réservé aux jeunes chercheurs ayant obtenu leur doctorat (ou équivalent) de chimie courant 2006.

Date limite de réception des dossiers : 1^{er} février 2007.

- <http://www.iupac.org/news/prize.html>

Industrie

Solvay confiant dans l'avenir



Christian Jourquin.

Fin septembre dernier, le président du Comité exécutif de Solvay, Christian Jourquin (qui occupe cette fonction depuis mai 2006), a présenté à la presse la stratégie du groupe et sa mise en œuvre en France.

Il est tout d'abord revenu sur les « excellents » résultats opérationnels enregistrés au 1^{er}

semestre 2006. Le groupe Solvay se porte bien : + 17 % pour le chiffre d'affaires (4 744 millions d'euros) et de très bonnes performances dans les trois bons secteurs avec une expansion significative du secteur pharmacie (CA + 44 %), une croissance satisfaisante du secteur chimie (CA + 10 %) et une bonne performance maintenue dans le secteur plastiques (CA + 10 %).

La stratégie du groupe pour les années à venir est de développer ses positions dans des marchés de croissance supérieure à la moyenne (l'expansion en Asie s'accélère par ex.), d'augmenter la part relative des spécialités dans le portefeuille des produits, et de revoir de façon permanente sa structure industrielle pour conserver sa position concurrentielle en sortant notamment des activités où il n'est pas compétitif (polyéthylène, polyoléfines...).

Plus précisément pour la pharmacie, l'un des développements en cours est la transformation de Solvay Pharmaceuticals (projet INSPIRE) après l'acquisition en 2005 de Fournier Pharma, ainsi que l'expansion de la franchise fénofibrate (qui est utilisé pour réduire le taux de cholestérol et de triglycérides dans le sang) en développant du fénofibrate de dernière génération et des produits combinés à doses fixes.

Concernant la chimie, les développements récents s'inscrivent dans des projets bien ciblés, par exemple pour le peroxyde d'hydrogène avec la construction d'une méga usine (230 kt/an) à Anvers avec BASF et Dow (voir page 152 du numéro 301-302).

D'autre part, dans le secteur des plastiques, on observe une croissance des spécialités, malgré l'augmentation de la R & D (notamment avec le développement de polymères dont l'un a la même dureté que l'acier et la recherche pour le stockage de l'énergie de demain).

En ce qui concerne la France, le nouveau président s'est dit satisfait de son positionnement car la société belge y est solidement implantée dans les trois secteurs. On y dénombre vingt sites innovants au service des marchés mondiaux (dont le centre de Tavaux qui est par exemple le seul producteur au monde du gaz fluoré 365mfc, et une nouvelle usine ultra moderne à Châtillon-sur-Chalaronne, centre d'excellence international de production des médicaments sous forme sèche pour le groupe), 5 000 salariés et un CA de 1,5 milliards d'euros en 2005 (soit 17 % de celui du groupe). « *La France ne représente pas seulement du chiffre d'affaires, mais essentiellement un outil de pointe. Nous y avons une politique d'investissement continue* ». En effet, le groupe y consacre de 80 à 100 millions d'euros annuellement, sans compter l'acquisition de Fournier Pharma en 2005 (pour un montant annoncé dans une fourchette de 1,2 à 1,6 milliards d'euros).



La stratégie à moyen et long terme est de combiner les compétences de Solvay Pharma et de Fournier Pharma, essentiellement dans deux domaines thérapeutiques clés : les cardiométabolites et les neurosciences. De nouvelles molécules entreront bientôt en phase préclinique.

Christian Jourquin a conclu que Solvay est « *très heureux d'être un groupe mixte chimie/pharmacie* » et que « *jamais il n'y a eu un portefeuille de recherche aussi riche qu'aujourd'hui* » ; l'avenir semble donc prometteur.

Séverine Bléneau-Serdel

Enseignement et formation

L'ENSICAEN rejoint la Fédération Gay-Lussac

L'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen, dont la spécialité « chimie-matériaux » est en fort développement, vient de rejoindre la Fédération Gay-Lussac qui regroupe les grandes écoles françaises d'ingénieurs en chimie et génie des procédés, portant ainsi à 18 le nombre d'écoles de la Fédération.

Fortement appuyée sur des laboratoires de recherche (sept UMR CNRS dont quatre dans le domaine chimie et matériaux), l'école est également tournée vers l'industrie et l'international avec de nombreux stages et la possibilité d'effectuer la 3^e année dans une université à l'international. Les élèves diplômés se placent à 53 % en R & D.

• www.ensicaen.fr - www.gaylussac.net

Sécurité et environnement

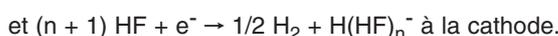
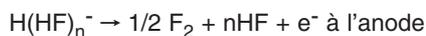
Santé et sécurité au travail

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) a mis en ligne sur son site un dossier sur les « Sources d'information en santé et sécurité au travail ». Ce dossier présente une sélection de sources d'informations utiles pour conduire des actions de prévention des risques professionnels. Il porte prioritairement sur les sources françaises accessibles gratuitement en ligne et sur des cd-roms ou ouvrages disponibles auprès d'éditeurs spécialisés. Cette sélection est complétée par un choix de sources périodiques pour se tenir régulièrement informé. « Risque chimique/toxicologie », « Environnement/santé publique », « Prévention » et « Réglementation » figurent notamment parmi les thèmes proposés.

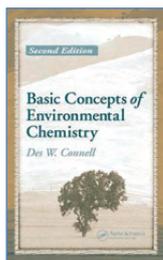
• www.inrs.fr/dossiers/sourcesinformation.html

Erratum

Une erreur typographique s'est glissée dans l'article d'Henri Groult publié dans le numéro spécial sur la chimie du fluor (301-302, p. 41) : le terme (+ nF) n'a pas lieu d'être dans l'équation de la réaction à l'anode et l'équilibre s'écrit donc :



Livres

**Basic concepts of environmental chemistry (2nd ed)**

D.W. Connell

311 p., 79,95 €

CRC Press, 2005

Dans la préface de cette seconde édition (la première étant de 1997), l'auteur définit la chimie de l'environnement comme « l'étude des origines, réactions et devenir des entités chimiques dans l'air, l'eau et le sol ainsi que leurs effets sur la santé humaine et l'environnement naturel ». Ce sont tous ces points que Des W. Connell, professeur émérite en chimie environnementale à la Faculté des sciences de l'environnement (Griffith University, Brisbane, Australie), développe dans son livre.

Dans une première partie, les principes de la chimie de l'environnement sont posés à partir d'une description historique de son évolution pour aboutir pratiquement à une justification du plan suivi par le rédacteur. Celui-ci donne alors dans une centaine de pages l'essentiel des connaissances nécessaires pour comprendre la chimie environnementale : propriétés physico-chimiques des substances, processus de transformation et de dégradation dans l'environnement, toxicologie. A partir de ces données, les comportements des différents composés sont analysés : hydrocarbures du pétrole, dérivés aromatiques chlorés et dioxines, polymères de synthèse, pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques, savons et détergents, métaux (y compris les composés organométalliques et les substances radioactives). Dans tous les cas, les présentations sont exhaustives et tiennent compte non seulement des propriétés exposées plus haut, mais encore des relations avec tous les acteurs de l'environnement : spéciation dans les différents milieux, effets biologiques, interactions avec les microorganismes, etc.

Restait alors à prendre comme références non plus les produits, mais les milieux eux-mêmes, réceptacles de ces substances et réacteurs potentiels des processus de transformation. La chimie

de l'atmosphère d'abord, avec tous les échanges possibles de la troposphère à la stratosphère : là aussi, l'auteur ne se borne pas aux seuls effets négatifs, mais il est amené à tenir compte, par exemple, des effets naturels telles la photosynthèse, la respiration etc. Une partie importante de ce chapitre est consacrée à l'effet de serre, dont on sait le rôle primordial qu'il joue dans l'exaltation de la pollution. La chimie des eaux naturelles et leur pollution ensuite : c'est toujours de façon très scientifique – en tenant compte des propriétés physiques et des équilibres chimiques – que l'auteur réalise sa présentation. Il présente également le rôle des composés organiques naturels (substances humiques, gaz issus des résidus animaux et végétaux, etc.) et leur contribution à la dégradation des ressources en eau. La contamination des sols enfin, avec les conséquences attendues sur la population humaine et les écosystèmes. Le problème se complique ici de la persistance des contaminants – due à leurs interactions avec les sols –, persistance qui entraîne des effets à long terme difficiles à maîtriser.

L'existence de ces trois réservoirs de polluants amène l'auteur à s'interroger sur les relations susceptibles d'exister entre eux et les échanges qu'ils développent. Cela suppose d'étudier la distribution des produits chimiques dans l'environnement : une étude physico-chimique complète de ces échanges est remarquablement présentée qui aboutit ainsi à un environnement modèle à six phases.

Les trois derniers chapitres font un peu désordre par rapport à l'excellente présentation des parties précédentes. En effet, on trouve successivement : un exposé général sur la géotoxicité, où les mécanismes sont décrits, mais où les liens avec l'environnement sont très réduits ; la description sommaire des méthodes de détection et de dosage des polluants ; l'évaluation des risques pour la santé humaine et les écosystèmes naturels, chapitre où sont développées non seulement l'identification des dangers et la quantification des risques, mais encore la gestion. Une présentation plus logique aurait consisté à rassembler les problèmes de géotoxicité dans le dernier chapitre.

Par ailleurs, la partie analytique est pratiquement limitée à l'usage de la chromatographie et néglige bon nombre d'autres méthodes plus efficaces ou complémentaires. De plus, il y manque une description des capteurs qui sont de plus en plus utilisés en science environnementale.

Par contre, il faut souligner, à la fin de chaque chapitre, une présentation des points clés qui y sont développés, suivie de quelques références bibliographiques et d'exercices sur le mode « questions-réponses » : il s'agit là de compléments pédagogiques utiles aux enseignants et, pour le lecteur moins averti, du moyen de vérifier sa qualité d'acquisition des connaissances.

