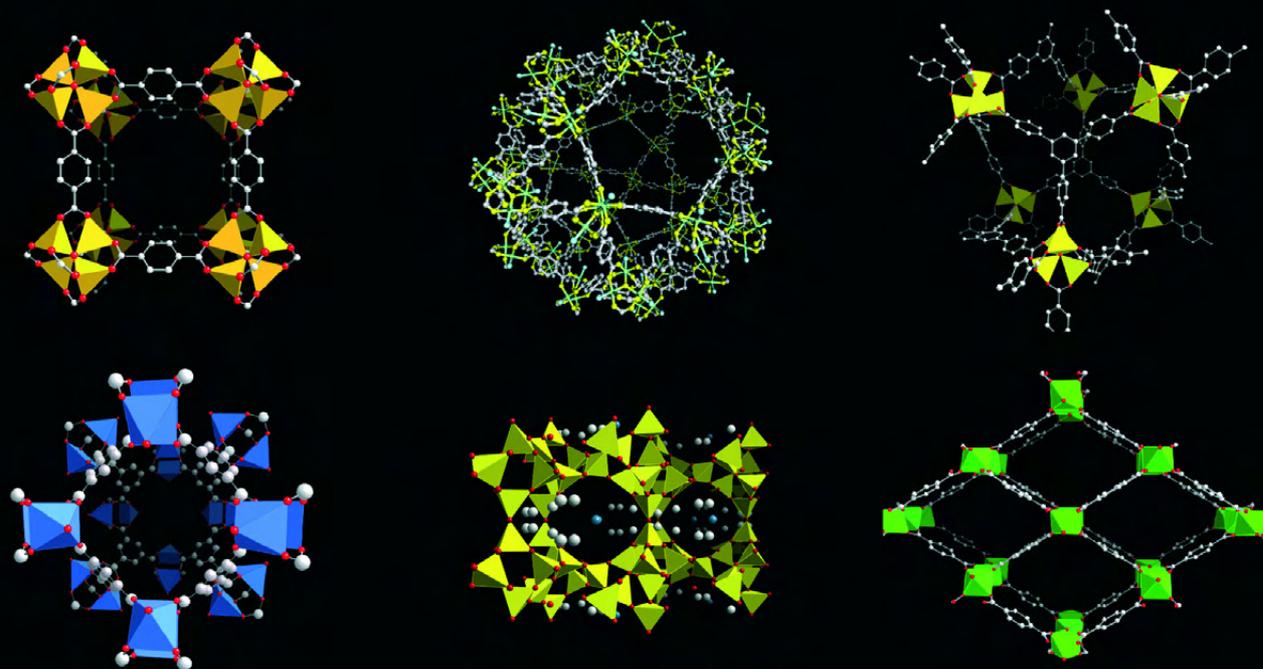


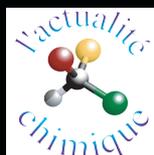
# l'actualité chimique

Mensuel - Janvier 2007 - N° 304

## Dossier : les nouveaux solides poreux



La nature inspire les chimistes  
Stéréochimie des pesticides  
Jules Verne et la chimie





## 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](mailto: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](mailto:edition@edif.fr), <http://www.edif.fr>  
 Index des annonceurs : p. 1

© SFC 2007 - Tous droits réservés  
 Dépôt légal : janvier 2007

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 2007 - 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](mailto:adhesion@sfc.fr)

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)

## Le dossier

I à XVI

Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous, par **G. Férey**

## Éditorial

2

« Small is beautiful ? » par **A. Lattes** et **P. Rigny**

2

## A propos de

3

Dopage : l'analyse dans tous ses états.

Le contrôle des produits anabolisants de type testostérone : bien comprendre la détection, par **M.-F. Grenier-Loustalot**

3

## Parcours

4

Un chimiste hors du commun, un géochimiste ordinaire, par **A. Dureuil** et **E. Marcoux-Denis**

4

## Industrie

7

La collaboration BASF/ISIS cherche son inspiration dans la nature, par **G. Schorsch**

7

### Témoignages

Plusieurs vies pour une seule chimiste, par **E. Marcoux-Denis**

12

## Enseignement et formation

15

Les plantes : des usines chimiques en miniatures.

Ce que des lycéens en pensent après avoir rencontré un chercheur, par **C. Ducamp** et **L. Simonneaux**

15

## La chimie au quotidien

21

Stéréochimie des pesticides, par **J. Fournier**

21

## Chimie et littérature

30

La chimie extraordinaire de Jules Verne, par **X. Bataille** et **L. Dupuy**

30

## En bref

37

## Livres et médias

39

## Manifestations

42

25 ans d'expériences d'une action transfrontalière : enseignements franco-germano-suisses de 3<sup>e</sup> cycle dans l'espace géographique du coude du Rhin, par **J. Streith**

42

## Agenda

46

## Actualités de la SFC

47

### Index des annonceurs

EDIF	p. 6	La Recherche	encart
EDP Sciences	p. 45	Merck Chimie	p. 11
Institut de Chimie		SFC07	4 <sup>e</sup> de couv.
Séparative	p. 48, 3 <sup>e</sup> de couv.	UdPPC	p. 14



### Couverture :

Images issues de l'article de Gérard Férey (voir page I).

## « Small is beautiful ? »

Organe de société savante, *L'Actualité Chimique* est une revue « privée », au sens où elle ne fait pas l'objet de vente en kiosque. L'option a été prise, dès sa création, qu'elle ne soit pas un simple « bulletin de liaison » – au sens de publication de nouvelles immédiates, à caractère social plus que technique – entre membres de la SFC, mais une publication d'articles scientifiques et techniques reflétant la vie de la chimie pour les ingénieurs et les chercheurs des laboratoires de recherche académiques ou industriels. Trois cents numéros plus tard, on peut dire que la revue remplit bien cette mission – grâce, certes au travail de ses équipes de rédaction successives, mais plus encore, grâce à la réponse très positive du milieu, les auteurs et les lecteurs, qu'il convient de ne pas oublier – cela va de soi.

On le sait – la sagesse orientale n'est pas seule à nous apprendre l'impermanence –, ce qui n'évolue pas se dégrade. La chimie d'aujourd'hui n'est plus celle d'hier, plus ancrée encore que naguère dans les domaines connexes à la discipline – l'interface chimie-biologie, les matériaux, l'environnement et la santé, le génie des procédés, etc. – et *L'Actualité Chimique* doit en tenir compte. Le lecteur d'aujourd'hui, de plus en plus poussé vers la spécialisation, n'a plus la disponibilité de celui d'hier : il faut lui faciliter l'information sur les domaines connexes à sa discipline, information critique pour lui car leurs évolutions risquent de le concerner un jour ou l'autre dans ce monde changeant. Les questions d'argent non plus ne sont plus les mêmes : trop de chimistes négligent de s'inscrire à leur société savante (ils ont tort, mais ce n'est pas à cet éditorial d'en traiter), ce qui impose à *L'Actualité Chimique* de se préoccuper de sa situation financière. Nous voulons le faire en conservant notre caractère « privé », sans viser un changement d'échelle qui nous transformerait en entreprise commerciale et conduirait à nous distancier de vous tous, nos lecteurs chimistes professionnels. Si tout en améliorant nos moyens, nous pouvons préserver la proximité entre nos auteurs et nos lecteurs, alors oui, « small is beautiful », et nous acceptons les limitations correspondantes.

Ces considérations inspirent la politique de partenariat de *L'Actualité Chimique* (voir le numéro 300 sur notre collaboration avec le CNRS ou 303 avec l'Inserm) et ses réflexions éditoriales : quelles évolutions sur les domaines abordés, sur de nouvelles formes améliorant la convivialité ou la facilité d'utilisation de nos articles ? Celles-ci se font en liaison aussi étroite que possible avec le milieu, représenté, au-delà de nos partenaires, par la Fondation de la Maison de la Chimie, par la Fédération Française des Chimistes récemment créée ou par les organes internes à la SFC (notre Comité de rédaction, les divisions ou les groupes). Les commentaires ou propositions spontanés de la part de nos lecteurs sur les évolutions de court ou de long termes seront toujours bienvenus (par exemple via le courriel de la rédaction : [redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)).

Le présent numéro contient le premier « dossier détachable » de *L'Actualité Chimique*. Ces dossiers veulent offrir des sujets scientifiques de pointe à un large lectorat grâce à des efforts de pédagogie et de présentation spécialement soignés, grâce aussi à leur propriété d'être « détachables », donc susceptibles d'être facilement utilisés et diffusés. Merci à Gérard Férey d'avoir ouvert la voie en présentant les étonnants progrès réalisés ces dernières années sur les matériaux poreux.

Notre vœu pour 2007 portera sur les évolutions éditoriales de *L'Actualité Chimique* : que nous les vivions avec l'appui du plus grand nombre d'entre vous. Et comme notre revue n'est que le reflet de la réalité de la chimie, notre souhait pour 2007 est aussi que celle-ci reprenne la fierté de ce qu'elle est et utilise notre revue et la SFC pour faire connaître ses qualités et ses apports si souvent méconnus.



**Armand Lattes**  
Président de la SFC



**Paul Rigny**  
Rédacteur en chef

# Dopage : l'analyse dans tous ses états

## Le contrôle des produits anabolisants de type testostérone : bien comprendre la détection

Marie-Florence Grenier-Loustalot

Les stéroïdes sont contrôlés dans les urines par des techniques de chromatographie en phase gazeuse (GC) – pour la séparation des composés –, couplées à la spectrométrie de masse (MS) – pour la caractérisation et la quantification des espèces présentes.

Ces contrôles urinaires se font en deux étapes. On procède d'abord à un balayage, étape de dépistage rapide et sensible permettant l'analyse d'un grand nombre d'échantillons. Étant donné l'imagination et la « boîte de Pandore » actuelle, cinq procédures basées sur la technique GC/MS sont nécessaires pour détecter en première lecture des traces ou ultratracés d'environ 250 produits interdits.

Dans le cas d'un tracé et de résultats sortant de la normalité, donc susceptible d'être positif, on réalise une seconde analyse. Il s'agit toujours d'une confirmation par les mêmes techniques de GC-MS.

Il est relativement facile de détecter des produits synthétiques natifs et/ou leurs métabolites non naturels dans les urines. En revanche, les stéroïdes endogènes (que l'on fabrique dans son corps) comme la testostérone, posent un véritable problème. En effet, l'affirmation d'un dopage à la testostérone, ce n'est pas de trouver cette hormone, ce qui est normal, mais de déterminer sa quantité ainsi que ses origines (endogène et/ou exogène).

Actuellement, la GC/MS permet de déterminer le rapport testostérone (T) sur épitestostérone (E) qui est un isomère de la testostérone. Ce rapport est de 4. Si ce seuil est dépassé, le dopage peut être suspecté, mais on ne peut l'affirmer de manière absolue puisque la méthode ne permet pas d'affirmer que l'on est en présence d'un produit exogène.

Pour ôter cette ambiguïté, nous avons développé il y a quelques années au Service Central d'Analyse du CNRS, une autre approche, complémentaire de la première analyse, basée sur la spectrométrie de masse isotopique du carbone. Il s'agit de la détermination du rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  permettant de déterminer l'origine de la testostérone urinaire : naturelle (endogène) ou pharmaceutique (exogène). Cette différence dans l'abondance isotopique du carbone vient du fait que la testostérone naturelle humaine est biosynthétisée par l'organisme, le précurseur étant le cholestérol, alors que la testostérone pharmaceutique est obtenue par hémisynthèse à partir des stéroïdes végétaux. La mesure isotopique ne se limite donc pas à la testostérone mais s'applique aussi à d'autres stéroïdes intervenant dans la chaîne métabolique comme précurseurs (cholestérol, déhydroépiandrostérone, androstènediol) ou comme métabolites (androstanedioles).

La première étape de cette méthode consiste en l'extraction des stéroïdes urinaires (extraction en phase

solide sur C18, suivie de l'hydrolyse enzymatique, d'une extraction en phase liquide par l'éther et d'une extraction en phase solide sur gel de silice) suivie d'une purification. Cette dernière a été abordée suivant trois approches différentes : chromatographie liquide en phase inverse C18, acétylation puis chromatographie liquide sur phase inverse C18, ou chromatographie d'immunoaffinité.

La seconde étape est l'analyse isotopique du carbone réalisée par GC/C/IRMS (« gas chromatography/combustion/isotope radio mass spectrometry ») des stéroïdes acétylés. Il s'agit du couplage en ligne de la chromatographie en phase gazeuse (séparation des molécules à étudier), de la combustion (transformation de la molécule en  $\text{CO}_2$ ) et ensuite de l'ionisation et de la séparation à l'aide d'un spectromètre magnétique des ions correspondant aux différents isotopomères du  $\text{CO}_2$ . Après détection, le traitement des signaux correspondants permet d'obtenir avec une grande précision les valeurs du rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , dont la notation standard est exprimée en  $\delta$  pour mille par rapport à une référence internationale.

La nature de l'alimentation a une influence capitale sur la valeur du rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  des stéroïdes. Néanmoins, cette influence ne fausse pas les résultats : l'analyse isotopique se faisant à différents niveaux de la biosynthèse des stéroïdes, toute variation importante de ce rapport signifierait un apport exogène de testostérone. Les stéroïdes précurseurs (cholestérol, déhydroépiandrostérone, androstènediol) servent en quelque sorte « d'étalons internes » et leurs valeurs sont propres à chaque individu.

Cette analyse permet de détecter la prise pendant quelques jours – avantage important en comparaison à l'analyse du rapport T/E – et d'affirmer la présence d'un produit anabolisant d'origine pharmaceutique. Elle est appliquée actuellement par les laboratoires accrédités comme le Laboratoire national de dépistage du dopage (LNDD) à Châtenay-Malabry.



**Marie-Florence Grenier-Loustalot**

est directrice du Service Central d'Analyse du CNRS\*.

\* Service Central d'Analyse du CNRS, Échangeur de Solaize, BP 22, 69390 Vernaison.

Tél. : 04 78 02 22 00. Fax : 04 78 02 41 74.  
Courriel : mf.grenier-loustalot@sca.cnrs.fr

# Un chimiste hors du commun, un géochimiste ordinaire

Aurélie Dureuil et Émérance Marcoux-Denis

« La recherche ? Je ne sais pas d'où ça me vient ! »

Fabien Palhol est géochimiste au Centre de recherche pétrographique et géochimique (CRPG) de Nancy. Originaire de la côte d'Opale, l'idée lui vient pourtant de loin : « Dès le collège, je voulais faire de la recherche en géologie ou en chimie. Je savais juste que c'était le niveau d'étude le plus haut. » Aujourd'hui, il a 29 ans et ce choix paraît évident.

Ce jeune docteur, d'abord chimiste puis géochimiste, est loin de l'image d'Épinal du chercheur. Il laisse régulièrement sa blouse blanche au placard pour sillonner le monde et récupérer des échantillons sur le terrain. Le chimiste devient randonneur : « Un géologue bouge de toute façon ! A peine arrivé au laboratoire, je suis parti avec certains de mes nouveaux collègues sur site. Direction : la Tanzanie, l'Oldoinyo Lengai, le Kilimandjaro et le pays des Massais ! »

L'expédition, très physique, vise entre autres à récupérer des échantillons de gaz volcaniques sur l'Oldoinyo Lengai, le seul volcan crachant une lave (essentiellement de la natrocarbonatite\*) et des gaz particulièrement riches en carbone.



Fabien Palhol, un géochimiste sur le terrain.

## Glossaire

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

**Abondance isotopique** : proportion relative de l'isotope lourd considéré ; c'est en quelque sorte une « fraction molaire isotopique ».

**Analyse CPG-SMRI** : séparation par chromatographie en phase gazeuse, suivie d'une détermination par spectrométrie de masse des rapports isotopiques.

**Déviaton isotopique**  $\delta$  : grandeur relative issue des rapports isotopiques de l'échantillon et d'une référence. En utilisant des références internationales, on peut déterminer à partir de cette mesure de faibles différences de teneurs isotopiques.

**Élément cosmogénique** : élément créé par l'influence des rayons cosmiques sur les objets qui les contiennent.

**Fractionnement isotopique** : quand au cours du déroulement d'une réaction faisant intervenir un mélange d'isotopes d'un même élément, celle-ci se déroule préférentiellement avec un type d'isotope, il en résulte un fractionnement isotopique. A l'origine de ce phénomène, certaines propriétés thermodynamiques dépendant de l'isotope – par exemple du fait de leur différence de masse qui entraîne des différences de fréquences de vibrations.

**Kilimandjaro** : strato-volcan africain culminant à 5 895 m et vieux de 750 000 ans.

**Natrocarbonatite** : lave riche en carbonates de calcium et de sodium et fortement liquide qui ne contient presque pas de silice. Sa température est aussi beaucoup moins élevée que les autres types de lave : 510 °C par rapport aux 1 100 °C de la lave basaltique. A l'heure actuelle, seul l'Oldoinyo Lengai produit cette lave.

**Rapport isotopique** : concentrations relatives des divers isotopes.

« Je travaille sur les premières molécules carbonées apparues sur Terre. Peut-être sont-elles issues d'un volcan comme le Lengai ! Mon but est de déterminer l'existence ou non de molécules organiques créées par synthèse abiogénique. Cette suite de réactions se déroulerait lors des remontées de magma, sans présence de vivant aux environs. Comme pour les fumeurs noirs des grands fonds ! »

## Prélever des échantillons près d'une rivière de lave

Ce sujet ne recouvre pas l'essentiel de ses recherches. « Pour le labo, ma présence en Tanzanie s'est justifiée par mes analyses du rapport D/H dans les biomarqueurs » (voir l'encadré sur les notions de géochimie page 12). Elles lui permettent de déterminer à un lieu et une période donnés les

## Le CRPG accueille la récolte de Stardust

Dirigé par Bernard Marty, le Centre de recherches pétrographiques et géochimiques (CRPG) traite aussi de cosmochimie. Il étudie actuellement grâce à une sonde ionique les résultats de la récolte Stardust et Genesis, deux missions de la NASA visant à récolter des poussières interstellaires et des photos de comètes pour l'une et des vents interstellaires pour l'autre. Leur but est notamment de déterminer les origines de la vie sur Terre. Un spectromètre possédant un blanc d'azote quasi absolu, ne polluant donc pas l'azote interstellaire avec celui contenu dans l'atmosphère terrestre, permet cet exploit. La sonde ionique est un instrument d'analyse construit pour mesurer à l'échelle microscopique les concentrations et les compositions isotopiques de tous les éléments connus, même à des teneurs très faibles.



Fabien et Raphaël effectuent des prélèvements sur les flancs de l'Oldoinyo Lengai avant de rentrer les analyser au laboratoire de Nancy.

conditions de paléoprécipitations et de paléohumidité. Le rapport des isotopes de l'hydrogène varie selon l'aridité du sol, et le type et la quantité de précipitation.

Pour obtenir ces échantillons, le voyage n'est pas de tout repos. Et effectuer des prélèvements sur un volcan crachant une lave à 500 °C plus fluide que de l'eau s'avère périlleux ! Fabien et ses collègues peuvent en témoigner. Parmi eux, Raphaël Pik. Ce scientifique travaille notamment sur les temps d'exposition des roches aux rayonnements

cosmiques à la surface de la Terre. Avec Fabien, ils n'oublient pas leur rôle auprès de la communauté internationale et participent comme de nombreux géologues au projet européen CRONUS-EU (voir encadré). C'est pourquoi ils prélèvent des roches à différentes altitudes et latitudes, notamment sur un autre monument de Tanzanie : le Kilimandjaro\*. Fabien nous rappelle que ce dernier voit son glacier fondre à vue d'œil. « Dans vingt ans, il n'existera plus. C'est pourquoi il est important d'en conserver des échantillons. »

### Quelques notions de géochimie...

Il existe un rapport d'abondance naturelle (abondance isotopique\*) pour tous les éléments. L'établissement d'un tel rapport conduit à déterminer sa variation, ou déviation isotopique  $\delta^*$ , exprimée en ‰. Cette valeur est liée à toute une série de processus physico-chimiques, comme le fractionnement isotopique\* qui enrichit ou appauvrit un composé en un de ses isotopes.

Parmi les utilisations de ces valeurs, on trouve la datation géochimique et l'étude de la paléoclimatologie. C'est ce que fait Fabien, en étudiant le rapport isotopique D/H. L'eau de pluie montre une variation importante et reproductible de la teneur en  $^2\text{H}$  en fonction de paramètres géographiques comme la latitude, l'altitude, ou encore la distance aux océans sur les continents. Le cycle de l'eau, et donc l'aridité et les fréquences de précipitations, permettent d'expliquer la grande disparité des rapports isotopiques en deutérium de l'eau. Étudiés dans les plantes, ils permettent de remonter aux valeurs de rapports isotopiques des précipitations quand celles-ci ne sont pas accessibles. Par extension, l'analyse de la matière organique fossile issue des plantes et préservée dans les sédiments permet de remonter aux paléoprécipitations.

Autre renseignement utile en géochimie : le taux de production. La datation géochimique utilise la production par les rayons cosmiques d'isotopes rares du béryllium ( $^{10}\text{Be}$ ), de l'aluminium ( $^{26}\text{Al}$ ), du chlore ( $^{36}\text{Cl}$ ), du carbone ( $^{14}\text{C}$ ) et du néon ( $^{21}\text{Ne}$ ) pour déterminer un âge d'exposition. Leur production décroît avec la profondeur, et leur taux dépend notamment de l'altitude et de la latitude du lieu de prélèvement. La mesure de la quantité d'éléments cosmogéniques\* permet, en connaissant le taux de production, de déterminer l'âge du début de l'exposition. On peut alors explorer des roches sur des périodes allant de mille ans à un million d'années environ.

Source : Wikipédia.

### Aujourd'hui maître de conférences, il travaille sur le système Gange-Bhramapoutre

Paradoxalement, ce n'est pas son côté aventurier qui l'a amené à la géochimie mais ses compétences en analyses, notamment sur CPG-SMRI\*, un spectromètre de masse de rapport isotopique\* [1]. Il a découvert les plus intimes rouages de cette technique lors de sa thèse aux laboratoires des douanes [1]. « Je n'ai pas suivi une formation en chimie analytique, mais le professeur Couturier, lors de mon DEA

### Un projet à l'échelle européenne : CRONUS-EU (Cosmic-Ray prOduced NUclide Systematics)

Quand les géochimistes comme Raphaël Pik partent pour une de leurs expéditions, ils n'oublient pas la communauté scientifique européenne et internationale en participant au projet CRONUS-EU. Ce projet, qui a son pendant américain, vise à mieux comprendre « le processus de modification du paysage terrestre », comme l'explique Raphaël Pik. Pour cela, les neuf équipes de chercheurs européennes prélèvent des échantillons de roches sur des sites à différents endroits. L'étude des cosmonucléides, présents sur les roches, permet ensuite de déterminer leur taux de production. Ce dernier diffère en fonction de « l'intensité du champ magnétique terrestre, la qualité de l'atmosphère traversée et l'altitude des roches. Ils ne sont pas les mêmes partout, et ne respectent pas des règles simples comme on le croyait encore il y a dix ans. » Lors de leur dernier voyage en Tanzanie, Fabien et Raphaël sont donc allés sur le Kilimandjaro et ne pouvaient pas revenir sans un prélèvement de roches de ce volcan dont la particularité réside dans sa basse latitude et sa grande altitude.

« Chimie organique et macromoléculaire » à Lille, souhaitait que ses étudiants sachent se servir et comprennent les appareils qu'ils utilisent. »

Dans le même temps, une bourse de post-doctorat s'est débloquée suite à une volonté du CRPG de développer des

### Quelques experts parlent de géochimie

Rapport isotopique, taux de production, isotope cosmogénique... Tous ces termes font partie du travail des géochimistes. Pourtant, ils ne les utilisent plus quand il s'agit de décrire leur spécialité. Pour Fabien, « la géochimie, ce sont toutes les techniques d'analyses classiques propres à la chimie analytique appliquées aux roches, aux sédiments, à l'étude de la planète. » Valier Galy, étudiant en 3<sup>e</sup> année de thèse, le confirme et ajoute que « l'évolution des techniques d'analyse a permis d'aller au-delà de l'aspect naturaliste d'observation des roches pour aller vers les éléments constitutifs des roches. » Les applications sont diverses : elles vont de l'étude des paléoclimats à celle des roches magmatiques, de l'étude de la formation du système solaire à celle des astres, la cosmochimie. « C'est de la géochimie extraterrestre, l'étude de la création de l'univers », explique Marc Chaussidon, directeur de recherche du CNRS.

techniques isotopiques. Les compétences de Fabien lui permettent de remporter la place et plus tard, un poste de maître de conférences.

A l'heure actuelle, il refait ses bagages. « En tant qu'enseignant, je travaille sur le système Gange-Bhramapoutre. Je repars justement vingt-huit jours sur l'océan indien avec plusieurs équipes de chercheurs venues de toutes les spécialités (climatologues, paléontologues, paléoclimatologues...) et de tous les continents. » Un chimiste hors du commun, un géologue ordinaire.

[1] Palhol F., Contribution des analyses isotopiques à la lutte contre les trafics de drogue, *L'Act. Chim.*, août-sept. 2003, 267, p. 27.



A. Dureuil

**Aurélie Dureuil et Émérance Marcoux-Denis** sont journalistes scientifiques. Aurélie Dureuil travaille pour *Info Chimie Magazine*.



E. Marcoux-Denis

Courriels : aurelie.dureuil@gmail.com ; marcoux.e@gmail.com



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

# La collaboration BASF/ISIS cherche son inspiration dans la nature

Gilbert Schorsch

## La nature, mine de connaissances

Le thème du symposium organisé à Strasbourg par la BASF, « Bioinspired materials for the chemical industry », n'est pas nouveau. La nature a toujours inspiré scientifiques et technologues, à commencer par Léonard de Vinci.

Depuis une trentaine d'années, des études approfondies des structures et des propriétés mécaniques du bois, des cornes de renne, des coquillages, entre autres exemples, sont publiées, grâce aux progrès des techniques analytiques. A présent, la nature est devenue une mine que les scientifiques explorent méticuleusement.

## La nature réticente à dévoiler ses mystères

Le symposium de Strasbourg a permis de réactualiser la liste des matériaux naturels qui suscitent actuellement la curiosité des scientifiques. Deux exemples à cette occasion nous montrent que la nature ne livre pas facilement ses secrets.

Ce n'est que récemment que les mécanismes biochimiques conduisant à la formation des diatomées – ces algues unicellulaires entourées d'un squelette de silice d'architecture élaborée – ont été élucidés. Daniel Morse (Santa Barbara, E.-U.) a expliqué que des protéines – des silicatéines – servent de modèles, de « patrons » comme en couture (de « templates » pour les Anglo-Saxons). Connues pour catalyser la synthèse des polysiloxanes du squelette, ces silicatéines contrôlent également la morphologie de celui-ci. A présent, D. Morse s'inspire de cette stratégie pour préparer des éponges de verre (*figure 1*). Il fait aussi appel à des silicatéines ou des cathepsines pour préparer de nouveaux matériaux inorganiques à architecture contrôlée tels que des oxydes métalliques semi-conducteurs ou des

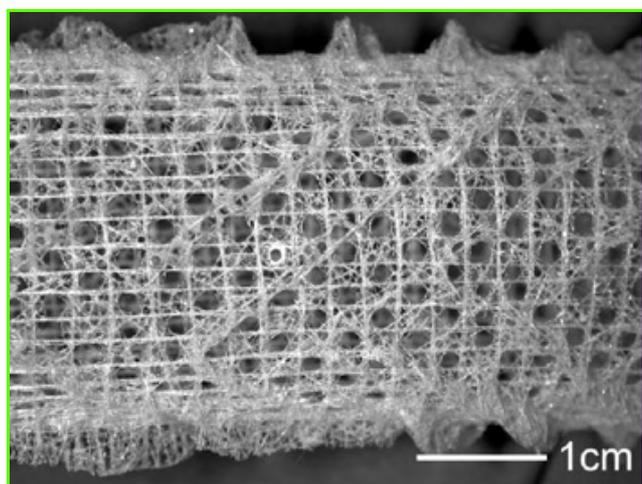


Figure 1 - Détail du squelette d'une éponge de verre marine, *Euplectella* (figure issue de la réf. [2]).

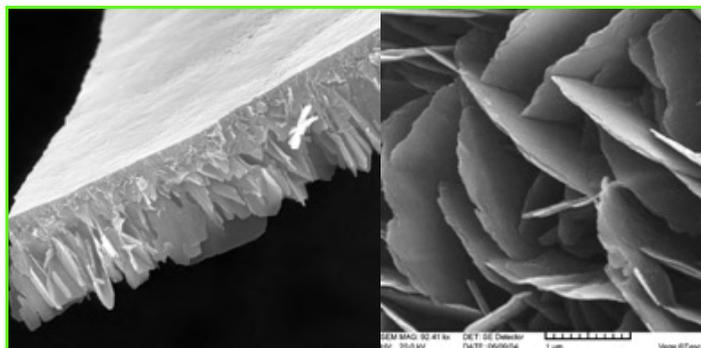


Figure 2 - Synthèse d'un film d'hydroxyde de cobalt nanostructuré obtenu à basse température (figure issue de la réf. [3]).

perovskites bimétalliques ferro-électriques, utilisables dans des applications high-tech, stockage d'énergie ou d'informations par exemple (*figure 2*).

Dans un autre domaine, en particulier dans le tannage des peaux animales – pratiqué depuis plus de 3 000 ans ! –, la science est loin aussi d'avoir élucidé le rôle du chrome dans les mécanismes intervenant dans la structuration d'une peau. La modélisation de la structure hiérarchisée des fibres de collagène de type 1 présentes dans les peaux, entreprise par Horst Weis (BASF, Ludwigshafen, All.), devrait permettre de sortir de l'empirisme et donc d'optimiser les procédés de tannage et les propriétés des cuirs !

## Le secret des propriétés mécaniques des matériaux naturels

Parmi tous les matériaux naturels, ce sont les os du squelette des vertébrés qui sont actuellement les plus étudiés. Peter Fratzl (Max Plank, Potsdam, All.) a rappelé que la matière osseuse est constituée d'un assemblage à base de cristaux d'apatite, donc de phosphates de calcium, et de fibrilles de collagène. Mais il ne s'est pas contenté de faire de l'anatomie, il a tenté de percer les secrets de l'os.

## L'organisation hiérarchisée des structures naturelles

L'organisation hiérarchisée de la structure osseuse à différentes échelles (« multiple length scale ») confère à l'os des propriétés mécaniques très intéressantes. Elle lui permet de répondre à des sollicitations, d'ampleur ou de durée variables, et de réaliser le compromis résistance à la déformation/tendue au choc que les ingénieurs ont encore bien du mal à conférer aux composites synthétiques. Cette structure hiérarchisée introduit dans le matériau une succession de mécanismes de dissipation d'énergie et donc une variété de mécanismes de renforcement. Cette explication est à présent bien acceptée car bien documentée.

Une telle organisation hiérarchique ne se trouve pas que dans l'os. Elle se retrouve dans bien d'autres matériaux

### Le symposium BASF/ISIS en bref

Pour sa 2<sup>e</sup> édition, le symposium BASF/ISIS, organisé par BASF dans les locaux de l'ISIS, fait déjà figure de référence. La première édition, en 2004, était consacrée aux nanoparticules [1]. Une nouvelle fois, 130 personnes – universitaires collaborant avec BASF, industriels partenaires et journalistes – s'étaient retrouvées à Strasbourg, du 6 au 8 août, pour écouter et discuter des avancées du biomimétisme.

Organisés par l'équipe de BASF installée à Strasbourg, avec Volker Städler à sa tête, les présentations et les débats ont été regroupés en cinq sessions :

- L'ingénierie des protéines ;
- Les surfaces biomimétiques ;
- Les matériaux à structure hiérarchique ;
- La cristallisation biomimétique, ou biominéralisation ;
- Les ressources naturelles et les matériaux biomimétiques.

Chaque session était présidée par un scientifique de BASF et composée de trois exposés (deux présentés par des universitaires ou des partenaires industriels de BASF et un par un représentant de BASF). Les conférences étaient bien préparées et les discussions enrichissantes.

Merci à BASF d'ouvrir son séminaire à la presse. C'est un moyen très efficace de montrer certaines des réalisations de l'industrie chimique.

naturels, du monde végétal (bois...) et du monde animal (tendons, peau...). Voilà bien une spécificité du monde vivant que les industriels rêvent de transposer !

Dans chaque cas, cette organisation hiérarchique est décrite pour les macromolécules naturelles à l'état pur, de la macromolécule à la fibre, en passant par la fibrille (cellulose, collagène, kératine...). On la retrouve donc systématiquement dans les multimatériaux qui les contiennent : bois, tendon ou os, cuir ou peau...

#### Le rôle déterminant des interfaces ou des interphases

Le titre de la conférence de Peter Fratzl, « Influence des interfaces à base de polymères sur les propriétés mécaniques des composites naturels », indiquait clairement la direction à suivre pour les améliorer. Les points faibles de tout composite, qu'il soit naturel ou synthétique, se situent toujours aux interfaces. Les propriétés mécaniques du bois ne sont pas déterminées uniquement par la cellulose microcristalline, mais aussi par les hémicelluloses ou la lignine. Celles-ci forment un gel qui agit comme une colle, dans lequel les déformations plastiques peuvent se relaxer. Les protéoglycanes dans les tendons remplissent exactement la même fonction (figure 3).

Ainsi, les fibrilles apportent la résistance mécanique au composite, tandis que la matrice confère l'élasticité

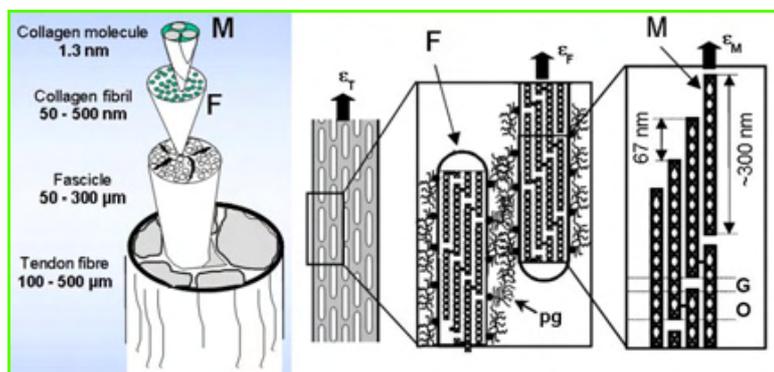


Figure 3 - Structure hiérarchisée d'un tendon (figure issue de la réf. [4]).

nécessaire qui permet aux fibrilles de glisser les unes par rapport aux autres sous l'effet d'une contrainte. Ce sont donc ces interphases que les techniques structurales modernes sondent pour préciser leur mode d'action intime.

Abandonnons ces matériaux naturels, bien connus, pour nous attarder davantage sur certaines surfaces naturelles plus inédites évoquées durant ce colloque.

#### Caractérisation de quelques surfaces « naturelles » intéressantes

Les feuilles de lotus, et particulièrement l'effet de leur structure sur leur comportement vis-à-vis des gouttes d'eau, intéressent les scientifiques depuis plus d'une quinzaine d'années. Progressivement, d'autres surfaces naturelles prennent le relais, suscitant des comparaisons intéressantes.

#### Moule bleue et gecko : quelles stratégies pour le collage ?

Dans sa conférence, Dieter Urban (BASF, Ludwigshafen, All.) posait une question très originale. Les fabricants d'adhésifs devraient-ils s'inspirer davantage des ramasseurs (« gatherers ») que des chasseurs (« hunters ») ? La distinction entre ces deux stratégies de chasse n'est certes pas aussi tranchante que celle qui a été présentée lors d'une récente exposition au Palais de la Découverte (« Dinosaurés : prédateurs ou charognards ? »). Néanmoins, elle a conduit le conférencier à s'intéresser d'abord à la moule bleue, incarnation du ramasseur. L'adhésif qu'elle sécrète, un décapeptide, permet aux moules de s'accrocher aux rochers et de happer au passage le plancton pour se nourrir. La fluidité du décapeptide assure le mouillage de l'adhésif sur la roche. Une réticulation oxydative confère ensuite à la colle déposée sa cohésion pour résister aux courants de la marée. Le principe est à présent utilisé pour la confection de colles chirurgicales. La moule, réacteur ou usine chimique vivante !

Le gecko – ce saurien insectivore de la famille du lézard ou de l'iguane – est plus conforme et plus représentatif du modèle de chasseur. Aristote déjà, et plus récemment Carl von Linné – dont on célébrera cette année le tricentenaire de la naissance – avaient été subjugués par les facultés exceptionnelles de grimpeur de ce petit reptile. Bon chasseur, car bon grimpeur. Dans les années 1930 déjà, la description anatomique du gecko avait été publiée. La microstructure de la plante de ses pattes intéresse beaucoup la communauté scientifique (figure 4). Il s'agit encore d'une structure hiérarchisée : une structure lamellaire/colonnaire terminée par des poils de kératine de plus en plus fins. Le gecko n'a d'ailleurs pas l'exclusivité de cette anatomie plantaire ; il la partage avec la mouche, le scarabée ou encore l'araignée. Le gecko partisan d'une fixation « mécanique », d'une bande Velcro miniature en quelque sorte !

La microstructure ainsi décrite rappelle la microsurface hiérarchisée de la feuille de lotus ou de riz, étudiée à cause de leur comportement particulier au mouillage. Mouillage et collage, même combat ? Ce n'est pas étonnant car mouillage et collage sont déterminés par les mêmes lois physico-chimiques, et il ne peut y avoir collage s'il n'y a pas mouillage préalable. Lei Jang (Académie des sciences, Pékin, Rép. Pop. de Chine) a bien montré le rapprochement et tenté une description conceptuelle du contrôle du mouillage, selon les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques structurales du substrat et du mouillant.



Figure 4 - Détails de la patte du gecko (reproduit avec l'aimable autorisation du professeur Kellar Autumn, Lewis and Clark University, Portland Oregon, E.-U., qui a montré que ce sont les forces de van der Waals qui sont directement responsables de la bonne adhérence des pattes, même sur une surface plane, <http://www.lclark.edu/~autumn/>).

#### Collage/mouillage et couleur : un autre rapprochement

Comme l'illustre la photo du papillon bleu présentée par Stephan Marcinovski (membre du Directoire et directeur R & D, BASF, Ludwigshafen, All.) dès sa conférence introductive, il n'est pas toujours nécessaire de faire appel à des pigments pour colorer les matériaux (figure 5). L'iridescence des ailes de papillon n'est-elle pas due aux écailles de fond qui présentent des stries et forment ainsi un réseau de diffraction ? Réfraction (arc-en-ciel, halo, couleur des perruches...), diffusion (bleu du ciel, plumes d'oiseau...), diffraction et interférences (ailes de papillon...), voilà des phénomènes physiques, à l'origine de l'admirable palette de couleurs de la nature. L'organisation hiérarchisée des surfaces naturelles peut ainsi se trouver à l'origine de la coloration. Dans cette même logique, les scientifiques ne devraient-ils pas s'intéresser aussi à la carapace d'un autre saurien, le caméléon, qui lui permet de se fondre dans son milieu environnant ?

Dans son exposé sur l'ingénierie de surface, Joanna Alzenberg (Bell Laboratories/Lucent Technologies, Murray

Hill, E.-U.) s'est attardée sur la caractérisation de la carapace de certaines étoiles de mer (« brittlestars »). L'optique et la microélectronique aussi ont des préoccupations communes. Les diverses présentations dégagent ainsi une cohérence autour de la structure physique des surfaces pour leurs comportements, et autour de l'ingénierie de surface pour les applications.

#### La toile d'araignée : un piège intelligent

Constituée de fils monodimensionnels tissés judicieusement, la toile d'araignée est matériau et surface à la fois (figure 6). En prédateur paresseux mais avisé, l'araignée conçoit un vrai piège. Thomas Scheibel (Technische Universität München, All.) en a détaillé le fonctionnement diabolique. Le cadre et les rayons de la toile, à base de protéines cristallines, assurent sa solidité ; les fils fins de la toile, à base de protéines amorphes, apportent l'élasticité à ce « trampoline miniature ». Ainsi, la toile capte les insectes en vol sans les assommer. Un fin dépôt de colle – des protéines analogues à celles de la moule ? – sur les fils les retient vivants, « scotchés » à la toile... en attendant d'être la proie du prédateur ! Une construction intelligente, que les chercheurs de Munich cherchent à reproduire. Ils n'en sont qu'au filage des protéines, qui s'apparente à celui de la viscosité. D'abord dissoutes, les protéines sont ensuite filées, puis coagulées dans une solution de phosphates. Ce filage se résume à une succession de deux opérations que les physico-chimistes connaissent bien : une séparation de phase des protéines en solution pour les concentrer, puis un changement de conformation des protéines ainsi concentrées !

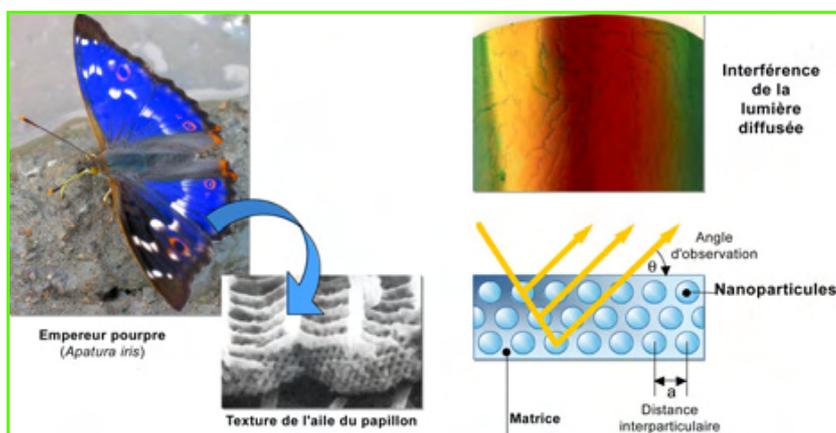


Figure 5 - Innovation biomimétique : la coloration sans colorant. © BASF.



Figure 6 - La toile d'araignée : un piège intelligent. Photo extraite du site [www.bairnet.org](http://www.bairnet.org), © Paul Paulson.

## Des connaissances aux applications pratiques

Goethe affirmait déjà qu'il ne suffisait pas d'*accumuler des connaissances*, mais qu'il fallait vouloir *les utiliser réellement*. Le partenariat mis en place il y a deux ans entre BASF et l'ISIS (Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires, Strasbourg, créé par J.-M. Lehn après son prix Nobel) s'est donné pour objectif d'appliquer à la lettre la recommandation du poète allemand.

### Quelles pistes pour imiter la nature ?

Compte tenu du « temps de développement » de toute innovation, il est prématuré de voir dès à présent les retombées effectives des concepts discutés au cours de ce symposium. Pourtant, des voies possibles pour préparer des matériaux structurés, et si possible hiérarchisés, se dessinent. De toute évidence, elles ne seront pas toutes viables économiquement, et ne parviendront jamais à atteindre la complexité et la beauté des objets de la nature. Ces voies entrevues reposent sur trois principes de base, exposés ci-après.

#### La biominéralisation

D'après les exposés de Stephen Mann (Bristol University, G.-B.), Joanna Alzenberg (Bell Laboratories, Murray Hill, E.-U.) et Jens Rieger (BASF, Ludwigshafen, All.), la biominéralisation est actuellement la voie privilégiée pour accéder à des structures mixtes hiérarchisées. Stephen Mann a expliqué de manière fort synthétique les procédés, concepts et stratégies actuellement proposés pour préparer des matériaux ou des films mixtes structurés. C'est dans la biominéralisation que les études sont les plus nombreuses, que les réalisations les plus concrètes ont été publiées et que les espoirs les plus prometteurs se dessinent.

#### Les biotechnologies

Trois conférences au moins ont aussi convaincu les participants de l'intérêt des biotechnologies.

Thomas Scheibel, l'homme de la toile d'araignée, doit obligatoirement cultiver des bactéries programmées génétiquement pour produire en quantité suffisante les diverses protéines nécessaires pour élaborer sa toile

artificielle. En effet, à l'inverse du ver à soie, l'élevage d'araignées est impossible car dès qu'une femelle se trouve en présence d'un mâle, elle le dévore ! Le recours à des organismes génétiquement modifiés et à l'expression de gènes par fermentation s'avère donc indispensable.

De même, pour lier les substances actives cosmétiques à la peau et au cheveu, Heiko Barg (BASF, Ludwigshafen, All.) a recours à une bactérie de type *E. Coli* pour synthétiser des protéines incluant des sites de reconnaissance de la kératine (KBD : « keratin binding domain »). La protéine ainsi obtenue permet de coupler diverses matières actives (colorants, vitamines, hydratants...) à la kératine composant la peau ou les cheveux. La stratégie est très versatile puisqu'elle peut s'appliquer à tous types de peaux et de cheveux.

Enfin, le titre de la conférence de George Chen (Tsinghua University, Pékin, Rép. Pop. de Chine), « Metabolic engineering for microbial production and applications of polyhydroxyalkanoates » affiche bien que le génie biologique est indispensable pour produire fibres ou matières plastiques d'origine non pétrolière.

#### L'auto-organisation

Dans son fief, Jean-Marie Lehn a évidemment défendu la stratégie d'auto-organisation qu'il a imaginée et développée depuis 1968. D'emblée, dans sa conférence introductive, il a marqué son territoire et a montré que l'auto-organisation est en tout cas la voie privilégiée du chimiste pour produire des matériaux intelligents, dynamiques car sensibles aux conditions extérieures (température, pH, humidité atmosphérique...), donc adaptatifs. Initialement, sa stratégie d'auto-organisation était basée sur des interactions moléculaires non covalentes, donc faibles, et sur la reconnaissance moléculaire, à l'exemple de l'ADN. A présent, elle laisse la place à une stratégie plus subtile, donc plus riche, basée davantage sur des monomères, ou plutôt des dinamères, associés par liaison covalente, des liaisons *covalentes réversibles* plus précisément. Divers modèles sont actuellement à l'étude : polyacylhydrazones ou polyimines, à partir de dialdéhydes réagissant respectivement avec des dihydrazides et des diamines. N'insistons pas, ces travaux sont connus des lecteurs de *L'Actualité Chimique*.

L'auto-organisation moléculaire, voire supramoléculaire, présente cependant une faiblesse que Stephan Mann s'est permis de relever dans son exposé, sans viser nécessairement les travaux de J.-M. Lehn. L'organisation de la matière naturelle, avec ses diversités de forme et de porosité et ses structures complexes, n'est-elle pas plus facile à reproduire directement à partir d'objets préformés plutôt qu'à partir des molécules simples ?

#### Quelques projets de développement de BASF

Goethe ajoutait qu'il ne suffisait pas de *vouloir appliquer les connaissances*, mais qu'il fallait le *faire effectivement*. Pour montrer que BASF applique à la lettre cette recommandation, Stefan Marcinkowski a présenté dans sa conférence introductive quelques exemples de développements en cours chez BASF. Tous sont basés sur des observations du comportement de la nature. Tous ont nécessité plus de dix ans d'efforts constants ! Retenons-en trois :

- C'est en observant le comportement au mouillage d'un champignon, que des chercheurs de BASF ont isolé, caractérisé puis synthétisé à partir de 1990 une protéine, référencée F 500. Elle est à présent proposée comme

antifongique et vendue à très gros tonnage. Un exemple de « blockbuster » dans les spécialités chimiques ! Elle se caractérise par un comportement dual, en ce sens qu'elle permet de rendre hydrophobe une surface hydrophile et inversement. A ce titre, elle est également utilisable dans la formulation d'émulsions, quel que soit leur type.

- C'est en comparant la structure des bois tropicaux avec celle des bois locaux, que les chercheurs de BASF ont réalisé que les avantages des bois tropicaux – *en termes de dureté, stabilité dimensionnelle, et tenue à l'eau et au vieillissement* – étaient dus à une meilleure réticulation des bois exotiques. Le traitement « Belmadur » permet de conférer aux bois locaux les performances des bois exotiques. Il vise probablement une réticulation des interfaces fragiles, si l'on en croit les exposés du symposium, qui durcit et réduit la porosité.

- De nouvelles applications pour les bactéries lactiques sont actuellement proposées par BASF. Ces dernières ne seront plus réservées à la seule confection des yaourts : elles seront utilisées dans l'hygiène corporelle. Certaines bactéries lactiques permettent en effet d'agréger spécifiquement la bactérie *Streptococcus mutans* et de la désactiver avant qu'elle ne provoque la formation d'une carie. Une autre bactérie lactique a été identifiée, capable d'inhiber les amino-acylases responsables de la transformation des bactéries de la peau et donc des odeurs corporelles. Bref, de nouvelles bactéries lactiques qui réduiront les dentistes au chômage et empêcheront la formation des mauvaises odeurs corporelles vont conquérir le marché !

## Conclusion : un changement de paradigme s'impose-t-il au « chimiste traditionnel » ?

Terminons cet état des lieux du biomimétisme en rapportant une observation faite par Stephen Mann : « *Le chimiste traditionnel doit changer de paradigme* » recommandait-il au cours de son exposé. Effectivement. Les matériaux naturels

ne sont-ils pas en contradiction avec la démarche du chimiste traditionnel ? Matériaux composites, hybrides organiques/minéraux, mélanges non stœchiométriques, traces de protéines dans un matériau inorganique ou inversement, sont omniprésents dans la nature, quand le chimiste s'évertue à synthétiser des produits purs ? Multifonctionnalité, avec souvent des fonctionnalités antinomiques dans les matériaux naturels, alors que le chimiste ne cherche en général qu'à optimiser une seule des caractéristiques de son produit ? Réactions lentes, avec des rendements faibles dans la nature, alors que l'industrie chimique ne rêve que de cinétiques rapides et de rendements élevés ?

Que Stephen Mann se rassure, les chimistes ont déjà commencé leur mue. « Chimie douce », telle est la réponse du « chimiste nouveau ». Le nom existe ; il faudra l'habiller davantage et le mettre en valeur auprès du grand public.

## Références

- [1] Schorsch G., BASF/ISIS : une cohabitation originale dans les nanomatériaux, *L'Act. Chim.*, **2004**, 279, p. 29.
- [2] Weaver J.C., Aizenberg J., Fantner G.E., Kisailus D., Woesz A., Allen P., Fields K., Porter M.J., Zok F.W., Hansma P.K., Fratzl P., Morse D.E., Hierarchical assembly of the siliceous skeletal lattice of the hexactinellid sponge *Euplectella aspergillum*, *J. Structural Biology*, **2006**, sous presse.
- [3] Schwenzer B., Roth K.M., Gomm J.R., Murr M., Morse D.E., Kinetically controlled vapour-diffusion synthesis of novel nanostructured metal hydroxide and phosphate films using no organic reagents, *J. Mat. Chem.*, **2006**, 16, p. 401.
- [4] Puxkandl R. *et al.*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **2002**.



### Gilbert Schorsch

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

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



Merck Chimie, fournisseur incontournable de cartouches pour la Flash Chromatographie :

Une gamme complète de cartouches allant de 2.5 g à 1200 g

Des supports identiques en CCM et Flash Chromatographie

Des stages de formation sur site pour l'optimisation de cette technique

Merck Chimie SAS - 201, Rue Carnot 94126 Fontenay-sous-Bois Cedex

Tél : 01 43 94 54 48 - Fax : 01 43 94 54 81 - laurence.cervera@merck.fr

www.merckchimie.fr



# Plusieurs vies pour une seule chimiste

Émérence Marcoux-Denis

Édith Norrant est responsable du développement de procédés chez Pierre Fabre, sur le site de Gaillac. Au cours de sa carrière, elle a déjà dû remettre en route un atelier de production après un accident industriel. Elle nous fait part de son expérience et de sa vision de la chimie fine.

***Vous êtes entrée chez Pierre Fabre le 3 janvier 2005, suite à une création de poste. Pouvez-vous nous décrire vos activités au sein de cette entreprise pharmaceutique?***

Je porte plusieurs casquettes au sein du service Industrialisation. Je gère d'une part le service Pilote sur le site de Gaillac, avec Stéphane Hembert, responsable du pilote. Il s'agit de production. Avec les neuf autres membres de l'équipe, nous y fabriquons notamment les lots cliniques pour les phases I, II et III des médicaments et les matières actives pour des produits cosmétiques (voir encadré 1). Je suis d'autre part chargée du développement au sein du service Méthode. Nous tâchons d'y faire évoluer nos méthodologies, un travail de longue haleine du fait des outils informatiques à installer, des acquisitions et du traitement des données. Ce service, directement impliqué dans les ateliers de production, concerne notamment le service Pilote. Une collaboration avec d'autres sites du groupe est en train d'être mise en place afin de créer un groupe METHODE Inter site Pierre Fabre pour bénéficier des bonnes expériences de chacun. On m'a de plus confié la création d'un service de sécurité des procédés et depuis peu, du transfert, c'est-à-dire le déplacement de nos procédés entre nos unités et des contacts avec des clients extérieurs.

***Vous avez effectué votre thèse à l'École nationale supérieure des industries chimiques de Nancy (ENSIC) dans le laboratoire du professeur Le Goff, sur le thème des films ruisselants appliqués aux pompes à chaleur<sup>(1)</sup>. Que s'est-il passé ensuite ?***



*« Dans une embauche, les critères sont formation, personnalité et chance, à part égale. »*

J'y suis restée ! Après avoir obtenu mon titre de docteur en 1984, je suis entrée au CNRS en tant que chargée de recherche 1<sup>ère</sup> classe. J'ai poursuivi à cette époque mes recherches sur les films ruisselants, couplage des transferts de chaleur et de matière, et j'ai signé des contrats avec d'autres entreprises, comme Carbone Lorraine, Elf ou Total. Cette période s'est partagée entre la recherche de contrats privés à l'extérieur pour acquérir de l'équipement, et l'enseignement du génie chimique (École des Mines de Nancy, ENSIC à Nancy, ou ENSTA et ENGREF à Paris). J'ai décidé de quitter le laboratoire au bout de deux ans : nous disposions de peu de moyens. Au même moment, en 1987, les trois premières unités mixtes ont été créées à Lyon (entre le CNRS et l'industrie pour favoriser le transfert de connaissances entre

le public et le privé) et j'ai décidé de prendre part à l'aventure. Mon choix s'est porté sur celle créée avec Rhône-Poulenc et les études sur les systèmes triphasiques<sup>(2)</sup>. J'ai développé là-bas des méthodologies pour le CNRS durant quatre ans, laps de temps pendant lequel nous avons déposé plusieurs brevets. J'y ai découvert une double mixité : industrielle/académique et chimie organique/catalyse/génie chimique. Cette période s'est révélée très enrichissante, car elle m'a permis de travailler dans une équipe au projet commun mais avec trois compétences distinctes. Comprendre le travail des autres, c'est très formateur. Par ailleurs, mes connaissances en catalyse et en chimie organique ont fait alors un bond en avant.

***« Après l'accident de 1993, j'ai dû remonter l'unité de production de Larvin avec des manipulations en bunkers. »***

***Rhône-Poulenc vous a ensuite embauchée pour poursuivre votre travail, et vous avez été réinstaller un site après un accident industriel. Pouvez-vous nous faire part de cette expérience ?***

En décembre 1992, Rhône-Poulenc a décidé de créer un laboratoire d'amélioration des procédés existant en agrochimie pour quatre usines (deux en France, une en Grande-Bretagne et une aux États-Unis), et m'en a confié la responsabilité. Cela a nécessité les visites approfondies des différents sites afin de connaître leurs chimies et de pouvoir mettre en place des actions à court, moyen et long termes. Ce travail considérable, surtout aux États-Unis, a impliqué la manipulation de méthylisocyanate (MIC), et donc l'installation d'un laboratoire aux contraintes d'hygiène et de sécurité particulièrement

## Encadré 1

### Les différentes phases d'un médicament

**Phase I :** on vérifie que le produit est toléré chez le volontaire sain. Elle dure au moins un an.

**Phase II :** on vérifie que le produit est actif chez le malade et on recherche le juste dosage. Quand le laboratoire qui l'effectue a déjà déterminé l'indication thérapeutique, elle dure au moins deux ans.

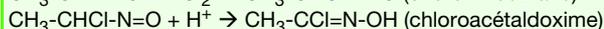
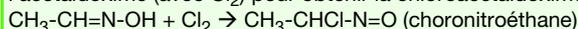
**Phase III :** son but est de montrer que le traitement mis au point est supérieur à celui déjà existant. Elle porte sur des milliers de patients et dure en moyenne trois ans.

Ces trois phases écartent 90 % de principes actifs candidats au statut de médicament.

**Encadré 2****Les causes de la catastrophe de Larvin**

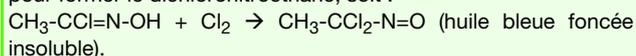
Édith Norrant nous explique les raisons de l'explosion du laboratoire de Charleston en 1993.

« L'atelier correspondait à la première étape de la fabrication du Méthomyl®, en l'occurrence l'étape de chloration de l'acétaldoxime (avec Cl<sub>2</sub>) pour obtenir la chloroacétaldoxime.



Ces réactions se font entre 2 et 5 °C.

Si l'on introduit trop de chlore, on surchlorure la chloroacétaldoxime pour former le dichloronitroéthane, soit :



Cette huile n'est pas stable, et on observe une décomposition autocatalytique très violente.

Ce qui c'est passé sur le site industriel est une suite d'actions malencontreuses par méconnaissance de la chimie. Les hypothèses sont les suivantes :

- 1) Surchloration et observation de la présence d'huile bleue.
- 2) Vidange du réacteur. A ce stade, on n'a pas fait attention au fait que l'huile bleue soit lourde et qu'elle était restée en partie dans les points bas du réacteur.
- 3) Pensant le réacteur vide, on a arrêté le refroidissement.
- 4) A Institute au mois d'août, il fait environ 40 °C. Dès que la température de l'huile bleue a atteint environ 28 °C, on a observé une première décomposition pour atteindre environ 80-85 °C qui s'enchaîne sur une seconde réaction destructive avec des montées en température et pression exponentielles.

On explique ainsi l'explosion. Si après la surchloration, on avait arrêté l'introduction du chlore tout en introduisant l'acétaldoxime, on aurait juste solubilisé l'huile bleue avec seulement une chute de rendement, mais pas d'explosion.

Il n'y avait aucun lien avec Bhopal, où des déficiences du système de sécurité, occultées pour raison d'économie, ont causé l'explosion d'une cuve de 42 tonnes d'isocyanate de méthyle, la mort de 20 000 personnes et 200 000 handicaps graves. »

exigeantes. C'est là, en août 1993, qu'a eu lieu la catastrophe de Larvin<sup>(3)</sup> (voir encadré 2), près de Charleston (Virginie). Moi et mon équipe n'étions pas affectés à cette usine. Après l'accident, on m'a laissé carte blanche pour comprendre les conditions de l'explosion (un mort, deux blessés et un nuage toxique avec confinement sur 1 500 m) et pour proposer une reconstruction et un procédé en trois mois. Nous ne connaissons rien de cet ancien procédé de synthèse de la société Union Carbide et nous avons donc développé des méthodes analytiques et les intermédiaires, tout en ignorant les limites de l'explosion dans les manipulations. Les premières expériences se sont déroulées dans des bunkers ! En trois mois, nous avons réellement tout compris : ce qui s'était passé et ce qu'il ne fallait pas refaire.

**Vous êtes revenue en France par la suite ?**

Oui au bout d'un an, après le redémarrage du site de Larvin. A mon retour en France, j'ai occupé les postes de responsable du Groupe d'amélioration de procédé (GAP) et responsable d'un laboratoire pour les procédés cumène-phénol. Par la suite, j'ai évolué de la chimie « lourde » vers la chimie fine. Après 1999, on m'a demandé d'être expert en génie chimique sur tous les projets, un appui auprès des chimistes.

**« Six réacteurs de huit mètres cubes transformés en un seul de vingt pour le même rendement, et en divisant les coûts par deux. »**

**Quel était votre objectif à cette période ?**

Être directeur industriel. Mais pour cela, je devais posséder une première expérience soit de production, soit de chef de projet industriel. Je suis donc partie pendant un an dans le service Engineering de Rhodia, sur le projet de construction d'un atelier à Salindres. Six réacteurs identiques de huit mètres cubes chacun ont été transformés en un seul de vingt mètres cubes pour un même rendement, ce qui a divisé les coûts d'investissement par deux.

**Pourquoi avoir quitté votre ancien employeur pour venir chez Pierre Fabre ?**

J'ai travaillé à Lyon jusqu'en 2004 chez Rhodia, pour gérer deux usines en tant que *Product Line Process Manager*. Rhodia et toute la chimie fine européenne ont commencé à perdre des marchés face à une concurrence chinoise et indienne très importante. La main-d'œuvre coûte vingt fois moins cher en Asie ou en Inde et donc tous les produits agrochimiques et les intermédiaires pharmaceutiques arrivent sur les marchés européens à un prix défiant toute concurrence. La Chine comme l'Inde se sont révélées sur ce point compétentes et compétitives. J'ai décidé de quitter Rhodia et je suis arrivée chez Pierre Fabre le 3 janvier 2005.

**Comment s'est déroulée cette embauche ?**

Il s'agissait d'une création de poste pour moi. Un chasseur de tête leur avait soumis mon CV, qui ne correspondait pas au poste à pourvoir. Par contre, mon profil a intéressé la société. Voilà comment je suis arrivée à Gaillac ! On me demande notamment des qualités techniques, de communication et de relationnel.

**Formation, personnalité, chance : le trio gagnant de l'embauche****Quels conseils donneriez-vous aux doctorants désirant suivre votre voie ?**

Les maître-mots demeurent mobilité géographique et intellectuelle. Ils doivent savoir se positionner par rapport aux autres. Tout cela n'empêche pas d'avoir le droit de se tromper et l'humilité de le dire. Pour moi, le critère déterminant dans une embauche reste la loi des trois tiers : un tiers pour la formation, un pour la personnalité et un autre de chance.

**Notes**

- (1) Les films ruisselants appliqués aux échangeurs de chaleur et entre autre aux pompes à chaleurs : on obtient un film ruisselant lors de l'écoulement d'un fluide sur une plaque ou une grille, créant un film d'une faible épaisseur, quasiment en deux dimensions. Ils étaient utilisés dans la thèse d'Édith Norrant pour les transferts de chaleur et de matière (ndlr : une pompe à chaleur est un dispositif thermodynamique et transfère la chaleur du milieu le plus froid vers le milieu le plus chaud).
- (2) Édith Norrant a étudié et mis en œuvre des systèmes présentant trois phases gaz/liquide/solide (ex : hydrogénation catalytique sur nickel de Raney sous pression).
- (3) Le 18 août 1993, une unité de pesticide cédée à Rhône-Poulenc par Union Carbide en 1987 a explosé, tuant un employé, en blessant gravement deux autres et créant un nuage toxique nécessitant un confinement sur 1 500 mètres. Rhône-Poulenc a été reconnu coupable de vingt-sept violations de sécurité dans son usine de pesticide de Larvin, dont le manque de maintenance, d'inspection et de tests des tuyaux et de tout autre équipement. L'OSHA (Occupational Safety and Health Act) l'a condamné à une amende record d'un million six cent mille dollars.



**Émérance Marcoux-Denis**  
est journaliste scientifique.

Courriel : marcoux.e@gmail.com

# 1907-2007

L'Union des professeurs de physique et de chimie  
célèbre le centenaire de son bulletin  
« Le Bup physique-chimie »

## Une association active...

...de professeurs de l'enseignement secondaire,  
de l'université, de chercheurs...

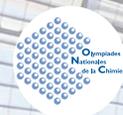
## Un bulletin scientifique

Publication mensuelle : articles scientifiques, applications pratiques,  
vie de l'association, réflexion sur l'évolution de l'enseignement...

# Paris de Sciences

55<sup>es</sup> Journées nationales de l'UdPPC  
Paris : 26-29 octobre 2007

## Des partenariats



Soyez nombreux à participer  
aux Journées nationales

<http://www.udppc.asso.fr>  
[jn2007@udppc.asso.fr](mailto:jn2007@udppc.asso.fr)

BupDoc sur la toile est accessible  
à partir du site de l'UdPPC



## BupDoc sur la Toile

90 ans d'archives en ligne

## Vous êtes enseignant ? chercheur ?

Envoyez-nous des articles scientifiques,  
historiques, pédagogiques...

Secrétariat de la rédaction du bulletin :  
[lebup.secretaire@udppc.asso.fr](mailto:lebup.secretaire@udppc.asso.fr)

Venez découvrir notre association, nos activités,  
le bulletin, le forum...

<http://www.udppc.asso.fr/>

Renseignements : [secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)

## Contacts

Siège social et courrier :  
44, boulevard Saint-Michel - 75270 PARIS CEDEX 06

Secrétariat administratif (adhésion et abonnement) :  
☎ 01 43 25 61 53 ☎ 01 43 25 07 48

Adhésion et abonnement par Internet :  
<http://www.udppc.asso.fr>

# Les plantes : des usines chimiques en miniatures

## Ce que des lycéens en pensent après avoir rencontré un chercheur

Christine Ducamp et Laurence Simonneaux

<b>Résumé</b>	Pour lutter contre la désaffection des élèves envers les sciences, un dispositif a été mis en place par l'Université des lycéens. Cet article montre l'impact d'une conférence-débat entre un chercheur et des lycéens sur certains thèmes de chimie. L'appropriation des connaissances scientifiques par les élèves est évaluée afin d'émettre des propositions pouvant améliorer un tel dispositif.
<b>Mots-clés</b>	<b>Chimie, question socialement vive, appropriation de savoirs scientifiques.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Plants are chemical factories in miniatures: what high-school pupils think after meeting a researcher</b> To fight against the disaffection of high-school pupils to sciences, a device was set up. This article relates the evaluation of a conference with a researcher and pupils on chosen chemistry topics. The pupils' acquisition of chemistry knowledge is identified, in order to improve such a device.
<b>Keywords</b>	<b>Chemistry, socio-scientific issues, scientific acquisition.</b>

### L'Université des lycéens

L'Université des lycéens est un dispositif mis en place en France par la Mission d'Animation Agrobiosciences (MAA) [1] pour redonner du sens au savoir scientifique auprès des élèves et pour lutter contre la désaffection des élèves envers les sciences. Il prend la forme de conférences faites par des chercheurs devant des lycéens. Les organisateurs espèrent que cette « incarnation » de la recherche va motiver les élèves et leur faire entrevoir autrement la nature de la science et les carrières scientifiques.

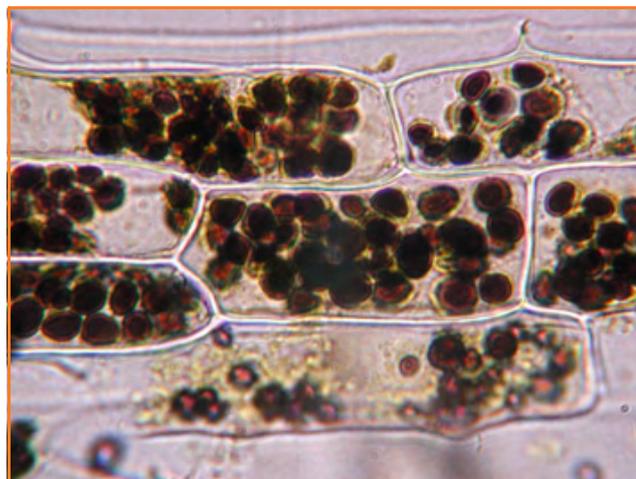
Chaque séance fait intervenir un chercheur-conférencier qui explore un champ scientifique à travers sa trajectoire individuelle mais aussi la trajectoire collective de sa discipline (évolution, enjeux, contraintes, motivations, questionnements...). A ses côtés, un interlocuteur, de discipline autre, réagit aux propos de cette conférence.

L'équipe « Unité Propre (UP) Didactique des questions scientifiques, économiques et sociales émergentes (DQSE2) » a été sollicitée pour réaliser l'évaluation de ce dispositif. Nous traitons ici une partie de l'évaluation sur l'appropriation des connaissances en chimie abordée lors de la conférence intitulée « *Les plantes : des usines chimiques miniatures* ». Titre paradoxal quand on sait que les représentations sociales des usines chimiques sont négatives, attachées à la pollution, à l'artificiel, alors que celles des plantes sont positives, associées au naturel.

Nous avons analysé l'impact de la conférence sur 136 élèves de trois établissements de l'enseignement général, professionnel et technique.

### La conférence

Les intervenants devaient aborder les points suivants suggérés par la MAA : « Des cellules végétales sont



Observation au microscope optique de cellules végétales (feuilles d'élodées colorées au lugol) (A. Goureau, ENFA).

capables de synthétiser des dizaines de milliers de molécules, dont les plus complexes. Comment ça marche ? Quelle panoplie de substances est ainsi produite ? Leurs différentes utilisations par l'industrie et le formidable potentiel encore inexploité qu'elles représentent, notamment dans la recherche contre le cancer. »

- Disciplines directement concernées : chimie, biologie, histoire, économie.
- Conférencier : professeur d'université en biologie végétale.
- Interlocuteur : directeur de recherche au sein d'un groupe pharmaceutique, spécialisé dans la chimie des plantes et la recherche de substances naturelles.

La conférence a duré environ 35 min et a été suivie d'un exposé complémentaire de l'interlocuteur de 15 min. Un débat d'une heure avec les élèves a eu lieu ensuite.

## Quelques commentaires des auteurs

Pour répondre aux questions proposées par la MAA, le conférencier a développé les points suivants, en les annonçant chronologiquement en début d'intervention :

- les plantes productrices primaires dans l'écosystème,
- la chimie lourde identifiée comme base des aliments et des produits industriels,
- la chimie fine caractérisée par la diversité et la complexité des produits, la pluralité des fonctions pour la plante et dans les activités humaines,
- la flexibilité et la subtilité de l'usine chimique végétale,
- épilogue et prospective : « les plantes sont des usines génomiques : on sait les transformer génétiquement et on peut se servir de ce savoir-faire à des fins humanitaires », propos illustrés par deux applications emblématiques de la biotechnologie végétale, champ de recherche du conférencier : la production de riz doré enrichi en vitamine A et celle de lipase gastrique pour lutter contre les symptômes de la mucoviscidose.

Le développement des biotechnologies végétales soulève des débats à propos des répercussions de leurs applications. Il s'agit de questions socialement vives. Nous exposerons plus loin leur définition. Leur enseignement comporte selon nous un nouvel enjeu : il s'agit de former des personnes informées, capables de prendre des décisions argumentées lorsque les faits sont incertains et de participer aux débats sociétaux sur les développements en question.

Comme l'indique Alain Legardez [2], les enseignants confrontés aux questions scientifiques socialement vives ont parfois tendance à les « refroidir ». Nous nous demandons si cela n'a pas été le cas ici. Un savoir « chaud » tel que la production de plantes génétiquement modifiées s'est trouvé présenté sous forme refroidie dans cette conférence.

## Cadre théorique : les questions socialement vives

L'un des buts de l'enseignement des sciences est de développer chez les élèves la compréhension de l'interdépendance entre la société et la science. C'est le courant éducatif connu sous le nom de Sciences-Technologies-Société (STS). Dans ce champ, figure l'étude des questions scientifiques controversées, appelées questions socialement « vives », terme utilisé dans de nombreux enseignements scolaires en économie [1]. Nous nous appuyons sur leur définition pour identifier des questions *triple*ment socialement vives :

- elles sont vives parce qu'elles suscitent des débats dans la production des savoirs savants de référence ;
- elles sont vives parce qu'elles sont prégnantes dans l'environnement social et médiatique, et que les acteurs de la situation didactique (élèves et enseignants) ne peuvent y échapper ;
- elles sont vives enfin parce qu'en classe, les enseignants se sentent souvent démunis pour les aborder.

Des didacticiens anglo-saxons ont introduit la notion de « socio-scientific issues » pour décrire des dilemmes sociaux liés à des domaines scientifiques [3-4]. Il s'agit de questions à propos desquelles les opinions divergent et qui ont des implications dans un ou plusieurs des domaines suivants : biologie, social, éthique, politique, économie, environnement... Les questions socio-scientifiques font l'objet de controverses car elles sont empreintes d'incertitudes.

L'enjeu éducatif est de permettre aux élèves de développer une opinion informée sur ces questions, d'être capables de faire des choix en matière de prévention, d'action, d'utilisation, et de pouvoir en débattre. Pour cela, il convient entre autres que les élèves comprennent les contenus scientifiques impliqués, leur épistémologie, et identifient les controverses à leur sujet, analysent leurs répercussions sociales (économiques, politiques, éthiques...). Une personne alphabétisée en sciences devrait être capable de comprendre les débats sur une question socio-scientifique. La plupart des problèmes rencontrés dans la société moderne exigent pour leur résolution plus qu'une solution scientifique, c'est-à-dire la prise en considération des implications sociales qui accompagnent les décisions fondées sur la science.

Chaque élève est ou sera confronté à des prises de décision sur des questions socio-scientifiques, l'école doit l'y préparer.

## Méthodologie

Nous avons utilisé un questionnaire commun à l'ensemble des cinq conférences étudiées, construit à partir des méthodologies mises en œuvre dans des recherches internationales sur les perceptions des élèves de la nature de la science, sur les opinions des élèves de l'enseignement scientifique et sur l'enseignement scientifique [5]. Ce questionnaire commun fait en partie référence aux questions socialement vives. Un questionnaire spécifique à chaque conférence en fonction du thème abordé est venu compléter le dispositif.

Le protocole s'est déroulé en plusieurs temps :

- Entretien avec le conférencier pour élaborer le questionnaire thématique : avant la conférence, passation du questionnaire commun et des questions thématiques destinées à cerner les connaissances des élèves sur le thème de la conférence (pré-test). L'ensemble du questionnaire comportait 37 questions. Les questions transversales et thématiques étaient mélangées.

- Après la conférence, passation du même questionnaire pour mesurer l'évolution des représentations des élèves et leur appropriation de connaissances sur le thème. Deux questions ont été ajoutées dans le post-test :

• *Pour vous, fabriquer des OGM c'est (possibilité de deux réponses) : utile  ; inutile  ; dangereux  ; sans risque  ?*

• *Quel est selon vous l'intérêt d'utiliser des plantes comme usines chimiques ?*

- Entretiens approfondis avec dix élèves sélectionnés en fonction de leurs résultats scolaires (bons et faibles résultats dans les disciplines scientifiques).

- Analyse du débat réalisé à l'issue de la conférence (contenu, interaction, argumentations, questions abordées...).

Nous présentons ici les résultats de l'analyse des réponses aux questions thématiques.

## Présentation de l'auditoire

32 élèves de terminales S et 64 élèves de 1<sup>ère</sup> S d'un lycée international, 14 élèves en bac professionnel Industries de procédés d'un lycée professionnel (titulaires d'un BEP Industrie chimique) et 26 étudiants en BTS anabiotec spécialisés en analyse biochimique et biotechnologique (formation de l'enseignement agricole postbaccalauréat de deux ans) ont assisté à la conférence-débat en présence de leurs enseignants de biologie.

## Analyse des réponses aux questions thématiques

### Méthode

Deux des questions traitées sont « fermées » (des réponses au choix sont proposées), les autres sont sous forme de questions ouvertes (chaque élève rédige sa réponse). Pour les analyser, une grille identique pour le pré-test et le post-test a été élaborée. Elle est basée sur des mots-clés et permet de catégoriser les réponses analysées.

### Résultats

• Les réponses à la question « Expliquer les deux termes suivants : chimie fine/chimie lourde » sont :

- Pour la chimie lourde, on retrouve dans le post-test les termes employés par le conférencier tels que *amidon* et *cellulose* aux dépens des mots *pétrole* et *pétrochimie* (24,2 % des réponses pré-test pour l'emploi de ces deux termes amidon et cellulose contre 5,5 % au post-test) or la chimie lourde est le plus souvent associée à la pétrochimie (ensemble des dérivés du pétrole).

- Pour la chimie fine, il y a eu lors de la conférence, présentation de diapositives représentant des molécules chimiques complexes (pour le public concerné), comme par exemples les flavonols et les anthocyanes ou utilisant des termes compliqués illustrés par des synthèses, comme par exemple la synthèse phénolique du coumaryol-coenzyme A (ester entre l'acide coumarique et le coenzyme A). Comme ces molécules ont trait à la couleur des fleurs et des fruits, et qu'il a été beaucoup question de chimie pharmaceutique et cosmétique, ces deux champs de la chimie sont un peu plus évoqués dans les réponses au post-test (pharmaceutique 30 % en pré-test et 35 % en post-test ; cosmétique 12,5 % en pré-test et 15,5 % en post-test). On aurait pu s'attendre à une plus nette augmentation de ces réponses vu l'insistance du conférencier, mais comme les exemples étaient trop compliqués pour les élèves, il y a eu un désintéressement très visible de leur part pendant la projection des diapositives. Certains élèves n'ont pas pu s'empêcher de rire en entendant les noms « à rallonge » de certaines molécules.

• « Donnez une définition de la chimie de synthèse. A quelle époque a eu lieu l'essor de la chimie de synthèse ? »

Pour la chimie de synthèse, les réponses au pré-test et au post-test sont dans l'ensemble homogènes et correctes, ainsi que les réponses à propos de l'identification de l'époque de l'essor de la chimie de synthèse : on observe un résultat constant de bonnes réponses entre les deux tests (50 % au pré-test et 48,9 % au post-test).

Il est à noter que le conférencier n'a donné aucune définition des termes employés comme chimie fine, chimie lourde ou encore chimie de synthèse. Il a considéré dans son exposé les seuls produits de la chimie lourde et de la chimie fine qui expriment les « performances » et les spécificités de « l'usine chimique végétale ».

• « Les produits naturels contiennent-ils des substances chimiques ? »

Après la conférence, 4,7 % (et 14,2 % répondent « non ») des élèves-étudiants ne savent toujours pas répondre (contre 8,4 % au pré-test) ; par contre, l'écart de 4 % entre les deux tests s'est reporté sur la réponse positive.

• « Qu'est-ce qu'un organisme autotrophe<sup>(1)</sup> ? Citez un exemple »

Le conférencier n'a donné aucune définition du terme autotrophe bien que lors de l'entretien, ce terme avait été prononcé. Les réponses sont lacunaires (partielles) et donc aucune réponse n'est correcte. On a observé une régression des réponses du type « organisme capable de se développer à partir de sels minéraux » de 19 % (pré-test) à 12 % (post-test). Quant à l'exemple donné pour un organisme autotrophe, on passe de 14,5 % d'erreur au pré-test à 17,5 % d'erreur au post-test.

• Nous avons analysé ensemble les réponses aux deux questions suivantes :

- « Quel est « l'intérêt » de la fabrication de molécules chimiques en laboratoire ? »

Nous avons observé une nette progression des réponses « pour protéger l'environnement » (12,5 à 34,5 %). « Fabriquer des molécules chimiques en laboratoire permet de minimiser leur coût ainsi que d'en contrôler la production » est la réponse citée de façon constante (22,5 %) dans le pré-test et le post-test.

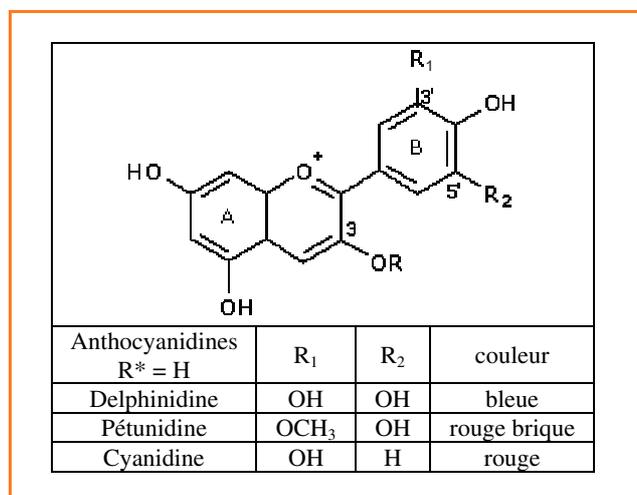
- « Quel est selon vous l'intérêt d'utiliser des plantes comme usines chimiques ? »

Parce que comme « c'est naturel, il n'y a pas pollution (protection de l'environnement) » et pour « pouvoir fabriquer de nouveaux médicaments à partir des molécules extraites de plantes ».

Il y a contradiction dans les réponses car d'une part, les élèves-étudiants justifient que fabriquer des molécules de synthèse en laboratoire permet de ne pas détériorer les plantes, l'environnement, et d'autre part, qu'il est intéressant d'utiliser les plantes comme usines chimiques pour pouvoir découvrir de nouvelles molécules qui aideront à la conception de nouveaux médicaments. Ce dernier point de vue a été mis en évidence durant la conférence tant par le chercheur que par l'intervenant (qui est employé d'un groupe pharmaceutique).

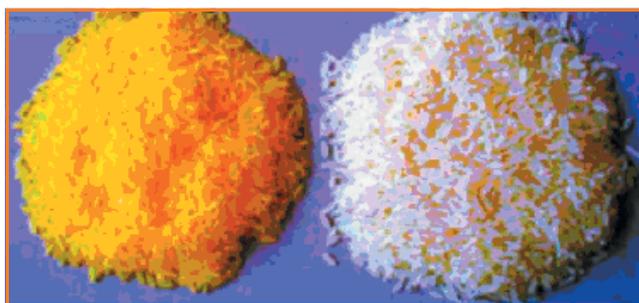
• « Qu'est-ce que signifie plante « usine génomique » ? »

Sans prononcer le mot OGM, le conférencier a précisé que l'on savait transformer génétiquement les plantes et que ce processus pouvait servir à des fins humanitaires comme dans le cas du riz doré. De même, il a mentionné la production par les plantes de protéines recombinantes telles que la lipase gastrique (gène venant du chien), avec pour argument qu'une tonne de maïs produirait 350 g de lipase pure utile pour la mucoviscidose. Ces deux OGM ont été l'objet de polémiques au sein de la communauté scientifique.

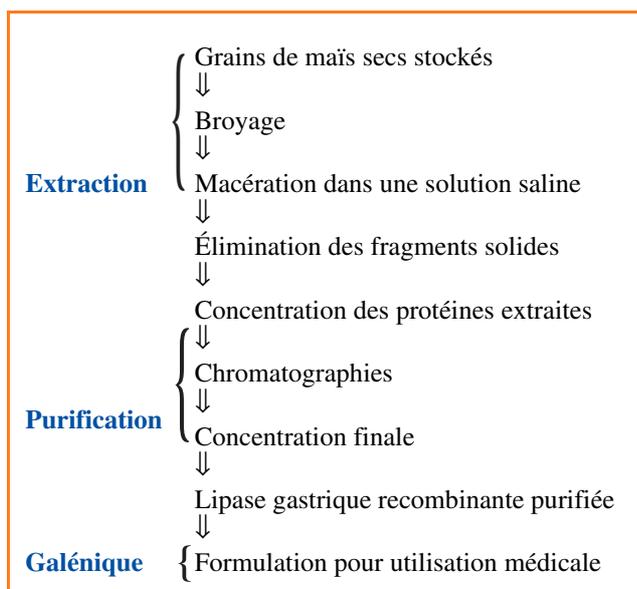


Structures chimiques de quelques anthocyanes.