En résumé, malgré les quelques remarques négatives se rapportant aux trois derniers chapitres (sur 18 !), cet ouvrage est à recommander à ceux qui souhaitent avoir une vue d'ensemble des problèmes environnementaux que posent les produits chimiques. Il sera aussi utile aux enseignants (et pourra peut-être les inciter à introduire des références environnementales dans leurs cours), ainsi d'ailleurs qu'aux professionnels de l'industrie chimique.

Armand Lattes

**Color atlas of biochemistry (2nd ed)**

J. Koolman et K.H. Roehm

467 p., 34,95 €

Georg Thieme Verlag, 2005

C'est un ouvrage de biochimie, mais les auteurs (professeurs à l'Université de Marburg) soulignent que, à côté des domaines classiques de structure des biomolécules, de métabolisme et transfert de l'énergie, ils ont voulu mettre l'accent sur les sciences biologiques au travers des relations entre la structure et la fonction, le transfert de l'information, la distribution dans l'espace et dans le temps des molécules au sein de la cellule et des organismes, cela sous l'aspect biochimique.

La préface puis l'introduction expliquent le but de l'ouvrage, justifient le plan suivi, précisent que les couleurs des figures correspondent à un code systématique (les 215 illustrations sont l'œuvre de J. Wirth, spécialisé dans l'illustration scientifique). Ainsi, dans les modèles moléculaires, chaque atome a sa couleur. Chaque classe de molécule biologique a aussi une couleur : les protéines sont en brun, les sucres en violet, etc. Dans les schémas de métabolisme, les compartiments où ont lieu les transformations sont colorés. Malheureusement, le code de

couleur, censé se trouver au verso des deux pages de couverture, est absent dans l'édition examinée. On note enfin une symbolique particulière pour les coenzymes les plus importants, comme ATP, NAD, CoA, qui peut dérouter au premier abord, mais se révèle finalement très pratique.

L'ouvrage est découpé en neuf chapitres, qui comportent chacun deux niveaux : un sous-chapitre et une thématique. Le titre du chapitre est répété en tête de chaque page gauche, celui du sous-chapitre en tête de chaque page droite. Chaque rubrique n'occupe que deux pages : le texte à gauche, les figures à droite, il y a donc une rubrique toutes les pages paires. Ainsi, dès l'ouverture du livre, le lecteur sait où il se trouve en lisant les en-têtes des deux pages et le titre, en gras, en haut de la page de gauche. Notons qu'il est très pratique d'avoir les figures en face du texte correspondant, affectées du même numéro. Les mots importants sont en gras et sautent ainsi aux yeux à chaque page.

Le premier chapitre donne quelques notions de base de chimie et de chimie-physique. Le lecteur chimiste sera surpris que la chimie soit résumée en quatorze pages, dont sept de figures. Mais l'essentiel y est, et l'économie de pages vient de ce que les auteurs définissent toujours les notions en se référant à d'autres pages du manuel, par exemple pour l'isomérisation cis-trans, aux acides gras insaturés (cis) et à leur dégradation (intermédiaires trans). Les notions un peu plus complexes, qui pourraient rebuter le biochimiste débutant, ne sont pas expliquées, mais le lecteur est invité à se référer à un manuel de chimie.

Le second chapitre décrit les molécules biologiques : sucres, lipides, acides aminés et protéines, nucléotides et acides nucléiques. Le troisième, le métabolisme, traite des enzymes, coenzymes et leur cinétique, les systèmes de régulation et l'énergétique ; les schémas concernant les enzymes sont particulièrement instructifs. Le chapitre 4, les organites cellulaires, part de la cellule bactérienne, choisie pour expliquer les fonctions biochimiques du cytoplasme. Puis sont décrits le cytosquelette, le noyau, les mitochondries, les membranes (avec les mécanismes de transport, la pompe à calcium, les canaux ioniques, les récepteurs membranaires), le réticulum endoplasmique et l'appareil de Golgi, les lysosomes. Le cinquième traite de la génétique moléculaire de façon assez classique et se termine par

l'ingénierie génétique. Le chapitre 6 concerne les divers tissus et organes et leurs rôles dans l'organisme des mammifères. Les chapitres 7 et 8 présentent la nutrition, décrivent les vitamines, les hormones et leurs récepteurs, la transduction du signal et le rôle des seconds messagers. Et le dernier traite la croissance et le développement : prolifération cellulaire, apoptose, oncogènes, tumeurs, agents cytotoxiques. Une page traite des virus.

L'ouvrage se termine par des tableaux des voies métaboliques, une liste des enzymes et de leur nomenclature IUBMB, les abréviations, les principales unités et mesures, quelques références de livres et de revues, et un index alphabétique. Il ne prétend pas se substituer aux grands ouvrages classiques de biochimie, mais veut être un manuel pratique permettant de retrouver rapidement et sous une forme très visuelle les principaux éléments de biochimie. Cependant, la compacité des explications exige une lecture attentive : ce livre n'est absolument pas un abrégé pour lecteur pressé. Son petit format (13 x 19 cm) rend sa manipulation très facile. Une conséquence évidente de ce format est que la taille des caractères est petite, mais la qualité du papier, très blanc et légèrement glacé, pallie cet inconvénient. C'est donc un livre facile à consulter n'importe où, que l'étudiant ou l'enseignant peut avoir constamment sous la main, et que l'on doit recommander.

Nicole Moreau



Enzymologie moléculaire et cellulaire

J. Yon-Kahn et G. Hervé

Tome I, 361 p., 42 €

Tome II, 446 p., 49 €

EDP Sciences, 2005

Après une introduction retraçant le développement de l'enzymologie depuis ses prémisses il y a deux siècles, l'ouvrage s'articule en six parties respectivement dédiées à la thermodynamique et à la cinétique des réactions enzymatiques, à la formation puis à la fonction et la régulation des centres actifs, avant d'évoquer l'enzymologie en milieu structuré et le contrôle des voies métaboliques.

Les trois premiers chapitres rappellent les notions fondamentales de thermodynamique, d'équilibre protéine/ligand et de systèmes ouverts. Les chapitres 4-6 sont consacrés aux généralités sur la cinétique chimique, puis à l'analyse de systèmes enzymatiques à comportement Michalien. Les auteurs complètent en une centaine de pages tous les aspects d'une analyse cinétique, ce qui constitue, avec les ouvrages généraux, une bibliographie complète de la littérature dans le domaine. L'ensemble de cette analyse est complété par un court chapitre consacré au suivi expérimental des réactions enzymatiques. Les chapitres 7-9 abordent les théories sur l'origine des enzymes avant d'analyser la constitution de leurs sites actifs et les méthodes d'investigation associées. Ceci permet d'aborder les modifications co/post-traductionnelles, puis les stratégies essentiellement cinétiques et chimiques d'investigation de la topologie d'un site actif ; l'analyse cinétique du marquage est très approfondie en soulignant les précautions nécessaires dans l'interprétation des résultats. Les chapitres 10-12 traitent de la catalyse proprement dite en abordant successivement la formation des complexes enzyme:substrat et les paramètres qui la gouvernent, les types de catalyse mis en jeu et leurs rôles en fonction des réactions catalysées. Quelques exemples sélectionnés parmi les enzymes effectuant des coupures protéolytiques, des transferts de phosphate de sucres ou des réactions d'oxydo-réduction viennent illustrer en détail les principes exposés. Les chapitres 13-15 sont consacrés aux régulations de l'activité enzymatique i) par interactions non covalentes dont l'illustration fait une large part aux phénomènes de coopérativité, ii) par modifications covalentes associées aux modifications post-traductionnelles ou à la protéolyse, et iii) par les phénomènes de canalisation liés aux enzymes multifonctionnelles. Les trois derniers chapitres abordent l'enzymologie en milieu structuré en évoquant les problèmes associés à la compartimentalisation des protéines *in vivo*, aux cinétiques des enzymes immobilisées et au contrôle des voies métaboliques.

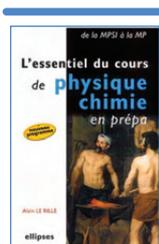
Ce manuel, rédigé avec soin, est d'une lecture agréable ; il combine les différents aspects de l'enzymologie sans négliger les notions de réactivité chimique et de mécanisme réactionnel qui y sont trop rarement associées. Chacune des parties est bien située dans son contexte en repartant des définitions de base, ce qui permet à

tout novice d'aborder rapidement la thématique ; les informations spécialisées (signalées dans le texte) permettent au lecteur d'adapter sa lecture à l'état de ses connaissances. Chaque cas important est illustré d'exemples extraits de la littérature concrétisant l'aspect théorique analysé. Une bibliographie graduelle (ouvrages généraux, revues, articles spécialisés), associée à chaque chapitre, permet au lecteur d'approfondir à sa guise les aspects traités.

Mais la définition de la configuration absolue qui mélange allègrement les règles de Cahn, Ingold, Prelog (R/S) et la notion de pouvoir rotatoire (D/L) prête à confusion. Certaines parties auraient pu faire l'objet d'un renvoi à des ouvrages spécialisés reconnus plutôt que d'être rapidement traitées (cas des réactifs spécifiques par exemple). Et si les figures sont claires et bien présentées, la qualité des illustrations des structures tridimensionnelles est médiocre.

En conclusion, il s'agit d'un ouvrage extrêmement complet qui fait la part belle à la cinétique enzymatique. Ces deux volumes (en français), qui rassemblent des notions réparties dans des ouvrages très spécialisés (anglais pour la plupart) et sont largement illustrés d'exemples récents de la littérature, ont indiscutablement leur place dans la bibliothèque de tout adepte d'enzymologie...