\* : Forme monoglucoside, R = glucose.



Riz doré (à gauche) et riz conventionnel.



Exemple de traitement de la lipase gastrique recombinante de maïs pour être utilisée comme principe actif thérapeutique.

Pour la définition d'une usine génomique, les réponses (en général correctes) du post-test ont doublé par rapport au pré-test et la présence du terme OGM passe de 16 % en pré-test à 10,6 % en post-test. Cette régression des réponses pourrait être due au fait que lors du débat entre le conférencier et les élèves-étudiants, celui-ci n'a pas voulu répondre à une question sur les OGM prétextant que ce n'était pas le sujet de sa conférence et a clos l'échange éventuel en précisant qu'il ne répondrait à aucune question sur les OGM.

- On peut compléter ces résultats par la présentation des réponses à la question « Pour vous, fabriquer des OGM, c'est : utile (37,5 %) ; inutile (6,3 %) ; dangereux (54,7 %) ; sans risque (1,6 %) ? » (les réponses à cette double question pouvaient comporter deux avis).

On peut noter que même si les élèves-étudiants considèrent en majorité que la fabrication d'OGM est dangereuse, ils pensent qu'elle s'avère utile (ce dernier aspect a été très largement abordé par le conférencier).

### Impact éventuel de la conférence sur l'appropriation des connaissances thématiques

D'après ces résultats, on peut dire que la conférence n'a pas favorisé l'appropriation de certaines connaissances, voire même qu'elles ont « régressé ».

Un entretien a été réalisé avec dix élèves de la classe de 1<sup>ère</sup> scientifique trois mois après la conférence. L'entretien a été basé sur des questions transversales et thématiques. Les élèves ont été choisis de façon à avoir un échantillon représentant autant le sexe féminin que masculin, différentes catégories sociales des parents et des moyennes plus ou moins élevées dans les matières scientifiques. Les thèmes abordés ont été :

- « Racontez-nous ce que vous vous rappelez de la conférence »

Voici un extrait représentatif des réponses des élèves à propos du premier conférencier : « *déstabilisant car l'intervenant parlait très vite, en utilisant des termes assez compliqués et donnant des formules de molécules trop complexes. Les diapositives défilaient trop rapidement et c'était trop abstrait* » (ils ont donné l'exemple des schémas de molécules complexes). Ils n'ont donc pas eu le temps de prendre des notes comme leur avait demandé leur professeur de SVT pour faire un compte rendu. Ils se sont rappelés que son discours avait trait à l'exploitation des plantes, à l'intérêt de reproduire des substances chimiques en laboratoire avec une connotation économique sous-jacente.

L'interlocuteur a été perçu très positivement car il a présenté une application concrète de l'utilisation des plantes du point de vue pharmaceutique, médical. Ils ont apprécié la présentation de la fabrication d'un médicament : récolte des plantes, extraction de molécules, synthèse de molécules et mise sur le marché du médicament. Ils ont estimé cette intervention car le conférencier s'était « mis à leur portée », avait expliqué les enjeux, l'utilité d'utiliser des plantes pour découvrir de nouvelles molécules.

Ils auraient souhaité poser des questions aux intervenants pendant leur exposé s'ils avaient été dans des conditions plus favorables, c'est-à-dire en effectif restreint dans une salle moins vaste avec les intervenants plus « à leur portée ».

- « A quoi peuvent servir ces recherches ? »

Tous ont répondu « pour des applications pharmaceutiques, médicinales, cosmétiques », en particulier « pour faire avancer les recherches, pour guérir des maladies et trouver de nouveaux médicaments. »

Un autre aspect a été abordé très minoritairement : « c'est de la culture générale qui permet de mieux connaître la biodiversité des plantes. »

- « Avez-vous eu du mal à comprendre ? Pourquoi ? »

Ils ont répondu un oui unanime à propos de la première conférence. Ils ont trouvé que c'était trop éloigné de leur programme de première et ont pensé que ces interventions auraient été plus favorables en BTS parce que le niveau était trop élevé. Ils ont également trouvé « le prof d'université trop théorique, trop près de ses diapositives et qui manquait de punch ». »

- « Que pensez-vous des scientifiques ? »

« Il y a des bons et des mauvais. Mais quand même, ils essayent d'expliquer des phénomènes que l'on n'arrive pas à expliquer comme certaines maladies. » Même s'ils n'ont pas tout compris, ils ont trouvé « sympa » que des scientifiques viennent à leur rencontre, consacrent un peu de leur précieux temps pour expliquer leur recherche.

- « Avez-vous préparé la conférence au lycée ? »

Non, bien qu'un dossier avec des références (surtout de sites Web) ait été distribué à chaque enseignant. Certains enseignants, lors d'entretiens, ont précisé que le thème était très éloigné de leur enseignement et qu'ils avaient inscrit leurs élèves dans le cadre de la culture scientifique.

- « En avez-vous reparlé depuis avec les enseignants ? »

Oui, pendant le cours de SVT suivant la conférence au cours duquel ils ont échangé leurs impressions, pour rendre le compte rendu que chaque élève devait rédiger (CR non rendu au moment des entretiens) et remplir le questionnaire post-test.

- « Que pensez-vous de la production d'OGM ? »

- 4 élèves sur 10 répondent qu'ils n'ont pas assez d'éléments pour se prononcer pour ou contre, qu'il n'ont pas assez de recul notamment parce qu'ils ne l'avaient pas encore abordé en classe (donc ils ont davantage confiance dans le discours de leur enseignant que dans celui d'un chercheur, c'est intéressant à préciser).

- Par contre, 2 sur 10 sont défavorables : « c'est une question d'argent : produire plus mais on perd de la qualité » ; « les plantes ne sont pas « naturelles » donc mieux vaut laisser faire la nature » ; « on ne sait pas tout sur les risques, on nous cache certainement des choses... »

- 4 élèves sur 10 sont plutôt favorables si l'utilisation principale n'a pas un but commercial.

- « Que pensez-vous du riz doré ? Vous rappelez-vous d'une autre application ? »

La plupart des élèves ne s'en souviennent plus. Deux élèves ont retenu que cela pouvait sauver des populations, mais que ce n'est pas naturel et que c'est onéreux.

## Conclusion

Si l'objectif du dispositif est de redonner du sens au savoir scientifique auprès des élèves, pour lutter contre la désaffection des élèves vis-à-vis des sciences, le public ayant participé à cette conférence n'est peut-être pas le plus adéquat, puisque ici nous avons affaire à des élèves et des étudiants ayant déjà opté pour des orientations scientifiques. Il conviendrait plutôt de viser le public des élèves de seconde, classe où l'orientation n'est pas encore réalisée.

La conférence a eu peu d'impact sur l'appropriation de connaissances. Les élèves ont eu du mal à s'approprier les connaissances développées lors de la conférence. Dans les entretiens, ils déclarent que le niveau de l'intervention était trop élevé pour eux et que le débit du conférencier était trop rapide.

Malgré la mise à disposition aux enseignants d'informations sur le thème de la conférence, les élèves n'ont pas réalisé de travail préparatoire. Certaines classes ont eu un compte rendu à rédiger après la conférence, ce qui a d'ailleurs été problématique pour les élèves. Au cours de la conférence-débat, les élèves se retrouvent globalement (sauf pour les quelques-uns qui prennent part au débat) dans

une situation de transmission-réception qui correspond à un modèle d'enseignement où l'élève a une position passive, alors qu'il est prouvé que l'apprentissage est meilleur lorsque les élèves sont actifs en participant à la construction de leurs connaissances. Il nous semble donc que l'efficacité de la conférence serait plus grande si elle s'intégrait dans une stratégie d'enseignement globale menée en collaboration avec les enseignants. L'appropriation de connaissances est plus performante quand le dispositif est multi épisodique, c'est-à-dire lorsque les savoirs sont mobilisés dans différents moments de l'année scolaire, et différents contextes (cours, film, activité biblio, visite...).

Enfin, surtout lors des entretiens avec les élèves, il est apparu que le conférencier ne s'est pas mis à la portée d'un public de lycéens, ce qui est en contradiction avec les objectifs de la conférence-débat de l'Université des lycées.

## Note et références

- [1] Pour remarque, en analysant les mots-clés pour construire la grille d'analyse, on a pu s'apercevoir que les définitions du terme « autotrophe » citées dans les dictionnaires (Larousse et Robert 2002) étaient erronées. Un organisme autotrophe fabrique sa propre matière organique à partir de sels minéraux et peut ainsi se développer.  
<http://www.agrobiosciences.org/>
- [2] Legardez A., Alpe Y., La construction des objets d'enseignements scolaires sur des questions socialement vives : problématisation, stratégies didactiques et circulations des savoirs, 4<sup>e</sup> Congrès AECSE Actualité de la recherche en éducation et formation, Lille, 5-8 sept. 2001.
- [3] Gayford C., Controversial environmental issues: a case study for the professional development of science teachers, *Intern. Journ. of Science Education*, 2002, 24(11), p. 1191.
- [4] Kolsto S.D., Scientific literacy for citizenship: tools for dealing with the science dimension of controversial socioscientific issues, *Science Education*, 2001, 85, p. 291.
- [5] Simonneaux L., Albe V., Ducamp C., Simonneaux J., Do High-School students' perceptions of science change when addressed directly by researchers?, *Eurasia Journ. of Mathematics Science and Technology Education*, 2005, 1(1).



C. Ducamp

Christine Ducamp<sup>1</sup> est enseignante de physique chimie et Laurence Simonneaux<sup>2</sup> est professeur de l'enseignement supérieur agricole à l'École Nationale de Formation Agronomique\*.



L. Simonneaux

\* École Nationale de Formation Agronomique, 2 route de Narbonne, BP 87, 31326 Castanet-Tolosan Cedex.

<sup>1</sup> Tél. : 05 61 75 34 49. Fax : 05 61 75 03 09.

Courriel : christine.ducamp@educagri.fr

<sup>2</sup> Tél. : 05 61 75 32 36. Fax : 05 61 75 03 09.

Courriel : laurence.simonneaux@educagri.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.



# Recommandations aux auteurs

## I – Objectifs du journal

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

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

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

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

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

## II – Préparation et organisation d'un manuscrit

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

### Un manuscrit doit contenir :

#### Sur la première page

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

#### Dans le corps du manuscrit

- un résumé en français (200 mots maximum),
- un résumé en anglais pour une diffusion maximale de la revue,

- la traduction du titre en anglais,
- des mots-clés (5 au maximum), en français et en anglais,
- un glossaire destiné à expliquer les termes ou expressions techniques.

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

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

- [1] Leclercq M., Jacques J., titre de l'article, *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, p. 629.
- [2] Martin M.-L., Martin G.G., *NMR Basic Principles and Progress*, H.F. Linkens, J.F. Johnson (éditeurs), Springer-Verlag, Berlin, **1990** (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie d'un ouvrage).
- [3] Costante J., titre de la thèse, thèse de doctorat (ENS Lyon), **1996**.

## III – Envoi des manuscrits

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

### Photo de l'auteur

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

## L'Actualité Chimique

SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61  
Courriel : [redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)  
<http://www.lactualitechimique.org>

# Stéréochimie des pesticides

Josette Fournier

## Résumé

Beaucoup de pesticides organiques sont des stéréoisomères. Ces derniers peuvent présenter des effets biologiques très différents, dont quelques exemples sont présentés dans cet article. Alors que de nombreux produits ont été longtemps dénommés et commercialisés sous forme de mélanges stéréoisomériques pour des raisons de commodité, de nouvelles méthodes de synthèse permettent aujourd'hui de ne produire que les stéréoisomères désirables pour un usage donné. La disponibilité de standards analytiques stéréochimiquement purs et de phases chromatographiques chirales permet de connaître la composition stéréoisomérique des résidus. Ces avancées devraient amener rapidement les fabricants, utilisateurs et pouvoirs publics chargés des réglementations à mieux distinguer l'individualité des stéréoisomères.

## Mots-clés

**Pesticide, stéréoisomère, conformation, configuration, biocatalyse.**

## Abstract

### Pesticides stereochemistry

Many organic pesticides are stereoisomers. Biological effects of stereoisomers can be very different and some examples are examined in this paper. Many products have been named and sold as mixtures of stereoisomers, but thanks to biocatalytic methods, pure stereoisomers can be now produced. Pure analytical standards and chiral chromatographic phases become available for quantifying the stereochemical composition of pesticide residues. This progress could lead manufacturers, users and registration and control offices to better distinguish stereoisomers in the future.

## Keywords

**Pesticide, stereoisomer, conformation, configuration, biocatalysis.**



Traitement de pesticide sur parcelles de céréales dans l'Eure et Loire. ©WEBER Jean/INRA.

Pasteur considérait la chiralité comme la marque du vivant. Il n'est pas surprenant que les produits bioactifs soient souvent chiraux et réciproquement. En conséquence, il faut être très attentif à la chiralité des produits, médicaments ou pesticides, dont on attend une interaction à notre bénéfice avec des organismes vivants et dont on redoute des effets indésirables sur des espèces vivantes. Ils font partie des produits stéréoisomériques.

Les produits chiraux naturels sont souvent engendrés sous une forme stéréoisomérique pure (acides aminés de la série L, sucres de la série D). Ceux qui sont obtenus par synthèse chimique classique, en dehors des cas de catalyse stéréospécifique, sont généralement des mélanges de

stéréoisomères. Leur séparation est coûteuse ; c'est pourquoi on a longtemps considéré, surtout lorsqu'il s'agissait de détruire (et non de soigner) l'espèce cible, que l'on pouvait se dispenser de ces séparations et utiliser le produit en mélange, les stéréoisomères inactifs ou faiblement actifs ne jouant qu'un rôle de charge. C'était négliger qu'un stéréoisomère inactif comme pesticide sur l'espèce visée pouvait manifester une activité antagoniste ou une autre activité sur la cible, ou agir sur d'autres cibles [1]. Si le chimiste identifie clairement les stéréoisomères pour des produits différents, l'utilisateur peut hésiter, longtemps trompé par un seul nom (de marque et de substance active, et même un seul CAS RN, « Chemical abstract service registry number ») pour le mélange de produits. Il faut donc reconnaître dans une structure chimique les motifs responsables de la chiralité ou d'un autre type de stéréoisomérisation.

Les structures des différents composés cités dans la suite du texte sont données dans la figure 1.

En 1974, Roussel-Uclaf présentait avec une légitime fierté la deltaméthrine comme un insecticide stéréoisomériquement propre, d'emblée débarrassé

de ses sept stéréoisomères. Dans d'autres cas de produits bioactifs, on n'avait retiré du commerce les stéréoisomères indésirables que sous la pression d'accidents (thalidomide) ou d'études toxicologiques conduites après la commercialisation (hexachlorocyclohexane).

Dans l'*Index phytosanitaire* 2006 [2], qui est la « bible » des professionnels de la protection des végétaux, nous lisons (p. 152) que la lambda-cyhalothrine, inscrite sur la liste positive européenne des molécules autorisées, est le « mélange de rapport 1/1 de l'ester (Z)-(1R,3R), S et de l'ester (Z)-(1S,3S), R » du 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ényl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -cyano-3-phénoxybenzyle (nomenclature francophone recommandée

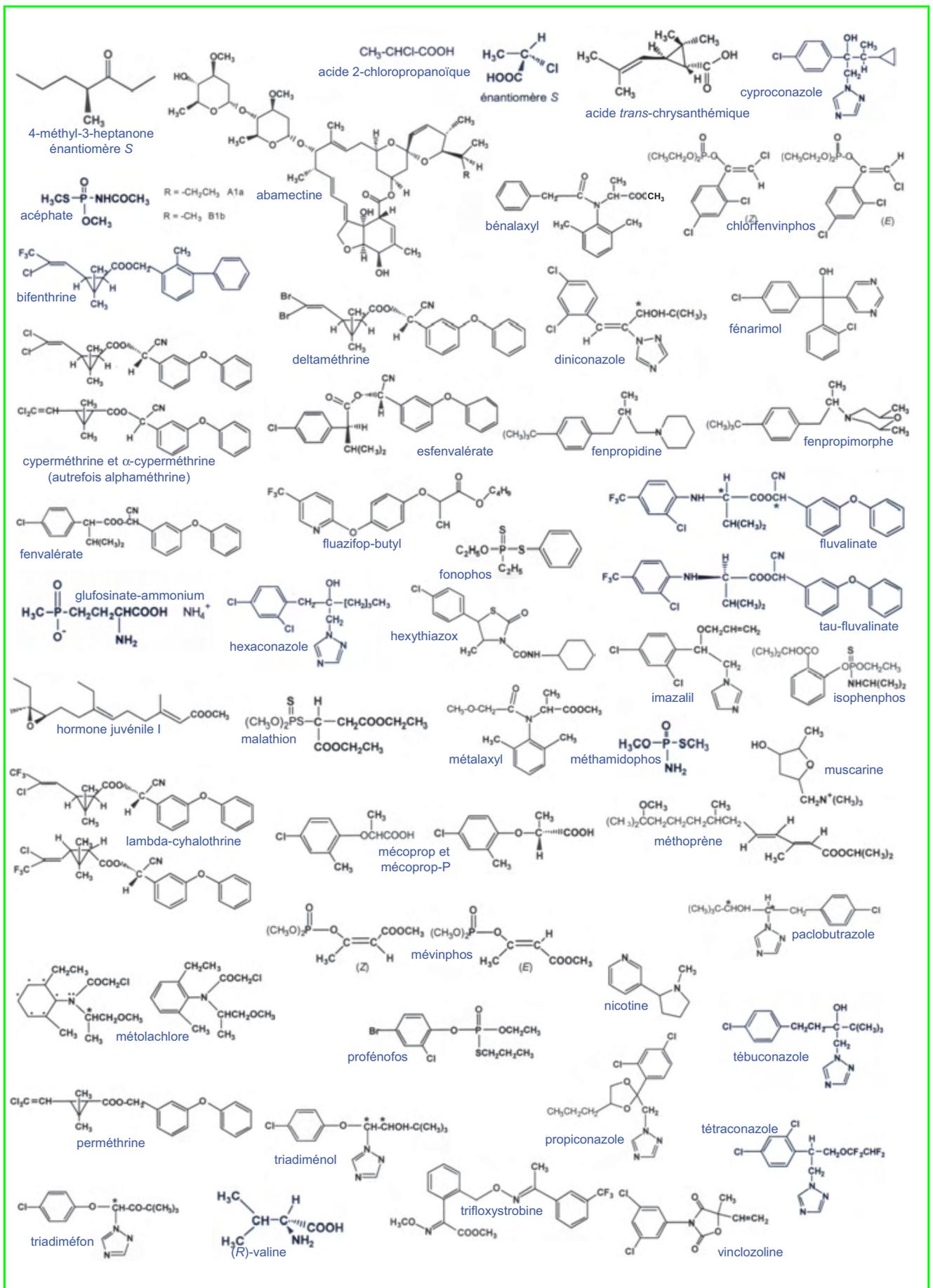


Figure 1 - Les différents pesticides chimiques rencontrés dans le texte.

par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). L'hexythiazox est la *trans-N*-cyclohexyl-5-(4-chlorophényl)-4-méthyl-2-oxothiazolidinone-3-carboxamide (p. 121). Le méthoprène (radié de la liste depuis le 25 juillet 2003, mais dont les analystes peuvent encore devoir chercher des résidus) était le (2*E*,4*E*)-11-méthoxy-3,7,11-triméthyl-2,4-dodécadiénoate d'isopropyle. L'isophenphos, également radié, était le nom du mélange de deux stéréoisomères en proportion 1/1, dénommés (*R*) et (*S*)-*O*-[éthoxy-*N*-isopropylamino(thiophosphoryl)]salicylate d'isopropyle.

Les lettres *E*, *Z*, *R*, *S* et les préfixes *cis* et *trans*, ajoutés à la formule selon les conventions établies [3], nous renseignent sur l'arrangement des atomes dans l'espace. Le chimiste organicien peut alors écrire la formule développée stéréochimique de la molécule en suivant aussi des règles strictes de représentation. L'agronome ou le législateur qui ne sont pas chimistes peuvent être légitimement décontenancés par ce langage. Dans les préliminaires, les paragraphes sur les stéréoisomères et les conformères sont écrits plus précisément à leur intention ; celui traitant des effets biologiques s'adresse plus spécialement aux chimistes.

## Préliminaires

### Stéréoisomères

Les stéréoisomères ont la même formule développée plane, les atomes sont enchaînés dans le même ordre, mais leur arrangement dans l'espace est différent. Leur mutuelle conversion est parfois possible. C'est une véritable réaction chimique, avec rupture de liaisons interatomiques et recombinaison. Voici trois exemples de tels arrangements.

Dans l'hexythiazox, le groupe 4-chlorophényle et le groupe méthyle sont disposés de part et d'autre du plan du cycle pentagonal auquel ils sont attachés, c'est ce qu'indique dans la formule le mot *trans*. S'ils avaient été dans la position contraire, on aurait employé le mot *cis*. Ces mots caractérisent l'existence d'une stéréochimie dite géométrique dans les cycles. On dit qu'il existe deux configurations de la *N*-cyclohexyl-5-(4-chlorophényl)-4-méthyl-2-oxothiazolidinone-3-carboxamide. Les stéréoisomères, appelés plus précisément dans ce cas diastéréoisomères, n'ont pas les mêmes constantes physiques (solubilité, température de changements d'états...) et leurs propriétés organoleptiques (goût, couleur, odeur...) peuvent différer, ainsi que leurs propriétés pharmacologiques.

Un second cas de stéréoisomérisation géométrique est représenté par le méthoprène. Les atomes de carbone de la double liaison numérotés 4 et 5 et les atomes qui leur sont directement attachés sont situés dans le même plan horizontal, les atomes d'hydrogène sont disposés de part et d'autre du plan vertical passant par ces deux carbones ; on peut concevoir une molécule diastéréoisomère dans laquelle ils seraient disposés du même côté. La disposition dans le méthoprène, rapportée à des conventions élaborées, se traduit par l'addition à la formule du terme (4*E*).

L'isophenphos illustre un cas de stéréoisomérisation optique. Les quatre groupes substituants de l'atome de phosphore dessinent autour de lui un tétraèdre et ils sont différents ; si nous leur attribuons des numéros d'ordre, en nous plaçant à l'intérieur du « parapluie » limité par les substituants 2, 3 et 4, nous

## Les noms des pesticides

On les appelle pesticides, produits phytosanitaires ou phytopharmaceutiques, produits antiparasitaires à usage agricole ou biocides. Le nom recommandé par l'Association française de normalisation (NF U 43 000) en 1980, produits agropharmaceutiques, est le moins employé. Le (ou les) produit(s) chimique(s) responsable(s) de l'activité pesticide dans une préparation est appelé substance active. La substance active peut être un mélange stéréoisomérique. Les noms systématiques des produits organiques, obéissant aux règles recommandées par l'IUPAC, ou à celles du CAS (Chemical Abstracts Service), sont mal commodes d'emploi dans le langage courant. Les organismes officiels de normalisation, AFNOR en France, BSI (British Standards Institute) en Grande-Bretagne, ANSI (American National Standards Institute)..., ont donc retenu des « noms communs » pour les substances actives. Cette normalisation est coordonnée au niveau mondial par l'ISO (International Standardization Organisation), souvent sous deux écritures, française et anglaise, comme deltaméthrine (ISO-F) et deltamethrin (ISO-E). Certaines substances actives, les plus anciennes, ont des noms chimiques abrégés : 2,4-D pour acide (2,4-dichlorophénoxy)éthanoïque ou DDT pour le 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane (anciennement dichlorodiphényltrichloréthane), qui sont reconnus comme « nom commun ». Pour d'autres, le nom chimique abrégé s'ajoute au nom commun : ainsi l'acide (*RS*)-2-(4-chloro-2-méthylphénoxy)propanoïque porte le nom chimique abrégé de MCPP et le nom commun de mécoprop ; on distingue depuis une quinzaine d'années le stéréoisomère de configuration *R* sous le nom de mécoprop-*P*. En outre, les firmes qui développent ces produits attribuent aux préparations qui les contiennent des noms de marque déposée, noms de fantaisie, tel Alette flash® pour un produit du commerce à base de fosétyl-Al. Les nouveaux produits ont de plus un nom de code qui préserve le secret de leur identité au cours des premiers essais d'activité. Pour trouver les correspondances entre ces noms, on peut consulter l'*Index Phytosanitaire* (annuel) (ACTA, Paris, [www.acta.asso.fr](http://www.acta.asso.fr)), *The Agrochemicals Handbook* (Royal Society of Chemistry, Cambridge) ou *The Pesticide Manual* (CDS Tomlin, BCPC, Alton, [www.bcpc.org](http://www.bcpc.org)).

voyons qu'il faut tourner dans le sens des aiguilles d'une montre pour passer du substituant 4 au 3, puis au 2, dans la molécule représentée à gauche, ou dans le sens inverse sur la molécule représentée à droite (figure 2). On les distingue par les conventions *R* (rectus) ou *S* (sinister). Ce sont les configurations inverses l'une de l'autre du *O*-[éthoxy-*N*-isopropylamino(thiophosphoryl)]salicylate d'isopropyle. La conversion de l'une en l'autre est une réaction chimique : on parle d'inversion de configuration.

L'attribution des numéros d'ordre obéit à des règles strictes grâce auxquelles les dénominations sont univoques et sans ambiguïté. Le phosphore constitue ici un centre d'asymétrie.

Les molécules dotées de tels motifs tétraédriques dans lesquels l'atome central porte quatre substituants différents font, en solution, tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée plane, sur le trajet de laquelle on les place, vers la droite, elles sont dites dextrogyres, ou vers la gauche, elles sont lévogyres. L'angle de rotation est proportionnel à la concentration, le sens de rotation est indépendant des conventions de configuration *R* ou *S*.

A concentration égale, deux molécules qui sont images l'une de l'autre dans un miroir plan induisent des rotations de même grandeur et de sens opposé. C'est l'unique différence qu'elles présentent quant à leurs propriétés physiques. Leurs propriétés chimiques sont identiques face à un réactif

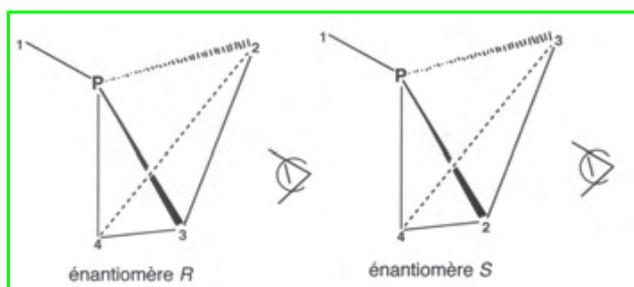


Figure 2 - Configurations *R* et *S* de l'isophenphos.

achiral. Leurs propriétés biologiques sont généralement différentes lorsqu'elles résultent de leur reconnaissance par un récepteur, une enzyme ou une protéine porteuse qui sont eux-mêmes chiraux. Ce sont des énantiomères, qui vont par paire. Le mélange équimoléculaire de deux énantiomères est appelé mélange racémique. Il est inactif sur la lumière polarisée. La transformation chimique d'un énantiomère en mélange racémique (50 % de transformation) est une racémisation. On caractérise la pureté optique d'un mélange énantiomérique quelconque par le rapport de son pouvoir rotatoire spécifique à celui de l'énantiomère pur, exprimé en pourcentage :  $P = [\alpha]/[\alpha]_{\max} \times 100$ .

Les choses sont plus complexes quand la molécule présente deux centres d'asymétrie, l'un peut être inversé et l'autre non ; la molécule résultante n'est pas l'image spéculaire de la première : ce sont des diastéréoisomères optiques. Comme les diastéréoisomères géométriques, ils ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

Une structure moléculaire peut combiner plusieurs centres d'asymétrie, et aussi des motifs de stéréoisomérisation géométrique. On voit croître le nombre des diastéréoisomères possibles répondant pourtant à une même formule développée plane. Deux diastéréoisomères qui diffèrent par la configuration d'un seul centre d'asymétrie sont des épimères.

Pour plus de détails sur les conventions de dénomination, d'écriture et de représentation, et pour d'autres exemples, le lecteur se rapportera à un manuel de chimie organique [3-4]. Il existe notamment un cas de stéréoisomérisation optique sans centre d'asymétrie dans les molécules hélicoïdales.

Nous devons repérer les motifs responsables de l'existence de stéréoisomères (cycles, doubles liaisons, centres tétraédriques) pour prévoir le nombre de stéréoisomères correspondant à une même formule développée plane, et les différences de propriétés qui peuvent guider dans le choix d'une méthode de séparation, tout en gardant à l'esprit que les stéréoisomères sont des molécules différentes. Ainsi, le mécoprop est commercialisé sous la forme du mélange racémique (dans Chima cop<sup>®</sup> d'Agriphyt par exemple) et sous la forme de l'énantiomère dextrogyre seul (mécoprop-P dans Triormone DX<sup>®</sup> de FlexAgri). Le malathion est commercialisé sous forme du mélange racémique. Le chlorfenvinphos est le mélange des diastéréoisomères de configuration *Z* et *E* dans le rapport *Z/E* = 8,6/1.

Le métolachlore offre un cas de stéréoisomérisation que nous n'avons pas encore décrit : l'atome d'azote présente un doublet d'électrons libres conjugué avec les électrons  $\pi$  du cycle aromatique et ceux du groupe carboxyle, cette

conjugaison entraînant une coplanéité des liaisons. Quand le cycle aromatique est substitué par des groupes alkyles différents, comme dans le métolachlore, le groupe acyle peut être situé soit du même côté que le substituant éthyle du cycle, soit de l'autre. Les deux dispositions existent : on parle d'atropoisomères. Chacun est constitué de deux énantiomères dus au carbone asymétrique, il y a donc quatre métolachlores. A ma connaissance, aucune étude n'a été publiée sur d'éventuelles différences de propriétés des atropoisomères. La chiralité de la vinclozoline est aussi ignorée. Divers fongicides inhibiteurs de la biosynthèse de l'ergostérol sont chiraux : c'est le cas par exemple du propiconazole, de l'imazalil, du fénarimol, du triadiménol, du diniconazole, etc. Le diniconazole présente en outre une stéréoisomérisation géométrique due à la double liaison extracyclique C=C ; on le commercialise sous la forme du racémique *E* (deux énantiomères). Le propiconazole offre deux centres asymétriques, et par conséquent quatre stéréoisomères. La forme commerciale de l'imazalil est le racémique, comme celle du fénarimol. Dans le triadiménol, les diastéréoisomères (*1RS,2SR*) prédominent sur les diastéréoisomères (*1RS,2RS*) dans le rapport 7/3 ; néanmoins, chacun est présent sous la forme de deux énantiomères : ce sont donc aussi quatre stéréoisomères qui existent dans le mélange. Les deux doubles liaisons de la trifloxystrobine sont de configuration *E*, on n'est donc en présence que d'un seul stéréoisomère. L'abamectine contient plus de 80 % d'avermectine A1a et moins de 20 % d'avermectine B1b, chacune avec cinq doubles liaisons, six cycles et une quinzaine de carbones asymétriques.

68 % des substances actives entrant dans les préparations insecticides homologuées dans la décennie 1980-1990 présentaient des cas de stéréoisomérisation. En 1981, une enquête du gouvernement canadien portant sur 550 pesticides donnait 13 produits d'origine naturelle, chiraux et commercialisés sous la forme d'un unique stéréoisomère, et 537 produits de synthèse dont 90 étaient chiraux et 7 seulement commercialisés sous la forme d'un stéréoisomère pur. Parmi les 693 pesticides recensés par le British Crop Protection Council en 2000, 38 % étaient des stéréoisomères [5]. La plupart des pesticides chiraux se trouvent dans les six familles suivantes : organophosphorés, acides aryloxyalcanoïques, pyréthriinoïdes, acylanilides, triazoles, phéromones et hormones juvéniles d'insectes [6-7].

### Effets biologiques

Un système biologique (anticorps, enzyme, récepteur) est stéréosélectif lorsqu'il réagit différemment avec chaque constituant d'une paire d'énantiomères. On caractérise la stéréosélectivité par l'index eudismique : logarithme décimal du rapport de l'affinité ou de l'activité de l'énantiomère le plus actif (eutomère) à l'activité de l'autre (distomère). Le rapport est d'autant plus grand que le système est mieux ciblé, si le centre de chiralité est impliqué dans la reconnaissance. L'index eudismique peut guider dans le choix entre plusieurs substances candidates au développement.

Dans une famille d'organophosphorés présentant, comme le fonophos, un phosphore asymétrique, on a constaté, une variation linéaire croissante de l'index eudismique avec le logarithme de la vitesse d'inactivation de l'acétylcholinestérase par l'énantiomère le plus actif. Lorsque l'on opère avec des organophosphates dont le centre de chiralité n'est pas le phosphore mais un carbone voisin,

comme dans le malathion, la variation de l'index eudismique pour l'acétylcholinestérase est très limitée. Ces résultats s'interprètent en considérant que le phosphore est directement impliqué dans l'inactivation de l'acétylcholinestérase [7].

Après la découverte de l'allostérie en 1965 par Monod, Wyman et Changeux, les biochimistes ont porté une attention nouvelle dans les années 70 à l'organisation dynamique des structures moléculaires du vivant. Jusque là, la stéréosélectivité des enzymes était fondée sur l'image statique clé/serrure proposée par Emil Fischer en 1906. Des avancées technologiques et méthodologiques ont concouru pour favoriser la nouvelle orientation (RMN, RPE, informatique et chimie théorique, analyse conformationnelle). On imagine plutôt aujourd'hui qu'une mutuelle adaptation stéréochimique intervient entre le substrat et la structure macromoléculaire qui le reconnaît.

## Conformères

Une même molécule peut adopter des dispositions spatiales différentes qui sont des conformations différentes de la molécule. Certaines sont énergétiquement favorisées, on les désigne sous le nom de conformères. Il suffit d'un faible apport d'énergie pour induire des rotations à l'intérieur de la molécule et la transformer d'un conformère en un autre, sans rupture de liaison. Dans le cas de l'éthane, moins de  $12 \text{ kJ.mol}^{-1}$  sont nécessaires (4 % de l'énergie totale de liaison), c'est très peu devant l'énergie thermique disponible à  $25^\circ\text{C}$ , de sorte que l'interconversion se produit rapidement et continuellement à température ordinaire. Cette énergie est appelée barrière de rotation. On peut ralentir ces mouvements en abaissant la température. Par comparaison, il faut  $410 \text{ kJ}$  pour rompre une liaison C-H. Néanmoins, une « photographie » instantanée d'une population de molécules d'éthane montrerait que la proportion de molécules éclipsées relativement aux molécules décalées, n'est que de 1 % à  $25^\circ\text{C}$ . Le cycle hexagonal du cyclohexane se déforme ainsi entre un conformère chaise et un autre, en passant par toute une série de conformations flexibles dont la moins stable a la forme d'un bateau. Les liaisons, équatoriales sur l'un, sont devenues axiales sur le second conformère ; c'est la même molécule. L'énergie nécessaire est de  $43 \text{ kJ}$ . Différentes techniques permettent de distinguer les conformères d'une molécule et de les étudier, celle de choix étant la RMN.

Les molécules sont rarement isolées ; elles libèrent de l'énergie en s'associant avec leurs voisines, par l'établissement de liaisons faibles ou liaisons de Van der Waals, et parfois se créent des liaisons plus fortes comme les liaisons hydrogène. Cette énergie intervient pour orienter l'adoption d'une conformation favorable à l'interaction. Les conformères privilégiés dans un solvant ne sont pas nécessairement les mêmes dans un autre. La proximité d'un site de fixation macromoléculaire détermine la conformation d'une molécule bioactive et inversement. L'adaptation est mutuelle. L'activité pharmacologique d'une molécule pesticide dépend de son aptitude à adopter une conformation reconnue par le site d'une molécule réceptrice.

Parmi les récepteurs de l'acétylcholine, certains sont stimulés sélectivement par la muscarine, d'autres par la nicotine. La stéréosélectivité des récepteurs muscariniques est très grande en faveur du stéréoisomère de la muscarine de configuration (2*S*,3*R*,5*S*). Avec les seconds, la nicotine naturelle de configuration *S* est généralement plus active que son énantiomère, bien que la stéréosélectivité ne soit pas élevée et varie beaucoup d'un tissu à un autre.

L'interprétation qui a été proposée est que la forme ouverte de l'acétylcholine lui permet d'adopter un grand nombre de conformations et de se fixer à l'un et à l'autre type de récepteur. Au contraire, les formes cycliques de la muscarine et de la nicotine induisent une rigidité moins permissive qui permet à l'une de prendre une conformation capable de se fixer sur un type de récepteur et lui interdit l'accès à l'autre.

## Modes d'action de la biostéréosélectivité

La stéréosélectivité biologique résulte de plusieurs complémentarités stériques. Par exemple, le temps de demi-vie d'énantiomères inclut en effet des vitesses différentes de fixation à des protéines de transport, et d'interaction avec plusieurs autres systèmes chiraux, immunologiques, récepteurs, ou enzymatiques, enzymes ou hormones cibles de l'action pesticide et enzymes de métabolisation. S'il s'agit de diastéréoisomères, les interactions hydrophobes/hydrophiles seront aussi différentes [8]. Les produits biosynthétisés se comportent comme ceux qui sont issus de la synthèse chimique lorsqu'ils sont administrés à des organismes étrangers, ou (et) en doses non physiologiques ou introduits par des voies non physiologiques.

On produit aujourd'hui des stéréoisomères purs grâce à la disponibilité de catalyseurs chiraux incluant des enzymes et l'usage de blocs de construction ou synthons chiraux pré-élaborés. On manque néanmoins de données sur les membres des familles de stéréoisomères et nombre de mesures obtenues sur des mélanges sont sans utilité, comme si l'on prétendait caractériser un enfant par l'âge moyen de sa fratrie.

Le paclobutrazole, inhibiteur de la biosynthèse des acides gibbérielliques et des stérols, est utilisé pour limiter la croissance des rameaux de crucifères oléagineuses. La formule montre l'existence de deux carbones asymétriques et correspond à quatre diastéréoisomères : (2*R*,3*R*), (2*S*,3*S*), (2*R*,3*S*) et (2*S*,3*R*). L'activité anti-hormonale appartient principalement au diastéréoisomère lévogyre (2*S*,3*S*). Son énantiomère (2*R*,3*R*) présente une activité antifongique contre les rouilles des céréales. Le paclobutrazole est vendu sous forme du mélange racémique de ces deux énantiomères ; il est inutilisable contre les rouilles car il aurait alors une action herbicide indésirable sur les céréales traitées.

Le fluazifop-butyl inhibe la biosynthèse des acides gras et est utilisé pour désherber de nombreuses cultures de dicotylédones ; l'énantiomère *R* est actif en pré- et post-levée, l'énantiomère *S* n'est actif qu'utilisé en pré-levée. L'un et l'autre doivent subir une hydrolyse en acide dans la plante ou le sol. L'énantiomère *S* doit de plus subir une inversion de configuration qui est réalisée par des microorganismes du sol. *In vitro*, sous forme acide ou sous forme d'ester, il est inactif. Or depuis plusieurs années, on cherche à réduire les traitements d'assurance et à ne traiter les cultures qu'après identification des espèces indésirables, on évite donc les traitements de pré-levée. C'est pourquoi seul l'énantiomère *R* est commercialisé aujourd'hui (fluazifop-P-butyl).

Il arrive en outre que les deux composants d'un racémique forment un eutectique, c'est-à-dire une association à l'état solide qui fond à température constante et inférieure à celle des énantiomères isolés. Ce cas présente évidemment une source de difficulté pour le formulateur chargé de la mise au point d'un produit commercial stable dans une large gamme de températures.

Le triadiméfon est un profongicide qui est réduit *in vivo* en triadiménol. Le triadiméfon racémique peut conduire aux quatre stéréoisomères du triadiménol. La composition stéréoisomérique du mélange obtenu par réduction sous l'influence d'enzymes chirales différentes n'est pas la même dans toutes les espèces : après 24 h d'incubation, le *Botrytis cinerea* donne 82 % de triadiménol (1*R*,2*S*), 5 % de triadiménol (1*S*,2*R*) et 13 % de triadiménol (1*S*,2*S*) ; le *Fusarium culmorum* donne 29 % du premier, 70,5 % du second et 0,5 % de triadiménol (1*R*,2*S*). Or, l'activité fongicide des stéréoisomères du triadiménol n'est pas identique : le diastéréoisomère (1*S*,2*R*) se montre généralement le plus actif et le diastéréoisomère (1*R*,2*S*) le moins actif. Ceci explique la différence de sensibilité au traitement des deux champignons.

La cyperméthrine est un insecticide de la famille des pyréthrinoides, sa formule se signale par un carbone asymétrique et un cyclopropane porteur de deux groupes différents sur des carbones voisins. On décompte donc quatre stéréoisomères, le carbone de configuration *R* ou *S* pouvant être associé au cycle *cis*- ou *trans*-substitué. La dégradation métabolique est sous la dépendance d'estérases. L'hydrolyse, par les enzymes de microsomes de foie de souris, du mélange de stéréoisomères *trans*, est neuf fois plus rapide que celle du mélange de stéréoisomères *cis* ; le stéréoisomère (1*R*,3*S*) de la perméthrine est oxydé 250 fois vite que son énantiomère.