Bernard Badet



L'essentiel du cours de physique-chimie en prépa

A. Le Rille
467 p., 35 €
Éditions Ellipses, 2004

Cet ouvrage, qui reprend l'ensemble du programme de physique-chimie des classes MPSI/MP, se veut le compagnon des élèves de ces classes préparatoires, en particulier lors des révisions. Le livre est composé de 18 chapitres (13 pour la physique et 5 pour la chimie) qui suivent le même plan. Tout d'abord, l'auteur rappelle les programmes officiels, cités in extenso avec les commentaires, puis le cours est explicité sous la forme d'une fiche résumée assez sommaire. Le format de l'ouvrage étant limité, aucun résultat n'est démontré ou justifié précisément ; néanmoins, le découpage du cours souligne assez nettement l'enchaînement des idées. Des séries de questions « vrai ou faux » sont ensuite proposées pour tester la compréhension du cours. Chaque chapitre se conclut par un exercice (simple) d'application. L'ouvrage comporte enfin une série d'annexes, qui sont pour la plupart des rappels mathématiques.

Jean-François Dufrière

Les chapitres relevant du cours de chimie sont soigneusement traités, même si la rédaction forcément succincte limite parfois les explications au strict minimum, ce qui peut se révéler déconcertant pour des concepts un peu difficiles, comme par exemple l'approximation de l'état quasi-stationnaire en cinétique chimique. On peut aussi regretter la mise en page et certains schémas mal reproduits qui peuvent nuire à la compréhension, notamment lors de l'écriture des formules de Lewis. L'iconographie et les figures abondantes sont néanmoins très bien choisies. Les exercices, relativement simples, sont plutôt des aides pour tester la compréhension du cours que des entraînements aux épreuves écrites. En nombre limité, ils ne mettent en application qu'une partie des connaissances demandées aux concours. En reprenant de façon simple l'ensemble du cours de physique-chimie, cet ouvrage conviendra ainsi tout particulièrement aux étudiants qui peinent à dégager une vision globale puisqu'il leur permettra de se concentrer sur le cœur du programme. Ce livre est par contre un peu limité en taille et en contenu pour préparer les révisions de façon exhaustive. Un peu plus détaillé qu'un formulaire, mais beaucoup moins étoffé qu'un vrai cours, il a plutôt pour but d'offrir une vision synthétique de l'ensemble des connaissances à maîtriser pour réussir les concours.

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.

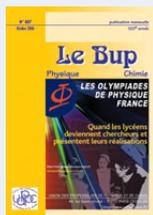
N° 887 (octobre 2006) - Numéro spécial sur les Olympiades de Physique France

Après un article du Comité national des Olympiades où les collègues qui ont piloté un groupe d'élèves pour préparer le concours des Olympiades de Physique France s'expriment, racontent comment ils ont connu ces Olympiades, pour quelles raisons ils se sont lancés dans ce projet, mettent en relation les profits qui en étaient attendus pour eux ou pour leurs élèves, avec ceux qui finalement se sont réellement concrétisés, et donnent enfin des raisons de s'y investir, ce numéro est composé d'articles rédigés par des élèves ayant participé aux Olympiades et qui racontent leurs ateliers. Par exemple : « Expériences autour de la goutte », « Ainsi font font font les petits photons ! », « Énergie solaire : stockage et alimentation », « Des bulles de savon aux tissus à couleurs changeantes », « La diversité des cristaux ».

N° 888 (novembre 2006) - Numéro spécial sur les polymères

- Détermination des masses molaires moyennes des polymères, par E. Dellacherie.
- Polymolécularité et masses molaires moyennes, par A. Durand.
- Polymérisation radicalaire : notions de masse molaire moyenne instantanée et cumulée, par A. Durand.
- Estimation des propriétés des polymères par la méthode des contributions de groupes, par A. Durand.
- La transition vitreuse, par P. Lochon.
- Solubilité et gonflement des matériaux polymères, par R. Clément, P. Lochon, A. Jonquières.
- Les polymères supramoléculaires : définition, propriétés, applications, par L. Bouteiller.
- Qu'est-ce qu'un polymère biodégradable ?, par E. Dellacherie.
- Polymères et biologie, par M. Vert.
- Quelques exemples de copolymères statistiques d'intérêt industriel, par A. Jonquières.
- Polymères amphiphiles et leurs propriétés en milieu aqueux, par C. Nouvel, E. Dellacherie.
- Polymères monodimensionnels aux architectures non linéaires, par J.-L. Six.
- Histoire industrielle des polymères, par J.-M. Michel.
- Quelques expériences sur les polyacrylates superabsorbants, par R. Barbe, Y. Stortz.
- Suivi de la cinétique de polymérisation radicalaire du styrène par dilatométrie, par L. Petit, S. Sadki.
- Synthèse et caractérisation d'un polystyrène par viscosimétrie et CCM, par B. Dubessy.
- Les hydrocarbures fluorés $R_F R_H$ dans le domaine biomédical, par I. Rico-Lattes.

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



17-19 janvier 2007

23^e Journées européennes de dermocosmétologie
Quelle chimie pour la cosmétique ?
Lyon

• <http://www.ced-lyon.com/actualites/index.php>

21-26 janvier 2007

2007 Gordon research conference on renewable energy: solar fuels
Ventura (CA, États-Unis)

• <http://www.grc.org>

22-23 janvier 2007

Journées de la division Chimie de coordination

Paris

(*L'Act. Chim.*, 301-302, p. 158)

• <http://www.congres.upmc.fr/sfc2007>



31 janvier-1^{er} février 2007

21^e Forum Horizon Chimie

Paris

Conférences, tables rondes, espace entreprises, espace emploi, simulations d'entretien d'embauche et relectures de CV sont au programme de cette manifestation destinée aux étudiants des grandes écoles d'ingénieurs et 3^e cycle.

• <http://www.forum.espci.fr>



12-15 février 2007

Biochromatography and nanotechnologies 2007

Tamilnadu (Inde)

• <http://www.vit.ac.in/cbst/symposium/index.htm>

6-7 mars 2007

De la peinture de chevalet à l'instrument de musique
Vernis, liants et couleurs

Paris

• <http://www.cite-musique.fr/verniss2007>

20 mars 2007

SEP'07

6^e Congrès francophone de l'AFSEP sur les sciences séparatives et les couplages

Grenoble

De la séparation à la nanoséparation depuis la molécule jusqu'à la cellule : théorie et applications.

• <http://www.sep07.com>

21-23 mars 2007

Detergency and cosmetics CED 37th annual meeting
Séville (Espagne)

• <http://www.cedmeeting.com>

21-23 mars 2007

PREACH 2007

6th International colloquium on process related analytical chemistry
Dortmund (Allemagne)

• <http://preach2007.ansci.de/index.html>

26-27 mars 2007

3rd International symposium on wood fibre polymer composites

Bordeaux

• <http://www.ctba.fr>

27-29 mars 2007

Intersol'2007

6^e Congrès-exposition internationale sur les sols, les sédiments et l'eau

Paris

• webs_limousin@yahoo.fr

12-13 avril 2007

Molecular structure of heavy oils and coal liquefaction products

Lyon

• <http://events.ifp.fr>

22-25 avril 2007

EuroCombiCat 2007

European conference on combinatorial catalysis research and high-throughput technologies

Bari (Italie)

• <http://www.eurocombiat.org>

30 avril-4 mai 2007

17th International symposium on radiopharmaceutical sciences

Aachen (Allemagne)

• <http://www.ISRS2007.de>

3-4 mai 2007

JFP2CE

Photochimie, photocatalyse et catalyse environnementale

Saint-Avold

Date limite de soumission : 15 mars 2007

• drobert@iut.univ-metz.fr

6-9 mai 2007

BATIL meeting
Biodegradability and toxicity of ionic liquids
Berlin (Allemagne)

• <http://events.dechema.de/batil>

20-25 mai 2007

Peptides et protéines

15^e congrès du Groupe Français des Peptides et des Protéines

Dinard

Date limite de soumission : 15 janvier 2007

• <http://gfpp.free.fr>

22-24 mai 2007

LP 2007

Loss prevention and safety promotion in industries

Edinburgh (Royaume-Uni)

• <http://www.icheme.org/LossPrevention2007>

27-30 mai 2007

International conference on computational science and 2nd CCA

(workshop on computational chemistry and its applications)

Pékin (Chine)

• <http://www.iccs-meeting.org/iccs2007/index.html>

27-29 juin 2007

8th Tetrahedron symposium
Challenges in organic chemistry

Berlin (Allemagne)

Le journal *Tetrahedron* fêtera ses 50 ans en s'entourant d'éminents chimistes : S. Danishefsky (Harvard, États-Unis), P.B. Dervan (Caltech, États-Unis), A. Eschenmoser (ETH Zurich, Suisse), B. Giese (Basel, Suisse), B. Grubbs, prix Nobel 2005 (Caltech, États-Unis), H.B. Kagan (Paris Sud), Y. Kishi (Harvard, États-Unis), K. Nakanishi (Columbia University, États-Unis), K.C. Nicolaou (Scripps, États-Unis), A.I. Scott (Texas A & M, États-Unis), S.L. Schreiber (Harvard, États-Unis), D. Seebach (ETH Zurich, Suisse), K.B. Sharpless, prix Nobel 2001 (Scripps, États-Unis).

Appel à présentation de posters en synthèse organique, chimie bioorganique, chimie organique et matériaux, chimie supramoléculaire.

Date limite de soumission : 22 janvier 2007

• <http://www.tetrahedronsymposium.elsevier.com>

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

Sections régionales

Bretagne-Pays de la Loire

14-16 mai 2007

Journées scientifiques

Saint-Léonard des Bois

Conférences plénières au programme :

- *Chemistry in flow: enabling techniques in organic synthesis*, par A. Kirschning (Université d'Hannovre, Allemagne).

- *Anions et cations chiraux en synthèse et catalyse énantiosélective*, par J. Lacour (Université de Genève, Suisse).

- *Chimie du solide et microscopie électronique en transmission: le microscope est-il un outil de synthèse chimique ?*, par M. Huve (Université de Villeneuve d'Ascq).

- *Réactions de benzannélation, d'aminobenzannélation et d'hétérocyclisation sur des quinoléines: synthèse organique/organométallique et évaluation biologique*, par P. Belmont (CPE Lyon).

- *Nanoélectrochimie et électrochimie sur substrat nanostructuré: contacts atomiques, composants électrochimiquement commutables*, par J.-C. Lacroix (Université Paris 7).

• <http://sfc2007.univ-lemans.fr>

Parrainages

22 janvier 2007

Journée scientifique

Montpellier

La Royal Society of Chemistry (RSC) et la SFC s'associent annuellement pour organiser une journée scientifique aux termes de laquelle sont remis les grands prix des deux sociétés. Cette année, l'organisation de ce symposium intitulé « **Making, catalyzing, analyzing, calculating: the many entries into the world of molecules and materials science** » a été confiée à l'Institut Charles Gerhardt représenté par Odile Eisenstein, lauréate du prix Edward Frankland de la RSC, et François Fajula, prix Sûe 2005 et directeur adjoint de l'ICG.

Au programme :

- *Lasers, NMR and small molecule activation: approaches to fundamental steps in catalysis*, par R. Perutz (University of York, G.-B.).

- *Computational chemistry is also a way of doing chemistry*, par O. Eisenstein (Montpellier 2).

- *Catalysis for molecular to nanoparticules*, par A. Corma (Universidad Polytechnica de Valencia, Espagne).

- *Structural and molecular recognition*

studies with new anion receptors, par P. Gale (University of Southampton, G.-B.).

- *1,2,3-d and beyond: understanding complex structures*, par M. Hervieu et C. Michel, prix Sûe 2006 (CRISMAT, ENSI Caen).

Participation ouverte sans frais d'inscription, mais **réservation préalable**.

• odile.eisenstein@univ-montp2.fr

2-3 février 2007

8^e Rencontres franco-belges de chimie organique

Houffalize (Belgique)

Ces rencontres sont organisées en collaboration avec la Société Royale de Chimie (division Chimie organique) et les sections régionales de la SFC Champagne-Ardenne, Haute-Normandie et Lorraine. Leur objectif est de développer les contacts scientifiques et les collaborations entre chimistes organiciens des universités françaises proches (principalement du nord et de l'est de la France) et des universités belges de la communauté française.

Le programme scientifique couvrira la synthèse organique et ses applications, en privilégiant l'ouverture d'esprit plutôt qu'une approche pointue de problèmes très spécifiques. Il s'agit en effet d'intéresser largement un public de doctorants et de jeunes chercheurs issus de divers horizons.

Outre les conférences plénières des experts « seniors », des communications orales et par affiche seront données par de jeunes chercheurs.

Date limite d'inscription :**12 janvier 2007**

• <http://www.src.be/JFB2007/index.htm>

14 mars 2007

RCO 2007

5^e Rencontres de chimie organique

Orsay

Les rencontres de chimie organique (RCO) constituent le rassemblement des jeunes chercheurs de la région Ile-de-France, avec le soutien de la section régionale.

Lors de cette journée, deux conférences plénières seront assurées par des chimistes de renommée internationale : J. Clayden (Université de Manchester, G.-B.) et P. Kündig (Université de Genève, Suisse).

Les étudiants auront également l'opportunité de présenter leurs travaux sous forme de communications orales et de posters.

Date limite de soumission des communications : 1^{er} février 2007**Date limite d'inscription : 1^{er} mars 2007**

• <http://www.rco-idf.net/>

20-25 mai 2007

Gecom-Concoord 2007

Plancoët

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

Conférenciers invités : C. Adamo (LECA, ENSCP Paris), P. Arnold (University of Nottingham, G.-B.), B. Bujoli (Université de Nantes), J. Buriak (National Institute for Nanotechnology, Canada), C. Copéret (LCOMS, Villeurbanne), C. Coudret (CEMES, Toulouse), J.F. Hartwig (University of Illinois, E.-U.), N. Lukan (LCC, Toulouse), C. Mathonière (ICMCB, Bordeaux), A. Vioux (Montpellier 2), R. Ziessel (ECPM, Strasbourg).

• <http://scienceschimiques.univ-rennes1.fr/gecomconcoord2007>

Le professeur Pierre Brun nous a quittés le 30 octobre dernier



Agé de 64 ans, Pierre Brun enseignait la chimie organique à la Faculté des sciences de Luminy (Université de la Méditerranée, Aix-Marseille) où il a dirigé le Département de chimie de 1998 à 2002.

Membre du Groupe de chimie organique et matériaux moléculaires (UMR CNRS 6114), il était responsable de l'équipe « Synthèse organique sélective ».

Il fut président de la section régionale SFC PACA de 2002 à 2005 et il en était en 2006 le vice-président.

La SFC et la rédaction de *L'Actualité Chimique* s'associent aux membres actuels du bureau de la section PACA, ainsi qu'à leurs prédécesseurs, pour exprimer leur peine et présenter leurs sincères condoléances à sa famille et à ses proches.

Elisabet Dunach

Présidente de la section PACA

Auteurs

- Allard B.**, Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium : élaboration, applications et propriétés (295-296, p. 67).
- Alloin F.**, voir lojou C. (301-302, p. 135).
- Améduri B.**, Les élastomères thermoplastiques fluorés : synthèse, propriétés et applications (301-302, p. 123).
- Amouri H.**, Chiralité dans des complexes de métaux de transition : des mononucléaires aux réseaux de coordination (303, p. 26).
- Apincourt M.**, voir Tounsi N. (293, p. 12).
- Augé C.**, Innovations par les biocatalyses (299, p. 59).
- Auzély-Velty R.**, voir Creuzet C. (294, p. 34).
- Azais P.**, voir Pellenq R. J.-M. (295-296, p. 82).
- Azémar M.**, Chimie pour un développement durable (294, p. 4).
- Baccarrère R.**, L'AFI 24 : un exemple de formation par apprentissage dans la chimie et la biologie (298, p. 31).
- Baquesy C.**, Biomatériaux fluorés pour la chirurgie cardio-vasculaire (301-302, p. 99).
- Barbe R.**, voir Le Maréchal J.-F. (299, p. 36).
- Barré L.**, voir Dollé F. (301-302, p. 93).
- Bartlett N.**, voir Zemva B. (301-302, p. 37).
- Batier C.**, voir Randon J. (298, p. 36).
- Bauer-Grosse E.**, Le diamant et ses ressources (295-296, p. 15).
- Bégué J.-P.**, Le fluor : un élément incontournable en chimie médicinale (301-302, p. 83).
- Béguin F.**, voir Furdin G. (295-296, p. 6) / Les carbonés dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie (295-296, p. 86).
- Belhomme C.**, voir Groult H. (301-302, p. 40).
- Benoît-Marquié F.**, voir Dessart L. (299, p. 26).
- Bernier J.-C.**, Pierre Potier, un chimiste trouveur (299, p. 3).
- Betranhandy E.**, Matériaux ultra-durs : généralités et démarche prospective (294, p. 16).
- Beysac O.**, voir Rouzaud J.-N. (295-296, p. 11).
- Blart E.**, voir Chaignon F. (297, p. 23).
- Blondel-Mégralis M.**, Chimistes et pharmaciens, experts dans la société civile au XIX^e siècle (294, p. 60).
- Bollinger J.-C.**, voir Bril H. (298, p. 54).
- Bonal J.-P.**, Les graphites pour les applications nucléaires (295-296, p. 23).
- Bonnamy S.**, voir Oberlin A. (295-296, p. 7).
- Bonnet P.**, La chimie des fluorés d'Arkema. Partie II - Des CFC aux HFC (301-302, p. 52).
- Bonnet-Delpon D.**, voir Bégué J.-P. (301-302, p. 83).
- Bonrath W.**, voir Netscher T. (293, p. 21).
- Borgström M.**, voir Chaignon F. (297, p. 23).
- Bourane A.**, voir Perrard A. (295-296, p. 104).
- Bourrat X.**, La croissance des pyrocarbonés (295-296, p. 57).
- Bourzat J.-D.**, La saga de l'antimoine (293, p. 40).
- Boutevin B.**, voir Améduri B. (301-302, p. 123).
- Breuninger M.**, voir Netscher T. (293, p. 21).
- Bril H.**, Comprendre les pollutions par les métaux (298, p. 54).
- Brunet F.**, voir Rouzaud J.-N. (295-296, p. 11).
- Brunet S.**, Fluorations catalytiques : préparation d'hydrofluorocarbures (HFC) (301-302, p. 73).
- Buendia J.**, voir Augé C. (299, p. 59).
- Burg P.**, Importance de la chimie de surface des matériaux carbonés : méthodes de caractérisation (295-296, p. 91).
- Cacciaguerra T.**, voir Rouzaud J.-N. (295-296, p. 11).
- Cagnon B.**, voir Py X. (295-296, p. 100).
- Caire J.-P.**, voir Groult H. (301-302, p. 40).
- Carret S.**, Synthèse totale de terpénoïdes naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0]décane (294, p. 23).
- Casper R.F.**, voir Savouret J.-F. (303, p. 34).
- Celzard A.**, Charbons actifs pour le stockage de combustibles gazeux (295-296, p. 77).
- Chagnes A.**, Détermination de l'enthalpie standard de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate (III) par calorimétrie adiabatique (297, p. 44).
- Chaignon F.**, Conceptions d'architectures moléculaires pour le transfert d'électron et d'énergie photo-induits (297, p. 23).
- Chambaud G.**, Un partenariat entre *L'Actualité Chimique* et le CNRS-Département Chimie (300, p. 2).
- Chaquin P.**, Électronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontalières : des repères théoriques et expérimentaux pour la chimie moléculaire (303, p. 44).
- Che M.**, voir Gouzerh P. (298, p. 9).
- Chesneau M.**, voir Morlay C. (295-296, p. 95).
- Christe K.**, Following in the footsteps of Henri Moissan: unexpected discoveries ranging from NF_4^+ to the chemical synthesis of fluorine and polynitrogens (301-302, p. 34).
- Clark J.H.**, Is organofluorine sustainable? Life cycle consideration of the manufacture and use of organofluorine compounds (301-302, p. 113).
- Cokelez A.**, voir Dumon A. (297, p. 49).
- Collet S.**, Compte-rendu des Journées scientifiques de la section régionale Bretagne-Pays de Loire, Batz-sur-Mer, 23-25 mai 2005 (297, p. 21).
- Comet M.**, Des termites classiques aux composites interstitiels métastables (299, p. 20).
- Conard J.**, voir Pellenq R. J.-M. (295-296, p. 82).
- Coppée S.**, voir Damman P. (300, p. 40).
- Coquerel Y.**, voir Carret S. (294, p. 23).
- Cossy J.**, Jean Rigaudy (1921-2005) (295-296, p. 136).
- Coufort C.**, Étude expérimentale et théorique d'une pompe à chaleur : bilan énergétique et bilan entropique (294, p. 39).
- Cremel S.**, Sorption de polluants sur des surfaces cristallines étudiée par spectroscopie de génération de seconde harmonique (GSH) (293, p. 15).
- Creuzet C.**, Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane (294, p. 34).
- Damman P.**, Instabilités des films minces de polymère : relations avec la dynamique des chaînes (300, p. 40).
- Daniel R.**, Peigner de l'ADN pour étudier les interactions polysaccharide-protéine (297, p. 15).
- David P.**, voir Delhaes P. (295-296, p. 52)/voir Celzard A. (295-296, p. 77).
- Deffieux A.**, Nouveaux concepts et outils pour la synthèse contrôlée des polymères (300, p. 16).
- Degache E.**, Le cuir : chimie, mécanique et sensualité. Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux (293, p. 3).
- Delépine P.**, voir Picquet E. (297, p. 27).
- Delhaes P.**, voir Furdin G. (295-296, p. 6)/Fibres de carbone et matériaux composites (295-296, p. 42)/Densification rapide par caléfaction de matériaux composites carbonés et céramiques (295-296, p. 52)/voir Vix-Guterl C. (295-296, p. 124).
- Demessence A.**, Effet du greffage de thiophène-carboxylates sur les propriétés magnétiques d'hydroxydes lamellaires de métaux de transition (293, p. 17).
- Deniaud D.**, voir Collet S. (297, p. 21).
- Deprés J.-P.**, voir Carret S. (294, p. 23).
- Derue G.**, voir Damman P. (300, p. 40).
- Desprez S.**, voir Damman P. (300, p. 40).
- Dessart L.**, Fluides d'embaumement : une vie après le formol ? (299, p. 26).
- Devilliers D.**, voir Groult H. (301-302, p. 40).
- Diawara C.K.**, voir Pontié M. (301-302, p. 106).
- Digne M.**, Étude théorique *ab initio* des surfaces d'oxydes : application aux supports de catalyseurs (298, p. 23).
- Dollé F.**, Les molécules marquées au fluor-18 : synthèse et application en imagerie médicale (301-302, p. 93).
- Domingues Dos Santos F.**, voir Guilpain G. (301-302, p. 47).
- Donnet J.-B.**, Les allotropes du carbone : une grande famille (295-296, p. 115).
- Dossot M.**, voir Cremel S. (293, p. 15).
- Douillet J.-P.**, voir Baccarrère R. (298, p. 31).
- Duclaux L.**, voir Pellenq R. J.-M. (295-296, p. 82).
- Dumon A.**, La cohésion de la matière : une approche historique (297, p. 49).
- Dupont L.**, voir Tounsi N. (293, p. 12).
- Durand E.**, voir Kharitonov A.P. (301-302, p. 130).
- Eastes R.-E.**, La chimie : du sulfège à la mélomanie. L'influence de l'enseignement de la chimie sur son image publique (297, p. 38).
- Ehrhardt J.-J.**, voir Cremel S. (293, p. 15).
- Essayem N.**, voir Montillet M. (294, p. 27).
- Fabry F.**, voir Probst N. (295-296, p. 28).
- Faure R.**, voir Quivet E. (294, p. 31).
- Férey G.**, voir Loiseau T. (301-302, p. 78).
- Ferrier G.**, voir Kharitonov A.P. (301-302, p. 130).