La rate et le foie de souris, rats et chiens auxquels on a administré le mélange des quatre stéréoisomères du fenvalérate deviennent microgranuleux ; cette toxicité a pu être attribuée à un seul des stéréoisomères (2*R*, $\alpha$ *S*), du fait de la formation stéréospécifique d'un métabolite, l'acide 2-(4-chlorophényl)isovalérique. Celui-ci forme un ester lipophile du cholestérol dont l'hydrolyse est spécialement lente. Par ailleurs, les stéréoisomères de configuration  $\alpha$ *R* ont montré les plus longs temps de demi-vie dans plusieurs sols. Ce sont les raisons pour lesquelles le mélange (fenvalérate) a été remplacé par l'esfenvalérate, stéréoisomère unique de configuration (2*S*, $\alpha$ *S*).

Le métalaxyl et le béalaxyl sont des fongicides de la famille des acylalanines, inhibiteurs de l'ARN-polymérase. Le rapport des concentrations, qui inhibent de 50 % la croissance mycélienne du *Phytophthora palmivora* pour l'un et du *Phytium irregulare* pour l'autre, sont respectivement de 46 et de 840 en faveur du stéréoisomère *S* (dextrogyre), qui est donc le moins actif. Le premier n'est commercialisé aujourd'hui que sous la configuration *R* (métalaxyl-M ou méfénoxam). Néanmoins, des expérimentations montrent que les deux énantiomères du béalaxyl inhibent également la germination des spores de *Plasmopara viticola* [8]. Cette observation laisse supposer une action fongitoxique superposée, non stéréospécifique, différente de celle qui intervient dans l'inhibition de la croissance mycélienne. Les deux produits proviennent de recherches sur des herbicides dérivés du métolachlore dont la substitution du groupe acyle a finalement conduit à d'intéressants fongicides systémiques.

Alors que le métolachlore était le mélange racémique, le *S*-métolachlore était un mélange contenant au moins 80 % de l'énantiomère de configuration *S*. Outre un carbone asymétrique, la formule de cette molécule disubstituée en positions 2 et 6 sur le cycle aromatique laisse entrevoir un cas d'atropoisomérisation, dû à la rotation restreinte autour de la liaison entre le cycle et l'atome d'azote, le groupe chloré porté par l'azote se trouvant du même côté que le groupe éthyle substituant le cycle ou de l'autre. L'activité herbicide

appartient aux deux énantiomères du premier. Les deux autres stéréoisomères sont inactifs. La commercialisation du *S*-métolachlore, après 1997, avait permis de réduire de 40 % la masse de produit inutilement répandu. Ces deux herbicides ont, l'un et l'autre, été radiés de la liste européenne en 2003.

La fenpropidine et la fenpropimorphe appartiennent à la famille des morpholines agissant dans la biosynthèse des stéroïdes au niveau de la  $\Delta^8$ - $\Delta^7$  isomérase [9]. Chacun présente un carbone asymétrique. La fenpropimorphe offre de plus une stéréoisomérisation de cycle, les groupes méthyles qui substituent l'hétérocycle pouvant être en configuration *cis* ou *trans*. L'activité des quatre stéréoisomères a été étudiée séparément sur la croissance de divers champignons ( $C_{150}$ ) (*Oomycètes*, *Deutéromycètes* et *Basidiomycètes*) : le stéréoisomère (*S*)-*cis* s'est toujours révélé le plus actif. Cependant, les deux fongicides sont commercialisés sous forme de mélange énantiomérique (dans la fenpropimorphe, les deux composants du diastéréoisomère *cis*).

Des études conduites sur le paclobutrazole et le triadiméfon ont montré que les stéréoisomères dont le carbone alcoolique est de configuration *S* inhibent la biosynthèse de la gibbérelline, tandis que ceux de configuration *R* sont fongitoxiques.

Il faut ajouter que les expérimentateurs négligent souvent de s'assurer que le stéréoisomère étudié est stable, c'est-à-dire qu'il ne subit ni racémisation, ni épimérisation, de sorte qu'un grand nombre de résultats rapportés dans la littérature sont contradictoires et inexploitable. Par exception, plusieurs études portent sur la stabilité stéréochimique d'énantiomères, en solutions ou exposés à la lumière. Ainsi, le triadiméfon en solutions aqueuses tamponnées, entre pH 4 et 8, se racémise totalement en 16 heures dès pH 6 et plus rapidement encore en solutions plus alcalines [10]. Nous avons montré que les solvants hydroxylés employés dans les formulations et les protocoles d'analyse (méthanol, éthanol...) isomérisent plusieurs pyréthrinoides (esfenvalérate, lambda-cyhalothrine, alphaméthrine) [11]. Les espèces biologiques montrent une stéréosélectivité variable pour réduire par voie enzymatique le triadiméfon en triadiménol, qui est la forme active du fongicide. De plus, la métabolisation des stéréoisomères, sous contrôle enzymatique, ne se produit pas selon le même chemin ni à la même vitesse, de sorte que la composition d'un mélange stéréoisomérique en expérience change continuellement avec la durée de l'incubation. Selon les cas, il y aura accumulation du stéréoisomère actif, ou d'un autre, indifférent ou antagoniste. Ces phénomènes, liés à la stéréoisomérisation, interviennent dans ce que nous appelons persistance, rémanence et résistance. Les produits pesticides subissent principalement des oxydations, des réductions, des hydrolyses et des réactions de conjugaison.

L'oxydation microsomiale du profénofos désactive l'énantiomère dextrogyre mais accroît l'activité de l'énantiomère lévogyre d'un facteur 34. L'interprétation de ces faits a été la suivante : sur le (+) profénofos, le groupe O-Aryl est dans la disposition spatiale convenable pour réagir avec le résidu séryle de l'acétylcholinestérase ; sur l'autre énantiomère, c'est le groupe sulfoxyde plus lent à la substitution qui tient cette place, sa durée de vie est donc augmentée. Le mévinphos offre un autre exemple d'une différence de métabolisation de stéréoisomères : le diastéréoisomère de configuration *E* est rapidement déméthylé par une glutathion *S*-transférase, tandis que le diastéréoisomère *Z* subit une hydrolyse en diméthylphosphate.

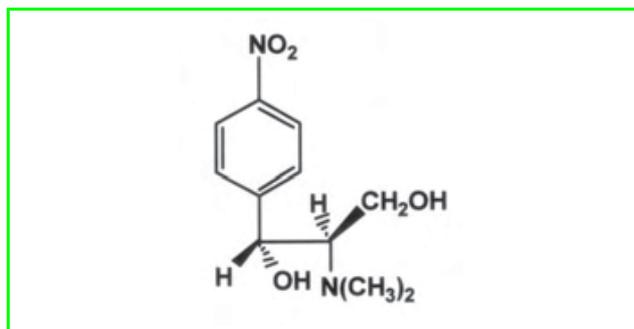


Figure 3 - Base chirale utilisée pour dédoubler l'acide *trans*-chrysanthémique.

Les médiateurs chimiques, phéromones, hormones juvéniles, répulsifs, inappétants, présentent des cas nombreux de stéréoisomérisation et montrent des activités très spécifiques, soit qu'un seul stéréoisomère soit reconnu, soit que l'activité décroisse très rapidement en dehors d'étroites limites de composition stéréoisomérique. Ainsi, l'hormone juvénile naturelle HJ I est 12 000 fois plus active que son énantiomère sur les larves de ver à soie, ce qui démontre une très grande énantiosélectivité de son récepteur ; 0,04 µg par larve suffit pour induire 50 % de mues larvaires, attestant aussi une très grande sensibilité. La 4-méthyl-3-heptanone est la phéromone d'alarme d'*Atta texana* ; l'énantiomère S est environ 400 fois plus actif que l'énantiomère R. La littérature cite un coléoptère ayant pour phéromone d'agrégation une lactone chirale dont il ne reconnaît que le mélange des énantiomères en proportion (R)/(S) = 85/15.

## Synthèse de pesticides chiraux

La sécurité et l'efficacité imposent de commercialiser autant que possible des produits étroitement ciblés, ce qui conduit donc à séparer les stéréoisomères. Il existe aujourd'hui des méthodes permettant d'obtenir des molécules énantio-pures. Une réaction est stéréospécifique lorsque la configuration du produit est liée à celle du réactif. Appliquée à chacun de deux énantiomères, elle conduit à partir de l'un au produit énantiomère de celui obtenu avec l'autre ; appliquée à chacun de deux diastéréoisomères E et Z, elle conduit à partir de l'un au produit de configuration différente de celui obtenu de l'autre. Une réaction est stéréosélective lorsqu'elle conduit à des stéréoisomères en proportions différentes. Le coût, la réglementation et l'image écologique du produit sont les principaux facteurs qui dirigent le choix des fabricants. Trois stratégies de production ont été retenues.

- La synthèse classique conduit à des racémiques, et l'on s'efforce ensuite de séparer les énantiomères. La méthode la plus ancienne et la plus suivie par les chimistes a consisté à les transformer en diastéréoisomères par réaction avec un produit énantio-mériquement pur ; sachant que les diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes, ils cristallisent dans des systèmes et des conditions différentes par exemple.

Ce procédé est mis plusieurs fois en œuvre dans la synthèse industrielle de la deltaméthrine. Cette molécule est un ester dont à la fois la partie carboxylique et la partie alcoolique sont chirales. Les deux énantiomères de l'acide *trans*-chrysanthémique, précurseur de la deltaméthrine, sont transformés en sels diastéréoisomères d'ammonium de la

base chirale représentée figure 3. Des deux sels, seul cristallise celui de l'acide (+) *trans*-chrysanthémique ; il est séparé de l'autre par filtration. Par des voies différentes utilisant des réactions stéréospécifiques, les deux acides sont transformés en acide (1*R*,3*R*) 3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane-carboxylique, puis en chlorure d'acide (figure 4). Aucun des deux énantiomères de l'acide *trans*-chrysanthémique n'est perdu. Pour la partie alcoolique, on construit le 2-(3-phénoxyphényl)-2-hydroxyacétonitrile racémique (figure 5). Dans un solvant non dévoilé, les deux énantiomères de cette cyanhydrine forment deux esters diastéréoisomères avec le chlorure d'acide : l'un précipite, c'est la deltaméthrine, l'autre reste en solution. Racémisé par un agent alcalin, il peut être converti quantitativement en deltaméthrine [12].

Le même procédé, combinant la cristallisation d'un diastéréoisomère à la racémisation de l'autre, a été appliqué dans la synthèse du paclobutrazole [13].

- La seconde stratégie pour séparer les constituants d'un racémique utilise le fait qu'ils réagissent à des vitesses différentes avec un réactif asymétrique ; une estérase isolée d'*Arthrobacter globiformis* et génétiquement modifiée hydrolyse sélectivement le (1*R*,3*S*) chrysanthémate d'éthyle dans un mélange d'esters (1*R*,3*S*) et (1*R*,3*R*) [14].

Le glufosinate-ammonium, avec un carbone asymétrique, est commercialisé sous forme racémique ; des transaminases ont été utilisées pour préparer sélectivement l'énantiomère de configuration S. La lipase pancréatique du porc a aussi permis d'obtenir séparément les deux énantiomères du tétraconazole [15].

- On peut enfin partir de synthons chiraux, naturels ( $\alpha$ -pinène, menthol...) ou de synthèse ; c'est ce qu'illustre la dernière étape de la synthèse de la deltaméthrine.

La mise au point de catalyseurs chiraux d'hydrogénation a successivement amélioré la stéréosélectivité de la synthèse du métolachlore : en 1985, un catalyseur au rhodium donnait une pureté optique de 69 % ; en 1986, il était suivi d'un catalyseur à base d'iridium, puis en 1992-93, d'un autre encore plus efficace (79 %) [16].

La (R)-valine lévogyre est utilisée par Zoecon pour synthétiser le fluvalinate [17]. Commercialisé d'abord sous forme du mélange de quatre stéréoisomères (fluvalinate), ce

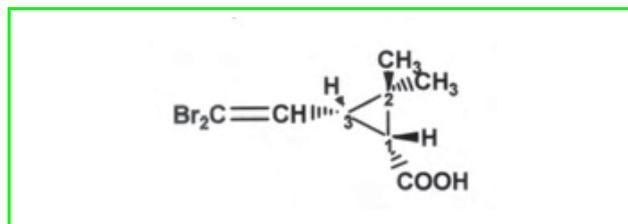


Figure 4 - Acide (1*R*,3*R*) 3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane-carboxylique.

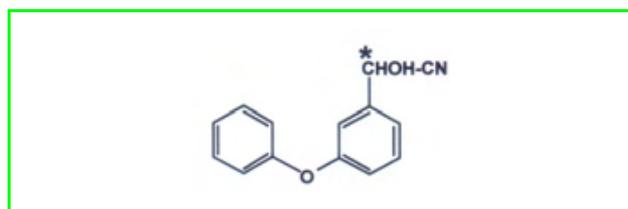


Figure 5 - Le 2-(3-phénoxyphényl)-2-hydroxyacétonitrile.

produit est réduit aujourd'hui à un couple de diastéréoisomères : tau-fluvalinate, ( $2R,\alpha R$ ) et ( $2R,\alpha S$ ). Le stéréoisomère ( $2R,\alpha S$ ) s'est en effet révélé quatre fois plus actif que le racémique. On prépare donc le tau-fluvalinate à partir de l'énantiomère de la valine naturelle (les aminoacides naturels sont de configuration S), mais la partie alcoolique de l'ester n'a pas été résolue.

La meilleure façon de se procurer ces synthons est de réaliser une étape de leur synthèse par biocatalyse. Il y a plus de 3 000 enzymes disponibles [18]. Efficaces, fonctionnant à température et pression ambiantes, souvent dans l'eau, stéréosélectifs, les biocatalyseurs offrent de grands avantages. Stauffer Chemical a expérimenté une voie partant de l'ester méthylique de l'acide ( $R,S$ )-2-chloropropanoïque (racémique) pour obtenir, grâce à une lipase de *Candida cylindracea*, l'acide ( $S$ )-2-chloropropanoïque à 95 % de pureté optique avec un rendement de 30 %. Zeneca (ICI) a fait mieux avec une 2-haloacide-déhalogénase d'*Escherichia coli* pour transformer l'acide ( $R,S$ )-2-chloropropanoïque racémique en acide ( $S$ )-2-chloropropanoïque et acide ( $S$ )-lactique. Le premier, dont la production dépasse 2 000 tonnes par an, est la base de nombreux herbicides (mécoprop-P, fluazifop-P...).

Sumimoto synthétise des alcools pour pyréthrinoïdes en partant de l'acétate racémique grâce à une lipase qui n'hydrolyse que l'ester de configuration  $R$ . Le mélange d'alcool  $R$  et d'acétate  $S$  est estérifié par l'acide nitrique fumant ou le chlorure de méthanesulfonyle, le mélange résultant est hydrolysé avec inversion de configuration du nitrate ou du mésitylate pour donner l'alcool de configuration  $S$  souhaité [19]. Des ( $R$ )- et ( $S$ )-oxynitrilases sont aussi disponibles à l'échelle industrielle ; elles catalysent efficacement et stéréospécifiquement des aldéhydes en ( $R$ )- et ( $S$ )-cyanhydrines pouvant être employées dans la synthèse de pyréthrinoïdes.

Les stéréoisomères du propiconazole ont montré *in vitro* une activité stéréosélective contre *Ustilago madis*. Ceux de configuration ( $S$ ) étant les plus actifs, deux approches, à l'aide d'un catalyseur chimique chiral d'hydrogénation (complexe du ruthénium) et par catalyse enzymatique (( $L$ )-lactate déshydrogénase), ont été étudiées pour mettre au point une synthèse stéréosélective ; l'une et l'autre ont donné les résultats escomptés. Néanmoins, la complémentarité biologique des quatre stéréoisomères paraît justifier la commercialisation du mélange.

Bien que l'on ait préparé des organophosphates énantiopurs (méthamidophos, acéphate...) [20] et que leur activité biologique soit stéréodépendante, aucun insecticide de cette famille n'est encore commercialisé sous une forme stéréochimique pure.

Six hormones juvéniles d'insectes ont été identifiées en 1907. Ces substances induisent des mues larvaires ; lorsque l'insecte cesse de les synthétiser, il subit une mue imaginaire en nymphe d'où sort l'adulte capable de se reproduire. En fournissant ces hormones artificiellement à un insecte, on l'empêche d'atteindre son stade adulte et les populations futures sont limitées. L'hormone juvénile HJ I a été synthétisée sous forme énantiopure en 1988 et son énantiomère a été obtenu en 1990 [21]. La synthèse de ces produits mobilise toutes les ressources de la chimie énantiométrique.

## Analyse de pesticides chiraux

Des méthodes analytiques sont nécessaires pour identifier les différents stéréoisomères et mesurer leurs

concentrations dans notre nourriture et dans notre environnement. Nous ne parlerons ici que de l'analyse de traces destinée à suivre le devenir des produits après un traitement phytosanitaire. La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) équipée de colonnes à phases chirales est la technique la plus appropriée et la plus utilisée à cette fin [22].

A tort, les limites maximales de résidus autorisées, fixées par les réglementations, ne distinguent qu'exceptionnellement les stéréoisomères ; or nous avons vu qu'ils présentent presque toujours des toxicités différentes. Il n'est donc pas indifférent que le résidu du mélange de deux énantiomères soit composé à 90 % de l'énantiomère le plus toxique ou à 90 % de l'autre. En outre, des diastéréoisomères engendrés par des épimérisations métaboliques, ou sous l'effet d'agents chimiques ou de la lumière et encore plus toxiques, peuvent s'être formés.

Puisque les diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes, il n'est pas nécessaire pour les séparer de disposer de colonnes à phase chirale. On peut aussi séparer des énantiomères à l'aide de phases chromatographiques achirales lorsqu'ils présentent des groupes fonctionnels pouvant être dérivés en diastéréoisomères ; des acides chiraux énantiomères peuvent ainsi être transformés en esters d'alcool chiral. Les esters diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes qui sont exploitées pour les séparer.

Des méthodes ont été proposées pour séparer les isomères de pesticides chiraux à l'aide de phases stationnaires chirales de différents types [23]. A titre d'exemple, nous donnons les résultats d'une étude de protocoles en vue d'analyser des résidus d'insecticides pyréthrinoïdes et de triazoles fongicides dans les poireaux, et de métalaxyl dans les fraises. La deltaméthrine commerciale utilisée pour les traitements ne contenait en principe qu'un stéréoisomère ; la lambda-cyhalothrine, l' $\alpha$ -cyperméthrine, la bifenthrine, le métalaxyl, l'alphaméthrine, le tébuconazole et l'hexaconazole étaient utilisés sous forme racémique ; le tau-fluvalinate contenait deux diastéréoisomères ; le cyproconazole et le propiconazole étaient des mélanges de quatre diastéréoisomères. On devrait toujours s'assurer qu'aucune racémisation des centres chiraux n'intervient en cours d'analyse.

Par l'usage d'une phase stationnaire chirale, chaque énantiomère d'un couple forme un complexe par interaction spécifique avec la surface de la phase chirale ; ces complexes constituent un couple diastéréoisomérique. Dans l'étude que nous rapportons [11], deux phases de Pirkle avaient été sélectionnées : l'une est constituée d'un produit  $\pi$ -accepteur, la ( $R$ )- $N$ -(3,4-dinitro-1-benzoyl)phénylglycine greffée de manière covalente à la silice porteuse de groupes éthoxy-aminopropyles ; dans l'autre phase, la même silice est liée à un produit  $\sigma$ -donneur, la ( $S$ )-1-( $\alpha$ -naphtyl)éthylaminocarbonyl-( $S$ )-*tert*-leucine.

De nombreuses méthodes analytiques appliquées aux pyréthrinoïdes figurent dans la littérature. Nous avons utilisé l'acétonitrile et l'hexane pour extraire les pyréthrinoïdes, le méthanol et le dichlorométhane pour le métalaxyl, l'acétonitrile et le dichlorométhane pour les triazoles. Nous avons procédé à l'analyse des extraits en chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec différentes colonnes achirales et différents détecteurs. De plus, tous les extraits ont été analysés par CLHP avec un détecteur à barrette de diodes et les phases stationnaires indiquées plus haut. En CPG avec des phases stationnaires achirales, les paires

d'énantiomères ne sont pas séparées, chacune se signale donc par un unique pic chromatographique. Lorsque les conditions d'analyse sont optimales, les diastéréoisomères se signalent par des pics séparés. En CLHP et phases stationnaires chirales, les énantiomères et les diastéréoisomères se signalent par des pics séparés.

L'analyse des chromatogrammes obtenus nous a montré que l' $\alpha$ -cyperméthrine n'était constituée que d'une paire d'énantiomères à la fois dans le produit commercial et dans l'extrait de poireau, conformément à la déclaration commerciale ; le tau-fluvalinate n'était constitué que de deux diastéréoisomères ; la bifenthrine était constituée d'une paire d'énantiomères. Alors que l'on n'attendait pour chacune qu'un couple d'énantiomères, la lambda-cyhalothrine et l'alpaméthrine se sont signalées par la présence de quatre stéréoisomères, deux à deux énantiomères, l'un des couples d'énantiomères étant moins abondant que l'autre (rapports respectifs 32 % et 7 % dans le standard) ; l'esfenvalérate et la deltaméthrine ont montré, à côté du stéréoisomère attendu, la présence d'un diastéréoisomère ; le métalaxyl, le tébuconazole, l'hexaconazole étaient bien constitués d'une seule paire d'énantiomères, et le cyproconazole de quatre stéréoisomères deux à deux énantiomères. A l'évidence, la lambda-cyhalothrine, l'alpaméthrine, l'esfenvalérate et la deltaméthrine avaient donc subi des stéréoisomérisations. L'épimérisation de l'esfenvalérate dans l'éthanol suit une loi de vitesse du premier ordre avec une demi-vie de 10,5 jours à 20 °C ; pour la lambda-cyhalothrine, dans les mêmes conditions, ce temps est de 9,5 jours, et il est de 36 jours pour l'alpaméthrine.

Cet exemple montre qu'il est indispensable de contrôler la composition stéréoisomérique des produits pendant leur stockage, ainsi qu'au cours des études pharmacologiques, métaboliques et toxicologiques. Des précautions doivent être prises dans les formulations et au cours des protocoles analytiques pour éviter l'emploi de solvants et d'adsorbants susceptibles d'induire ces stéréoisomérisations ; en particulier, le méthanol devrait être exclu des analyses de pyréthrinoïdes. Le dosage immunoenzymatique (ELISA : « enzyme linked immunosorbent assay ») que nous avons comparé à l'analyse chromatographique dans le cas du métalaxyl nous a donné des résultats peu satisfaisants au point de vue de leur reproductibilité ; des interactions stéréosélectives entre stéréoisomères et anticorps chiraux ont été invoquées pour interpréter cette difficulté [24].

## Conclusion

Les connaissances accumulées sur la diversité des effets biologiques des stéréoisomères font prévoir que les exigences de mise sur le marché de molécules stéréoisomériques seront de plus en plus grandes. Depuis la découverte de la chiralité par Pasteur au XIX<sup>e</sup> siècle et l'explication qui en a été donnée par l'hypothèse du carbone tétraédrique de Le Bel et Van't Hoff, les chimistes s'efforcent de mettre au point des méthodes de synthèse permettant d'accéder à des molécules stéréochimiquement pures, et des méthodes d'analyse grâce auxquelles on peut suivre leurs parcours, distributions et transformations individuels. Ces recherches sont d'autant plus justifiées qu'il s'agit de molécules dont on attend une action sur des espèces vivantes, sachant que cette action dépend de leur reconnaissance par des récepteurs ou enzymes eux-mêmes chiraux.

Après la recherche intensive et la mise au point de catalyseurs chiraux, les chimistes ont maintenant à leur disposition des biocatalyseurs de plus en plus nombreux et faciles d'emploi ; on peut donc aussi prévoir des changements déterminants et rapides dans les procédés de fabrication et la disponibilité de standards analytiques stéréochimiquement purs qui convaincront les fabricants, utilisateurs et pouvoirs publics chargés des réglementations, de l'individualité pharmacologique et toxicologique des stéréoisomères.

## Références

- [1] Riest M., Testa B., Carrupt P.-A., Jung M., Schurig V., *Chirality*, **1995**, 7, p. 396.
- [2] *Index phytosanitaire*, 42<sup>e</sup> édition, ACTA, Paris, **2006**.
- [3] Panico R., Richer J.-C., *Nomenclature IUPAC des composés organiques*, Masson, **1994**.
- [4] a) Eliel E.L., Wilen S.H., *Stéréochimie des composés organiques*, Tec & Doc, **1996** ; b) Jacques J., Collet A., Wilen S.H., *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley InterScience, **1981** ; c) Kagan H.B., Fiaud J.C., *Topics in Stereochemistry*, E.L. Eliel, S.H. Wilen (eds), Interscience, **1988**, 18, p. 249.
- [5] *The Pesticide Manual*, C. Tomlin (ed), 13<sup>th</sup> ed., BCPC, **2003**.
- [6] Kurihara N., Miyamoto J., *Chirality in Agrochemicals*, J. Wiley & Sons, **1998**.
- [7] a) Ariens E.J., *Stereochemistry and Biological Activity of Drugs*, E.J. Ariens, W. Soudijn, P.B.M.W.M. Timmermans (eds), Blackwell, Oxford, **1983**, p. 11-32 ; Ariens E.J., van Rensen J.J.S., Welling W., *Stereoselectivity of Pesticides*, Elsevier, **1988**.
- [8] Gozzo F., Carelli A., Carzaniga R., Farina G., Arnoldi A., Lamb D., Kelly S.L., *Pestic. Biochem.*, **1995**, 53, p. 10.
- [9] Baloch R.I., Mercer E.I., *Phytochemistry*, **1987**, 26, p. 663.
- [10] Deas A.H.B., Carter G.A., Clark T., Clifford D.R., James C.S., *Pestic. Biochem. Physiol.*, **1986**, 26, p. 10.
- [11] a) Fournier J., *Intern. Symposium Pesticides in food in Mediterranean countries*, Cagliari, **1999**, p. 21-30 ; b) Sabik H., Petay V., Bakasse M., Auger F., Menou S., thèses et DEA au Laboratoire de chimie bioorganique de l'Université d'Angers, entre **1991** et **1997** ; thèses soutenues à Angers (France) et El Jadida (Maroc) ; DEA soutenus à Nantes.
- [12] Naumann K., *Chemistry of Plant Protection; Synthetic Pyrethroid Insecticides: Chemistry and Patents*, W.S. Bowers, W. Ebing, D. Martin, R. Wegler (eds), Springer-Verlag, **1990**, 5.
- [13] Black S.N., Willalls L.J., Davey R.J., Moffatt F., Jones R.V.H., McEwan D.M., Sadler D.E., *Tetrahedron*, **1989**, 45, p. 2677.
- [14] Nishizawa M., Shimizu M., Ohkawa H., Kanaoka M., *Appl. Environ. Microbiol.*, **1995**, 61, p. 3208.
- [15] Bianchi D., Cesti P., Spezia S., Garavaglia C., Mirena L., *J. Agric. Food Chem.*, **1991**, 39, p. 197.
- [16] Spindler F., Früh T., *Chirality in Agrochemicals*, N. Kurihara, J. Miyamoto (eds), J. Wiley & Sons, **1998**, p. 141-173.
- [17] Poppe L., Novak L., *Selective Biocatalysis, A synthetic Approach*, VCH, **1992**.
- [18] Bensoussan C., *L'Act. Chim.*, août-sept. **2002**, p. 48.
- [19] Danda H., Nagatomi T., Maheara A., Umemura T., *Tetrahedron*, **1991**, 47, p. 8701.
- [20] Sasaki M., *J. Pestic. Sci.*, **1996**, 50(20), p. 193.
- [21] a) Mori K., Fujiwhara M., *Tetrahedron*, **1988**, 44, p. 343 ; b) Mori K., Fujiwhara M., *Liebigs Ann. Chem.*, **1990**, p. 369.
- [22] a) Beesley T.E., Scott R.P., *Chiral Chromatography*, J. Wiley & Sons, **1998** ; b) Schreiber P., Bernreuther A., Huffer M., *Analysis of Chiral Organic Molecules*, Walter de Gruyter, **1995**.
- [23] a) Pirkle W.H., Finn J.M., *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, p. 2935 ; b) *Chiral Separations Methods and Protocols*, G. Gübitz, M.G. Schmid (eds), Himana Press, **2004**.
- [24] Bakasse M., Braci M., Fournier J., *Pesticides en milieux tropical et tempéré*, Groupe Français des Pesticides (ed), CIRAD-Montpellier, **1995**, p. 23-29.



**Josette Fournier**

est professeur hors classe des universités\*.

\* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.  
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr

# La chimie extraordinaire de Jules Verne

Xavier Bataille et Lionel Dupuy

Tout le monde a en tête les noms des grands romans de Jules Verne qui ont marqué notre enfance et que nous rappelons de temps en temps le passage devant une librairie où trônent ces magnifiques cartonnages rouges de la collection Hetzel. En allant puiser dans son imagination et dans la science de son époque de quoi surprendre et faire rêver ses lecteurs, il est pour beaucoup le fondateur du roman d'anticipation et le créateur de la science-fiction.



Jules Verne (Nantes, 1828-Amiens, 1905), vers 1856.

On ne s'en souvient peut-être plus, mais Jules Verne a aussi truffé ses romans de chimie [1] et celle-ci occupe une place relativement importante dans son œuvre. La célébration en 2005 du centenaire de la mort de l'auteur a été l'occasion pour la communauté scientifique de se replonger dans l'extraordinaire œuvre de l'un des auteurs les plus lus et les plus traduits dans le monde.

Jules Verne est né à Nantes le 8 février 1828, d'un père magistrat et d'une mère issue d'une famille aisée qui comptait des navigateurs et des armateurs. Se destinant à prendre la succession de son père, il étudia le droit et soutint une thèse. Il partit alors tenter sa chance sur Paris. Admirateur d'Alexandre Dumas (1762-1806), mais aussi de Walter Scott (1771-1832), James Fenimore Cooper (1789-1851) ou encore d'Edgar Poe (1809-1849), il commença l'écriture de nombreux récits dont le contenu préfigure déjà les futurs *Voyages Extraordinaires*.

Il n'était donc pas scientifique mais comptait de nombreux scientifiques et explorateurs dans son entourage. Quand il choisit dans les années 1860-65 de se lancer dans le roman scientifique et géographique, tout naturellement il balaie l'ensemble de la science de son époque, et donc aussi la chimie alors en plein développement. C'est en fait grâce à la rencontre d'un grand éditeur, Pierre-Jules Hetzel (1814-1891), que Jules Verne devient célèbre, notamment après la publication en 1862-63 du fameux *Cinq semaines en ballon*. A des amis, au début de sa carrière, il déclare ainsi : « *Je viens d'écrire un roman d'une forme nouvelle [...]. S'il réussit, ce sera le filon de la mine d'or* » [2]. Ce dernier constitua le début d'une longue lignée de romans, qui prendra fin à la mort de l'auteur en 1905.

Jules Verne est ainsi connu pour l'intérêt qu'il porte à la science, la technique et la technologie de son époque, merveilleusement mises en scène dans le cadre des *Voyages Extraordinaires*. L'objectif des romans qui composent ce corpus est d'ailleurs clairement explicité par Hetzel : il s'agit ainsi de « *résumer toutes les connaissances géographiques, géologiques, physiques, astronomiques amassées par la science moderne et de refaire [...] l'histoire de l'univers* » (avertissement de l'éditeur, dans *Voyages et aventures du Capitaine Hatteras*, 1866).

Partant du choix éditorial d'enseigner de façon ludique et divertissante à la jeunesse de l'époque la science et la technique de la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, il n'est donc pas étonnant de retrouver dans ses romans des éléments qui se rapportent de près ou de loin à la chimie. Qu'elle soit réelle ou imaginaire, primordiale ou secondaire, cette dernière occupe une place importante dans l'œuvre de cet homme profondément épris de sciences.

A partir de l'analyse de quelques romans de l'auteur, intéressons-nous alors à la manière dont il traite la chimie, véritable source d'inspiration pour son imagination débordante. Jules Verne ayant écrit 80 romans et nouvelles (62 romans composant le corpus des *Voyages Extraordinaires*), nous nous limiterons ici à l'analyse de quelques passages concernant la manière dont il use (et abuse parfois !) de la chimie.

## **Voyage au centre de la Terre : une alchimie moderne...**

Ayant découvert un manuscrit runique ancien indiquant la possibilité d'aller au centre de la Terre, un savant, son neveu et leur guide entreprennent ce voyage en pénétrant dans les entrailles d'un volcan inactif d'Islande, le Sneffells.

Parmi les romans les plus célèbres de Jules Verne, *Voyage au centre de la Terre* (1864) est l'un de ceux où la chimie occupe une place prépondérante, notamment à travers l'un de ses personnages principaux, le professeur



Portrait d'Otto Lidenbrock dans *Voyage au centre de la Terre*.

Lidenbrock, ainsi décrit : « professeur au *Johannaem* et fais[ant] un cours de minéralogie. » Sa notoriété est telle, d'ailleurs, que « MM. Humphry Davy, de Humboldt, les capitaines Franklin et Sabine, ne manquèrent pas de lui rendre visite à leur passage à Hambourg. MM. Becquerel, Ebelmen, Brewster, Dumas, Milne-Edwards, Sainte-Claire Deville, aimaient à le consulter sur des questions les plus palpitantes de la chimie » [3]. Ici, Jules Verne choisit de prendre les grands noms de la science en balayant le XIX<sup>e</sup> siècle [4] : Humphry Davy (1778-1829) côtoie Alexandre von Humboldt (1769-1859), mais aussi les chimistes Jean-Baptiste Dumas [5] (1800-1884) et Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881), tout comme Edmond Becquerel (1820-1891), père d'Henri Becquerel, le pseudo-découvreur de la radioactivité [6].

Selon le roman, le professeur Lidenbrock a fait paraître en 1853 un « *Traité de Cristallographie transcendante* ». Ce traité, purement imaginaire évidemment, « cristallise » parfaitement le contexte dans lequel Jules Verne rédige ses romans, ainsi que ses intentions. Car si la cristallographie existe réellement, son association avec l'adjectif « transcendante » semble constituer une référence à l'alchimie [7]. En mêlant la cristallographie (science très importante au XIX<sup>e</sup> siècle) à l'alchimie (discipline caduque à l'époque de Verne), la science réelle est ainsi associée à l'imaginaire. C'est par ce genre de petits clins d'œil que l'auteur montre sa volonté de dépasser les disciplines purement scientifiques, toujours un peu austères, dans le but de renforcer le caractère extraordinaire des voyages qu'il nous propose.

D'autres éléments caractérisent Lidenbrock : « A la cassure, à l'aspect, à la dureté, à la fusibilité, au son, à l'odeur, au goût d'un minéral quelconque, il le classait sans hésiter parmi les six cents espèces que la science compte

aujourd'hui » ; quant à sa collection de roches, le narrateur nous explique que « Tous les échantillons du règne minéral s'y trouvaient étiquetés avec l'ordre le plus parfait, suivant les trois grandes divisions des minéraux inflammables, métalliques et lithoïdes. » Ce professeur est ainsi, selon l'image que l'auteur veut lui donner, l'archétype de l'homme de science de la fin du XIX<sup>e</sup>, à la fois raisonné (mais pas toujours raisonnable), consciencieux, méthodique, mais aussi très fantaisiste.

Jules Verne utilise aussi dans son texte des figures de rhétorique, telles que la comparaison ou l'image, qui reprennent des éléments des sciences de la Terre et de la vie (et plus particulièrement ici de la vulcanologie). Il parle ainsi de « laboratoire culinaire », d'« imagination volcanique », ou encore : « Quelle gloire attend M. Lidenbrock et rejaillira sur son compagnon », « Mais il fallait de telles épreuves pour provoquer chez le professeur un pareil épanchement », etc. Toutes ces références renvoient indirectement aussi au contenu même du voyage qui s'effectue grâce à deux portes d'entrée naturelles dans l'imaginaire vernien : le Sneffels, volcan éteint d'Islande, et le Stromboli, volcan actif des îles Éoliennes en Italie. La géochimie occupe ainsi une place centrale dans ce roman où les héros ne manqueront pas de remonter l'échelle des temps géologiques en observant régulièrement au cours de leur périple des formations géologiques aussi diverses qu'inattendues. La vision de la science en général et des sciences de la Terre, en particulier dans ce roman, est plus celle d'un naturaliste, ce que l'on peut constater par le vocabulaire employé : « Mais lorsqu'on se trouve en présence des cristallisations rhomboédriques, des résines rétinaspaltes, des ghélénites, des fangasites, des molybdates de plomb, des tungstates de manganèse et titanites de zircon, il est permis à la langue la plus adroite de fourcher. » Le professeur Lidenbrock ayant quelques problèmes d'élocution, le narrateur ne manque pas de rappeler que la science de son époque procède déjà d'une complexité lexicale que parfois même les plus grands spécialistes ont du mal à s'approprier !

Après avoir voyagé au centre de la Terre, voyageons maintenant au fond des océans, grâce au roman incontestablement le plus célèbre de Jules Verne : *Vingt mille lieues sous les mers*.

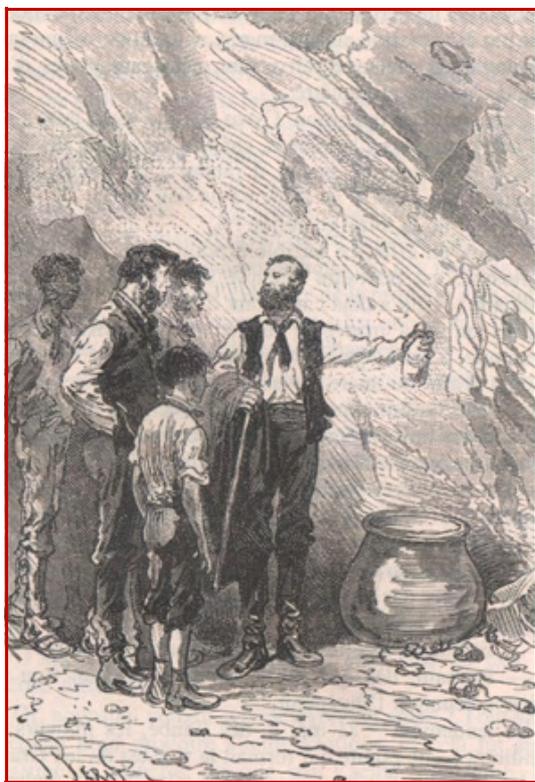
## **Vingt mille lieues sous les mers : la chimie toute puissante**

S'il est un environnement qui fascine Jules Verne au plus haut point, et que l'on retrouve constamment dans son œuvre, ce sont bien les océans et fonds sous-marins. *Vingt mille lieues sous les mers* (1869) est ainsi l'occasion pour ce dernier de nous faire plonger au plus profond d'un univers alors totalement inconnu pour les hommes de l'époque, et qui est aussi source d'interrogations multiples, *a fortiori* depuis que le capitaine Nemo y a élu domicile.

Tout comme dans *Voyage au centre de la Terre*, l'un des membres de l'aventure est un scientifique : le professeur Aronnax, en sa « qualité de professeur suppléant au Muséum d'histoire naturelle de Paris », haut lieu de la science française, est ainsi l'auteur d'« un ouvrage in-quarto en deux volumes intitulé : *Les mystères des grands fonds sous-marins*. » Une fois de plus sont clairement mêlées les deux dimensions fondamentales de l'œuvre de Jules Verne : la science (l'étude des fonds sous-marins) et l'imaginaire (leurs mystères...).

Ce professeur Aronnax va ainsi faire la connaissance du célèbre capitaine Nemo et de son Nautilus, engin submersible aussi mystérieux que son concepteur. Le chapitre XI de la première partie, intitulé « *Le Nautilus* », constitue une description complète et précise de ce sous-marin très en avance sur son époque et luxueusement aménagé. Douze mille ouvrages composent la bibliothèque du capitaine Nemo : « *Mais la science, plus particulièrement, faisait les frais de cette bibliothèque ; les livres de mécanique, de balistique, d'hydrographie, de météorologie, de géographie, de géologie, etc., y tenaient une place non moins importante que les ouvrages d'histoire naturelle, et je compris qu'ils formaient la principale étude du capitaine. Je vis là tout le Humboldt, tout l'Arago, les travaux de Foucault, d'Henri Sainte-Claire Deville, de Chasles, de Milne-Edwards, de Quatrefages, de Tyndall, de Faraday, de Berthelot, de l'abbé Secchi, de Petermann, du commandant Maury, d'Agassiz, etc. [...]* ». On retrouve Humboldt et Sainte-Claire Deville, si chers à Jules Verne ! Mais également Marcellin Berthelot (1827-1907), haute autorité de la chimie de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, anti-atomiste aujourd'hui décrié [8].

Dans ce livre en effet, la science occupe aussi une place à part entière, davantage encore dans le chapitre suivant qui donne quelques clefs de compréhension sur le système de propulsion employé par ce mystérieux sous-marin : « *Tout par l'électricité* ». L'électricité est l'« *âme du monde* » pour Jules Verne (*Robur le Conquérant*, 1886). Dans le Nautilus, cette électricité, dit le capitaine Nemo, est « *l'âme de mes appareils mécaniques* ». Le capitaine Nemo produit ainsi de l'électricité pour propulser son sous-marin et donne au passage un cours de chimie pure au professeur Aronnax : « *Vous connaissez la composition de l'eau de mer. Sur mille grammes on trouve quatre-vingt-seize centièmes et demi d'eau, et deux centièmes deux tiers environ de chlorure de sodium ; puis, en petite quantité, des chlorures de*



L'ingénieur Cyrus Smith fabrique de la nitro-glycérine dans *L'Île Mystérieuse*.