- Fourrier J.**, Naissances de la protection chimique des cultures (298, p. 43)/La purification du bore et le four électrique (301-302, p. 16).
- Foussard J.-N.**, voir Coufort C. (294, p. 39).
- Furdin G.**, Les matériaux carbonés au cœur des défis technologiques et environnementaux (295-296, p. 6).
- Gabriele S.**, voir Damman P. (300, p. 40).
- Gallezot P.**, voir Perrard A. (295-296, p. 104).
- Georges J.**, voir Quivet E. (294, p. 31).
- Giannini A.**, voir Carret S. (294, p. 23).
- Goeppert A.**, voir Olah G.A. (301-302, p. 68).
- Goetz V.**, voir Py X. (295-296, p. 72)/voir Celzard A. (295-296, p. 77).
- Goffé B.**, voir Rouzaud J.-N. (295-296, p. 11).
- Gosmain L.**, voir Bonal J.-P. (295-296, p. 23).
- Gouzerh P.**, From Scheele and Berzelius to Müller: polyoxometalates (POMs) revisited and the "missing link" between the bottom up and top down approaches (298, p. 9).
- Grausem J.**, voir Cremel S. (293, p. 15).
- Grivei E.**, voir Probst N. (295-296, p. 28).
- Groult H.**, Le fluor, élément clé pour l'énergie nucléaire. Synthèse électrochimique du fluor de 1886 à 2006 (301-302, p. 40).
- Gruenberger T.M.**, voir Probst N. (295-296, p. 28).
- Gruselle M.**, voir Amouri H. (303, p. 26).
- Gueroui Z.**, voir Daniel R. (297, p. 15).
- Guette A.**, voir Naslain R. (301-302, p. 19).
- Guidoin R.**, voir Baquey C. (301-302, p. 99).
- Guillaume D.**, voir Montillet M. (294, p. 27).
- Guillot A.**, voir Py X. (295-296, p. 100).
- Guilpain G.**, La chimie des fluorés d'Arkema. Partie I - Historique et développement (301-302, p. 47).
- Hagenmuller P.**, Le prix international Henri Moissan (301-302, p. 148).
- Hammarström L.**, voir Chaignon F. (297, p. 23).
- Hannachi J.-C.**, Construction du diagramme binaire isobare eau-propan-1-ol (293, p. 36).
- Hans A.-L.**, voir Degache E. (293, p. 3).
- Hennion M.-C.**, L'évolution des systèmes analytiques. Impact sur la formation (298, p. 33).
- Héroid C.**, Les réactions d'intercalation dans le graphite : une chimie bidimensionnelle (295-296, p. 33).
- lojoiu C.**, Le fluor dans les dispositifs de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie : une omniprésence incontournable ? (301-302, p. 135).
- Issi J.-P.**, Caractérisation des matériaux carbonés au moyen de phonons et d'électrons (295-296, p. 38).
- Jaussaud P.**, Les pharmaciens français et la nomenclature des composés organiques (299, p. 41).
- Joly J.-P.**, voir Morlay C. (295-296, p. 95)/voir Perrard A. (295-296, p. 104).
- Joumel L.**, Catalyse : le bébé de l'Université de Provence (293, p. 30)/voir Marcoux E. (293, p. 33)/La section Bretagne-Pays de Loire donne la parole aux jeunes (297, p. 21).
- Karger G.**, 1st European Chemistry Congress: where science stands (297, p. 12).
- Kharitonov A.P.**, Direct fluorination of polymer vessels and membranes. Enhancement of barrier and gas separation properties (301-302, p. 130).
- Kharitonova L.N.**, voir Kharitonov A.P. (301-302, p. 130).
- Kocon L.**, Les aérogels et les structures alvéolaires : deux exemples de mousses de carbone (295-296, p. 119).
- Krafft M.P.**, Composants et systèmes auto-assemblés hautement fluorés pour le diagnostic et la thérapie (301-302, p. 88).
- Kündig P.**, voir Karger G. (297, p. 12).
- L'Heureux J.**, voir Wilhelm H.-A. (295-296, p. 19).
- Lacroix E.**, voir Bonnet P. (301-302, p. 52).
- Lagrange P.**, voir Héroid C. (295-296, p. 33).
- Laidin I.**, voir Morlay C. (295-296, p. 95).
- Langlais F.**, voir Bourrat X. (295-296, p. 57).
- Langlois B.**, Tendances et défis en chimie organique du fluor (301-302, p. 56).
- Lantelme F.**, voir Groult H. (301-302, p. 40).
- Lasne M.-C.**, voir Dollé F. (301-302, p. 93).
- Laval J.-Y.**, voir Rouzaud J.-N. (295-296, p. 11).
- Lattes A.**, Le futur de la chimie (293, p. 2)/L'abeille, la mite et les insecticides (294, p. 6)/voir Dessart L. (299, p. 26).
- Le Bars D.**, voir Dollé F. (301-302, p. 93).
- Le Grogneq E.**, voir Collet S. (297, p. 21).
- Le Guillou C.**, voir Rouzaud J.-N. (295-296, p. 11).
- Le Joliff J.-C.**, Combattre les rides : rêve ou réalité ? Un point sur les techniques actuelles et futures (299, p. 12).
- Le Maréchal J.-F.**, L'azote s'amuse (299, p. 36).
- Leblanc M.**, Les caractéristiques physico-chimiques particulières du fluor : une voie pour des applications décisives au XX^e siècle (301-302, p. 27).
- Lehn J.-M.**, voir Karger G. (297, p. 12).
- Lemordant D.**, voir Chagnes A. (297, p. 44).
- Léopoldès J.**, voir Damman P. (300, p. 40).
- Lescop C.**, Les complexes à ligands à phosphine pontante : un mode de coordination très rare (297, p. 30).
- Lhassani A.**, voir Pontié M. (301-302, p. 106).
- Loiseau T.**, L'utilisation du fluor dans l'élaboration de solides microporeux cristallisés (301-302, p. 78).
- Lucas J.**, voir Poulain M. (301-302, p. 117).
- Malaisé G.**, voir Netscher T. (293, p. 21).
- Marcoux E.**, L'important en chimie médicinale : inventer (293, p. 27)/La Police scientifique enquête à Marseille (293, p. 33)/Chikungunya, point sur la démostication (297, p. 9)/Industrie pharmaceutique : le compromis taille/efficacité (297, p. 34)/Retour sur la catastrophe (298, p. 5)/La formulation, un déclin (298, p. 41)/L'Actualité Chimique fête son 300^e numéro ! (300, p. 4).
- Maréché J.-F.**, voir Celzard A. (295-296, p. 77).
- Maresca O.**, voir Pellenq R. J.-M. (295-296, p. 82).
- Marinelli F.**, voir Pellenq R. J.-M. (295-296, p. 82).
- Massardier-Nageotte V.**, Polymères et développement durable. Intégration des questions environnementales dans la recherche et l'enseignement (300, p. 47).
- Massicot F.**, voir Tounsi N. (293, p. 12).
- Matar S.F.**, voir Betranhandy E. (294, p. 16).
- Mathé S.**, voir Coufort C. (294, p. 39).
- Mével M.**, voir Picquet E. (297, p. 27).
- Michel J.-M.**, Histoire industrielle des polymères (300, p. 7).
- Mimero P.**, EChemTest : la plate-forme européenne de tests de certification des connaissances en chimie (298, p. 38).
- Mohamadou A.**, voir Tounsi N. (293, p. 12).
- Monchaux S.**, voir Rouby D. (295-296, p. 62).
- Monthieux M.**, Nanotubes et nanofilaments de carbone (295-296, p. 109).
- Montier T.**, voir Picquet E. (297, p. 27).
- Montillet M.**, Étude des réactions catalytiques en milieu supercritique : influence de la pression (294, p. 27).
- Morel B.**, voir Groult H. (301-302, p. 40).
- Morin S.**, Chimie atmosphérique polaire : une nouvelle application des isotopes stables de l'oxygène (303, p. 14).
- Morlay C.**, Charbons actifs et traitement des eaux (295-296, p. 95).
- Nakajima T.**, Fluorine-carbon materials (301-302, p. 119).
- Naslain R.**, Chimie du bore et du silicium : application aux matériaux composites céramiques pour utilisation à haute température, par R. et A. Guette (301-302, p. 19).
- Netscher T.**, Olefin cross-metathesis in natural product synthesis: preparation of trisubstituted olefins on the way to vitamin E (293, p. 21).
- Nicolas F.**, voir Groult H. (301-302, p. 40).
- Oberlin A.**, Paléogénèse du pétrole et applications industrielles (295-296, p. 7).
- Odobel F.**, voir Chaignon F. (297, p. 23).
- Okino F.**, voir Nakajima T. (301-302, p. 119).
- Olah G.A.**, Fluorinated superacidic systems (301-302, p. 68).
- Olivès R.**, voir Py X. (295-296, p. 72).
- Olry P.**, voir Delhaes P. (295-296, p. 42)/voir Thébault J. (295-296, p. 47)/voir Perrard A. (295-296, p. 104).
- Osada Y.**, voir Rinaudo M. (300, p. 31).
- Ouali A.**, voir Marcoux E. (293, p. 33).
- Païsse J.-O.**, voir Quivet E. (294, p. 31).
- Pambrun V.**, voir Coufort C. (294, p. 39).
- Paris J.-M.**, voir Langlois B. (301-302, p. 56).
- Parmentier J.**, voir Vix-Guterl C. (295-296, p. 124).
- Pearson M.**, voir Collet S. (297, p. 21).
- Pellenq R. J.-M.**, Le stockage de l'hydrogène dans les carbones : modélisation et optimisation des performances (295-296, p. 82).
- Perrard A.**, Nouveaux catalyseurs métalliques supportés sur tissus de carbone activé à base de cellulose (295-296, p. 104).
- Perrio C.**, voir Dollé F. (301-302, p. 93).
- Pétrier C.**, voir Pierre A. (294, p. 23).
- Pichot C.**, Les polymères en milieu dispersé : une recherche toujours aussi active aux

retombées industrielles nombreuses et innovantes (300, p. 22).

Picquet E., Synthèse de nouveaux lipides monocationiques. Application en transfert de gènes (297, p. 27).

Pierre A., Compte rendu de la journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes de la SFC du 16 juin 2005 à l'université de Savoie (294, p. 23).

Pipelier M., voir Collet S. (297, p. 21).

Piquero T., voir Kocon L. (295-296, p. 119).

Place C., voir Daniel R. (297, p. 15).

Plantier-Royon R., voir Tounsi N. (293, p. 12).

Poirot M., voir Savouret J.-F. (303, p. 34).

Pontié M., Traitement des eaux destinées à la consommation humaine : éliminations domestique et industrielle du fluor en excès (301-302, p. 106).

Portella C., voir Tounsi N. (293, p. 12).

Poulain M., La saga des verres fluorés (301-302, p. 117).

Pradel J., Les conséquences de Tchernobyl : une mise au point nécessaire (298, p. 4).

Prakash G.K.S., voir Olah G.A. (301-302, p. 68).

Probst N., Une nouvelle génération de noirs de carbone (295-296, p. 28).

Py X., Matériaux carbonés pour la gestion thermique des procédés (295-296, p. 72)/Le contrôle de la microporosité des charbons actifs : méthodes expérimentales et modélisation (295-296, p. 100).

Quivet E., Comportements hydrolytique et photolytique de pesticides de la famille des imidazolinones. Cas de l'imazamox et de l'imazapyr (294, p. 31).

Rabu P., voir Demessence A. (293, p. 17).

Randon J., Les 11^e MIEC-21^e JIREC au service de la mesure en chimie (298, p. 30)/Exemple d'usage des outils informatiques dans le master Analyse et Contrôle (298, p. 36).

Ratton S., voir Langlois B. (301-302, p. 56).

Raybaud P., voir Digne M. (298, p. 23).

Renault E., voir Collet S. (297, p. 21).

Resnick P.R., A short story of Nafion® (301-302, p. 144).

Riess J.G., voir Krafft M.P. (301-302, p. 88).

Rigny P., Bonjour, amis chimistes ! (297, p. 2)/Les vingt ans de Tchernobyl : l'occasion d'une réflexion actuelle (298, p. 2)/Les avatars de la chimie physique (299, p. 2)/voir Chambaud G. (300, p. 2)/Recherche fondamentale et confidentialité (301-302, p. 1)/De la subtilité pour la recherche (303, p. 2)/La chimie et la Loi de programme pour la recherche (303, p. 5)/L'Université d'automne de « Sauvons la Recherche » (303, p. 8).

Rinaudo M., voir Creuzet C. (294, p. 34)/Stimuli responsive polymers (300, p. 31).

Robin-Brosse C., voir Delhaes P. (295-296, p. 52).

Rogez G., voir Demessence A. (293, p. 17).

Rohmer M., Guy Ourisson (1926-2006) (303, p. 4).

Rouby D., La rupture des graphites (295-296, p. 62).

Rouzaud J.-N., Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression. Exemples d'applications en sciences de la Terre et de l'Univers (295-296, p. 11).

Sainte-Luce Banchelin T., voir Carret S. (294, p. 23).

Sanchez J.-Y., voir Lojou C. (301-302, p. 135).

Sautet P., voir Digne M. (298, p. 23).

Savarino J., voir Morin S. (303, p. 14).

Savouret J.-F., Le resvératrol et ses dérivés : une nouvelle famille d'antagonistes du récepteur AHR (303, p. 34).

Schorsch G., Pôles de compétitivité et « Chimie Horizon 2015 » (suite) (293, p. 24)/Les prix Descartes 2005 : un bon cru pour les Français (294, p. 11)/Défense et illustration de la chimie. Épopée et « petites histoires » (298, p. 7)/Rendre hommage et prendre exemple (299, p. 7)/Budapest, capitale 2006 de la chimie européenne (303, p. 10)/GlaxoSmith-Kline : la multinationale de la pharmacie dirigée par un Français (303, p. 37).

Schrotter J.-C., voir Pontié M. (301-302, p. 106).

Sclavons S., voir Damman P. (300, p. 40).

Serpentini C.-L., voir Dessart L. (299, p. 26).

Sillion B., Réflexions d'un rédacteur intérimaire (294, p. 2)/voir Lattes A. (294, p. 6)/Fin d'un intérim (295-296, p. 1)/« Regards sur les polymères » (300, p. 6).

Smith A., voir Mimerio P. (298, p. 38).

Sojic N., Imagerie multi-échelle : de l'électrochimie à la biologie (303, p. 19).

Spitzer D., voir Comet M. (299, p. 20).

Streith J., La relève scientifique à l'honneur (293, p. 11).

Taëge R., voir Kharitonov A.P. (301-302, p. 130).

Tahon B., voir Rouby D. (295-296, p. 62).

Tavener S.J., voir Clark J.H. (301-302, p. 113).

Teissier P., Le laboratoire de Robert Collongues (1950-2000) : une école de recherche aux débuts de la chimie du solide (294, p. 50).

Thébault J., Les composites carbone/carbone (295-296, p. 47).

Tissot B., voir Daniel R. (297, p. 15).

Touhara H., voir Nakajima T. (301-302, p. 119).

Toulhoat H., voir Digne M. (298, p. 23).

Tounsi N., Étude de la complexation du cuivre(II) et du nickel(II) avec un ligand dérivé de l'acide L-tartrique (293, p. 12).

Tressaud A., L'importance des produits fluorés dans notre vie quotidienne, cent ans après le prix Nobel de chimie attribué à Henri Moissan (301-302, p. 5)/voir Kharitonov A.P. (301-302, p. 130).

Vallerot J.-M., voir Bourrat X. (295-296, p. 57).