*magnésium et de potassium, du bromure de magnésium, du sulfate de magnésie, du sulfate et du carbonate de chaux. Vous voyez donc que le chlorure de sodium s'y rencontre dans une proportion notable. Or, c'est ce sodium que j'extrais de l'eau de mer et dont je compose mes éléments.* » L'objet du cours n'est pas tant de donner une leçon à Aronnax, dont le capitaine Nemo a lu les travaux, que de lui montrer surtout à quel point il est passé maître dans l'art d'utiliser cette nouvelle énergie source de bien grands espoirs pour l'époque.

Quelques années plus tard, Jules Verne donne avec *L'Île Mystérieuse* une suite indirecte à *Vingt mille lieues sous les mers*, où la chimie occupe cette fois une place essentielle puisque c'est elle qui va permettre à nos héros de survivre sur une île mystérieuse à tous points de vue.

### **L'Île Mystérieuse : une chimie bien pratique !**

Avec *Face au drapeau* notamment (1896) (cf. *supra*), *L'Île Mystérieuse* (1873) fait partie des grands romans de Jules Verne dont l'intrigue donne une place centrale à la chimie. Ce roman met en scène des naufragés [9] qui, alors qu'ils sont abandonnés sur une île déserte, vont devoir transformer intégralement les matières premières qui sont mises alors à leur disposition. « *Mes amis, ceci est du minerai de fer, ceci une pyrite, ceci de l'argile, ceci de la chaux, ceci du charbon. Voilà ce que nous donne la nature, et voilà sa part dans le travail commun !* » Or, grâce à la Providence, l'un des personnages principaux est ingénieur, et la science et la technique qu'il possède vont lui permettre de transformer intégralement ces matières premières en produits de consommation courante. La chimie intervient notamment lorsqu'il s'agit de fabriquer un explosif suffisamment puissant pour mettre à jour un déversoir naturel granitique. Or, comme la narration du récit se déroule en 1865, il est impossible pour Jules Verne de parler de la dynamite, puisque sa découverte date de 1866, ce que signale d'ailleurs parfaitement l'auteur. Cyrus Smith, l'ingénieur, va ainsi fabriquer un autre explosif : « *Voilà de la nitro-glycérine !* », découverte un peu avant 1850. Durant tout le chapitre XI de la première partie du roman, nos héros, sous les conseils avisés de l'ingénieur, vont fabriquer cet explosif. Les sous-titres de ce chapitre sont d'ailleurs très explicites et montrent à quel point la chimie peut devenir très utile lorsque l'on est perdu sur une île déserte : « *Visite au lac* », « *Le courant indicateur* », « *Les projets de Cyrus Smith* », « *La graisse de dugong* », « *Emploi des pyrites schisteuses* », « *Le sulfate de fer* », « *Comment se fait la glycérine* », « *Le savon* », « *Le salpêtre* », « *Acide sulfurique* », « *Acide azotique* » et « *La nouvelle chute* ».

Les naufragés disposent de toutes les matières premières nécessaires sur leur île, pour autant, dans la réalité, la proximité d'autant de roches si différentes les unes des autres dans un espace aussi restreint est improbable. Mais ici, tout comme l'espace, le temps est réduit, et nos héros vont devoir faire preuve d'imagination et de débrouillardise. Grâce à l'ingénieur, ils vont transformer cette île en une véritable petite colonie américaine.

Celui-ci ne manque d'ailleurs pas de tenir des propos (exprimant évidemment la pensée de Jules Verne) parfois très surprenants au regard du développement récent des piles à combustible : « *Oui, mais l'eau décomposée en ses éléments constitutifs, répondit Cyrus Smith, et décomposée, sans doute, par l'électricité, qui sera devenue alors une force*

puissante et maniable, car toutes les grandes découvertes, par une loi inexplicable, semblent concorder et se compléter au même moment. Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir. Un jour, les soutes des steamers et les tenders des locomotives, au lieu de charbon, seront chargées de ces deux gaz comprimés, qui brûleront dans les foyers avec une énorme puissance calorifique. Ainsi donc, rien à craindre. Tant que cette terre sera habitée elle fournira aux besoins de ses habitants, et ils ne manqueront jamais ni de lumière ni de chaleur, pas plus qu'ils ne manqueront des productions des règnes végétal, minéral ou animal. Je crois donc que lorsque les gisements de houille seront épuisés, on chauffera et on se chauffera avec de l'eau. L'eau est le charbon de l'avenir. »

L'Île Mystérieuse est le roman « chimique » de Jules Verne, à relire sans modération... Si dans ce livre, la science et la chimie sont envisagées de façon positive, utiles au bien de l'Homme, c'est un habit beaucoup plus sombre que leur fait revêtir Jules Verne dans le roman suivant, six ans plus tard.

### **Les Cinq Cents Millions de la Bégum : « Science sans conscience n'est que ruine de l'âme... et du monde ! »**

L'éditeur P.-J. Hetzel propose un jour à Jules Verne un manuscrit intitulé *L'Héritage de Langévol*, qu'il appelle « le roman de l'abbé ». Après lecture, le jugement de l'auteur est sans appel, pour lui ce texte est vraiment très mauvais. Hetzel ne donne alors pas plus de détails sur ce texte, mais ne manque pas de revenir à la charge un peu plus tard, en avouant enfin à Jules Verne l'auteur qui se cache derrière ce texte : Paschal Grousset, dit André Laurie. Car Hetzel a déjà payé le manuscrit, et souhaitant ainsi le publier, il demande alors à l'auteur des *Voyages Extraordinaires* de reprendre le texte pour lui donner une véritable consistance. Jules Verne finit par accepter, ce qui va donner naissance en 1879 au roman *Les Cinq Cents Millions de la Bégum*.

Dans ce roman, le docteur français Sarrasin et l'ingénieur allemand Herr Schultze sont les deux héritiers d'une immense fortune (« Les cinq cents millions de la Bégum ») à partir de laquelle ils vont s'opposer en construisant chacun leur cité idéale. A la cité hygiénique, écologique du Français (France-Ville) s'oppose la cité industrielle et destructrice de l'Allemand (une immense usine à canons, la Cité de l'Acier). Dans cette caricature post-guerre de 1870, l'antagonisme franco-allemand est très présent dans ce texte où la chimie tient une place centrale.

« Cette masse est *Stahlstadt*, la Cité de l'Acier, la ville allemande, la propriété personnelle de Herr Schultze, l'ex-professeur de chimie d'Iéna, devenu, de par les millions de la Bégum, le plus grand travailleur du fer et, spécialement, le plus grand fondeur de canons des deux mondes. »

Cette époque constitue un vrai tournant dans l'écriture de Jules Verne. En effet, à partir de la fin des années 1870, il commence à épuiser un peu son sujet et sa croyance en la science. La guerre et d'autres événements le font évoluer progressivement vers d'autres thématiques, vers un autre regard sur la science et l'Homme [10].

Ce roman caricatural montre très clairement que la science, et plus particulièrement ici la chimie, doit être



L'explosion finale dans *Les Cinq Cents Millions de la Bégum*.

employée avec précaution, et qu'il n'est pas toujours bon de laisser un tel instrument entre des mains destructrices et dénuées de conscience morale. Jules Verne n'a pas toujours été un optimiste du progrès et ce passage en est un témoignage emblématique, même si, évidemment, tout se termine bien dans le roman.

Ce pessimisme ne quittera pas Jules Verne puisque deux autres romans, le *Testament d'un excentrique* (1899) et *Le Château des Carpathes* (1892), mettent eux aussi en scène une utilisation illusoire de la science et la pollution par le pétrole.

### **Le Château des Carpathes : chimie amusante, chimie effrayante**

« Cette histoire n'est pas fantastique, elle n'est que romanesque. » Les premiers mots de l'ouvrage indiquent d'emblée au lecteur que ce qui va suivre doit être considéré avec beaucoup de circonspection. C'est en effet d'une vaste supercherie technologique que les crédules habitants du village de Werst vont être les victimes, ayant l'impression que le château qui domine leur village est réellement hanté. Point de surnaturel en réalité dans cette histoire, mais des illusions d'optique et sonores, simplement projetées comme au cinéma. Ces illusions sont magnifiquement orchestrées par le savant fou Orfanik, pour le compte du baron de Gortz qui souhaite épouvanter une population trop envahissante. « Orfanik était de taille moyenne, maigre, chétif, étique, avec une de ces figures pâles que, dans l'ancien langage, on qualifiait de « chiches-faces ». Signe particulier, il portait une œillère noire sur son œil droit qu'il avait dû perdre dans quelque expérience de physique ou de chimie, et, sur son nez, une paire d'épaisses lunettes dont l'unique verre de myope servait à son œil gauche, allumé d'un regard verdâtre. » Si la chimie est parfois amusante, elle peut aussi être dangereuse et se retourner contre ceux qui tentent de l'appropriiser [11]. On découvre un Jules Verne moraliste et inquiet de certains effets pervers de la science et de la technique.

L'écrivain dénonce ainsi ici deux dérives possibles. La première, c'est qu'une fois de plus la science ne doit pas être mise entre les mains de tout le monde, car elle peut être utilisée à des fins négatives (l'application militaire ayant été pendant très longtemps le principal objectif des bailleurs de fonds de la recherche). La seconde, c'est que l'absence de culture scientifique conduit inévitablement à des incompréhensions pouvant souvent déboucher sur des interprétations irrationnelles, voire même parfois surnaturelles. Ainsi, quand la science et la technique deviennent inaccessibles, faute de vulgarisation adaptée, le décalage entre le monde savant et le monde ignorant génère inévitablement des tensions très longues à atténuer. Pourtant, le XIX<sup>e</sup> siècle, emblème d'un siècle où le progrès scientifique et technique s'est développé à une vitesse prodigieuse, a été particulièrement bien accompagné d'une diffusion des savoirs [12].

Mais les désillusions sont là. Les espoirs en la science sont souvent démesurés au regard de ce qu'elle peut produire de désenchanteur : épidémies, problèmes économiques et sociétaux, guerres. La rancœur fait son œuvre et la science n'y échappe pas. Après une phase d'idéalisation, la science déçoit. Les livres que Jules Verne publie à la fin de sa vie dénoncent de plus en plus les mauvaises utilisations des nouvelles technologies et l'avidité de l'Homme.

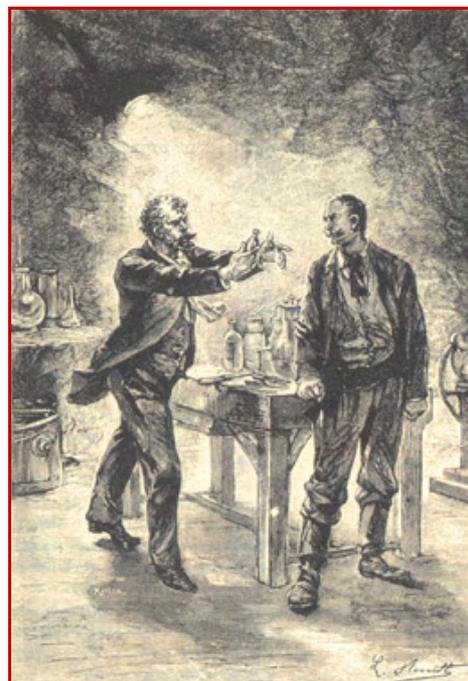
En 1863, dans son célèbre roman *Cinq semaines en ballon*, l'un des protagonistes déclare : « D'ailleurs, dit Kennedy, cela sera peut-être une fort ennuyeuse époque que celle où l'industrie absorbera tout à son profit ! A force d'inventer des machines, les hommes se feront dévorer par elles ! Je me suis toujours figuré que le dernier jour du monde sera celui où quelque immense chaudière chauffée à trois milliards d'atmosphères fera sauter le globe ! - Et j'ajoute, dit Joe, que les Américains n'auront pas été les derniers à travailler à la machine. » N'est-ce pas l'expression la plus parfaite de l'inquiétude qu'une partie de la population peut formuler à l'égard de quelque chose qu'elle ne comprend et ne maîtrise pas ? Cela devient d'ailleurs l'objet central du roman suivant, celui qui donne à la chimie sa place la plus importante : *Face au drapeau*.

### Face au drapeau : l'affaire Eugène Turpin [13]

Dans l'histoire de Jules Verne, il est un roman qui, bien qu'appartenant au corpus des *Voyages Extraordinaires*, demeure relativement peu connu, alors que sa parution s'accompagna d'un procès retentissant.

*Face au drapeau* (1896) met en scène un savant français, Thomas Roch, qui a inventé un explosif bien plus puissant que la dynamite. Alors que différents gouvernements ont refusé de lui payer à prix d'or son invention, il est enlevé par une bande de pirates dirigée par Ker Karraje qui souhaite disposer de l'engin de destruction le plus puissant jamais inventé par l'Homme. Mais à la fin du récit, face au drapeau tricolore érigé par un navire français, Thomas Roch se ravise : renonçant à tout détruire, il retourne finalement son arme contre lui et ses geôliers.

Mais comme Jules Verne s'est inspiré d'un chimiste bien réel, cela lui valut un procès en 1896-97. Car un homme s'est reconnu dans le roman (à juste titre d'ailleurs) et a décidé de mettre sur la place publique la diffamation dont il est prétendu être victime. C'est un chimiste français, Eugène Turpin (1848-1927), inventeur d'un explosif : la mélinite. Jules Verne se défend de s'être inspiré directement de lui



Thomas Roch dans *Face au Drapeau*.

dans son récit, lequel renvoie pourtant très souvent aux difficultés qu'Eugène Turpin a connues lors de la présentation de son invention. Jules Verne, alors défendu par un certain Raymond Poincaré (futur président de la III<sup>e</sup> République de 1913 à 1918), avocat reconnu pour la qualité de ses prestations, gagne son procès ; ce qui n'empêche pas les biographes actuels de l'auteur de voir en Thomas Roch le chimiste français Eugène Turpin [14].

Jules Verne cite d'ailleurs le savant dans son texte, comme pour montrer finalement (par précaution ?) que son aventure, bien que pouvant se rapprocher de l'histoire d'Eugène Turpin, n'en demeure pas moins une pure invention : « Tandis que l'ingénieur Serkō relève avec précision la marche du croiseur, Thomas Roch vient se placer devant le chevalet. Ce chevalet porte trois engins, chargés de l'explosif, auxquels la matière fusante, doit assurer une longue trajectoire, sans qu'il ait été nécessaire de leur imprimer un mouvement de giration, - ce que l'inventeur Turpin avait imaginé pour ses projectiles gyroscopiques. » Nul doute alors que le romancier avait connaissance du chimiste, et que par conséquent, son l'histoire l'ait inspiré directement ou indirectement.

*Face au drapeau* apparaît ici comme une autre déclinaison possible du *Château des Carpathes*, ces deux romans mettant en scène des scientifiques, plus ou moins fous, extravagants, que personne ne reconnaît, et qui par désespoir sont prêts à user de leurs inventions à des fins militaires, donc tragiques. Jules Verne dresse ainsi un tableau bien sombre de la science qui peut conduire certains personnages à des passages à l'acte bien terribles au regard du peu de considération pour leurs inventions.

### La chimie extraordinaire de Jules Verne

A travers ces six exemples [15], qui couvrent l'œuvre de Jules Verne à la fois dans le temps et les thèmes abordés, nous constatons que l'auteur alterne optimisme et pessimisme scientifique, parfois au sein d'un même roman. Tel est le sentiment général de l'écrivain face à une époque

qui met en scène de nombreuses révolutions dans le domaine évidemment des sciences et des techniques, mais aussi de la communication, des transports, de l'hygiène, de la médecine, etc.

Au XIX<sup>e</sup> siècle, la chimie se théorise et s'ouvre à d'autres univers. Elle fait naître les industries d'une Europe toute puissante. Jules Verne, témoin éclairé de son époque, va bien évidemment rendre compte dans ses romans de cette chimie naissante. Tout au long de son œuvre, il distille des messages que le lecteur d'aujourd'hui, avec plus d'un siècle de recul, peut appréhender avec encore plus d'acuité.

Jules Verne a écrit 80 romans et autres nouvelles. Nous n'avons pas abordé ici *De la Terre à la Lune* (1865) et *Autour de la Lune* (1869), ces ouvrages ayant été très largement abordés et commentés dans un précédent article de cette revue [16]. A ces deux romans, Jules Verne propose un troisième volet en publiant *Sans dessus dessous* (1889), dans lequel l'un des protagonistes, le capitaine Nicholl [17], invente la méli-mélonite, un explosif qui va lui servir pour charger un immense canon avec lequel il souhaite modifier l'axe de la Terre dans le but de pouvoir accéder plus facilement aux mines de charbon présentes dans le Pôle Nord. Heureusement, une fois de plus, une erreur de calcul anéantira les projets initiaux. Les travaux sur la mélinite d'Eugène Turpin (cité précédemment), qui fait breveter en 1885 l'emploi de cet explosif dans les obus, ne sont certainement pas, ici non plus, étrangers à l'inspiration de l'auteur.

Jules Verne peut aussi aborder la chimie sous une forme amusante. En 1872, il publie *Une fantaisie du docteur Ox* (ouvrage n'appartenant pas au corpus des *Voyages Extraordinaires*). Dans cette nouvelle, le docteur Ox et son assistant Ygène (!) vont tenter de réveiller une ville endormie (au sens figuré bien sûr) en diffusant de l'oxygène en grande quantité, produisant ainsi une surexcitation bien anormale pour cette petite ville habituellement très paisible.

Une autre nouvelle écrite dans le même registre, publiée à titre posthume car découverte en 1989, est le célèbre texte *Paris au XX<sup>e</sup> siècle* (1994) [18]. Ce roman n'est pas un texte d'anticipation, mais véritablement une satire de son époque – nous sommes alors dans les années 1860, en plein cœur du Second Empire. Sous couvert d'anticipation, Jules Verne y exprime ses plus grandes inquiétudes face à l'essor de la science qui tend à reléguer au second plan la littérature, les langues anciennes, la poésie, les arts, etc. La politique économique ambitieuse menée alors par Napoléon III fait indirectement les frais de la critique du romancier qui voit d'un mauvais œil la transformation de Paris menée par le préfet Haussmann. Le texte, maladroit dans l'écriture (refusé pour cette raison par Hetzel), n'en demeure pas moins un véritable témoignage du sentiment mitigé de Jules Verne face au développement de la science, comme en témoignent par exemple ces lignes : « Parmi ces innombrables voitures qui sillonnaient la chaussée des boulevards, le plus grand nombre marchait sans chevaux ; elles se mouvaient par une force invisible, au moyen d'un moteur à air dilaté par la combustion du gaz. C'était la machine Lenoir appliquée à la locomotion. »

La chimie extraordinaire revient dans un autre texte, *Le secret de Wilhelm Storitz* (1910, roman posthume), dans lequel un alchimiste, en Hongrie, découvre le secret de l'invisibilité. Ce texte n'est pas sans rappeler *Le Château des Carpathes* où la Stilla, une des héroïnes, alors morte depuis longtemps, semble pourtant bien vivante, à la fois visible et invisible, ne se montrant qu'à l'être aimé. Le récit prend un

ton fantastique dans les deux romans, où évidemment l'incipit du premier s'applique parfaitement aussi au récit du second, et renvoie alors la chimie à un registre plus dramatique. Elle sert alors d'instrument de vengeance à un homme qui, comme le capitaine Nemo ou encore le baron de Gortz, souhaite anéantir ceux qui ne semblent pas le comprendre.

## Jules Verne aujourd'hui

En mélangeant la réalité et la fiction pour le plus grand plaisir des lecteurs de tous âges, Jules Verne a su inventer un genre. Partant de personnages typés, souvent caricaturaux, il a autant utilisé la physique que la chimie, et les technologies associées, pour créer des univers nouveaux. A partir de la science, il composait des aventures ; procédé qui inspira à sa suite d'autres écrivains, comme Herbert George Wells [19] (1866-1946) ou Conan Doyle (1859-1930).

Mais autant en littérature de science-fiction, étroitement liée à la physique dont elle découle et particulièrement féconde entre 1950 et 1980, les auteurs sont nombreux, autant les auteurs manquent en chimie. Comme cela est rappelé à chaque fois que le sujet est abordé [20], le problème de fond réside dans la difficulté que représente la vulgarisation de la chimie. Jules Verne n'était pas gêné d'écrire des pages entières de chimie : le contexte s'y prêtait d'autant plus facilement que la mode était à la vulgarisation des sciences, et de la chimie en particulier. Il a utilisé les connaissances de l'époque et pressenti les techniques du XX<sup>e</sup> siècle (nouvelles sources d'énergie, utilisation du pétrole, bombes à forte puissance, gaz de combats etc.). Aujourd'hui, le contexte est différent : la chimie est plus souvent assimilée à une discipline nuisible, polluante et dangereuse qu'à la science des transformations de la matière.

« *Aujourd'hui, pour vivifier l'interface entre science et société, il nous manque un Jules Verne.* » Cette citation de Michel Serres [21] est emblématique d'une époque où la vulgarisation qui accompagne le développement des progrès scientifiques semble souffrir du manque cruel d'auteurs capables de transmettre, de manière ludique et pédagogique, les extraordinaires avancées faites aujourd'hui.

Il reste à perpétuer l'œuvre de vulgarisation de Jules Verne. Mais comment intéresser aujourd'hui un public (principalement les jeunes) avec de la chimie appliquée (Jules Verne ne s'est jamais intéressé à la chimie théorique) ? En la rendant attractive, en la mêlant à des intrigues, des enquêtes... mais ce secteur a été phagocyté par les scientifiques eux-mêmes.

Certains auteurs contemporains font appel à la science, comme Michael Crichton (médecin formé à Harvard) avec son livre *Jurassic Park* et aussi bon nombre de ses autres romans, ou des auteurs de romans policiers comme Patricia Cornwell (informaticienne à l'Institut médico-légal de Richmond) ou Andréa Japp (toxicologue), ces deux derniers n'hésitant pas à mentionner des techniques d'analyse chimique comme les techniques chromatographiques (liquide, gaz, ionique), la spectrométrie de masse, ou des techniques de révélations chimiques ou biochimiques. Il y a maintenant plus de dix ans, la série télévisée « Urgences », décrivant le quotidien du service d'urgences du Cook County à Chicago, sur une idée de Michael Crichton (encore lui), a fait considérablement augmenter le nombre d'étudiants en première année de médecine. Ces dernières

années, c'est la série « Les experts », décrivant les techniques utilisées dans les laboratoires de la police scientifique américaine, qui crée un vrai engouement, comme en atteste la recrudescence des inscriptions aux concours de la police scientifique, en France notamment. Il semble que cette série illustre parfaitement ce que Jules Verne aurait fait s'il avait vécu aujourd'hui : de la science appliquée à des intrigues. La vulgarisation scientifique remise au goût du jour se pratique encore très bien et, à un siècle d'écart, un Michael Crichton n'a rien à envier à un Jules Verne.

## Notes et références

- [1] Contrairement à l'image négative qu'elle prend aujourd'hui dans notre société, la chimie était très présente dans la littérature de vulgarisation au XIX<sup>e</sup> siècle ; voir Bataille X., Bram G., Une petite histoire de la vulgarisation de la chimie, *L'Act. Chim.*, **2004**, 280-281, p. 12.
- [2] L'imprécise et contestable biographie de M. Allotte de la Fûye rapporte ces propos que Jules Verne aurait tenus à l'un de ses amis agent de change, probablement en 1863, mais la source est Félix Duquesnel (Jules Verne, Le Gaulois, 23 mars **1905**, p. 1) : « Un jour, en causant avec des amis sous la colonnade [la Bourse], il dit : « Mes enfants, je crois que je vais vous quitter. J'ai eu l'idée que [...] doit avoir tout homme pour faire fortune. Je viens de faire un roman d'une forme nouvelle, une idée à moi. S'il réussit, ce sera, j'en suis certain, un filon ouvert. Alors, je continuerai, et je ferai des romans, tandis que vous achèterez des primes. J'ai quelque idée que c'est moi qui gagnerai le plus d'argent ! » Pour plus de détails : Dehs V., Les souvenirs de Félix Duquesnel, *Bulletin de la Société Jules Verne*, **1999**, 132, p. 27.
- [3] Néanmoins, l'auteur fait preuve ici d'incohérence et d'anachronisme ; voir Compere D., Un voyage imaginaire de Jules Verne, Voyage au centre de la Terre, *Archives des Lettres Modernes*, **1977**, 2, p. 50 : « Edmondo Marcucci a signalé le premier un étrange anachronisme : Lidenbrock affirme avoir discuté du noyau intérieur de la Terre avec Humphry Davy en 1825. Or, étant âgé de 50 ans en 1863, il avait 12 ans en 1825 ! Cette discussion est donc impossible, mais elle arrange Verne, car elle apporte une caution à son personnage. Davy étant mort en 1829, il pouvait difficilement placer cette rencontre plus tard. »
- [4] Dans *Une ville flottante*, il cite le chimiste Justus von Liebig ; voir Viel C., Justus Liebig, étudiant à Paris (novembre 1822-avril 1824), *L'Act. Chim.*, avril **2001**, 241, p. 44 et Blondel-Mégrelis M., Justus Liebig (1803-1873), tout est chimie, *L'Act. Chim.*, oct. **2003**, 268, p. 50.
- [5] Gérard C., Jean-Baptiste Dumas dans les débats théoriques des années 1830-1860, *L'Act. Chim.*, fév. **2002**, 250, p. 38.
- [6] Fournier P., Fournier J., A. Niepce de Saint Victor (1805-1870), M.E. Chevreul (1786-1889) et la découverte de la radioactivité, *New J. Chem.*, **1990**, 14, p. 785 ; Fournier P., Fournier J., Hasard ou mémoire dans la radioactivité ?, *Rev. Hist. Sci.*, **1990**, 52, p. 51.
- [7] L'alchimie est née dans le Moyen-Orient (Égypte notamment) de la métallurgie des métaux précieux en postulant une hiérarchie dans la noblesse de ces métaux et en rendant possible la falsification des métaux précieux par des métaux courants. Elle a évolué progressivement en discipline ésotérique et hermétique, développant des concepts qui seront progressivement remis en cause et substitués peu à peu par les concepts contemporains dus aux travaux notamment de R. Boyle, J. Priestley, A.L. Lavoisier, J.-L. Proust, J. Dalton etc. On peut considérer que l'alchimie n'avait plus de crédibilité à la fin du XVII<sup>e</sup> siècle. Cette référence à l'alchimie avait déjà été exploitée par Balzac (*La recherche de l'absolu*). La référence à la « cristallographie transcendante » évoque les travaux d'un chimiste très curieux : Marc-Antoine Gaudin (1804-1880). Connu pour avoir été le premier à avoir distingué clairement les notions d'atomes et de molécules (en 1833), il publia en 1873 *L'architecture du monde des atomes* (Gauthier-Villars), doux délire où il mêle intimement cristallographie et chimie structurale. Sans évocation directe de l'alchimie, la ressemblance avec le personnage de Lidenbrock est à souligner.
- [8] Jacques J., *Berthelot. Autopsie d'un mythe*, Belin, Paris, **1987**.
- [9] Les héros à l'origine fuient les États-Unis en pleine guerre de Sécession (1861-1865). Jules Verne est à la fois très attiré par ce pays, mais aussi très critique dans ses romans.
- [10] Mais il avait déjà des interrogations sur la science au tout début de sa carrière, notamment dans *Paris au XX<sup>e</sup> siècle*, roman écrit au tout début des années 1860. Refusé par l'éditeur, qui le trouvait trop sombre, le roman ne paraîtra qu'à titre posthume, en 1994.
- [11] La chimie a été pendant très longtemps une activité dangereuse. Explosions, empoisonnements : les risques des produits manipulés ou synthétisés n'étaient souvent pas connus et l'activité de laboratoire n'était pas de tout repos au XIX<sup>e</sup> siècle. Nombre de grands chimistes étaient borgnes ou défigurés, victimes de fâcheux accidents de laboratoire ; voir Jacques J., Explosions Historiques, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1997**, t. 325, série II-b, p. 99.
- [12] Raichvarg D., Jacques J., *Savants et ignorants*, Le Seuil, **1991**, et [1].
- [13] Bram G., Anh N.T., Turpin, chimiste... et excentrique, *Pour la Science*, **1996**, 225, p. 10.
- [14] Voir à ce titre le dossier complet sur cette affaire du *Bulletin de la Société Jules Verne* n° 129, 2<sup>e</sup> trimestre **1999**.
- [15] Compte tenu de l'énorme production littéraire dont il est question, il nous est impossible de procéder ici à une étude exhaustive de tous les romans de Jules Verne qui mettent en scène de manière directe ou indirecte la chimie. Le choix se limite volontairement aux textes les plus emblématiques.
- [16] Bollinger J.-C., Littérature et chimie : Jules Verne, et la chimie au service de la respiration des astronautes, *L'Act. Chim.*, juillet-août **1992**, p. 303.
- [17] Le capitaine Nicholl fait partie des artilleurs du Gun Club que l'on retrouve dans les deux précédents romans. A l'origine, c'est la fin de la guerre de Sécession américaine (1861-1865) qui les oblige à se reconverter et notamment à utiliser les lois de la balistique à des fins plus utiles. *Le voyage vers la Lune* apparaît alors comme une reconversion plutôt pertinente.
- [18] Le texte a été écrit en 1860-62, donc avant le premier roman qui compose les *Voyages Extraordinaires*, à savoir *Cinq semaines en ballon* (1863). Il ne fait pas partie des *Voyages Extraordinaires*.
- [19] A propos de Wells, Jules Verne déclarera à la fin de sa vie : « Je ne puis apercevoir de point de comparaison entre son œuvre et la mienne. Nos procédés sont tout à fait différents. Il m'apparaît que ses histoires ne reposent pas sur des bases scientifiques... Moi j'utilise la physique. Lui, il invente. Je vais à la Lune dans un boulet que projette un canon. Il n'a rien d'inventé là-dedans. Lui s'en va vers Mars dans un astronef en métal qui supprime la loi de la gravitation. Ça c'est très joli, mais qu'on me montre le métal. Qu'on le sorte donc ! »
- [20] *La chimie dans la société, son rôle, son image*, Bram G., CNRS-L'Harmattan, **1995**.
- [21] Préface de Michel Serres (de l'Académie Française) à l'ouvrage *Jules Verne. De la science à l'imaginaire*, Larousse, **2004**.

## Pour en savoir plus

- Burgaud P., La bibliothèque scientifique de Jules Verne, *De la Science en Littérature à la Science Fiction*, Éditions du CTHS, **1996**, p. 118-135.
- Clamen M., *Jules Verne et les sciences, Cent ans après*, Belin, **2005**.
- Dekiss J.-P., *Jules Verne, le rêve du progrès*, Gallimard, **1996**.
- Dekiss J.-P., *Jules Verne, l'enchanteur*, Éditions du Félin, **2002**.
- De la Cotardière P., *Jules Verne. De la science à l'imaginaire*, Larousse, **2004**.
- Dupuy L., *En relisant Jules Verne, un autre regard sur les Voyages Extraordinaires*, La Clef d'Argent, **2005**.
- Dupuy L., *Jules Verne, l'homme et la terre. La mystérieuse géographie des Voyages Extraordinaires*, La Clef d'Argent, **2006**.
- Evans A.B., Mille R., Jules Verne, visionnaire incompris, *Pour la Science*, **1997**, 236, p. 94.
- *Jules Verne, entre science et mythe*, IRIS/Cahier du GERF, **2005**, 28.
- *Jules Verne, les machines et la science*, Actes du colloque international, École Centrale de Nantes, 12 oct. 2005, Éd. Coiffard Librairie, **2005**.
- Margot J.-M., *Jules Verne en son temps*, Encrage, **2004**.
- Vierre S., *Jules Verne, une vie, une époque, une œuvre*, Balland, **1986**.
- Vierre S., *Jules Verne. Mythe et modernité*, PUF, **1989**.



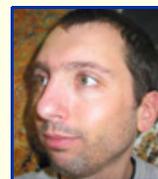
X. Bataille

### Xavier Bataille

est professeur agrégé de chimie à l'École Nationale de Chimie-Physique-Biologie de Paris\*.

### Lionel Dupuy

est géographe de formation, spécialisé en écologie humaine. Il est l'auteur de nombreux travaux de recherche sur les dimensions de



L. Dupuy

l'espace et du temps dans l'œuvre de Jules Verne. Il a publié récemment : *En relisant Jules Verne, un autre regard sur les Voyages Extraordinaires*, et *Jules Verne, l'homme et la terre. La mystérieuse géographie des Voyages Extraordinaires* (Éd. La Clef d'Argent, Littérature Fantastique, 2005 et 2006). Lionel Dupuy est actuellement chargé de projets « Arts et Culture » au Centre National de Documentation Pédagogique (Pau)\*\* et intervient régulièrement sur Jules Verne et son œuvre dans le cadre de conférences en France et à l'étranger, ainsi qu'en milieu scolaire.

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

\*\* Courriel : lioneldupuy@wanadoo.fr

## Le projet REACH adopté



Après plusieurs années de discussions, le Conseil européen a entériné le 18 décembre dernier le compromis voté au Parlement cinq jours auparavant. Le règlement REACH entrera donc en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007. Il prévoit l'installation progressive d'un système d'enregistrement, d'évaluation, d'autorisation et de contrôle des substances chimiques fabriquées ou importées dans l'Union européenne, chapeauté par l'Agence européenne des produits chimiques qui sera située à Helsinki. Quelques 30 000 substances chimiques sont visées par REACH : celles jugées les plus préoccupantes pour la santé et l'environnement et celles ayant de forts tonnages.

Les députés ont ainsi estimé qu'un équilibre avait été trouvé entre les intérêts des consommateurs et de l'environnement d'une part et de l'industrie européenne des produits chimiques d'autre part. Même s'il apparaît que le texte ne satisfait pas pleinement les différents acteurs, tous se rejoignent pour dire que c'est une avancée incontestable.

### Le CNRS met en place une expertise collective sur les enjeux de REACH

Mais où en est la connaissance scientifique dans ce domaine et quels risques peuvent-ils générer ? C'est pour répondre à cette question que le Ministère de l'Écologie et du Développement durable (MEDD) et le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie (MINEFI) ont demandé au CNRS de mettre en place en janvier 2007 une expertise collective sur les enjeux scientifiques liés à la mise en place de REACH. Cette expertise, qui a pour thème « Substances chimiques : quels enjeux scientifiques dans le contexte de REACH ? », a pour objectif d'établir un état des lieux et de dégager des perspectives d'évolution pour une chimie durable. Le CNRS va réunir un comité de pilotage et constituer un conseil scientifique composé de chercheurs de diverses disciplines. Ce dernier sera chargé :

- d'apporter un éclairage pluridisciplinaire sur les outils disponibles permettant d'évaluer le niveau de protection de la santé humaine et de la dynamique des écosystèmes ;
- d'identifier les évolutions prévisibles du développement de nouveaux types de produits et des risques qui y sont liés ;
- d'identifier les outils nécessaires pour faire face à ces risques ;
- d'identifier les bases d'une chimie performante, source de produits plus utiles et de bénéfices sociétaux et économiques accrus.

**Bernard Sillion** a été nommé chef de projet. L'expertise sera suivie au niveau de la direction du CNRS par **Isabelle Rico-Lattes**, directrice du programme interdisciplinaire du CNRS « Chimie pour le développement durable », et **Catherine Bastien-Ventura**, ingénieur au département Environnement et développement durable. Cette expertise, d'une durée de plusieurs mois, sera dotée d'un budget de 180 000 €. Elle fera l'objet d'un rapport final qui sera rendu public.

• Texte du règlement : [http://economie.fgov.be/organization\\_market/Reach/pdf/Reglement\\_REACH\\_fr.pdf](http://economie.fgov.be/organization_market/Reach/pdf/Reglement_REACH_fr.pdf)

## Nominations, distinctions

### Les Médailles et Grands Prix 2006 de l'Académie des sciences

Le 28 novembre dernier, Édouard Brézin, président de l'Académie des sciences (auquel le biologiste **Jules Hoffmann** a succédé le 1<sup>er</sup> janvier pour un mandat de deux ans), a ouvert la séance solennelle de remise des Grands Prix sous la Coupole. Les distinctions concernant la chimie sont :

- **Prix Dolomieu** à **Michel Treuil** (Univ. Paris 6), géochimiste, spécialiste de réputation mondiale des éléments en traces qu'il a analysés par activation neutronique.

- **Prix Emilia Valori** à **Marie-Paule Pileni** (Univ. Paris 6), qui a joué dès la fin des années 1980, un rôle de pionnier dans l'élaboration de nanomatériaux et dans leur auto-organisation, en

systèmes 2D voire 3D, constituant ainsi de véritables supra cristaux formés de nanoparticules monodisperses.

- **Prix Étienne Roth du CEA** à **Sylvain Lévasseur** (postdoctorant à l'ETH de Zürich), pionnier de la géochimie isotopique de l'osmium dans le cycle externe de la Terre.

- **Prix de l'Institut Français du Pétrole** pour **Pierre Dixneuf** (Institut des sciences chimiques, Rennes), expert international de la catalyse homogène pour la chimie fine. Il a développé le concept des espèces catalytiques métal-vinylidènes et a découvert des procédés d'activation originaux, dans la création de catalyseurs de métathèse d'alcènes.

- **Prix Ivan Peychès** à **Jean-Noël Chazalviel** (CNRS-École polytechnique, Palaiseau), physico-chimiste dont les contributions vont des sujets les plus fondamentaux jusqu'aux

applications les plus industrielles, comme la purification des eaux usées par photo-électrochimie.

- **Prix Jaffé de l'Institut de France** à **Jean-Louis Pierre** (Univ. Joseph Fourier, Grenoble), grand spécialiste de la chimie supramoléculaire et bio-inorganique. Ses travaux portent sur l'activation des réactions par les complexants macrocycliques, sur le transport et l'assimilation du fer chez les organismes vivants et sur les modèles biomimétiques des cuproenzymes « redox ».

- **Prix Philippe Guye** à **Jacques Schultz** (Univ. de Haute Alsace, Mulhouse) pour ses travaux dans le domaine de la science des surfaces et de l'adhésion, en particulier pour le développement de méthodes originales de caractérisation des surfaces et interfaces. Il est également lauréat de la **Médaille Marcellin Berthelot 2006**.

- Avant de clore la cérémonie, de jeunes scientifiques se sont vus décerner la **Médaille gravée**. Parmi eux se trouvait le lauréat des Olympiades Nationales de Chimie, **Simon Gourdin-Bertin** (lycée Choiseul, Tours). Cette reconnaissance de la part de l'Académie souligne l'action éducative des Olympiades.

### Médailles Cristal 2006 CNRS

Le Cristal du CNRS distingue chaque année des ingénieurs, techniciens et administratifs qui, par leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent aux côtés des chercheurs à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française. Cette année, il a été remis pour la chimie à **Laurence Hervé** (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux, Caen), spécialisée dans la synthèse de matériaux et dans leur caractérisation par diffraction X, et dans la croissance des cristaux dans un four à image (qui focalise une lumière artificielle sur un point précis et permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 2 200 °C). **Loïc Le Polotec** (Centre d'études et de recherches par irradiation, Orléans) a également été honoré. Il est le seul ingénieur à avoir participé à la fabrication des trois accélérateurs de particules du laboratoire, en commençant par le cyclotron en 1973. Il l'utilise actuellement pour étudier la production de radioisotopes dans un projet d'imagerie du petit animal. Notons que cette distinction a été aussi remise à **Michel Dumont**, verrier virtuose de la délégation Ile-de-France Sud (Gif-sur-Yvette), auquel les chimistes ont souvent confié la réalisation de prototypes.

## Recherche et développement

### Signature du contrat quadriennal de développement 2006-2009 de l'Université Paris-Sud

A l'occasion de la signature du contrat quadriennal 2006-2009 de l'Université Paris-Sud, la présidente, Anita Bersellini, et Jean-Marc Monteil, directeur général de l'enseignement supérieur, ont fait une présentation publique de leur politique de recherche le 8 novembre dernier.

Le contrat 2006-2009, d'un montant total de 43 M€ en crédits scientifiques, marque un accroissement spectaculaire de 33 % sur le contrat précédent (2002-2005). Les trois quarts de ces crédits iront au soutien récurrent des laboratoires, qui sont sensiblement réévalués. Ainsi, les sciences de la vie et la physique bénéficient d'un accroissement respectif de 10 et 28 % de leur soutien de base.

Les moyens du nouveau contrat permettent à l'Université Paris-Sud une politique très volontariste en matière de PPF (ses « plans pluri-formation », qui soutiennent des initiatives pluri-laboratoires évaluées et soutenues par l'Université sur la totalité du quadriennal). Les sciences du vivant sont beaucoup mieux prises en compte dans ce quadriennal, connaissant un accroissement au titre des PPF de plus d'un facteur trois.

Paul Rigny

### Plus d'archives scientifiques sur Internet

Les institutions françaises, soucieuses de disposer d'un moyen de diffusion et de valorisation de la production scientifique de leurs chercheurs et enseignants chercheurs, ont décidé de se doter d'une plate-forme commune sur Internet, en lien avec les autres dépôts d'archives ouvertes développés dans le monde, pour satisfaire aux critères de la communication scientifique directe. Le CEMAGREF, le CIRAD, le CNRS, la CPU, l'INRA, l'INRIA, l'Inserm, l'Institut Pasteur, l'IRD et la Conférence des Grandes Écoles ont signé en juillet dernier un protocole d'accord, et souhaitent être rejoints dans cette démarche par d'autres établissements ou acteurs de la recherche et de l'enseignement supérieur.