Verney V., voir Massardier-Nageotte V. (300, p. 47).

Vert M., Polymères et biologie : biodégradation, bioactivité et applications thérapeutiques biomédicales (300, p. 36).

Vidal G., Évolution des outils numériques pour l'enseignement (298, p. 34).

Viel C., Aspects historiques de l'isolement du fluor. Les travaux d'Henri Moissan et de ses collaborateurs directs jusqu'au début du XX^e siècle (301-302, p. 8).

Vignoles G.L., voir Bourrat X. (295-296, p. 57).

Villers D., voir Damman P. (300, p. 40).

Vix-Guterl C., voir Burg P. (295-296, p. 91)/Nouveau concept d'élaboration de matériaux carbonés poreux : la synthèse par réplique (295-296, p. 124).

Wilhelm H.-A., Graphites naturels et synthétiques pulvérulents : production et principales utilisations industrielles (295-296, p. 19).

Yazami R., voir par Béguin F. (295-296, p. 86).

Zemva B., Metastable fluorides and potent oxidizers: their preparation in liquid anhydrous HF, at room and lower temperatures (301-302, p. 37).

Articles

A propos de

Chimie pour un développement durable, par M. Azémar (294, p. 4).

L'abeille, la mite et les insecticides, par A. Lattes et B. Sillion (294, p. 6).

Chikungunya, point sur la démoustication, par E. Marcoux (297, p. 9).

1st European Chemistry Congress: where science stands, par G. Karger, J.-M. Lehn et P. Kündig (297, p. 12).

Défense et illustration de la chimie. Épopée et « petites histoires », par G. Schorsch (298, p. 7).

Les premières étapes de la formation du pétrole (299, p. 11).

L'Actualité Chimique fête son 300^e numéro !, par E. Marcoux-Denis (300, p. 4).

La chimie et la Loi de programme pour la recherche, par P. Rigny (303, p. 5).

L'Université d'automne de « Sauvons la Recherche », par P. Rigny (303, p. 8).

Budapest, capitale 2006 de la chimie européenne, par G. Schorsch (303, p. 10).

Comment ça marche ?

Le cuir : chimie, mécanique et sensualité. Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux, par E. Degache et A.-L. Hans (293, p. 3).

Combattre les rides : rêve ou réalité ? Un point sur les techniques actuelles et futures, par J.-C. Le Joliff (299, p. 12).

Dossier

Colloque SFC Grand Est 2005

La relève scientifique à l'honneur, par J. Streith (293, p. 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 (293, p. 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 (293, p. 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 (293, p. 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. Breuning (293, p. 21).

Jeunes chimistes en Rhône-Alpes

Compte rendu de la journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes de la SFC du 16 juin 2005 à l'université de Savoie, par A. Pierre et C. Pétrier (294, p. 23).

Synthèse totale de terpénoïdes naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0] déca-ène, par S. Carret, Y. Coquerel, A. Giannini, T. Sainte-Luce Banchelin et J.-P. Deprés (294, p. 23).

Étude des réactions catalytiques en milieu supercritique : influence de la pression, par M. Montillet, D. Guillaume et N. Essayem (294, p. 27).

Comportements hydrolytique et photolytique de pesticides de la famille des imidazolones. Cas de l'imazamox et de l'imazapyr, par E. Quivet, R. Faure, J. Georges et J.-O. Pâisse (294, p. 31).

Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane, par C. Creuzet, R. Auzély-Velty et M. Rinaudo (294, p. 34).

Journées Bretagne-Pays de Loire 2005

Compte-rendu des Journées scientifiques de la section régionale Bretagne-Pays de Loire, Batz-sur-Mer, 23-25 mai 2005, par S. Collet, E. Le Grogne, M. Pipelier, D. Deniaud, E. Renault et M. Pearson (297, p. 21).

La section Bretagne-Pays de Loire donne la parole aux jeunes, par L. Joumel (297, p. 21).

Conceptions d'architectures moléculaires pour le transfert d'électron et d'énergie photo-induits, par F. Chaignon, E. Blart, M. Borgström, L. Hammarström et F. Odobel (297, p. 23).

Synthèse de nouveaux lipides monocationiques. Application en transfert de gènes, par E. Picquet, P. Delépine, M. Mével et T. Montier (297, p. 27).

Les complexes à ligands à phosphine pontante : un mode de coordination très rare, par C. Lescop (297, p. 30).

Éditorial

Le futur de la chimie, par A. Lattes (293, p. 2).

Réflexions d'un rédacteur intérimaire, par B. Sillion (294, p. 2).

Fin d'un intérim, par B. Sillion (295-296, p. 1).

Bonjour, amis chimistes !, par P. Rigny (297, p. 2).

Les vingt ans de Tchernobyl : l'occasion d'une réflexion actuelle, par P. Rigny (298, p. 2).

Les avatars de la chimie physique, par P. Rigny (299, p. 2).

Un partenariat entre *L'Actualité Chimique* et le CNRS-Département Chimie, par G. Chambaud et P. Rigny (300, p. 2).

Recherche fondamentale et confidentialité, par P. Rigny (301-302, p. 1).

De la subtilité pour la recherche, par P. Rigny (303, p. 2).

Enseignement et formation

La chimie : du sulfège à la mélomanie.

L'influence de l'enseignement de la chimie sur son image publique, par R.-E. Eastes (297, p. 38).

L'azote s'amuse, par J.-F. Le Maréchal et R. Barbe (299, p. 36).

Électronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontalières : des repères théoriques et expérimentaux pour la chimie moléculaire, par P. Chaquin (303, p. 44).

MIEC-JIREC 2005

Les 11^e MIEC-21^e JIREC au service de la mesure en chimie, par J. Randon (298, p. 30).

L'AFI 24 : un exemple de formation par apprentissage dans la chimie et la biologie, par R. Baccarrère et J.-P. Douillet (298, p. 31).

L'évolution des systèmes analytiques. Impact sur la formation, par M.-C. Hennion (298, p. 33).

Évolution des outils numériques pour l'enseignement, par G. Vidal (298, p. 34).

Exemple d'usage des outils informatiques dans le master Analyse et Contrôle, par J. Randon et C. Batiér (298, p. 36).

EChemTest : la plate-forme européenne de tests de certification des connaissances en chimie, par P. Mimerio, A. Smith *et coll.* (298, p. 38).

Les travaux pratiques

Construction du diagramme binaire isobare eau-propan-1-ol, par J.-C. Hannachi (293, p. 36).

Étude expérimentale et théorique d'une pompe à chaleur : bilan énergétique et bilan entropique, par C. Coufort, V. Pambrun, J.-N. Foussard et S. Mathé (294, p. 39).

Détermination de l'enthalpie standard de formation de l'ion tétrahydroaluminate (III) par calorimétrie adiabatique, par A. Chagnes et D. Lemordant (297, p. 44).

Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle

L'importance des produits fluorés dans notre vie quotidienne, cent ans après le prix Nobel de chimie attribué à Henri Moissan, par A. Tressaud (301-302, p. 5).

Aspects historiques de l'isolement du fluor. Les travaux d'Henri Moissan et de ses collaborateurs directs jusqu'au début du XX^e siècle, par C. Viel (301-302, p. 8).

La purification du bore et le four électrique, par J. Fournier (301-302, p. 16).

Chimie du bore et du silicium : application aux matériaux composites céramiques pour utilisation à haute température, par R. Naslain et A. Guette (301-302, p. 19).

Les caractéristiques physico-chimiques particulières du fluor : une voie pour des applications décisives au XX^e siècle, par M. Leblanc (301-302, p. 27).

Following in the footsteps of Henri Moissan: unexpected discoveries ranging from NF₄⁺ to the chemical synthesis of fluorine and polynitrogens, par K. Christe (301-302, p. 34).

Metastable fluorides and potent oxidizers: their preparation in liquid anhydrous HF, at room and lower temperatures, par B. Zemva et N. Bartlett (301-302, p. 37).

Le fluor, élément clé pour l'énergie nucléaire. Synthèse électrochimique du fluor de

1886 à 2006, par H. Groult, F. Lantelme, D. Devilliers, C. Belhomme, B. Morel, F. Nicolas et J.-P. Caire (301-302, p. 40).

La chimie des fluorés d'Arkema. Partie I - Historique et développement, par G. Guilpain et F. Domingues Dos Santos (301-302, p. 47).

La chimie des fluorés d'Arkema. Partie II - Des CFC aux HFC, par P. Bonnet et E. Lacroix (301-302, p. 52).

Tendances et défis en chimie organique du fluor, par B. Langlois, S. Ratton et J.-M. Paris (301-302, p. 56).

Fluorinated superacidic systems, par G.A. Olah, G.K.S. Prakash et A. Goeppert (301-302, p. 68).

Fluorations catalytiques : préparation d'hydrofluorocarbures (HFC), par S. Brunet (301-302, p. 73).

L'utilisation du fluor dans l'élaboration de solides microporeux cristallisés, par T. Loiseau et G. Férey (301-302, p. 78).

Le fluor : un élément incontournable en chimie médicinale, par J.-P. Bégué et D. Bonnet-Delpon (301-302, p. 83).

Composants et systèmes auto-assemblés hautement fluorés pour le diagnostic et la thérapie, par M.P. Krafft et J.G. Riess (301-302, p. 88).

Les molécules marquées au fluor-18 : synthèse et application en imagerie médicale, par F. Dollé, C. Perrio, L. Barré, M.-C. Lasne et D. Le Bars (301-302, p. 93).

Biomatériaux fluorés pour la chirurgie cardio-vasculaire, par C. Baquey et R. Guidoin (301-302, p. 99).

Traitement des eaux destinées à la consommation humaine : éliminations domestique et industrielle du fluor en excès, par M. Pontié, C.K. Diawara, A. Lhassani et J.-C. Schrotter (301-302, p. 106).

Is organofluorine sustainable? Life cycle consideration of the manufacture and use of organofluorine compounds, par J.H. Clark et S.J. Tavener (301-302, p. 113).