• <http://ccsd.cnrs.fr>

## La chimie au quotidien

### Prix La Recherche

La remise des prix *La Recherche*, dont c'est la 3<sup>e</sup> édition, et la présentation de leurs travaux par les lauréats, ont eu lieu le 28 novembre 2006 dans les salons du Sénat. Ces prix, d'une valeur de 10 000 € chacun, sont décernés par le magazine *La Recherche*, en collaboration avec cinq partenaires officiels : Veolia Environnement, la SNCF, les Laboratoires Servier, Areva et le Ministère délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche, et cinq partenaires associés : le Sénat, l'Agence universitaire de la francophonie, les Éditions Dunod, la radio RFI et le journal *Les Échos*. Les prix concernent cinq domaines déterminés : Environnement, Transport durable, Santé humaine, Énergie et Prix du Ministère. Ils ont pour objectif de **valoriser la recherche fondamentale et appliquée**, d'**encourager l'interdisciplinarité** et de **promouvoir l'excellence scientifique francophone**. Ils ont été décernés par un jury de 14 scientifiques indépendants très pluridisciplinaires à partir d'une sélection effectuée par 220 experts et 10 journalistes de *La Recherche* parmi 233 dossiers de candidature. Parmi ces prix, notons :

- Le prix mention **Environnement**, parrainé par Veolia Environnement, attribué à **Sami Sayadi**, directeur du laboratoire des bio-procédés du Centre de Biotechnologie de Sfax (Tunisie) pour ses travaux intitulés « Vers une valorisation optimale de l'effluent issu de l'extraction de l'huile d'olive : production d'antioxydants et d'énergie biogaz », qui ont pour but de dépolluer ces effluents (marges) et de les valoriser.

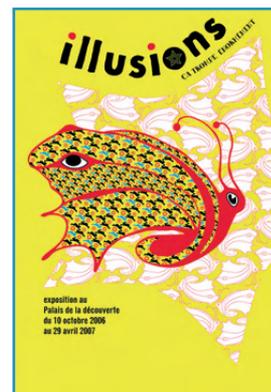
- Le prix mention **Énergie**, parrainé par Areva, attribué à **Pascale Hennequin, Dominique Grésillon, Cyrille Honoré, Agnès Quemeneur, Jean-Marcel Rax et André Truc**, directeurs de recherche au CNRS et ingénieurs de recherche à l'École polytechnique, pour leurs travaux sur le « Contrôle et diagnostic des plasmas thermonucléaires dans les

réacteurs Tokamaks », qui ont pour but d'identifier de nouveaux procédés de contrôle du plasma pour aider à la maîtrise de l'énergie de fusion (projet international ITER).

Yves Dubosc

• Pour en savoir plus sur les travaux des lauréats : *La Recherche* n° 403 (décembre 2006) et <http://www.leprixlarecherche.com>

## Au Palais de la découverte



2007 arrive avec son flot de nouveautés au Palais, et notamment l'ouverture de son nouveau site Internet qui comprend maintenant une partie ressources

scientifiques. Tout d'abord, une exposition étonnante qui n'a rien de chimique en soi : « Illusions, ça trompe énormément », mais dont la scénographie spectaculaire vous fera vivre jusqu'au 29 avril des sensations surprenantes (ndlr : visite déconseillée après un bon repas !). Une façon originale de découvrir ce qui se cache derrière les vraisemblances que l'on croit percevoir.

A côté des expositions temporaires, n'oublions pas les espaces permanents et notamment pour la chimie, le tableau de Mendeleïev avec des échantillons réels. D'autre part, la cuisine est de retour dans le département de la chimie avec une nouvelle animation gourmande : « Chimie et la chocolaterie ». Par l'expérience, on comprend comment la chimie intervient aux différents stades de transformation des fèves afin d'obtenir une plaque de chocolat. Deux autres nouveaux ateliers attendent les plus jeunes : « Croquez la chimie dans la pomme ! » et « Police scientifique ».

Séverine Bléneau-Serdel

• [chimie@palais-decouverte.fr](mailto:chimie@palais-decouverte.fr)  
<http://www.palais-decouverte.fr>

## Innovation en emballage alimentaire Appel à projets

Cofresco Institute, qui a été créé en 2001 dans le but de promouvoir et de stimuler la recherche dans le domaine des emballages alimentaires domestiques, lance un nouvel appel à projets à destination des chercheurs et des laboratoires de recherche européens en emballage visant à offrir au consommateur final de véritables bénéfices en termes de praticité et de performance. Dans le cadre de cet appel, de un à trois projets pourront être financés à hauteur de 100 000 €.

Date limite d'envoi de la lettre d'intention : 15 février 2007.

• <http://www.cofrescoinstitute.com>

## Livres



**Le profilage de l'héroïne  
et de la cocaïne  
Une méthodologie moderne  
de lutte contre le trafic illicite**

O. Gueniat et P. Esseiva  
393 p., 59,90 €  
Presses Polytechniques  
et Universitaires Romandes, 2005

Le développement des moyens de communication et la libre circulation des biens ont eu comme corollaire l'expansion du trafic de drogues illicites à l'échelle planétaire. Ce trafic prend le plus souvent naissance dans des zones de conflits régionaux où sévit la guérilla ou le terrorisme et s'étend de proche en proche aux quatre coins du globe par l'intermédiaire des organisations mafieuses qui alimentent le blanchiment d'argent, la corruption et la vente illégale d'armes. La lutte contre ce fléau est difficile car elle mobilise beaucoup d'hommes et de moyens, en faisant appel à des méthodes intrusives d'investigations traditionnelles et notamment aux informations recueillies par agents infiltrés ou par écoutes téléphoniques.

Depuis les années 1970 et suite aux travaux de scientifiques britanniques, il est désormais possible de définir un profil chimique de la drogue qui signe son origine et la méthode de sa production et de sa diffusion. Ce profilage permet la comparaison entre plusieurs échantillons et l'établissement de liens entre différents trafiquants et leur appartenance à une organisation criminelle ciblée. Les données relatives aux saisies de stupéfiants sur le plan international sont stockées dans une banque de données regroupant les signatures chimiques qui sont mises à la disposition des acteurs impliqués dans l'identification et le démantèlement des réseaux.

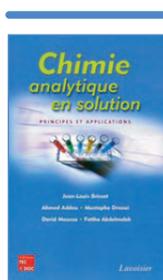
Dans ce contexte, ce livre s'articule en trois sections : la première décrit la situation historique et géopolitique de l'héroïne et de la cocaïne, ainsi que la composition chimique des produits et les étapes de leur fabrication. La seconde est consacrée à la description du concept de profilage et aux méthodes d'analyses chimiques et de comparaisons de profils. Le dernier volet présente

l'utilisation d'outils permettant la gestion et la visualisation des liens chimiques mis en évidence.

Les auteurs cernent ici les rouages de l'organisation du trafic de stupéfiants et proposent une démarche cohérente et efficace de la gestion des analyses des produits. Ils donnent les éléments de réflexion indispensables pour bien interpréter les résultats de profilage ainsi que leur fiabilité pour poser les liens d'imputabilité souvent demandés aux experts par les magistrats.

Ce livre très instructif est une référence dans le domaine de la recherche criminelle et de la médecine légale. A ce titre, il est à recommander à tous les scientifiques, et notamment aux chimistes, afin d'appréhender la problématique posée par les stupéfiants et les moyens d'analyses utilisés contre ce fléau.

**Hafid Belhadj-Tahar**



**Chimie analytique en solution  
Principes et applications**

J.-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui,  
D. Moussa, F. Abdelmalek  
632 p., 60 €  
Éditions Tech & Doc, Lavoisier, 2005

D'aucuns penseront « encore un livre de chimie analytique des solutions ». Certes le sujet n'est pas nouveau et comme il se doit pour une présentation moderne, les auteurs fondent leur classification des réactions en solution sur l'échange de particules mettant en jeu des couples accepteur-donneur de celles-ci (le rôle fondateur d'I.M. Kolthoff et G. Charlot aurait pu être mentionné). Mais ils se sont attachés à montrer d'une part le rôle des concepts fondamentaux de la thermodynamique, dans la notion essentielle d'équilibre chimique, et d'autre part le vaste champ d'applications, lequel bénéficie de l'élargissement aux milieux autres que l'eau.

L'ouvrage est organisé en cinq grandes parties, avec à la fin de chacune des exercices et problèmes de difficultés variées, suivis des solutions détaillées. A la condition de chercher par lui-même, l'étudiant de tout niveau peut s'assurer de sa bonne assimilation des concepts et raisonnements fondamentaux.

La première partie comporte des rappels de thermodynamique, couvrant les notions d'enthalpie libre, de potentiel chimique et d'activité, celles d'activité moyenne et de coefficient d'activité bénéficiant d'une présentation légitimement plus développée, et un chapitre consacré aux interactions en solution pour introduire les propriétés comparées et la classification des solvants.

La deuxième traite des réactions acide-base au sens de Bronsted (transfert de protons) aussi bien dans l'aspect prévision des réactions, l'aspect quantitatif et calculs du pH et du pouvoir tampon, que les réactions de titrage et le suivi de ceux-ci, avec une description détaillée du mode de fonctionnement des indicateurs colorés. Si les notions de domaines de prédominance et de réaction prépondérante sont bien introduites, on peut cependant regretter qu'elles ne soient pas plus utilisées pour montrer la légitimité de certaines approximations dans les calculs.

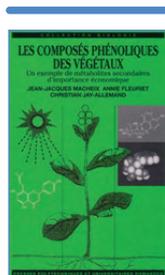
La troisième partie, que l'on peut juger comme la plus originale, aborde les réactions d'échange de ligands (ions ou molécules polaires) sous l'angle de l'acido-basicité de Lewis. Cette approche permet d'aborder les aspects structuraux (rôle des orbitales moléculaires), de dureté et de mollesse, de nombres donneur DN et accepteur AN et de réactivité.

La quatrième partie, de facture plus classique, est consacrée aux réactions d'oxydoréduction (transferts d'électrons). Après l'introduction des nombres d'oxydation, des demi-piles et l'établissement de la loi de Nernst, les auteurs abordent la classification des électrodes pour montrer la conception de capteurs électrochimiques et de membranes sélectives. La difficulté tient à ce que l'aspect purement thermodynamique ne permet pas d'expliquer le fonctionnement de tous les capteurs (pile de Clark par exemple). De même, il aurait été bon de mentionner le rôle de l'eau vis-à-vis des oxydants (ou réducteurs) les plus forts et la mesure, en pratique, de potentiels mixtes (exemple du titrage par le permanganate).

La dernière partie traite des équilibres hétérogènes et il faut savoir gré aux auteurs d'y avoir placé aussi bien les réactions de précipitation que celles d'extraction. Ces aspects complémentaires sont essentiels pour le génie des procédés comme pour le traitement des échantillons en vue de l'analyse de traces, voire d'ultra-traces, ou encore de mélanges complexes.

Partant, l'intérêt du livre va au-delà des étudiants de licence ou de master de chimie ou de physico-chimie : une bonne maîtrise des concepts de la chimie analytique des solutions, aqueuses et non aqueuses est essentielle pour la chimie industrielle, les sciences du vivant, la chimie de l'environnement... A cet égard, on ne peut qu'en conseiller la lecture à tout public concerné.

**Alain Jardy**



### Les composés phénoliques des végétaux

J.-J. Macheix, A. Fleuriet, C. Jay-Allemand  
192 p., 49,50 €  
Presses Polytechniques Universitaires Romandes, 2005

Alors que l'industrie chimique adopte les douze principes de la « chimie verte », parmi lesquels la valorisation des agroressources occupe une place de choix, ce livre tombe à pic pour combler un vide en nous rappelant, ou en nous apprenant, que les composés phénoliques des végétaux sont d'une grande importance, non seulement au plan fondamental, mais aussi en raison de leurs potentialités industrielles.

Appartenant à la classe des métabolites secondaires – ce que contestent les auteurs qui préfèrent les promouvoir compte tenu de leur rôle dans la vie de la plante –, ils constituent une famille de plusieurs milliers de composés. Après une classification très rationnelle, l'exposé des méthodes d'extraction et de caractérisation ainsi que leur distribution dans la plante est ensuite abordé avec, pour clore ce premier chapitre, une étude des variations de leurs teneurs d'une espèce à une autre, et à l'intérieur d'une espèce.

Le mécanisme intime de la biosynthèse est alors examiné à la fois par une approche classique mais aussi à l'aide des outils de la biologie moléculaire et du génie génétique. Quelques aspects de la biochimie des composés phénoliques restent encore incompris (fort heureusement pour les chercheurs !) comme par exemple la régulation de l'accumulation vacuolaire, mais la présentation complète qui nous est proposée

permet de suivre pas à pas le chemin menant des précurseurs aux composés finis.

Cette étude du métabolisme phénolique a mis en évidence sa sensibilité aux facteurs de l'environnement : il devenait justifié de suivre les composés phénoliques dans les interactions entre la plante et son environnement, d'autant plus qu'ils y jouent un rôle actif. C'est l'un des grands mérites des auteurs de présenter tous les aspects possibles de ces interactions : symbioses fixatrices d'azote, actions des bactéries, des parasites, protections contre les rayonnements UV, interactions plantes/animaux et entre plantes supérieures ; la complexité de la vie végétale est ici illustrée. Par la suite, il est temps de s'interroger, avec les physiologistes, sur le rôle des composés phénoliques dans la physiologie de la plante. Là encore, c'est à la fois par une approche classique, mais aussi à l'aide de la génétique moléculaire, que les multiples facettes de leur participation sont mises en valeur. Du rôle de soutien de la lignine, aux aspects métaboliques, en passant par la croissance et le développement de la plante, les fonctions des composés phénoliques aident à convaincre le lecteur qu'ils constituent l'un des facteurs les plus importants de la chimie mais aussi de la physiologie végétale.

Que peut-on bien faire de ce potentiel chimique que les plantes mettent à notre disposition ? Bien sûr, leur première utilisation est alimentaire ou agroalimentaire : fruits, légumes, vin, bière, etc. constituent l'essentiel de leur consommation, tandis qu'ils peuvent être la source de colorants naturels biocompatibles. On sait aussi qu'ils contribuent à protéger les êtres humains contre les maladies coronariennes et vasculaires. Il faut ajouter à cela des propriétés anti-inflammatoires et œstrogéniques (ils pourraient agir sur le cancer du sein et de la prostate). Leur valorisation peut se faire en cosmétologie, dans les additifs alimentaires, comme adhésifs, etc.

Ce livre présente donc un panorama complet de cette famille de composés et montre qu'il faut sortir de la biologie classique lipides-protides-glucides quand on parle de valorisation de la biomasse. Très bien écrit, bien documenté (chaque chapitre comporte une bibliographie exhaustive), accessible à tous, il offre de multiples perspectives aux chercheurs de plusieurs disciplines grâce aux différentes approches : biochimiques, moléculaires, fonctionnelles et appliquées, sur lesquelles les auteurs s'appuient avec bonheur pour délivrer leur message.

**Armand Lattes**



### L'effet de serre Réalité, conséquence et solutions

R. Ducroux et P. Jean-Baptiste  
95 p., 15 €  
CNRS Éditions, 2004

La dimension restreinte du livre (moins de cent pages), et plus encore la personnalité des deux préfaciers, Patrice Drevet, le présentateur de la télévision, et Jean Jouzel, le spécialiste bien connu de l'évolution des climats, indiquent, avant même de l'ouvrir, l'ambition de l'ouvrage : présenter l'effet de serre dans toutes ses dimensions à un public assez large, en s'appuyant sur des données scientifiques.

Les auteurs visent le « grand public » pour l'informer, le sensibiliser et certainement le mobiliser. La première difficulté est dans la définition du grand public, ensemble suffisamment hétérogène pour que le discours qui s'adresse à la totalité risque de frustrer le lecteur pris individuellement. Aussi élaboré soit-il, le livre « grand public » (pas seulement celui-ci) a souvent du mal à soutenir, du début à la fin, l'intérêt de son lecteur qui ira cueillir là une information, ici un concept nouveau, qui sautera ce qui lui semblera bien connu ou au contraire inaccessible.

Les auteurs, bien conscients de cette difficulté, ont conçu le livre comme une suite de fiches d'une ou deux pages regroupées en six thèmes : climats d'hier et d'aujourd'hui, l'effet de serre, les conséquences, les pollueurs, les solutions, l'organisation internationale. En feuilletant les fiches, on reconstruit le message. Il est possible de connaître les climats du passé et expliquer leurs variations qui ne sont pas aléatoires. Les variations sont corrélées à la concentration des gaz à effet de serre, notamment du dioxyde de carbone, dans l'atmosphère. L'augmentation du CO<sub>2</sub> due à l'activité humaine induit un réchauffement qui inverse le cours naturel du climat. La modélisation de ces évolutions permet de prévoir avec une marge d'erreur acceptable les conséquences du réchauffement sur le climat du siècle qui s'ouvre et sur la situation des populations. Connaissant la nature des pollutions et leurs sources, il est possible de proposer des solutions, dont la mise en œuvre dépend de la prise en compte de

l'ampleur du risque et de l'organisation internationale des actions. On a bien là une construction cohérente d'une argumentation qui peut donner matière à discussion.

Ce petit livre pourrait en effet prendre toute sa valeur en étant le support d'une présentation, conférence, discussion ou quelque forme d'échange sur l'effet de serre. Pour deux raisons principales : le sujet comporte des marges d'incertitude (que les auteurs ne nient pas) qu'il convient d'apprécier et de discuter plus amplement qu'on peut le faire dans un petit livre ; les fiches, notamment certaines parmi les premières (les plus « scientifiques »), ne sont pas toutes directement accessibles au lecteur non averti.

Si les fiches des trois derniers quarts du livre, celles ayant trait aux conséquences et aux remèdes possibles ou souhaitables, sont plus rédigées et plus commentées, celles du premier quart sont plus avares de texte. Celles-là argumentent pour convaincre et engagent plus directement les auteurs ; celles-ci veulent montrer des résultats d'observations et de mesures qui prouvent l'influence des activités de l'Homme sur le forçage radiatif, et ne dit-on pas qu'un bon schéma vaut mieux qu'un long discours ? Certes un bon graphique est porteur de nombreuses informations, mais il est rare qu'elles soient accessibles sans l'appui d'une bonne légende. Malheureusement, les légendes de nombreux graphiques sont succinctes, voire inexistantes. Si l'on veut convaincre le lecteur, il peut être utile de lui donner des clefs pour qu'il retrouve lui-même sur les graphiques et schémas l'information pertinente. Sinon ne risque-t-il pas de considérer que ces graphiques et schémas sont surtout là pour faire plus scientifique ?

Ce petit livre, malgré ces quelques réserves, peut contribuer au débat actuel et futur sur les choix énergétiques.

**Pierre Vermeulin**



### **Les biocarburants État des lieux, perspectives et enjeux de développement**

D. Ballerini  
348 p., 115 €  
Éditions Technip, 2006

Les transports, qui jouent un rôle majeur dans les sociétés modernes, dépendent presque exclusivement du pétrole comme source d'énergie. Celui-ci va devenir plus rare et plus cher. Son utilisation conduit à des émissions de gaz carbonique qui contribuent à accroître l'effet de serre. D'autres polluants sont aussi émis bien que des progrès considérables aient été faits ces dernières décennies. Il est donc tout à fait naturel qu'une utilisation plus grande des biocarburants soit à l'ordre du jour au niveau mondial. Leur importance est soulignée par l'Europe qui s'est fixée des objectifs d'incorporation des biocarburants dans l'essence ou le diesel. La France a été un pionnier dans ce domaine, et après une période de ralentissement, elle s'est à nouveau fixée des objectifs ambitieux.

Le livre collectif de Daniel Ballerini, en collaboration avec Nathalie Alazar-Toux et de nombreux experts de haut niveau, publié par l'Institut Français du Pétrole, arrive donc au bon moment pour faire la synthèse et donner une vue globale et exhaustive des biocarburants. Très complet et bien documenté, il présente leurs avantages et leurs inconvénients avec une rigueur scientifique qui en fait un ouvrage de référence sur le sujet.

Après un chapitre donnant une vue d'ensemble sur les biocarburants, les auteurs entrent au cœur du sujet avec ceux de première génération (que nous utilisons aujourd'hui), éthanol et dérivés, biodiesel. Ceci est suivi par une présentation très approfondie des perspectives sur les biocarburants de deuxième génération issus de la biomasse lignocellulosique qui joueront sans aucun doute bientôt un rôle important.

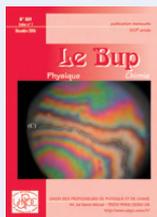
Les biocarburants ne peuvent pas remplacer le pétrole mais permettent de diminuer un peu notre dépendance vis-à-vis de ce dernier, tout en étant plus respectueux de l'environnement. C'est un sujet complexe où science, technologie, économie, impact sur l'environnement et la santé interfèrent. Défenseurs et détracteurs s'opposent souvent avec passion en mettant parfois en avant des arguments contestables. Ce livre, d'une grande objectivité, explique au lecteur, à partir de bases scientifiques, technologiques, économiques et environnementales solides, ce que l'on connaît et ce qu'il faudrait connaître en développant de nouvelles recherches.

Les biocarburants sont un sujet particulièrement complexe car, au-delà de l'aspect énergétique, il y a le problème des autres valorisations de la biomasse qui peuvent entrer en concurrence avec la production de biocarburants. Il s'agit d'un problème d'optimisation des ressources du point de vue économique, environnemental et sociétal qui admet des solutions spécifiques selon le contexte. Cet ouvrage donne tous les éléments au lecteur pour se forger son opinion et être à même de débattre du sujet avec pertinence. On ne peut que recommander un livre d'une telle qualité, sur un sujet dont l'importance est croissante.

**Christian Ngô**

## **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° 889 (1) (décembre 2006)**

- La physique à l'heure de l'Europe, par J. Winther.
- Olympiades internationales scientifiques « IXhO » : des activités pilotées par le dispositif Sciences à l'école, par S. Remy, J. Lalande.
- Détermination de la teneur en cuivre des pièces libellées en euro, par J. Rivas-Enterrios, M. Gueye-Bussy.

### **N° 889 (2) (décembre 2006) - Numéro spécial « Enseignement supérieur »**

Les articles de fond concernent un lectorat de physiciens.

### **N° 889 (3) (décembre 2006) - Corrigés des concours 2006**

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

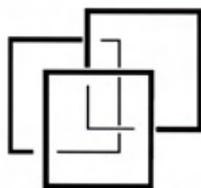
• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>

## 25 ans d'expériences d'une action transfrontalière

### Enseignements franco-germano-suisses de 3<sup>e</sup> cycle dans l'espace géographique du coude du Rhin

**Zusammenfassung.** Seit nunmehr 25 Jahren veranstalten die Universitäten Basel, Freiburg und Mulhouse in der oberrheinischen Dreiländerregion, jeweils im September, ihre gemeinsamen Regio-Symposien über Organische Chemie und Bio-organische Chemie. Sie dienen der Fortbildung der in diesen Universitäten arbeitenden Diplomanden und Doktoranden, der Überwindung der nationalen Grenzen durch grenzüberschreitende Kooperation in Lehre und Forschung, sowie der Pflege von Kontakten mit der chemischen Industrie in der Region am Rheinknie, die alljährlich einige meist jüngere Chemiker ihrer Forschungslaboratorien zum Regio-Symposium entsendet.

**Prof. Dr. Christoph Rüchardt, Universität Freiburg**



Compte tenu de la proximité géographique des universités de Bâle, de Fribourg en Brisgau et de Mulhouse, il nous avait paru judicieux, au tout début des années 1980, de faire profiter les thésards et les étudiants de 3<sup>e</sup> cycle mulhousiens de la forte tradition en recherche scientifique que présentaient les deux universités germanophones, en particulier dans le domaine de la chimie organique et bio-organique.

Christoph Tamm, professeur de chimie organique à l'Université de Bâle, accepta d'emblée notre projet de lancer un colloque résidentiel qui soit commun aux étudiants des trois universités. Christoph Rüchardt, professeur de chimie organique physique à l'Université Albert-Ludwig de Freiburg, ayant également donné son agrément, le premier colloque de chimie organique et bio-organique, dit colloque de la « REGIO » (la région des trois frontières au coude du Rhin), fut organisé en septembre 1981 dans les Hautes Vosges, dans le cadre quelque peu spartiate de l'école primaire de l'ancien chantier EDF (accumulateur Lac Noir-Lac Blanc).

Le succès de cette rencontre scientifique ayant été au rendez-vous, les Bâlois organisèrent en 1982 le second colloque REGIO à Sornetan, dans le Jura bernois. En 1983, nos collègues de Freiburg mirent sur pied la troisième rencontre de ce type dans leur chalet universitaire du Schauinsland en Forêt-Noire. Depuis lors, les colloques REGIO sont organisés tous les ans au début de l'automne, à tour de rôle par l'École de chimie de Mulhouse (Université de Haute Alsace) dans les Vosges ou dans le Jura alsacien, par l'Université de Bâle dans le Jura bernois, et par l'Université de Freiburg en Forêt-Noire [1-2]. C'est ainsi que le 25<sup>e</sup> colloque REGIO se déroula du 28 au 30 septembre 2005 à Sornetan ; le 26<sup>e</sup> a été organisé du 20 au 22 septembre 2006 dans le sud de la Forêt-Noire (voir encadré).

Ce type de colloque, d'une durée de trois jours, permet aux thésards des trois universités de faire connaissance et d'échanger leurs expériences de recherche scientifique au travers de posters exposés pendant toute la durée de la rencontre. Au tout début de chaque colloque, les auteurs des affiches décrivent brièvement les objectifs poursuivis au moyen de transparents. Puis ils donnent rendez-vous à leurs

collègues dans la salle des posters pour une discussion des résultats obtenus. Les posters et les prestations didactiques de leurs auteurs sont évalués par un jury qui remet un prix (en général un livre à connotation scientifique) aux auteurs des trois meilleures présentations. C'est ainsi qu'au colloque REGIO de 1989 au Schauinsland, Bertrand Sutter, un thésard du professeur Rohmer aujourd'hui chercheur chez Novartis à Bâle, présenta un poster sur le thème « Biosynthèse des triterpénoïdes de la bactérie *Zymomonas mobilis* : une étude RMN au <sup>13</sup>C » qui fut primé. Cette communication constituait d'ailleurs l'une des premières présentations publiques de la nouvelle voie de biosynthèse pour les unités isopréniques découverte par Michel Rohmer et son équipe à Mulhouse.



Séance d'affiches du colloque REGIO au chalet du Schauinsland (Forêt-Noire) en septembre 1986.

Par ailleurs, des chercheurs issus des industries chimiques et pharmaceutiques, implantées dans l'espace du coude du Rhin, participent également, mais en petit nombre aux colloques REGIO. Leur présence permet des échanges d'informations au profit des jeunes thésards qui se destinent à une carrière dans le monde de la recherche industrielle. Deux des conférences « au coin du feu » avaient d'ailleurs été présentées par des directeurs de recherche du monde



Les organisateurs des colloques REGIO les plus récents (de gauche à droite) : les professeurs Bernhard Breit (Freiburg), Serge Neunlist (Mulhouse) et Helma Wennemers (Bâle).

industriel : en 1989 par le docteur H.-J. Heller (Ciba-Geigy, Bâle) ; en 1992 par le professeur J. Thesing (Merck, Darmstadt). Le premier nous entretint de la thématique « *Glückliche Erfahrungen eines Chemikers in der Industrie* » (quelques expériences heureuses d'un chimiste en milieu industriel), le second de « *Zyklen kultureller Entwicklung-Anpassung-Sättigung* » (cycles culturels menant du développement à l'adaptation et, en fin de cycle, à la saturation).

Les échanges d'idées se déroulent en français et en allemand, chaque intervenant s'exprimant dans sa langue nationale. Néanmoins, les conférences plénières sont

présentées en anglais, langue de secours quasi universelle qui doit permettre de contourner les inévitables barrières linguistiques entre francophones et germanophones.

Quatre scientifiques de haut niveau présentent chacun deux conférences relatives à leurs travaux de recherche. Le temps imparti étant amplement suffisant, les conférences sont suivies de discussions souvent longues et animées. A partir de 1988, des conférences « au coin du feu » furent instituées sur l'initiative du professeur Christoph Tamm : des scientifiques, arrivés au terme de leur vie active et dont la réputation est bien établie, commentent souvent avec humour leurs trajectoires professionnelles ou des aspects particuliers de l'histoire de la chimie. C'est ainsi que le professeur Jean Mathieu de Roussel-UCLAF fit en 1990 une amusante causerie sur le thème de « la chimie et moi » ; en 1991, le professeur Edgar Heibronner de l'Université de Bâle nous présenta un bref historique des sciences chimiques, et ce au moyen de diapositives tirées de sa collection philatélique [3]. En 1988, le prix Nobel Vladimir Prelog, de l'ETH de Zurich, avait su captiver l'auditoire pendant près de deux heures en présentant une causerie en langue allemande sur le thème « *Quelques réflexions après mes premiers 128 semestres d'études* ». En sus d'innombrables anecdotes chimiques, il y était question du jeune Vlado qui, jouant aux billes dans une rue de Sarajevo, entendit claquer des coups de pistolet... un certain jour de 1914 [4]. D'autres conférenciers agrémentèrent les soirées des colloques, tels

### Le 26<sup>e</sup> colloque REGIO (20-22 septembre 2006)

Le 26<sup>e</sup> colloque REGIO a eu lieu au château de Beuggen-sur-Rhin (Rheinfeld, pays de Bade, All.), un ensemble de très belles bâtisses de plus de sept cents ans. Organisé par le professeur Bernhard Breit (Université de Freiburg, All.), il a rassemblé une centaine de participants venus des Universités de Bâle, Freiburg et Mulhouse, ainsi que des chimistes des industries BASF et DSM.

Le programme scientifique a débuté par la conférence passionnante d'Andreas Marx (Université de Constance, All.), intitulée « *Chemical tools to study enzymes: DNA polymerase selectivity* », où il a montré le rôle de l'encombrement stérique des nucléotides dans la sélectivité des ADN polymérases, enzymes essentielles à la synthèse de l'ADN. Le domaine de l'organocatalyse, qui connaît un formidable essor depuis quelques années, a été brillamment illustré par Mathew Gaunt (Université de Cambridge, G.-B.) dans une intervention intitulée « *New catalytic strategies for chemical synthesis: enantioselective organocatalysis* ». De nouvelles réactions de cyclopropanation énantiosélective (*via* des ylures d'ammonium) ou de transpositions sigmatropiques (*via* des iminiums) ont démontré le potentiel synthétique de ces nouveaux outils. Lors de la dernière conférence de la première journée, Jieping Zhu (ICSN, CNRS, Gif-sur-Yvette) nous a fait part de la synthèse totale très innovante de l'ectéinascidine 743 réalisée par son groupe. Cette molécule particulièrement complexe, isolée d'un ascidien des Caraïbes, est l'un des anticancéreux les plus puissants connus à ce jour, actuellement en phase III. Après le dîner, les étudiants suisses, allemands et français ont présenté en quelques minutes leurs posters. Cet exercice a permis d'apprécier la diversité thématique et la qualité des travaux menés au sein des différents groupes de recherche. Les discussions informelles autour des présentations par affiches se sont poursuivies tard dans la nuit, permettant un échange fructueux entre les participants.

La journée suivante a été ouverte par une conférence très vivante de Dean Toste (Université de Californie, E.-U.) concernant la catalyse impliquant des liaisons métal-hétéroatome. Trois classes de réactions ont été évoquées : les réductions de dérivés carbonylés catalysées par des complexes de rhénium, la synthèse de phosphines catalysée par des dérivés du ruthénium et enfin les réactions de dédoublement cinétique catalysées par des oxovanadium. Lors de la conférence suivante concernant les réactions

multicomposantes et intitulée « *Boîte à outils pour générer de la complexité et découvrir de nouvelles transformations fondamentales* », le Dr Zhu a fait part de l'élaboration rapide et sélective de nombreuses plates-formes moléculaires (pyrrolopyridines, furoquinolines par exemple). En fin d'après-midi, le Dr Gaunt présenta une conférence traitant des réactions d'activation C-H catalysées par des complexes métalliques. Au sein de son groupe, les réactions d'alcylation C-H des indoles et pyrroles catalysées par des complexes de palladium(II) ont par exemple permis d'accéder à des squelettes hétérocycliques fonctionnalisés en peu d'étapes.

Après le dîner, le professeur Wittko Francke (Université de Hambourg, All.) a présenté de manière très détendue une passionnante épopée autour de la communication chimique propre aux insectes : « *Communications chimiques : principes structuraux et évolution* ». Illustrée de nombreux clichés, cette présentation a détaillé le rôle clé joué par l'analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dans l'identification des signaux chimiques émis par les insectes – travail rigoureusement complété ensuite par une synthèse stéréosélective indépendante des phéromones découvertes.

Le professeur Marx a fait une seconde intervention dans la matinée du 22 septembre sur l'« *évolution dirigée pour optimiser et comprendre la catalyse enzymatique* ». Enfin, le colloque a été clôturé par une excellente conférence du professeur Toste intitulée « *Réactions pour la synthèse organique catalysées par les complexes d'or(I)* », domaine très compétitif à l'heure actuelle. Le groupe de Dean Toste a ainsi pu montrer que des réactions très variées pouvaient être efficacement catalysées par ces complexes d'or(I), telles que les réactions de transposition de Schmidt, de Claisen ou encore de sila-Cope.

La qualité du programme scientifique proposé cette année par le professeur Breit a séduit l'ensemble des participants. L'ambiance détendue ainsi que la proximité des intervenants a contribué au succès de cette 26<sup>e</sup> édition. Rendez-vous est pris pour l'année prochaine, en France !

**Dr. Nicolas Blanchard**  
ENSCMu, Université de Haute-Alsace

que Jean Jacques du Collège de France qui, en 1993, nous retraçait sa vie de chercheur selon le fil conducteur « *D'une retraite à l'autre (1940-1985)* », ou le prix Nobel Werner Arber de Bâle qui, au colloque de 1994, illustrait de façon très didactique l'effet des enzymes de restriction sur l'ADN, ou encore le professeur Siegfried Hünig de Wurzburg qui nous entretenait en 1995 de l'œuvre de sa vie : « *Elektronentransfer, als lebenslanger Leitgedanke* » (le transfert d'électrons, en tant que fil conducteur tout au long de ma vie de chercheur).



Le prix Nobel Vladimir Prelog, après sa conférence « au coin du feu », en compagnie des professeurs Wolfgang Eberbach et Christoph Tamm en septembre 1988 à Sornetan (Jura suisse). Photo : Peter Schiess.

Un objectif essentiel de ce type de colloque consiste, et consistera à l'avenir, à éviter aux jeunes scientifiques de s'enfermer dans une trop grande spécialisation. D'où la nécessité d'inviter des conférenciers dont la thématique de recherche relève de disciplines et de domaines variés, tels que :

- nouvelles méthodologies de synthèse organique et, en particulier, de processus catalytiques ;
- synthèses totales sélectives de substances naturelles et d'analogues, en veillant à décrire l'élaboration de principes actifs ;
- méthodes spectroscopiques et analytiques en tant qu'aides incontournables ;
- étude de mécanismes réactionnels en chimie organique et bio-organique ;
- compréhension des processus enzymatiques et élaboration de processus chimiques analogues...

De la sorte, nous avons pu entendre au colloque de 1986 deux conférences du Dr Klaus Muller (Hoffmann-La Roche, Bâle), relatives à la modélisation moléculaire assistée par ordinateur et, en guise d'application, la modélisation de quelques complexes enzymes/inhibiteurs, les paramètres géométriques des protéines provenant pour la plupart de banques de données telles que la « Protein Data Bank » de Cambridge. Le professeur Georg E. Schulz (Université de Freiburg i.Br) aborda la même problématique dans ses deux exposés, mais en décrivant une série d'expériences qui comportaient la cristallisation des protéines, leur séquençage, la détermination de leur structure par diffraction de rayons X et, le cas échéant, leur analyse par RMN et leur modification par formation de dérivés fonctionnels et

l'incorporation d'inhibiteurs. Les discussions qui suivirent chacun de ces quatre exposés furent animées et des plus instructives. Elles nous permirent de nous faire une idée quant à l'importance des interactions de faible énergie entre les sites catalytiques des enzymes et leurs substrats, pour l'essentiel les inhibiteurs, dont quelques-uns deviendront des substances médicamenteuses.



Les organisateurs des colloques REGIO durant les années 1990 (de gauche à droite) : les professeurs Wolfgang Eberbach (Freiburg), Michel Rohmer (Mulhouse) et Wolf-D. Woggon (Bâle).

Au terme de 25 années de colloques REGIO, les permanents des divers laboratoires de chimie organique et bio-organique auront pu assister à quelque 200 conférences et vu défiler plus de 120 conférenciers. Ceci constitue un atout non négligeable, en particulier pour les chimistes organiciens de Mulhouse dont l'université dispose d'une seule École doctorale (pluridisciplinaire) et donc d'une offre en conférences relativement modeste dans leurs domaines de recherche. Les étudiants de 3<sup>e</sup> cycle en chimie organique et bio-organique de nos deux universités voisines disposent d'une offre en conférences plus fournie au sein de leurs établissements. De plus, ils sont partie prenante du « Internationales Graduiertenkolleg Freiburg/Basel » et sont donc en mesure de poursuivre des études communes de 3<sup>e</sup> cycle, en alternance à Bâle et à Fribourg... dans leur langue et, pour partie, en anglais.

Le logo choisi pour les colloques REGIO – trois carrés imbriqués – symbolise leur aspect transfrontalier entre le sud de l'Alsace, le sud du Pays de Bade et les deux cantons de Bâle. Depuis le lancement en 1989 de la Confédération des sept Universités du Rhin Supérieur, sous le sigle EUCOR, les colloques REGIO constituent l'une des filières des programmes d'enseignement transfrontaliers offerts par cet organisme interuniversitaire [5].

La mise sur pied du programme scientifique et l'organisation des colloques REGIO est à présent entre les mains d'une nouvelle génération de professeurs de chimie



Les organisateurs des premiers colloques REGIO (de gauche à droite) : les professeurs Christoph Rüchardt (Freiburg), Jacques Streith (Mulhouse) et Christoph Tamm (Bâle).

organique : Helma Wennemers de Bâle, Bernhard Breit de Freiburg, Serge Neunlist de Mulhouse. Ces collègues sont manifestement tout aussi enthousiastes que ceux des comités scientifiques et des comités d'organisation précédents : les Bâlois Bernd Giese, Andreas Pfaltz, Peter Schiess, Urs Sequin, Christoph Tamm et Wolf D. Woggon ; les Fribourgeois Hans-Dieter Beckhaus, Ralph Brückner, Wolfgang Eberbach et Christoph Rüchardt ; les Mulhousiens Jean-Pierre Fleury, Claude Le Drian, Michel Rohmer (aujourd'hui à l'ULP de Strasbourg) et Jacques Streith.

**Jacques Streith**

Professeur à l'Université de Haute-Alsace  
Président de la section régionale Alsace de la SFC

## Notes et références

- [1] Tamm C., Schiess P., Editorial, *Chimia*, **1985**, 39, p. 299.
- [2] Rüchardt C., Organische und Bio-organische Chemie, *Chimia*, **1986**, 40, p. 416.
- [3] Quelques années après cette causerie, parut l'ouvrage d'Edgar Heilbronner et de Foil A. Miller : *A Philatelic Ramble Through Chemistry*, Wiley-VCH, Basel, **1998**.
- [4] Sequin U., 8. Regio-Symposium in Sornetan, *Chimia*, **1988**, 43, p. 31.
- [5] La confédération EUCOR est constituée des trois universités de Strasbourg, dont l'Université Louis Pasteur, des Universités de Karlsruhe (TH), de Freiburg i.Br., de Bâle, et de celle de Haute Alsace à Mulhouse et Colmar : <http://www.eucor-uni.org>



## VOTRE PROCHAINE RÉFÉRENCE



# Chimie Organique

NOUVEAUTÉ

## Stéréochimie, entités réactives et réactions

René Milcent - Collection Enseignement SUP / Chimie

Alors qu'il existe plusieurs traités de chimie organique, cet ouvrage est le premier à présenter aux étudiants la chimie organique comme un ensemble de définitions suivies d'exemples, dans un ordre logique. Écrit avec simplicité, avec compléments quand cela était nécessaire, cet ouvrage en couleur est très opérationnel et permet plus facilement des généralisations par groupe réactionnel. Ce traité de chimie organique se veut donc un guide pour l'étudiant.

La chimie organique représente la partie la plus importante de la chimie du carbone. Ce livre se découpe en deux parties. La première traite des molécules et des entités réactives : atomes et types de liaisons, formules brutes et développées de la molécule, isométries structurales et géométriques, stéréoisométrie-stéréochimie, polarisation des liaisons, entités réactives. La deuxième partie traite des grands mécanismes réactionnels : les réactions de substitution, les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes, les réactions d'addition sur les groupes carbonyle, les éliminations, les oxydations, les réductions, les arrangements...

Cet ouvrage conviendra aux étudiants des classes préparatoires, de PCEM, de 1<sup>re</sup> année de pharmacie et de licence de chimie.

René Milcent est professeur à l'université Denis Diderot à Paris où il a enseigné, entre autres, la chimie hétérocyclique, ainsi que la chimie bioorganique dans les second et troisième cycles. Sa recherche est axée sur l'étude de nouvelles méthodes de synthèse, et la mise au point, en collaboration avec l'industrie, de composés biologiquement actifs, plus particulièrement dans le domaine des inhibiteurs enzymatiques.

• 18 janvier 2006 • ISBN 978-2-86883-875-9 • 832 pages couleur • 64 €

[www.edpsciences.org](http://www.edpsciences.org)

12-14 mars 2007

**1<sup>st</sup> ERA-Chemistry flash conference**  
*Molecules at the interface: from single molecule to functional assemblies*

Autrans

Première conférence organisée par le Département Chimie du CNRS dans le cadre de l'ERA-Chemistry (European Research Area in Chemistry). Ces conférences de haut niveau, organisées au rythme de deux par an, sont consacrées à des sujets émergents, pour permettre une réflexion sur des thématiques d'actualité en rassemblant les meilleurs experts mondiaux.