La saga des verres fluorés, par M. Poulain et J. Lucas (301-302, p. 117).

Fluorine-carbon materials, par T. Nakajima, H. Touhara et F. Okino (301-302, p. 119).

Les élastomères thermoplastiques fluorés : synthèse, propriétés et applications, par B. Améduri et B. Boutevin (301-302, p. 123).

Direct fluorination of polymer vessels and membranes. Enhancement of barrier and gas separation properties, par A.P. Kharitonov, L.N. Kharitonova, R. Taege, G. Ferrier, E. Durand et A. Tressaud (301-302, p. 130).

Le fluor dans les dispositifs de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie : une omniprésence incontournable ?, par C. lojoi, F. Alloin et J.-Y. Sanchez (301-302, p. 135).

A short story of Nafion®, par P.R. Resnick (301-302, p. 144).

Le prix international Henri Moissan, par P. Hagenmuller (301-302, p. 148).

Histoire de la chimie

La saga de l'antimoine, par J.-D. Bourzat (293, p. 40).

Le laboratoire de Robert Collongues (1950-2000) : une école de recherche aux débuts

de la chimie du solide, par P. Teissier (294, p. 50).

Chimistes et pharmaciens, experts dans la société civile au XIX^e siècle, par M. Blondel-Mégrelis (294, p. 60).

La cohésion de la matière : une approche historique, par A. Dumon et A. Cokelez (297, p. 49).

Naissances de la protection chimique des cultures, par J. Fournier (298, p. 43).

Les pharmaciens français et la nomenclature des composés organiques, par P. Jaussaud (299, p. 41).

Hommage

Jean Rigaudy (1921-2005), par J. Cossy (295-296, p. 136).

Pierre Potier est parti visiter le « magasin du Bon Dieu » (297, p. 4).

Guy Ourisson (1926-2006), par M. Rohmer (303, p. 4).

Industrie

Pôles de compétitivité et « Chimie Horizon 2015 » (suite), par G. Schorsch (293, p. 24).

Industrie pharmaceutique : le compromis taille/efficacité, par E. Marcoux (297, p. 34).

GlaxoSmithKline : la multinationale de la pharmacie dirigée par un Français, par G. Schorsch (303, p. 37).

Success story

Catalyse : le bébé de l'Université de Provence, par L. Joumel (293, p. 30).

Témoignages

L'important en chimie médicinale : inventer, par E. Marcoux (293, p. 27).

La formulation, un déclin, par E. Marcoux (298, p. 41).

La chimie au quotidien

La Police scientifique enquête à Marseille, par E. Marcoux, L. Joumel et A. Ouali (293, p. 33).

Les matériaux carbonés

Les matériaux carbonés au cœur des défis technologiques et environnementaux, par G. Furdin, P. Delhaes et F. Béguin (295-296, p. 6).

Paléogénèse du pétrole et applications industrielles, par A. Oberlin et S. Bonnamy (295-296, p. 7).

Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression. Exemples d'applications en sciences de la Terre et de l'Univers, par J.-N. Rouzaud, O. Beyssac, F. Brunet, C. Le Guillou, B. Goffé, T. Cacciaguerra et J.-Y. Laval (295-296, p. 11).

Le diamant et ses ressources, par E. Bauer-Grosse (295-296, p. 15).

Graphites naturels et synthétiques pulvérisés : production et principales utilisations industrielles, par H.-A. Wilhelm et J. L'Heureux (295-296, p. 19).

Les graphites pour les applications nucléaires, par J.-P. Bonal et L. Gosmain (295-296, p. 23).

Une nouvelle génération de noirs de carbone, par N. Probst, F. Fabry, E. Grivei et T.M. Gruenberger (295-296, p. 28).

Les réactions d'intercalation dans le graphite : une chimie bidimensionnelle, par C. Héroid et P. Lagrange (295-296, p. 33).

Caractérisation des matériaux carbonés au moyen de phonons et d'électrons, par

J.-P. Issi (295-296, p. 38).

Fibres de carbone et matériaux composites, par P. Delhaes et P. Olry (295-296, p. 42).

Les composites carbone/carbone, par J. Thébault et P. Olry (295-296, p. 47).

Densification rapide par caléfaction de matériaux composites carbonés et céramiques, par P. Delhaes, P. David et C. Robin-Brosse (295-296, p. 52).

La croissance des pyrocarbones, par X. Bourrat, J.-M. Vallerot, F. Langlais et G.L. Vignoles (295-296, p. 57).

La rupture des graphites, par D. Rouby, S. Monchaux et B. Tahon (295-296, p. 62).

Les matériaux carbonés utilisés dans l'industrie de l'aluminium : élaboration, applications et propriétés, par B. Allard (295-296, p. 67).

Matériaux carbonés pour la gestion thermique des procédés, par X. Py, V. Goetz et R. Olivès (295-296, p. 72).

Charbons actifs pour le stockage de combustibles gazeux, par A. Celzard, P. David, V. Goetz et J.-F. Maréché (295-296, p. 77).

Le stockage de l'hydrogène dans les carbonés : modélisation et optimisation des performances, par R. J.-M. Pellenq, O. Maresca, F. Marinelli, L. Duclaux, P. Azais et J. Conard (295-296, p. 82).

Les carbonés dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, par F. Béguin et R. Yazami (295-296, p. 86).

Importance de la chimie de surface des matériaux carbonés : méthodes de caractérisation, par P. Burg et C. Vix-Guterl (295-296, p. 91).

Charbons actifs et traitement des eaux, par C. Morlay, I. Laidin, M. Chesneau et J.-P. Joly (295-296, p. 95).

Le contrôle de la microporosité des charbons actifs : méthodes expérimentales et modélisation, par X. Py, B. Cagnon et A. Guillot (295-296, p. 100).

Nouveaux catalyseurs métalliques supportés sur tissus de carbone activé à base de cellulose, par A. Perrard, J.-P. Joly, A. Bourane, P. Olry et P. Gallezot (295-296, p. 104).

Nanotubes et nanofilaments de carbone, par M. Monthieux (295-296, p. 109).

Les allotropes du carbone : une grande famille, par J.-B. Donnet (295-296, p. 115).

Les aérogels et les structures alvéolaires : deux exemples de mousses de carbone, par L. Kocon et T. Piquero (295-296, p. 119).

Nouveau concept d'élaboration de matériaux carbonés poreux : la synthèse par réplique, par C. Vix-Guterl, J. Parmentier et P. Delhaes (295-296, p. 124).

Manifestations

Innovations par les biocatalyses, par C. Augé et J. Buendia (299, p. 59).

Pierre Potier

Pierre Potier, un chimiste trouveur, par J.-C. Bernier (299, p. 3).

Rendre hommage et prendre exemple, par G. Schorsch (299, p. 7).

Recherche et développement

Les prix Descartes 2005 : un bon cru pour les Français, par G. Schorsch (294, p. 11).

Matériaux ultra-durs : généralités et démarche prospective, par E. Betranhandy

et S.F. Matar (294, p. 16).

Peigner de l'ADN pour étudier les interactions polysaccharide-protéine, par R. Daniel, B. Tissot, C. Place et Z. Gueroui (297, p. 15).

From Scheele and Berzelius to Müller: polyoxometalates (POMs) revisited and the "missing link" between the bottom up and top down approaches, par P. Gouzerh et M. Che (298, p. 9).

Étude théorique *ab initio* des surfaces d'oxydes : application aux supports de catalyseurs, par M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet et H. Toulhoat (298, p. 23).

Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables, par M. Comet et D. Spitzer (299, p. 20).

Fluides d'embaumement : une vie après le formol ?, par L. Dessart, C.-L. Serpentine, F. Benoît-Marquie et A. Lattes (299, p. 26).

Chimie atmosphérique polaire : une nouvelle application des isotopes stables de l'oxygène, par S. Morin et J. Savarino (303, p. 14).

Imagerie multi-échelle : de l'électrochimie à la biologie, par N. Sojic (303, p. 19).

Chiralité dans des complexes de métaux de transition : des mononucléaires aux réseaux de coordination, par H. Amouri et M. Gruselle (303, p. 26).

Inserm et chimie

Le resvératrol et ses dérivés : une nouvelle famille d'antagonistes du récepteur AHR, par J.-F. Savouret, R.F. Casper et M. Poirot (303, p. 34).

Regards sur les polymères

« Regards sur les polymères », par B. Sillion (300, p. 6).

Histoire industrielle des polymères, par J.-M. Michel (300, p. 7).

Nouveaux concepts et outils pour la synthèse contrôlée des polymères, par A. Deffieux (300, p. 16).

Les polymères en milieu dispersé : une recherche toujours aussi active aux retombées industrielles nombreuses et innovantes, par C. Pichot (300, p. 22).

Stimuli responsive polymers, par M. Rinaudo et Y. Osada (300, p. 31).

Polymères et biologie : biodégradation, bioactivité et applications thérapeutiques biomédicales, par M. Vert (300, p. 36).

Instabilités des films minces de polymère : relations avec la dynamique des chaînes, par P. Damman, S. Coppée, G. Derue, S. Desprez, S. Gabriele, J. Léopoldès, S. Sclavons et D. Villers (300, p. 40).

Polymères et développement durable. Intégration des questions environnementales dans la recherche et l'enseignement, par V. Massardier-Nageotte et V. Verney (300, p. 47).

Sécurité et environnement

Comprendre les pollutions par les métaux, par H. Bril et J.-C. Bollinger (298, p. 54).

Tchernobyl : 20 ans après

Les conséquences de Tchernobyl : une mise au point nécessaire, par J. Pradel (298, p. 4).

Retour sur la catastrophe, par E. Marcoux (298, p. 5).

2008
SEPTEMBER 16-20
TORINO, ITALY



2ND EUCHEMS CHEMISTRY CONGRESS

www.euchems-torino2008.it



CHEMISTRY: THE GLOBAL SCIENCE



RSC | Advancing the
Chemical Sciences