**Date limite de soumission : 18 février 2007**

- <http://www.erachemistry.net/index/pages.view/17>

1<sup>er</sup> février 2007

**Panorama 2007**

*Quel avenir et quelle place pour les biocarburants ?*

Paris

**Inscription gratuite mais obligatoire avant le 24 janvier 2007**

- <http://www.ifp.fr>

2-3 février 2007

**8<sup>e</sup> Rencontres franco-belges de chimie organique**

Houffalize (Belgique)

(voir *L'Act. Chim.*, 303, p. 59)

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

18-23 février 2007

**European winter conference on plasma spectrochemistry**

Taormina (Italie)

- <http://itu.jrc.ec.europa.eu/index.php?id=372>

20-21 février 2007

**MedChem Europe**

Barcelone (Espagne)

- <http://www.selectbiosciences.com/conferences/medchemeuropa2007>

25 février-1<sup>er</sup> mars 2007

**Pittcon 2007**

*Analytical chemistry and applied spectroscopy*

Pittsburgh (PA, États-Unis)

- <http://www.pittcon.org>

7-8 mars 2007

**Forum Rhône-Alpes**

*1<sup>er</sup> Salon de recrutement d'élèves ingénieurs en France*

Lyon

- <http://www.forum-rhone-alpes.com>

14 mars 2007

**RCO 2007**

*5<sup>e</sup> Rencontres de chimie organique*

Orsay

(voir *L'Act. Chim.*, 303, p. 59)

- <http://www.rco-idf.net/>

15 mars 2007

**Accroître l'efficacité énergétique des procédés**  
*Méthodes et outils*

Paris

- <http://www.fcc-asso.fr>

23 mars 2007

**Journée Georges Bram 2007**

*5<sup>e</sup> Journée en histoire des sciences et épistémologie*

Orsay

- [cpolicar@icmo.u-psud.fr](mailto:cpolicar@icmo.u-psud.fr)

26-29 mars 2007

**GFECI 2007**

*Réunion du Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion*

Saint-Dié-des-Vosges

- <http://www.gfeci2007.uhp-nancy.fr>

12-13 avril 2007

**New horizons in catalysis**

*The art of catalysis in process chemistry*

Barcelone (Espagne)

- <http://www.scientificupdate.co.uk>

12-13 avril 2007

**Synthetic heterocyclic chemistry**

*Design syntheses, develop processes*

Barcelone (Espagne)

- <http://www.scientificupdate.co.uk>

14-20 avril 2007

**42<sup>nd</sup> Bürgenstock conference**

*Euchem conference on stereochemistry*

Bürgenstock (Suisse)

- <http://www.stereochemistry-buergenstock.ch>

14-16 mai 2007

**Journées scientifiques**

Saint-Léonard des Bois

(voir *L'Act. Chim.*, 303, p. 59)

- <http://sfc2007.univ-lemans.fr>

20-25 mai 2007

**Gecom-Concoord 2007**

Plancoët

(voir *L'Act. Chim.*, 303, p. 59)

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

22-24 mai 2007

**International workshop on reactive extrusion**

Villeurbanne

- [a-michel@univ-lyon1.fr](mailto:a-michel@univ-lyon1.fr)

22-25 mai 2007

**MIEC-JIREC 2007**

*Chimie et développement durable*

La Rochelle

- [http://www.univ-lr.fr/MIEC-JIREC\\_2007](http://www.univ-lr.fr/MIEC-JIREC_2007)

3-8 juin 2007

**EIS 2007**

*Electrochemical impedance spectroscopy symposium*

Argelès-sur-Mer

- <http://inpact.inp-toulouse.fr/EIS2007>

13-16 juin 2007

**EuCheMs conference on pericyclic reactions**

*New frontiers in theoretical approaches and synthetic strategies*

Syracuse (Italie)

- <http://www.unict.it/pr2007syracuse>

16-18 juillet 2007

**SFC'07 - Le congrès du cent cinquantième**

« Chimie du futur, futur de la chimie »

Paris

**Date limite de soumission des résumés des communications par affiche :**

**15 mars 2007**

- <http://www.sfc07.fr>

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

### Prix d'instrumentation 2007 Appel à candidature

La division Chimie physique lance un nouveau prix destiné à récompenser la personne ou l'équipe ayant réalisé une instrumentation innovante dans le domaine de la chimie-physique dans le courant de l'année écoulée.

Parrainé par Jobin Yvon Horiba, Quantel, Leica Microsystems et Amplitude Systèmes, ce prix, d'un montant de 2 500 euros, sera remis à l'occasion du salon Mesurexpo 2007.

Le jury est composé de professionnels de l'industrie et de la recherche qui recevront les dossiers en fonction des domaines concernés.

**Date limite de soumission des dossiers : 15 mai 2007**

- Adresser le dossier incluant les éventuels brevets et les publications sur l'innovation (s'il y a lieu) à [fpizzzi@cea.fr](mailto:fpizzzi@cea.fr)

### Prix des divisions 2006

#### Chimie analytique

- Prix de la division :  
Hervé Cottet



Hervé Cottet est maître de conférences au sein de l'équipe « Dynamique des systèmes biomoléculaires complexes » du laboratoire « Organisation moléculaire, évolution et matériaux fluorés » (UMR CNRS 5073, Université de Montpellier).

Ses activités de recherche concernent le développement des méthodes de séparations électrocinétiques, avec un accent porté sur la caractérisation de systèmes polymères complexes (polymères associatifs, copolymères à blocs ou statistiques, latex ou colloïdes chargés, polymères hyperbranchés...) et de polypeptides synthétiques issus de la polymérisation des N-carboxyanhydrides d'acides aminés. Il a notamment proposé de nouvelles méthodologies analytiques telles que les séparations électrophorétiques bidimensionnelles réalisées dans un seul capillaire, ou encore le couplage en ligne d'une séparation électrophorétique capillaire avec l'analyse de la dispersion de Taylor. Les aspects fondamentaux de ces recherches visent à modéliser la mobilité électrophorétique en fonction des paramètres moléculaires (pKa, paramètres géométriques moléculaires, conformation) et des paramètres extérieurs (force ionique, pH, température). Enfin, Hervé Cottet s'est intéressé au contrôle de l'amplitude et de la direction des écoulements électroosmotiques, enjeu important pour l'optimisation des séparations électrocinétiques.

- Prix jeune chercheur :  
Claire André

Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, Claire André (27 ans) est auteur ou co-auteur de 35 publications dans des revues importantes. La division a tenu à saluer ce travail, ainsi que le laboratoire de l'Université de Franche-Comté qui a permis cette éclosion de compétences, en créant pour l'occasion un prix de jeune chercheur en chimie analytique.

Claire André effectue ses travaux de recherche au sein du Laboratoire de chimie analytique de l'équipe « Sciences séparatives et biopharmaceutiques » (EA3924), dirigé par Y. Guillaume. Ses recherches, à la fois fondamentales et appliquées, sont axées autour de la chromatographie liquide haute performance (CLHP) et de l'électrophorèse capillaire (EC). Un premier axe de recherche a concerné la valorisation et la mise au point de nouvelles phases

stationnaires pour la séparation de molécules dans un mélange. Ceci a conduit à la synthèse de nouveaux sélecteurs chiraux immobilisés sur un support chromatographique pour la séparation des énantiomères de pharmacomolécules ou de pesticides. Elle a également montré que la CLHP et l'EC peuvent être utilisées comme techniques d'étude du mécanisme d'association entre un ligand et un récepteur, débouchant sur une thématique environnementale. Elle a ainsi proposé une nouvelle phase stationnaire, constituée d'acide humique immobilisé sur un support monolithique, permettant l'étude du mécanisme de fixation de pesticides sur la principale matière organique du sol qu'est l'acide humique. Actuellement, Claire André étudie l'hypertension artérielle, en travaillant sur une nouvelle phase stationnaire à base d'arginase. Le mécanisme d'interaction de nouveaux médicaments potentiellement inhibiteurs de l'activité de cette enzyme est en cours d'étude.

### Compte rendu des Journées de Marseille (30 mai-1<sup>er</sup> juin 2006)

L'Académie de Marseille, l'Université de Provence et le club Histoire de la chimie ont organisé deux journées de communications et de rencontres autour des thèmes « Chimie, biochimie et biologie, témoignages sur une histoire commune à la faculté des sciences de Marseille » et « L'innovation en chimie dans les universités de province. »

L'auditoire était accueilli par le professeur Seratrice, directeur de l'Académie, le professeur Tordo, président de l'Université, et Josette Fournier, présidente du club, dans l'amphithéâtre Léon-Charve de l'Université de Provence, dont la récente rénovation a su allier une agréable clarté et un équipement didactique actuel avec le charme d'un site historique.

La première journée, introduite par Jacques Marvaldi et consacrée aux savants marseillais et à leurs recherches, a permis d'écrire une page d'histoire en direct devant un auditoire fourni. En effet, outre des hommages appuyés aux hommes qui ont ouvert avec discernement des champs de recherche féconds et novateurs à Marseille, leurs anciens élèves ont mis en lumière l'évolution de leurs disciplines, les transformations de dogmes du passé par de nouvelles lectures d'anciennes observations. Les intervenants ont su retracer le mouvement d'intérêt de la chimie pour les sciences de la vie, en soulignant tous le retour actuel vers une approche chimique, moléculaire, des problèmes de la biologie. Parmi les orateurs dont les travaux sont déjà largement reconnus, citons dans l'ordre de passage : Jacques Ricard, membre de l'Académie des sciences, Patrick Cozzone et Jacques Fantini, membres de l'Institut universitaire de France, Bertrand Jordan, Mireille Bruschi et Frédéric Carrière, directeurs de recherches au CNRS, Janine Torresani de l'Inserm, Université de la Méditerranée, et Paul Tordo, président de l'Université de Provence. Nous soulignerons encore l'extraordinaire impression d'unité, de cohérence et de coordination retirée par l'assistance devant ce panorama des recherches marseillaises au XX<sup>e</sup> siècle, une complémentarité que les auteurs eux-mêmes ont probablement eu du mal à reconnaître dans le quotidien de leurs progressions.

Nous étions invités à l'examen du second thème de ces Journées par des acteurs de l'innovation universitaire (mécanismes réactionnels en chimie organique, stéréochimie, méthodes physiques d'analyses structurales, biotechnologie, génie biologique, transfert de connaissances et création d'entreprises) : Jacques Metzger, membre de l'Académie de Marseille et professeur à l'Université Paul-Cézanne, Bernard Waegell, professeur à l'Université Paul-Cézanne, Jean-Pierre Belaïch et André Thevand, professeurs à l'Université de Provence, Michel Delaage, président d'InoDiag, Henri Tachoire, Danielle Fauque, Catherine Paquot, Christine Lehman et Josette Fournier, historiens des sciences, nous ont ramenés au temps héroïque des pionniers des XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles, fondateurs de notre enseignement supérieur en province, avec la diffusion de la théorie de l'atomisme et quelques parcours particuliers (Venel à Montpellier, Sainte-Claire Deville à Besançon, Edmond Reboul et Pierre-Antoine Favre à Marseille).

Nous attendons la publication des Actes de ces Journées, assurément originales et pleines de sens pour les orientations et décisions qui s'engagent aujourd'hui. Nous souhaitons que le club Histoire de la chimie renouvelle ce bilan de mémoire avec d'autres académies et universités de province. Nous remercions très chaleureusement les autorités universitaires et académiques de Marseille qui nous ont accueillis et les collègues qui ont animé les échanges.

**Laurence Lestel**

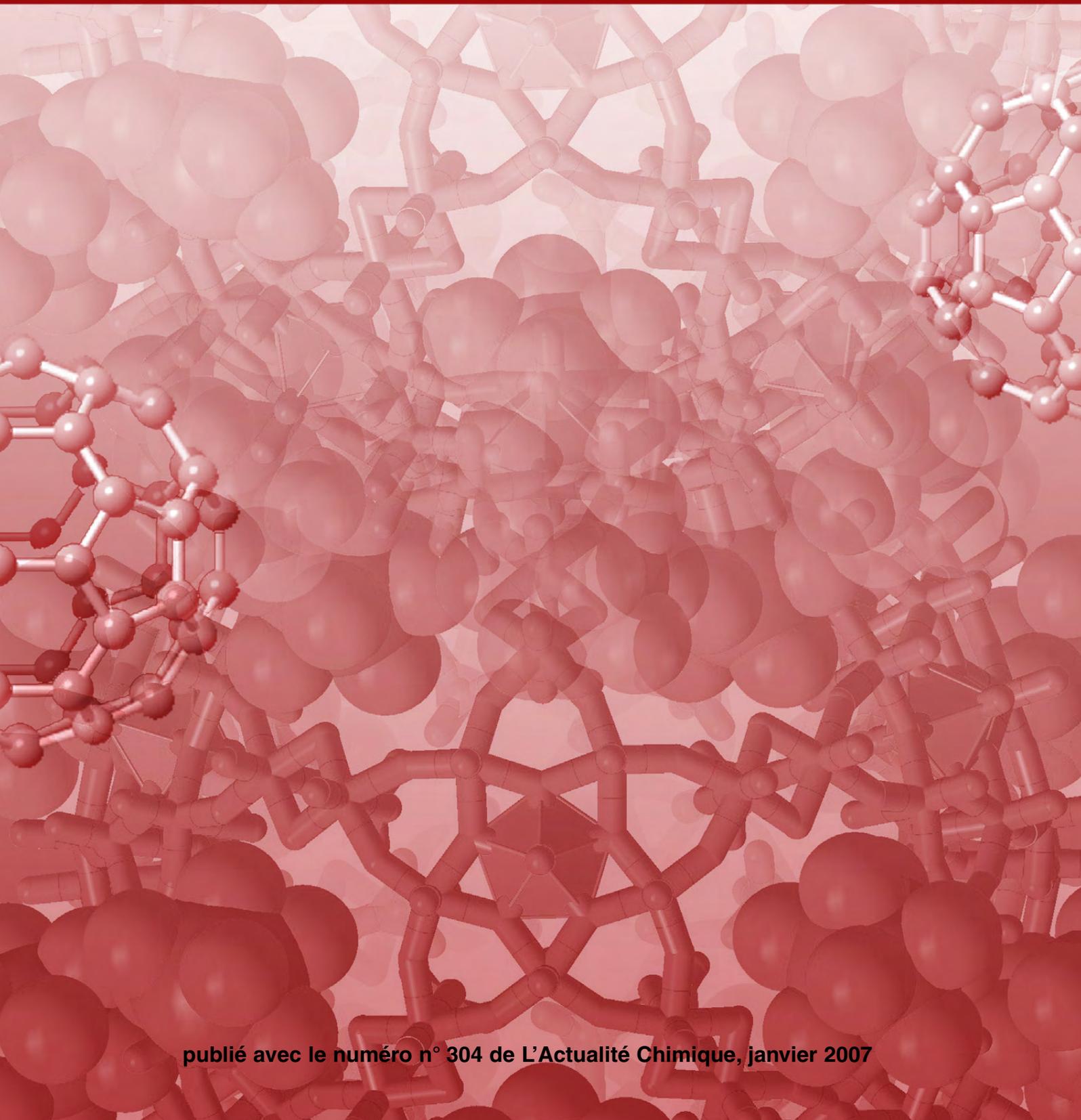
Présidente du club Histoire de la chimie

# le dossier



**Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous**

*Gérard Férey*



publié avec le numéro n° 304 de L'Actualité Chimique, janvier 2007

# Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous

Gérard Férey

**Résumé** Les nouveaux solides poreux sont devenus des matériaux multifonctionnels stratégiques. Au travers de leur histoire et de l'évolution de la démarche créative des chimistes, cet article retrace les progrès du domaine, en particulier ce que la nouvelle famille des solides poreux hybrides a pu apporter en termes de prédictions structurales, de performances notablement accrues, non seulement dans les domaines habituellement spécifiques de ce genre de solides (séparation, adsorption, catalyse...), mais également dans des secteurs qui touchent les domaines de l'énergie et du développement durable.

**Mots-clés** Solides poreux, matériaux sur mesure, adsorption, énergie, développement durable.

**Abstract** **The new porous solids: miracles in the holes**  
The new porous solids are now strategic multifunctional materials. Through their history and the evolution of the strategy of creation of chemists, this article describes the progresses in this field, particularly the contribution of the new family of hybrid porous solids in terms of structural predictions, of highly improved performances, not only in the specific domains of separation, adsorption, catalysis, but also in areas concerning energy and sustainable development.

**Keywords** Porous solids, tailor-made materials, adsorption, energy, sustainable development.

Une curiosité de laboratoire s'est transformée au fil du temps en une famille de matériaux économiquement stratégiques : celle des solides poreux. Elle représente actuellement, directement (pétrochimie, chimie fine, catalyse, séparation et stockage de gaz...) ou par les activités indirectes qu'elle génère, environ 20 % du PNB des pays industrialisés [1]. Primitivement limitée aux zéolithes (aluminosilicates), elle s'est progressivement étendue aux charbons actifs, aux métallophosphates et arséniate dans lesquels la charpente était toujours inorganique, puis récemment aux solides poreux hybrides dont le squelette tridimensionnel comporte des parties inorganiques et organiques reliées entre elles par des liaisons fortes.

## Qu'est-ce qu'un solide poreux ?

Bien qu'il existe des porosités de texture (la porosité résulte alors des espaces plus ou moins grands entre les grains), cet article se limitera aux solides présentant une porosité de structure, c'est-à-dire à des solides présentant à l'échelle atomique des arrangements tridimensionnels et périodiques d'atomes qui laissent apparaître dans leurs structures des trous (les pores), répartis également de manière périodique. Cette particularité est unique dans le monde du solide. Les solides poreux sont en effet les seuls à présenter à la fois une charpente tridimensionnelle, des cavités (cages ou tunnels) de dimensions souvent importantes et, par là même, une surface interne où des réactions de surface pourront intervenir (figure 1). Chacune de ces spécificités porte en germe des applications dédiées :  
- Les cations de la charpente peuvent donner lieu à des substitutions, en particulier avec des cations de transition. Leur introduction conduit soit à des modifications de la charge électrique de la charpente et de ses propriétés acido-basiques, soit à des propriétés physiques (conductivité, magnétisme, optique) que l'on rencontre habituellement dans les solides denses. Ils deviennent alors des solides multifonctionnels, très recherchés actuellement.

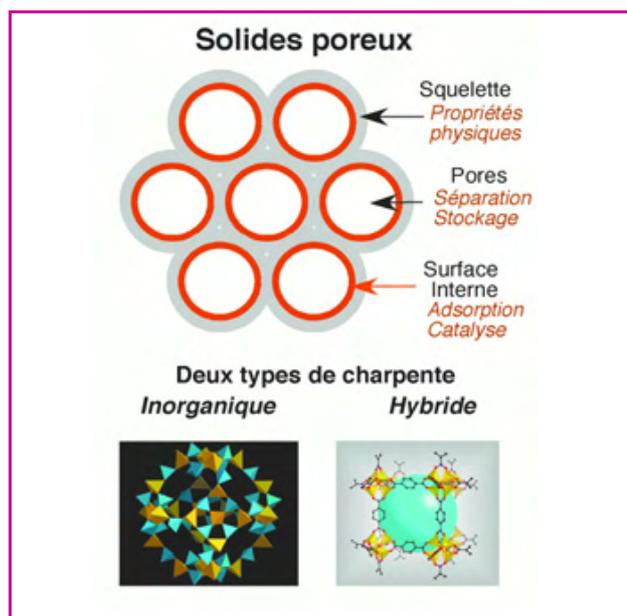


Figure 1 - Caractéristiques des solides poreux avec les propriétés liées à chacune d'elles.

Tableau I - Quelques applications parmi les plus importantes des solides poreux.

Pour plus de détails, se reporter à *Handbook of Porous Solids* par F. Schüth, K.S.W. Sing et J. Weitkamp, vol. 2, Wiley VCH, 2002.

Propriétés liées	Propriétés utilisées	en	Exemples
<b>A la surface (catalyse)</b>	Acido-basiques	Catalyse acide	Activation d'alcane et d'alcènes Ruptures de liaisons C-C dans les aliphatiques Formation de liaisons C-C dans les aliphatiques Réarrangements de liaisons C-C Réactions d'isomérisation Réactions de substitution nucléophile et d'addition Réactions de cyclisation Réactions de substitution électrophile sur les noyaux aromatiques
		Catalyse basique	Déshydrogénation des alcools Isomérisation des doubles liaisons des oléfines
	Oxydoréductrices		Hydroxylation des molécules aromatiques (Ti) Oxydation des hydrocarbures lourds (Fe) Déshydrogénation oxydante du propane et du méthanol
	Électrostatiques	Adsorption	
<b>Aux pores</b>	Géométries des fenêtres	Sélectivité	Sélectivité de réactifs Sélectivité de produits Sélectivité d'isomères
		Tamis moléculaires	Séparation
	Géométries des cages	Stockage des gaz	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...
		Adsorption et restitution des médicaments Nanosciences	
<b>Au squelette</b>	Physiques	Magnétisme Conductivité Luminescence	Phosphates d'éléments 3d ferromagnétiques Hybrides d'éléments 3d à valence mixte Hybrides de terres rares

- Les pores, avec leurs caractéristiques géométriques, sont des sites d'accueil pour les molécules. Ils sont capables de les emprisonner. C'est *le stockage*, d'un grand intérêt actuel, en termes d'environnement. Ils peuvent substituer ces molécules à celles qui résidaient déjà dans les cavités ; c'est alors *l'échange*. Lorsqu'il s'agit de mélanges de molécules, les ouvertures qui permettent d'accéder à l'intérieur du pore peuvent servir de filtre à l'entrée de certaines d'entre elles. On parle alors de *sélectivité* ou de *séparation* lorsque les pores sont également aptes à retenir une ou plusieurs des espèces en leur sein. Enfin, le volume confiné que constituent les pores peut servir de nanoréacteur pour le mélange de molécules organiques susceptible de réagir.

- La surface interne est responsable des nombreuses propriétés catalytiques des solides poreux, et elles sont d'autant plus intéressantes que la surface interne est plus grande. C'est jusqu'à maintenant ces propriétés qui ont principalement déterminé l'importance économique de cette famille de solides. C'est aussi sur cette surface interne que se fixent au départ les molécules adsorbées.

Le *tableau I* identifie quelques-unes des nombreuses applications des solides poreux.

## Les différentes classes de solides poreux

Depuis la découverte de Cronstedt sur la porosité de la stilbite (*figure 2*), la créativité des chimistes a multiplié les exemples de solides poreux et généré leur classification en différents groupes. Le critère de sélection peut être soit la dimension des pores, soit la nature des constituants du squelette, soit la coordinence des cations du réseau, soit la

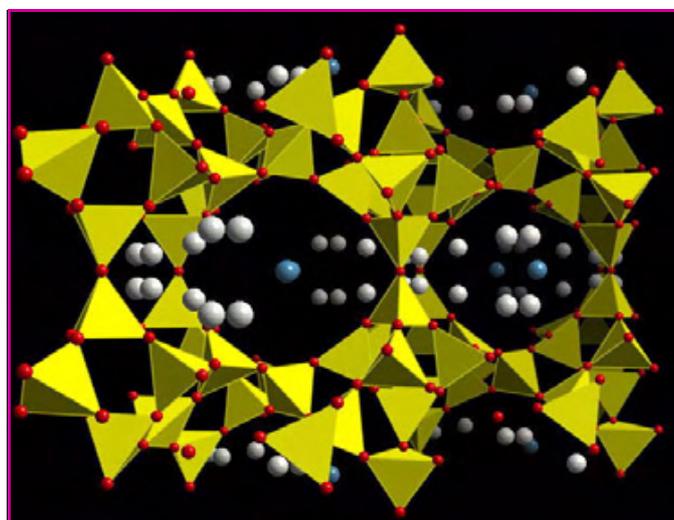


Figure 2 - Structure de la stilbite, le premier solide poreux découvert au XVIII<sup>e</sup> siècle.

Le squelette, construit par l'association de tétraèdres AlO<sub>4</sub> et SiO<sub>4</sub>, génère des tunnels à l'intérieur desquels se trouvent des ions sodium (en blanc) et calcium (en bleu). Les molécules d'eau, qui se situent également dans les tunnels, n'apparaissent pas pour des raisons de clarté.

dimensionnalité du sous-réseau inorganique. Le *tableau II* résume ces différentes classes.

Compte tenu de la grande complexité des formules chimiques des solides poreux, la communauté a pris pour habitude de baptiser chaque nouvelle topologie le plus souvent par trois lettres majuscules rappelant l'origine géographique de la découverte suivies d'un numéro relatif à

l'ordre de la découverte sur le site. Ainsi, ZSM-5 signifie Zeolite Socony Mobil n°5, MCM-41 : Mobil Composition of Matter n°41, et MIL-101 : Materials of Institut Lavoisier n°101.

## Qu'est-ce qu'un bon solide poreux ?

Le solide poreux idéal devrait présenter un maximum de propriétés, en particulier :

- une bonne stabilité thermique (1 000 °C) ;
- des pores facilement générables, accessibles et de dimensions modulables au gré du chimiste ;
- une grande surface spécifique pour favoriser un maximum d'interactions entre les espèces adsorbées et la paroi, l'objectif étant la catalyse, le stockage et la séparation ;
- au-delà de ces propriétés « classiques », un bon solide poreux doit avoir un squelette qui puisse accepter un maximum de substitutions chimiques sur les sites occupés par les cations et les anions de la structure. Cela permet à la fois de pouvoir moduler la taille des pores et d'introduire des propriétés physiques dans le squelette pour en faire des matériaux qui cumulent, dans le même solide, de multiples propriétés susceptibles d'applications dont certaines inédites.

Ce cahier des charges idéal n'est pas encore atteint, mais les progrès réalisés depuis une vingtaine d'années font que cet objectif devient accessible et que le nombre de matériaux qui se rapprochent de cet idéal est de plus en plus élevé. Cela tient à la fois à la créativité des chimistes et à leur souci de comprendre les phénomènes réactionnels en mettant à profit, en termes de caractérisation, les développements technologiques majeurs durant cette période. Aussi, cet article s'attachera moins à faire un inventaire des solides poreux qu'à montrer comment l'évolution du mode de pensée a permis progressivement des percées qui aboutissent à l'explosion actuelle du domaine.

## L'évolution de la démarche créative

Comme l'indique l'*encadré* sur l'histoire des solides poreux, la démarche a d'abord été celle des essais et erreurs. Le chimiste étudiait de nombreuses compositions dans un système, réussissait à isoler des phases pures et les caractérisait à l'échelle *macroscopique* pour déterminer ou non leur caractère poreux. La période pionnière a correspondu à un effort énorme de synthèse systématique et

de caractérisation pragmatique, sans pouvoir comprendre ce qui se passait à l'échelle atomique.

La première étape dans ce sens tient à la découverte des rayons X et de leur faculté à donner des informations sur la structure des solides, donc l'arrangement des atomes entre eux. C'est la résolution des deux premières structures de zéolithes par Taylor et Pauling en 1930 qui a permis de justifier ce que l'intuition des chercheurs pressentait. Les solides poreux avaient un squelette inorganique rigide qui faisait apparaître de manière *labile* les molécules de *template* (« empreinte »), ce qui justifiait leur évacuation facile. On ne souligne pas assez l'importance de cette percée, devenue commune de nos jours. Elle a constitué une révolution et la levée d'un mystère. Les chimistes « voyaient » désormais la structure et la constitution du solide qu'ils isolaient. Ils comprenaient que leur démarche de synthèse devait dès lors se focaliser sur deux stratégies. La première concernait la nature du *template* dont la taille devait avoir une influence sur la taille des pores et l'organisation du squelette minéral (essentiellement aluminosilicique, comme dans la nature, avec l'aluminium et le silicium en coordinence tétraédrique). Elle a eu un tel succès, à la fois par le nombre de combinaisons qu'elle engendrait et des applications qui en découlaient que, pendant longtemps, les recherches se sont exclusivement focalisées sur les aluminosilicates (parfois dopés par d'autres éléments). En particulier, l'utilisation de surfactants comme les micelles ou les polymères-blocs comme *templates* de grande taille a permis la découverte des solides mésoporeux ( $600 \text{ \AA} > \sigma > 20 \text{ \AA}$ ) [9, 12] et l'émergence d'un nouveau champ de recherches utilisant ces dimensions de pores. Les phases les plus célèbres sont le MCM-41 [9] et le SBA-15 [12]. Malheureusement, les squelettes de ces phases sont amorphes et ne permettent pas une connaissance structurale approfondie de ces phases, à l'exception de quelques cas isolés (SBA-1, -6, -16) utilisant une nouvelle technique de cristallographie électronique [13]. Autant elles étaient excitantes intellectuellement, autant la déception a été grande en termes d'applications. C'est pourquoi nous ne les évoquerons plus dans ce qui suit.

Il a fallu attendre le début des années 80 pour que l'autre stratégie, qui visait à modifier la nature chimique du squelette, se fasse jour. Elle utilisait soit de nouvelles combinaisons chimiques gardant le même environnement

Tableau II - Les différentes classes de solides poreux et leurs critères de classement.

Dimensions des pores	Dénomination du solide	Nature des squelettes	Nature du <i>template</i>	Coordinnence du cation	Dimensionnalité du sous-réseau inorganique	Famille
$\sigma \leq 20 \text{ \AA}$	<b>Nanoporeux</b>	<i>inorganique</i> (cristallisé)	organique amines, complexes	4	3D	Zéolithes <i>aluminosilicates</i> ( <i>phosphates</i> )
				$\geq 4$	3D	<i>germanates</i> , <i>métallophosphates</i> , <i>arsenates</i>
		<i>hybride</i> (cristallisé)	solvant	$\geq 4$	0 à 3D	Polymères de coordination MOF - MILs
$20 \leq \sigma \leq 500 \text{ \AA}$	<b>Mésoporeux</b>	<i>inorganique</i> (amorphe)	micelles polymères	$\geq 4$	3D	MCM et dérivés
$500 \text{ \AA} \leq \sigma$	<b>Macroporeux</b>	<i>inorganique</i> (amorphe)	micelles polymères	$\geq 4$	3D	opales

## Un peu d'histoire

C'est à un minéralogiste suédois du XVIII<sup>e</sup> siècle, Axel F. Cronstedt, que l'on doit la curiosité de laboratoire [2]. Elle date de 1756. Pour connaître la tenue en température des minéraux, il chauffe un morceau de stilbite (un aluminosilicate de calcium et de sodium hydraté) lorsque, vers 150 °C, la pierre se couvre de bulles comme si elle se mettait à bouillir. Deux ans plus tard, il crée dans son *Système de minéralogie* un ordre à part pour ces minéraux à propriétés uniques : les zéolithes (du grec ζειν (zein) : bouillir et λιθος (lithos) : pierre). Cronstedt fit des émules et dans les décennies suivantes, une bonne vingtaine de zéolithes était découverte [3]. Il a néanmoins fallu attendre un peu moins d'un siècle pour que des applications de ces minéraux naturels se fassent jour, bien avant que l'on puisse expliquer scientifiquement les raisons des particularités des zéolithes. C'est une fois de plus l'occasion de remarquer que l'ingéniosité des hommes, basée sur le pragmatisme de l'observation macroscopique, a anticipé ce que la connaissance intime de la matière aurait pu permettre de déduire *a posteriori*.

C'est l'observation de Thompson en 1850 sur les propriétés d'échangeur d'ions des zéolithes naturelles [4] qui permet leur utilisation quasi immédiate comme adoucisseurs d'eau dans les machines à vapeur. Georges Friedel montre que l'espace laissé libre lors de la déshydratation peut être rempli par d'autres molécules comme l'ammoniac, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'éthanol, les halogénures légers de silicium [5]... ouvrant ainsi la voie aux applications en adsorption et en stockage des gaz.

Ces zéolithes naturelles étaient prometteuses mais en nombre limité. Le recours à des zéolithes synthétiques s'imposait donc. Henri Sainte-Claire Deville réalisa la première synthèse de zéolithe artificielle à partir d'un mélange de solutions de silicate de potassium et d'aluminate de sodium dans un tube en verre scellé porté à 170 °C [6]. Il s'agissait de la levynite. La voie était ouverte pour la synthèse de nouveaux aluminosilicates alcalins et/ou alcalino-terreux que sont les zéolithes, synthèses qui s'effectuaient (et s'effectuent toujours !) le plus souvent en conditions hydrothermales (120 °C < T < 250 °C et pression autogène due au solvant à la température considérée).

Il faut être conscient qu'en cette fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les outils de caractérisation communément utilisés maintenant n'existaient pas (par exemple, la diffraction des rayons X, déterminante pour la connaissance structurale des solides poreux, n'est découverte qu'en 1912 et les premières structures de zéolithes ne sont décrites qu'en 1930 [7]). Seules l'analyse chimique et quelques

techniques physico-chimiques rudimentaires permettaient l'identification de nouvelles phases poreuses. Malgré ces handicaps, les chimistes de l'époque montrent que les conditions de synthèse (température, pH, temps de réaction, composition du mélange initial, nature des cations associés à la charpente...) influencent la nature des zéolithes formées. Bien que leur mécanisme de formation restât toujours un mystère, il était communément admis que les ions alcalins et alcalino-terreux servaient d'« empreinte » (*template* en anglais) pour la charpente aluminosilicique qui se développait autour d'eux.

En termes de synthèse, une étape décisive est franchie par Barrer en 1961 avec l'utilisation comme *template* de molécules organiques (surtout des amines ou des ammoniums quaternaires) à la place des ions alcalins [8]. Elles avaient plusieurs avantages par rapport à ces derniers : elles pouvaient être facilement extraites par chauffage à basse température alors que les ions alcalins, débarrassés de leur eau d'hydratation, restaient dans la structure ; mais surtout leur taille modulable avec la longueur des chaînes carbonées autorisait des variations sur l'encombrement stérique du *template* et donc sur la dimension des trous. Plus gros étaient les pores, plus grosses pouvaient être les molécules à introduire et à transformer, par exemple catalytiquement. Une recherche chimique intensive a alors vu le jour sur cette idée, avec en particulier la découverte en 1992 par Beck *et al.* des premiers solides mésoporeux dont les diamètres de pores peuvent atteindre 500 Å, grâce à l'utilisation de très gros *templates* comme les micelles ou les polymères blocs, la charpente restant toujours inorganique mais malheureusement amorphe [9].

S'agissant de mécanismes de formation, de nombreuses hypothèses ont été émises mais sans validation expérimentale car les réactions s'effectuent en autoclave, une boîte noire, rendant difficiles les observations temporelles. Seul notre groupe, en 1999, a réussi de telles observations par RMN *in situ* [10]. Elles ont en particulier montré que durant la réaction, se forment dans la solution les mêmes assemblages d'atomes que ceux qui existent dans le solide final.

Le dernier développement dans le domaine concerne les matériaux poreux hybrides qui associent dans le squelette parties organiques et inorganiques reliées par des liaisons fortes. Même si ces matériaux ont commencé à voir le jour vers 1965, la recherche a vraiment débuté thématiquement avec Robson en 1989 [11]. Elle donne lieu actuellement à un développement considérable et à des possibilités d'applications parfois insoupçonnées.

(coordinence) tétraédrique pour les atomes, en particulier de germanium [14], soit des éléments de coordinence plus élevée, mais qui gardaient le caractère poreux pour les métallophosphates correspondants [15]. Parmi ces cations, deux ont une importance particulière : le fer(III), puisqu'il a permis la découverte des premiers phosphates poreux magnétiques [16], et le nickel(II), car les phosphates correspondants [17] constituent le premier exemple de solides poreux multifonctionnels. Ils cumulent en effet dans le même matériau des propriétés classiques de tamis moléculaire, d'échangeur d'ions et de catalyseur, associées à des propriétés magnétiques et de stockage d'hydrogène en quantités notables. Il est résulté de cette double approche un nombre impressionnant de nouveaux solides poreux, avec des applications multiples, qui sont inventoriés par l'International Zeolite Association [18].

Même si les solides découverts étaient tous microporeux ( $\sigma < 20$  Å), la double approche chimique et structuraliste a permis de dégager un certain nombre de tendances. En particulier, Meier a montré que les structures de zéolithes pouvaient être *décrites* par l'association d'un petit nombre

de « briques » (« Secondary Building Units », ou SBU) associant plusieurs polyèdres [19]. Cette remarque majeure ne constituait malgré tout qu'un *outil de description* des structures, mais rien ne prouvait leur existence réelle dans la solution qui donnait lieu à la précipitation du solide poreux à l'intérieur de l'autoclave hydrothermale. Si tel était le cas, fabriquer des solides poreux revenait à assembler les briques entre elles. Mon groupe s'est alors attaché à tenter de prouver leur existence par RMN *in situ* dans le cas des aluminophosphates pour lesquels tous les atomes de la structure résonnent en RMN et donnent des informations spécifiques et leur évolution pour chacun d'eux durant toute la synthèse. Nous avons pu montrer entre autres que les SBU qui constituaient le solide final se formaient progressivement dans la solution hydrothermale (*figure 3*) et préexistaient donc *avant* toute précipitation du solide poreux [10]. De ce fait, les SBU n'étaient plus seulement un outil de description, mais une réalité avec laquelle le chimiste pouvait jouer pour peu qu'il prenne le temps d'associer conditions de synthèse (et le pH en est une importante, à côté de la température et du temps), nature du *template* et nature des

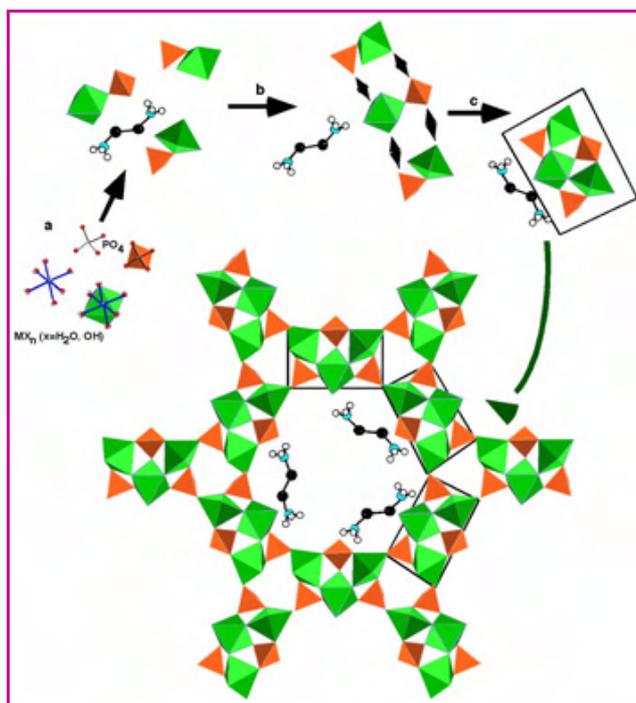


Figure 3 - Schéma du mécanisme de formation des aluminophosphates poreux.

Les ions complexes primitivement en solution s'associent d'abord sous forme d'ions métal-monophosphate (a). La condensation de ces derniers s'effectue en présence de l'amine *template* jusqu'à ce que les électronégativités de groupement de ces deux entités deviennent égales (b). La SBU ainsi formée est en interaction avec le *template* et forme une paire d'ions neutre (c) qui autorise alors la précipitation du solide final.

SBU dans le solide final. Muni de ces informations, le chimiste peut désormais construire les solides poreux de manière raisonnée, sans aspirer toutefois à une prédiction de la structure. Pour une amine déterminée, il existe en effet de nombreuses possibilités théoriques d'organisation des briques entre elles, mais une seule sera observée expérimentalement.

Prédire une structure nouvelle était effectivement un défi qu'ont relevé quelques rares pionniers au début des années 1990 (citons Catlow, Jansen, Pannetier pour les solides denses, Newsam et mon groupe pour les solides poreux). A l'inverse de tous les autres, qui partaient des *atomes* pris individuellement pour reconstituer la structure du solide après de très longs temps de calcul, nous avons utilisé les SBU comme constituant de départ puisque nous en avons prouvé l'existence et connaissions leur géométrie précise. Cette méthode, baptisée AASBU (« Automated Assembly of Secondary Building Units ») [20], est actuellement unique par la rapidité de ses calculs de simulation numérique. Sa validité a été prouvée en retrouvant entre autres de nombreuses structures connues. Basée sur une méthode de Monte-Carlo avec recuit simulé, elle vise dans son principe à recenser *toutes* les possibilités de connexion entre les SBU et à créer ainsi une bibliothèque virtuelle de structures possibles dont les probabilités d'existence sont classées en termes d'énergie de réseau, la structure la plus probable ayant celle de plus basse énergie. Le programme calcule aussi toutes les caractéristiques structurales de ces phases virtuelles, en particulier leurs diagrammes de rayons X, permettant ainsi une comparaison visuelle avec celui d'une phase récemment isolée, mais de structure temporairement inconnue. En cas d'accord, la simulation anticipait donc

la structure réelle, accroissant ainsi l'aspect prédictif de l'approche. Il devenait alors possible au chimiste non seulement de créer un solide à partir de briques connues, mais aussi d'anticiper leurs arrangements possibles. On passait, pour reprendre le titre d'un de mes articles dans *La Recherche*, « de l'alchimie au Lego virtuel » !

Tout ceci s'appliquait aux solides poreux à squelette inorganique. Un pas décisif a été franchi au début des années 1990 avec la découverte de solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique. Conceptuellement, ce sont les mêmes que les précédents (figure 4). Ils associent des entités chimiques en créant des pores, mais à l'inverse des aluminophosphates par exemple, qui associaient un ou plusieurs polyèdres inorganiques d'ions métalliques avec des phosphates chélatants, le phosphate est remplacé par des molécules organiques chélatantes (carboxylates, phosphonates, sulfonates, porphyrines...) en gardant la partie polyèdres métalliques. Les avantages de cette approche sont nombreux, entre autres :

- La substitution du phosphate, de dimensions intangibles mais faibles, par des ligands organiques de dimensions variables avec la longueur de la chaîne carbonée permet de moduler la taille des pores et d'accéder à des pores de très grande taille tout en conservant la cristallinité du solide, ce qui n'était pas le cas avec les solides mésoporeux classiques.
- A l'inverse des poreux inorganiques qui n'acceptaient que quelques cations comme constituants de la charpente (Si, Ge, Al, Ga et quelques métaux de transition 3d), les hybrides (souvent appelés MOF (Metal-Organic Frameworks)) existent avec *tous* les cations autres qu'alcalins, que ce soient des éléments *p*, *d* ou *f*.
- Les MOF ne nécessitent pas de *template* particulier. C'est le solvant qui en tient lieu, rendant ainsi l'extraction du *template* beaucoup plus facile qu'avec les poreux inorganiques.
- Cette stratégie de synthèse autorise une quasi-infinité de combinaisons entre parties organiques et inorganiques, même si ces dernières sont pour l'instant peu nombreuses. Elle se révèle une immense source de nouveaux produits aux possibilités d'applications encore insoupçonnées.
- Pour un squelette hybride déterminé, d'une taille initiale de pore déterminée, il est possible de diminuer celle-ci en greffant des substituants sur la partie organique, augmentant ainsi la modularité de la cage ou du tunnel.

Il n'est pas étonnant que de telles potentialités aient créé un engouement extraordinaire de la part des chimistes de synthèse (figure 5) qui testent actuellement de nombreux systèmes en termes de découverte de nouveaux produits. Plus encore, le domaine se prête à l'émergence d'une chimie

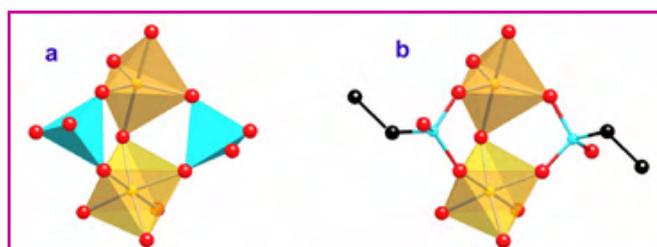


Figure 4 - L'identité conceptuelle entre brique inorganique (a) et brique hybride (b).

La partie inorganique est représentée par des polyèdres. Le phosphate de la brique inorganique (en bleu) est remplacé par ici un phosphonate dans la brique hybride.

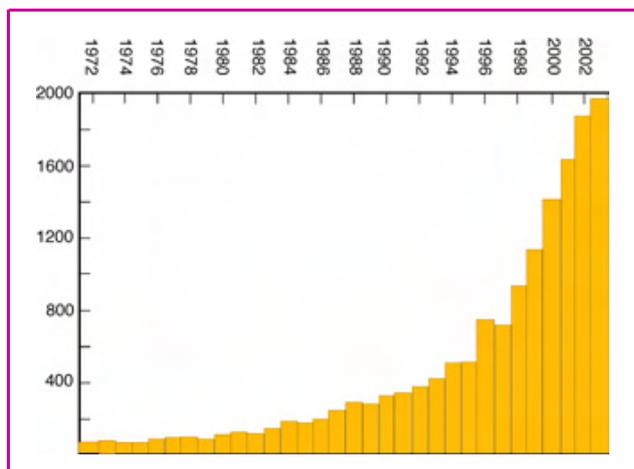


Figure 5 - Évolution du nombre annuel d'articles parus sur les solides poreux hybrides depuis 1972.

« sur mesure », ce que les Anglo-saxons appellent – à tort ! – le « design ». Deux voies pour y accéder : l'intuition ou la rationalité.

L'intuition consistait à dire que, si l'on disposait d'une structure potentiellement intéressante, il devait être possible par exemple de remplacer les ligands de la structure mère par des ligands plus longs, en espérant que la topologie reste identique, pour augmenter le volume des pores et avoir ainsi accès à l'introduction de molécules plus grosses, donc étendre l'application des solides poreux usuels vis-à-vis de celles-ci. L'équipe américaine de O'Keeffe et Yaghi et la mienne sont indépendamment à l'origine de ce concept, connu suivant les écoles sous le nom d'« *isorecticular chemistry* » [21] et de « *chimie d'échelle* » [22]. La seule différence tient à la partie du réseau que l'on augmente : le ligand pour O'Keeffe, l'ensemble SBU-ligand dans notre approche (figure 6).

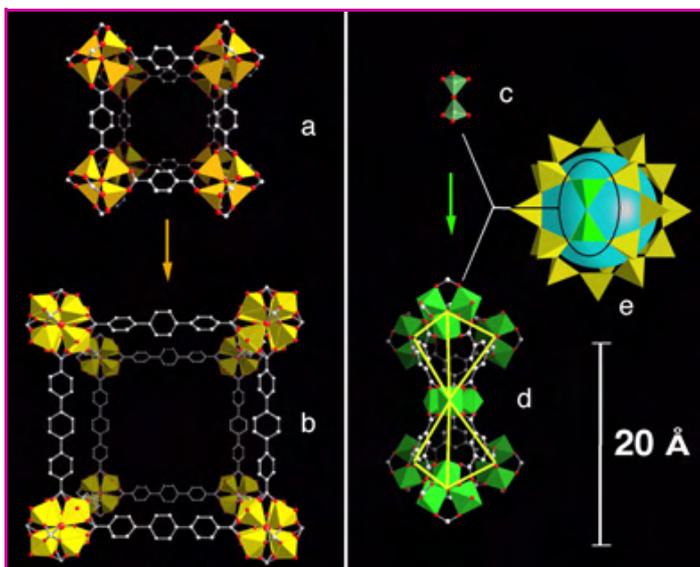


Figure 6 - Illustration des concepts d'*isorecticular chemistry* (a, b) et de chimie d'échelle (c, d).

Dans le premier, c'est le changement de ligand qui augmente la taille du pore en gardant la topologie de la structure « mère ». Dans le second, les trimères d'octaédres métalliques remplacent les oxygènes des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , tout en conservant la forme tétraédrique des briques et leur connexion par sommets pour donner la même topologie de cage (ici celle du type structural MTN, pour « Mobil Thirty Nine »). A part cette dernière, les structures représentées le sont à la même échelle. Dans le cas de la MTN, le volume de la cage de l'hybride est cent fois supérieur à celui du silicate original.

Pour le moment, la rationalité – notre modeste dût-elle en souffrir – est uniquement de notre fait. Elle s'inspire de notre expérience antérieure des solides poreux inorganiques et de la combinaison d'une chimie maîtrisée pour connaître la nature des SBU en solution [23] et de la simulation numérique [24] pour prédire leur arrangement le plus probable. Elle s'applique merveilleusement aux hybrides et a permis de franchir un seuil conséquent dans l'élaboration de solides hybrides poreux à très grands pores, comme nous le verrons plus loin.

## Quelques faits académiques marquants dans les hybrides poreux

La course aux grands pores [25] ne correspondait pas seulement à la satisfaction intellectuelle de relever un défi. Elle visait à plus long terme à fournir au public des matériaux poreux capables de performances grandement améliorées par rapport à l'existant en termes :

- de volumes de pores susceptibles d'accueillir pour leur stockage ou leur transformation des molécules de plus en plus complexes ;
- de surfaces spécifiques élevées pour éventuellement accroître les propriétés catalytiques de ces phases et multiplier les capacités d'adsorption ;
- voire même proposer des matériaux poreux dotés de propriétés jusque-là inconnues dans les solides poreux « classiques », mais que l'on rencontrait classiquement dans les phases denses (propriétés électriques, magnétiques, optiques...).

Ce ne sont pas tant les nouveaux solides hybrides poreux – quelquefois remarquables – qui constituent actuellement les faits marquants du domaine, mais plutôt les avancées physico-chimiques susceptibles de donner naissance à de nouveaux développements. Le défi des grands pores a été un stimulant à cet égard. En effet, tous les événements marquants actuels sont associés à ce challenge et parmi les milliers de MOF de la littérature, émergent quelques « stars » qui font l'objet de nombreuses études dans le monde entier (figure 7). Ils conjuguent en effet une topologie simple (qui leur permet de servir de composés modèles) et des propriétés exceptionnelles dans des domaines particulièrement sensibles et préoccupants en ce début de XXI<sup>e</sup> siècle, comme l'énergie et le développement durable. Ces points relatifs aux applications – réelles comme potentielles – seront développés dans le chapitre suivant ; citons malgré tout les performances à ce jour inégalées des MOF en stockage de l'hydrogène, en captage du  $\text{CO}_2$ , en stockage et restitution des médicaments...

Même s'il passe encore actuellement inaperçu d'une majorité de la communauté, le premier fait marquant concerne le début de maîtrise des conditions chimiques associées à l'existence des SBU inorganiques. Alors que le ligand organique sert simplement de connecteur, ce sont en effet la nature, la forme et la connectivité de ces SBU qui conditionnent la structure de l'hybride et donc ses propriétés poreuses. Malgré cela, force est de constater que ce point essentiel à une construction raisonnée n'a pas retenu l'attention des chimistes, à quelques exceptions près [23]. Nous avons pu montrer sur quelques exemples, et par des méthodes *in situ* que, non seulement l'identification des SBU en solution était possible [26], mais que leur nucléarité (nombre d'atomes constituant la brique) augmentait avec la température [27]. La voie est donc ouverte à d'autres études physico-chimiques identiques pour établir des tables de

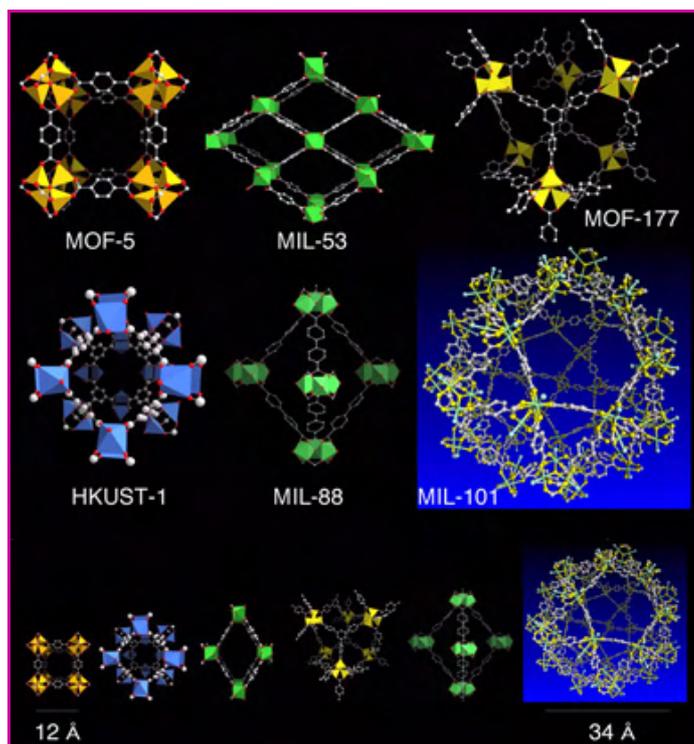


Figure 7 - Les MOF « stars ».

Dans la partie basse de la figure, les cages correspondantes sont représentées à la même échelle.

corrélation entre existence d'une brique inorganique et conditions chimiques solvothérmiques associées. Ces tables accéléreront l'accès à une construction rationnelle des solides hybrides, qu'ils soient d'ailleurs poreux ou non.

Le fait que la taille des SBU augmente avec la température de réaction a une conséquence immédiate : celle de pouvoir faire varier à l'envi la dimensionnalité du sous-réseau inorganique de l'hybride. Si l'on se souvient que ce dernier sera responsable de l'apparition de propriétés physiques telles que magnétisme, conductivité, propriétés optiques, d'autant plus importantes que la dimensionnalité inorganique sera plus élevée, ce point est majeur pour les possibilités d'applications. C'est ainsi qu'à côté des polymères de coordination (hybrides à clusters inorganiques, les plus répandus dans la famille des MOF), nous avons pu créer des hybrides de dimensionnalités inorganiques 1D, 2D et 3D (figure 8).

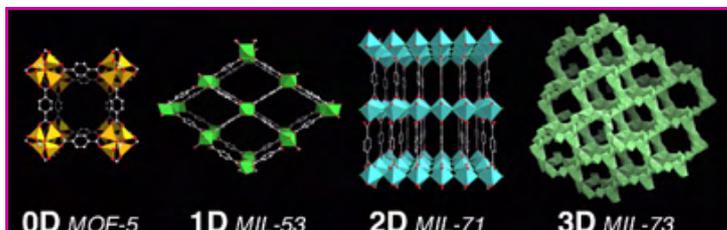


Figure 8 - Exemples de MOF avec différentes dimensionnalités du sous-réseau inorganique.

Dans une démarche de création rationnelle, le contrôle de la brique inorganique est décidément essentiel. N'oublions pas que sa connaissance est nécessaire pour pouvoir prédire les arrangements tridimensionnels dans les hybrides. C'est parce que nous maîtrisons la chimie des clusters trimériques d'octaèdres [23] que nous avons pu

prédire et isoler deux solides remarquables (MIL-100 et -101). Ils constituent non seulement les premiers solides mésoporeux cristallisés avec deux types de mésopores ( $34 \text{ \AA} > \phi > 25 \text{ \AA}$ ), mais représentent les plus gros solides non protéiniques découverts à ce jour, avec des volumes de maille de  $380\,000$  et  $706\,000 \text{ \AA}^3$  et une surface spécifique avoisinant les  $6\,000 \text{ m}^2/\text{g}$  [28]. A titre de comparaison, la plus grosse zéolithe a un diamètre accessible de  $12,7 \text{ \AA}$  et une surface de  $1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Seule la combinaison de la chimie maîtrisée et l'utilisation de notre programme de simulation structurale a permis d'accéder à leur structure car, en l'absence de monocristaux, les performances de la diffraction de poudres ne sont pas suffisantes pour accéder à de tels volumes (volume maximum exploitable :  $288\,000 \text{ \AA}^3$ ). La brique est cette fois un supertétraèdre, déjà représenté figure 6. Ces briques s'associent par sommets pour donner deux types de cages limitées par 20 et 28 de ces supertétraèdres (figure 9). A partir de certaines dimensions, il est difficile de se faire une idée de la taille des cages. Simplement, pour fixer les idées, il suffit de dire que la grande cage du MIL-101 pourrait accueillir 64 fullerènes  $\text{C}_{60}$  !

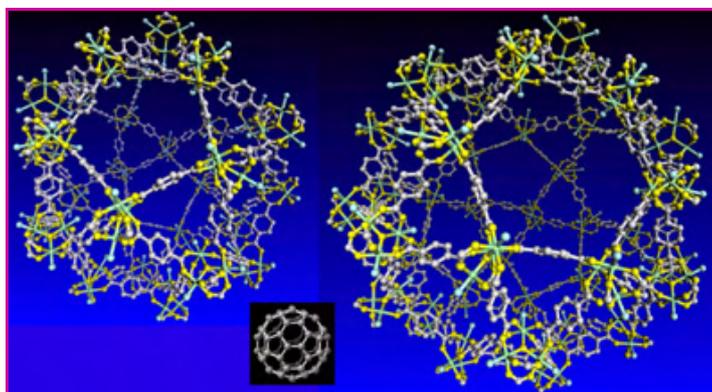


Figure 9 - Les deux cages à 20 et 28 supertétraèdres du MIL-101. Le fullerène  $\text{C}_{60}$  est représenté à la même échelle.

Néanmoins, il ne faut pas pécher par excès d'optimisme et penser que tout sera prévisible à court terme. La chimie nous réserve toujours des surprises pour peu que le solide soit convenablement caractérisé. Cela a été le cas avec deux familles de solides du laboratoire, MIL-53 [29-30] et MIL-88 [31], qui sont toutes deux des séries de carboxylates de métaux trivalents ( $M = \text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ). Sous l'effet d'un stimulus, elles présentent des phénomènes de respiration très importants impliquant des déplacements atomiques entre 5 et  $10 \text{ \AA}$  sans rupture apparente de liaisons ni perte du caractère cristallin des solides correspondants (figure 10). La respiration est habituellement associée à la vie (le volume d'un poumon varie en moyenne de 38 % entre l'inspiration et l'expiration), mais dans le cas de MIL-88, nous avons observé des variations sans précédent dépassant 300 %. Des applications prometteuses de ce phénomène inattendu commencent d'ailleurs à poindre. L'analyse structurale en temps réel de la transformation nous a d'abord permis de prouver qu'elle n'est possible que si la topologie de la structure ne possède pas de cycles impairs de SBU. C'est ensuite le rôle de rotule que joue l'axe O-O de la fonction carboxylate reliant les SBU inorganiques aux chaînes carbonées du ligand organique qui autorise une telle flexibilité [32].

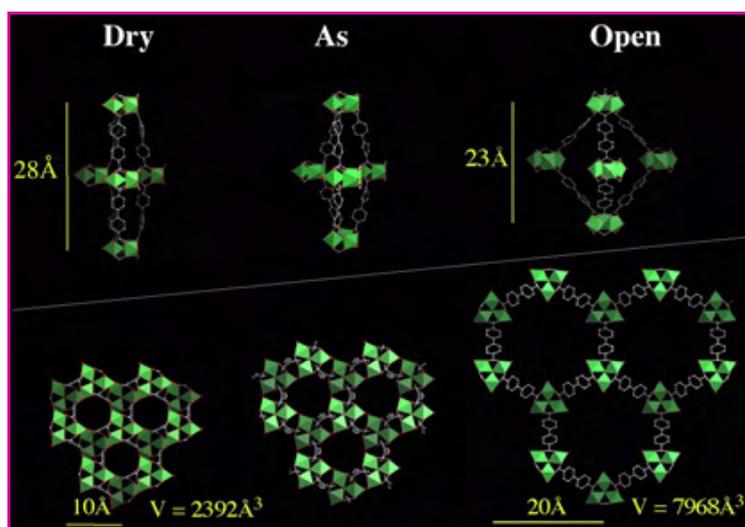


Figure 10 - La respiration du MIL-88D.

Les qualificatifs dry, as et open se réfèrent aux formes déshydratée, brute de synthèse et complètement solvatée. La partie haute de la figure concerne l'évolution de la dimension de la cage bipyramidale triangulaire suivant la forme considérée. La partie basse représente l'évolution de la structure en projection sur le plan équatorial de la bipyramide. Les échelles sont respectées.

## Alors, et les miracles ?

Le plus souvent, il s'agit bien en effet de miracles car, dans certains cas, les résultats ont tellement dépassé les espérances que nous avons peine à y croire. Mais, pour parodier Pasteur, les miracles n'arrivent qu'à ceux qui y étaient préparés... Je cite souvent Marcellin Berthelot : « *Le chimiste est le seul scientifique qui crée l'objet de ses études.* » C'est toujours aussi vrai, mais j'ajouterais que, dans notre ère de pluridisciplinarité, il a désormais le devoir d'informer les autres communautés (physico-chimie, physique, biologie, industrie...) de l'existence de ces objets et de l'intérêt potentiel qu'il leur trouve pour que ces communautés s'y intéressent à leur tour, avec leurs savoirs et leurs cultures propres, et apportent de nouvelles idées. C'est ainsi que la valorisation de ces objets sera optimale. Désormais, le chimiste n'est plus uniquement créateur ; il est tout à la fois, créateur, homme de culture, communicateur, propagandiste et coordinateur d'une connaissance globale qui vise au progrès dans sa dimension scientifique, sociale et économique, et pas uniquement à l'alimentation des banques de données...

Comme je l'indiquais dans l'introduction, la triple caractéristique unique des solides poreux en fait des matériaux multifonctionnels, intéressant l'application dans de nombreux domaines, en particulier ceux qui touchent aux préoccupations sociétales actuelles telles que l'énergie, la santé et le développement durable. En effet, le réchauffement de la planète, la fin prévisible des énergies fossiles, la pollution atmosphérique et les problèmes de santé afférents font des énergies renouvelables un impératif planétaire. Une économie basée sur les énergies propres doit par exemple éliminer le CO<sub>2</sub> et les autres gaz polluants au travers d'une séquestration chimique, physique ou biologique du CO<sub>2</sub> ; elle doit considérer l'hydrogène comme une source d'énergie alternative et exploiter les énergies renouvelables qui nécessitent des batteries pour suppléer leur caractère intermittent et fournir une énergie constante à la demande. Dans ces domaines, les hybrides commencent

à fournir des solutions crédibles. Pour ce faire, la stratégie de succès doit s'appliquer préférentiellement à telle ou telle caractéristique des solides poreux en fonction du but à atteindre.

Ainsi, les problèmes énergétiques, de pollution et de santé doivent surtout (mais pas exclusivement) être traités en utilisant les pores et la surface interne pour leurs capacités d'adsorption, de stockage et de surface spécifique. Les problèmes de matériaux permettront plutôt de jouer sur le squelette.

## Applications dues à la surface spécifique et aux pores

### Les MOF et le stockage de l'hydrogène

Aux États-Unis, le Department of Energy a lancé une grande campagne de financement afin d'obtenir de nouveaux matériaux susceptibles de stocker l'hydrogène en proportions notables pour une utilisation ultérieure dans les piles à combustible pour les véhicules embarqués. Dans le cahier des charges [33], une teneur massique minimum de 6,5 % d'hydrogène était en particulier requise à température ambiante. Cette condition de température est devenue obsolète depuis puisque des percées technologiques importantes ont fourni le moyen de stocker et d'utiliser l'hydrogène à 77 K, la température de l'azote liquide. Plusieurs types de solides étaient susceptibles de répondre à de telles exigences : les hydrures métalliques, qui incorporent des quantités importantes d'hydrogène mais nécessitent un chauffage important pour le restituer, les charbons actifs, les zéolites inorganiques, mais seuls quelques MOF ont approché le seuil des 6,5 % en poids à 77 K. Notons toutefois que cette limite paraît excessive aux industriels concernés. Ils estiment en effet maintenant à 3 % le seuil d'utilisation pour les applications embarquées, et seul un charbon actif satisfaisait à cette contrainte. Cinq MOF répondent actuellement à ce nouveau critère à 77 K : MIL-100(Cr) (3,3 % sous 15 bars), HKUST-1\* (3,5 % sous 50 bars), MIL-53(Al\*) (3,8 % sous 15 bars), MOF-5\* (4,7 % sous 50 bars), et très récemment MIL-101(Cr) (6,1 % sous 60 bars) ; les plus anciens, marqués d'un astérisque, font déjà l'objet d'une production industrielle.

Il est important de noter que ces valeurs sont éminemment fonction de la qualité de l'activation (extraction la plus complète possible de l'espèce insérée dans le matériau de départ) et les résultats peuvent varier de manière considérable suivant cette qualité (figure 11a). Pour être valide, la mesure doit pouvoir être vérifiée indépendamment par plusieurs équipes avant d'être considérée comme crédible. Cela évite le plus souvent les effets d'annonce, comme il en arrive fréquemment lorsqu'il s'agit de records. Ainsi, une mesure récente faisant état de 7 % en poids n'a pu être reproduite.

S'agissant de l'adsorption de gaz, les MOF sont doués d'une propriété exceptionnelle. Si l'on compare les courbes de stockage de l'hydrogène par exemple (mais c'est encore plus vrai pour le CO<sub>2</sub>) à la courbe de compression de l'hydrogène seul dans des containers vides (77 K, 40 bars), le fait d'introduire le MOF dans le container augmente considérablement sa capacité de stockage [34] (figure 11b), montrant ainsi que les solides poreux hybrides sont désormais les meilleurs matériaux pour le stockage de gaz stratégiques comme l'hydrogène.

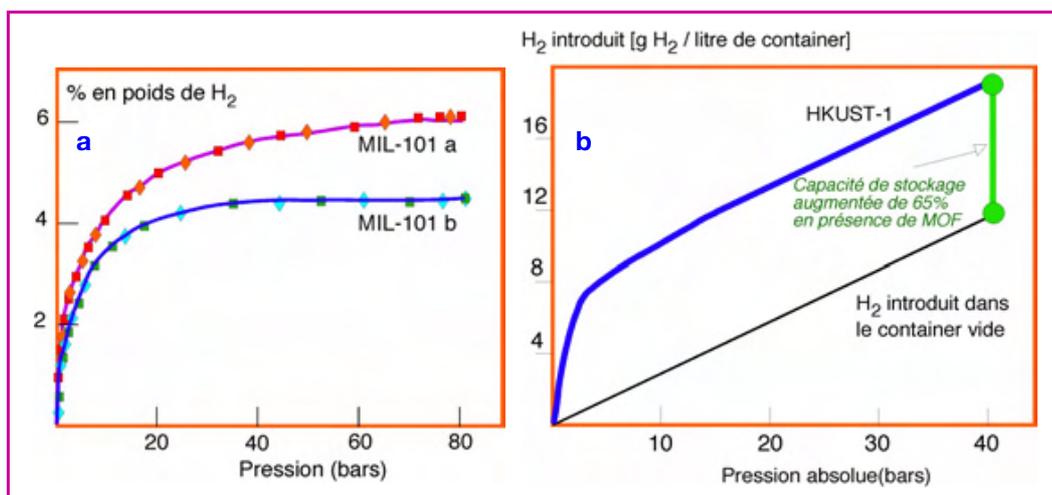


Figure 11 - (a) Amélioration du stockage dans les containers à hydrogène avec l'introduction d'un MOF ; (b) Effet de la qualité de l'activation sur les performances d'un matériau en adsorption d'hydrogène.

### Les MOF, le captage du CO<sub>2</sub> et la séparation de gaz

La séquestration du CO<sub>2</sub> devient un problème majeur tant en termes d'environnement que de purification des gaz stratégiques, en particulier l'hydrogène. L'élimination du CO<sub>2</sub> passait jusqu'à présent par un traitement avec des amines, mais les systèmes poreux classiques (zéolithes, charbons actifs) jouaient également leur rôle, pouvant capter environ 200 cm<sup>3</sup> de gaz par cm<sup>3</sup> de solide à 300 K. En effet, à l'inverse de l'hydrogène, le CO<sub>2</sub>, comme le méthane, est adsorbé à température ambiante et l'on peut penser que l'adsorption sera d'autant plus importante que les cages seront plus volumineuses.

De ce fait, les MOF ont démontré là encore leur supériorité, en particulier les solides MIL-100, MIL-101 et le MOF-177, un carboxylate de zinc. Ils adsorbent entre deux et trois fois plus que les meilleurs adsorbants usuels (figure 12). De plus, si l'on compare la quantité de CO<sub>2</sub> capable d'être stockée dans un container à celle emmagasinée si le container contient un des MOF les plus performants, le résultat est spectaculaire puisque l'ensemble (container + MOF) stocke neuf fois plus de CO<sub>2</sub> que le container seul [34]...

La matière qui respire, que nous avons déjà évoquée, amène à observer des comportements uniques en termes d'adsorption. C'est en particulier le cas de notre composé à tunnels MIL-53 (figure 13). Sa forme ouverte correspond au téréphtalate (BTC) anhydre Cr(OH)BTC mais, exposé à une atmosphère humide, l'eau entre dans les tunnels, crée le monohydrate et provoque une contraction suivant la petite diagonale de la section losange du tunnel [30]. Alors que le méthane présente une courbe d'adsorption classique, celle du CO<sub>2</sub> présente un palier vers 4 bars avant une nouvelle augmentation aux pressions plus élevées [35]. Par des études structurales *in situ* sous pression, nous avons pu montrer que, partant de la forme ouverte, l'adsorption initiale de CO<sub>2</sub> et son interaction avec la part inorganique de la charpente provoque la contraction des tunnels comme dans l'hydrate [36]. L'augmentation de pression provoque ensuite la réouverture progressive de la structure. Cet exemple est révélateur de deux points essentiels, confirmés ultérieurement sur d'autres cas : (i) durant l'adsorption, les gaz interagissent prioritairement avec la partie inorganique de la structure avant d'interagir avec le ligand aux plus fortes pressions ;

(ii) l'interaction espèce insérée/charpente est beaucoup plus forte avec les espèces polaires (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) qu'avec les espèces non polaires (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) et permet d'envisager leur utilisation en séparation de gaz. Pour confirmer ce point, nous avons répété l'adsorption de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, cette fois sur l'hydrate de MIL-53. Les résultats sont très révélateurs (figure 13) : la présence initiale d'eau dans les tunnels bloque quasi totalement l'adsorption du CH<sub>4</sub> jusqu'à 20 bars [37]. Celle de CO<sub>2</sub> ne devient

notable qu'au-dessus de 10 bars, pression pour laquelle l'adsorption était dix fois plus forte avec le MIL-53 anhydre.

Même si les études d'adsorption sur les MOF n'en sont encore qu'à leur début, leurs performances exceptionnelles ouvrent de larges perspectives en termes de sélectivité et de séparation, tant par la spécificité des interactions gaz/

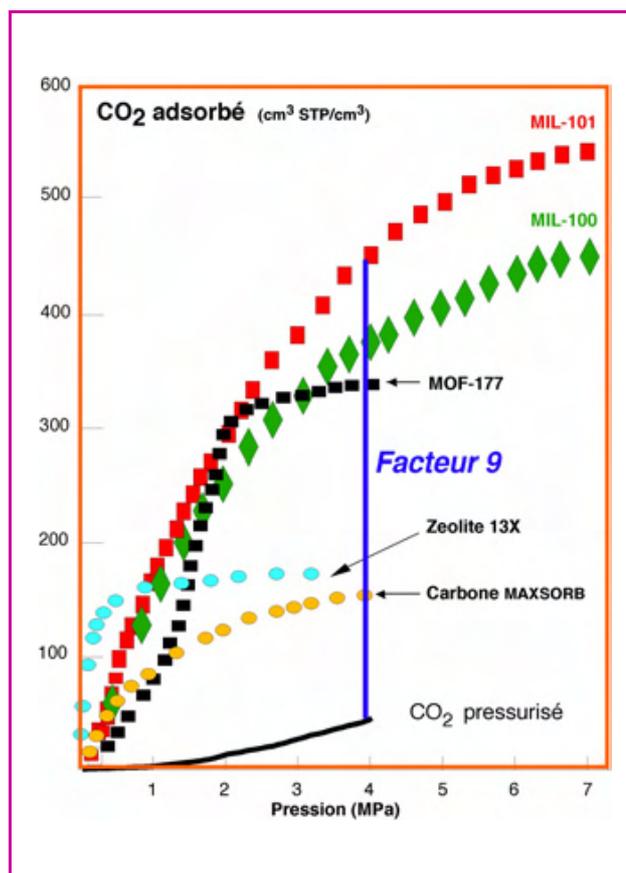


Figure 12 - Comparaison des performances de quelques MOF avec celles d'une des meilleures zéolithes, d'un charbon actif et du gaz pressurisé seul dans le cas du stockage du CO<sub>2</sub> : leurs performances dépassent de très loin celles des matériaux classiquement utilisés jusqu'à maintenant.

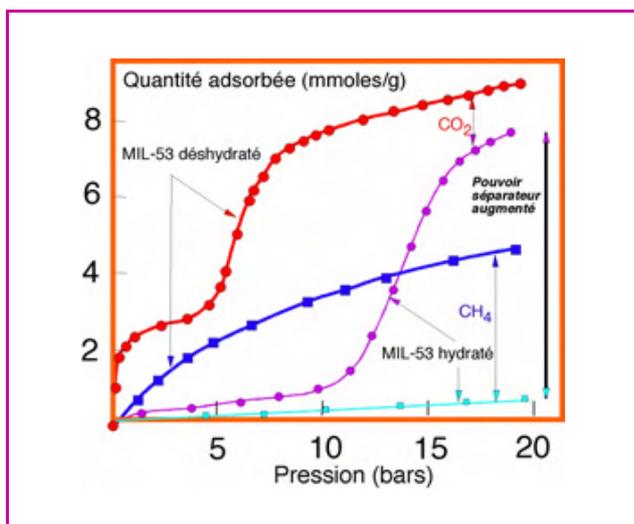


Figure 13 - Effet du caractère hydraté ou non du MIL-53 sur la capacité et la sélectivité de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  : l'utilisation du MIL-53 hydraté exacerbe la séparation entre  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ .

charpente que par les températures auxquelles elles interviennent. En particulier, la purification de l'hydrogène s'en trouve facilitée, par exemple avec le MIL-101. Celui-ci adsorbe en effet l'hydrogène uniquement aux basses températures et pas à 300 K, alors que le  $\text{CO}_2$  est fortement adsorbé à cette température. Ce domaine est actuellement porteur.

Une dernière remarque relative à l'adsorption : compte tenu des progrès technologiques continus dans les techniques de diffraction (synchrotron, diffraction de neutrons...), les études structurales récentes permettent la localisation des molécules de gaz durant l'adsorption. Outre son intérêt intrinsèque, cette information amène à remettre en cause certaines définitions communément admises il y a peu, en particulier la notion de surface spécifique. Elle était associée à l'idée de la formation d'une monocouche continue d'atomes ou de molécules sur la surface interne des pores et, à partir de la prise de poids mesurée, les calculs permettaient de remonter à la surface spécifique apparente du solide poreux qui, avec les procédures de calcul classiques, peut atteindre des valeurs proches du record actuel de  $5\,900\text{ m}^2/\text{g}$ , détenu par notre MIL-101. Malgré tout, de telles valeurs me semblent extravagantes, même si elles sont juteuses pour les amateurs de sensationnel. Peut-on en effet imaginer qu'un gramme de produit puisse couvrir l'équivalent de six terrains de football ? Je ne le pense pas, d'autant que nous savons maintenant que dans les hybrides à grande taille de pores, l'adsorption se fait sur des sites préférentiels de la structure et relève donc d'un processus *discontinu* au lieu de l'hypothèse de la monocouche continue tapissant la surface interne. Si l'on peut admettre que le concept reste valide pour les petits pores ( $\approx 10\text{ \AA}$ ), il aboutit à des valeurs irréalistes avec les grands pores. Cela pose la question

d'une nouvelle définition de la notion de surface spécifique sur laquelle les théoriciens devraient se pencher. En particulier, la surface interne étant constituée d'assemblées non compactes d'atomes, il serait intéressant de calculer quelle est la dimension *fractale* du pore et voir si une relation existe entre cette dimension et la quantité de gaz adsorbé.

### Les MOF et la catalyse

Là, il n'y a pas (encore) de miracle car c'est encore un domaine quasiment vierge, alors que la catalyse est toujours l'une des plus belles réussites des solides poreux inorganiques. Nul doute néanmoins que les spécialistes vont bientôt s'intéresser aux solides hybrides maintenant que nous avons montré que la stabilité thermique de ces phases, sur laquelle ils émettaient de nombreuses doutes, est respectable (jusqu'à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), sans être toutefois comparable à celle des solides poreux inorganiques.

### Les MOF et le médicament

Avoir créé des grands pores nécessite en aval de se demander quelles espèces peuvent y être accueillies. Cela s'était posé avec les solides inorganiques mésoporeux, mais leur caractère amorphe ou, à tout le moins, très mal cristallisé, limitait la portée des informations structurales susceptibles d'être retenues. Tel n'est pas le cas avec les MOF qui conservent une cristallinité parfaite.

En particulier, leurs performances dans l'adsorption et la restitution de médicaments sont tout à fait exceptionnelles quand on utilise le médicament modèle qu'est l'ibuprofène (figure 14) [38]. Si l'adsorption par le MIL-100 (exprimée en gramme d'ibuprofène par gramme de solide hôte) égale celle du MCM-41 ( $0,35\text{ g/g}$ ) malgré des volumes de pores inférieurs, celle du MIL-101 quadruple les performances précédentes ( $1,4\text{ g/g}$ ). Bien évidemment, si l'élément métallique trivalent du MIL-101 est le chrome, toute exploitation serait exclue du fait de sa toxicité, mais cette structure existe également avec d'autres éléments trivalents dont la non-toxicité est désormais prouvée.

En plus des quantités adsorbées, le temps de restitution *en milieu physiologique* est également important. Il y va du confort du malade. Pour une même quantité de médicament qu'il absorbe, mieux vaut que l'effet se fasse sentir pendant une semaine sans nouvelle ingestion plutôt que pendant 24 h. Là encore, le MIL-101 se révèle unique par rapport à ses deux concurrents, qui ont malgré tout en commun une

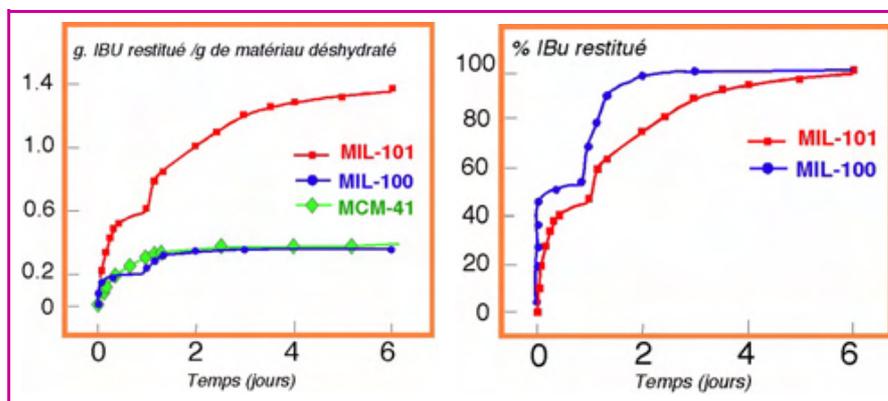


Figure 14 - (a) Quantités comparées d'ibuprofène restitué en milieu physiologique à une température de  $37\text{ }^\circ\text{C}$  par les mésoporeux hybrides MIL-100 et MIL-101 avec le MCM-41, mésoporeux ( $\sigma \approx 50\text{ \AA}$ ) à charpente purement inorganique ; (b) Rapidité de la restitution d'ibuprofène par MIL-100 et MIL-101 dans les mêmes conditions.

restitution quantitative du médicament. Alors que le MCM-41 restitue l'ibuprofène en 24 h, le MIL-100 le fait en trois jours, mais le MIL-101 met six jours pour restituer l'intégralité du médicament qu'il avait adsorbé à forte dose. Certains MOF à grands pores, de par leurs caractéristiques, créent un nouveau champ de recherche qui intéresse le secteur de la santé, et que l'on pourrait qualifier de « nanogalénique ».

La *figure 14* montre que la restitution s'effectue en deux étapes dans les MIL-100 et 101 : une première, rapide, correspond au départ des molécules d'ibuprofène non liées à la paroi ; ce n'est qu'après leur disparition dans l'organisme que la seconde étape intervient. Nous avons montré par RMN du solide que l'interaction médicament/squelette fait intervenir les carboxylates de l'ibuprofène qui interagissent assez fortement avec la SBU inorganique du MOF [38]. Ce résultat est extrêmement important quand on sait que beaucoup de médicaments possèdent des fonctions carboxylates, et que le constat pour l'ibuprofène peut s'appliquer de la même manière à d'autres molécules thérapeutiques. La seule limitation actuelle est d'imaginer des constructions moléculaires qui accroissent le diamètre des *fenêtres* des cages. C'est en effet, bien plus que le volume des cages, le paramètre important. C'est la taille de la fenêtre qui servira de tamis pour l'introduction de la molécule dans la cage. Il s'agit là d'une sélectivité de taille, identique à celle que l'on retrouvait dans les zéolithes mais avec des tailles beaucoup plus importantes, donc des possibilités accrues. C'est cette sélectivité de dimension qui explique la différence de performances entre le MIL-100 et le MIL-101 qui possèdent, rappelons-le, deux types de cages bordées par des fenêtres pentagonales pour la petite, pentagonales et hexagonales pour la grande. Dans le MIL-100, seules les fenêtres hexagonales peuvent laisser passer l'ibuprofène ; les petites cages sont donc vides. Dans le MIL-101, toutes les fenêtres, pentagonales comme hexagonales, ont des dimensions supérieures à celle de l'ibuprofène. Toutes les cages sont donc remplies (56 molécules d'ibuprofène dans les petites cages et 92 dans les grandes) ; la quantité d'ibuprofène observée est donc beaucoup plus importante.

Ces particularités des MOF font qu'elles créent une troisième voie pour l'administration de médicaments à côté de la voie organique qui utilise soit des dendrimères biocompatibles soit des polymères, et de la voie inorganique où la structure hôte est constituée de squelettes purement inorganiques (zéolithes, mésophases). Dans le premier cas, de nombreux médicaments peuvent être introduits, mais la restitution contrôlée est difficile à réaliser en l'absence d'une porosité bien définie. Dans la deuxième voie, la restitution devient possible par greffage de molécules organiques sur les parois, mais ce greffage diminue considérablement la capacité d'adsorption. La voie hybride supprime donc ces inconvénients puisque la combinaison d'une porosité régulière et importante jointe à la présence de groupes organiques cumule les avantages d'une capacité d'adsorption forte et d'une restitution contrôlée.

### Les MOF et les nanosciences

Sans vouloir le dire, les solides poreux sont des nanomatériaux intrinsèques puisque leurs pores sont de dimension nanométrique. Ce n'est cependant pas suffisant pour clamer que la communauté des solides poreux se réclame des nanosciences. Les hybrides sont fabriqués sous forme de matériaux massifs ; seuls les pores avoisinent le

nanomètre. En utilisant les MOF, il fallait donc fabriquer des nanomatériaux.

Nous avons pour cela démontré un nouveau rôle pour les solides poreux hybrides [39]. Nous avons jusque-là utilisé les pores comme des nanoréservoirs pour le stockage des gaz. Pour obtenir des nanoparticules, il faut transformer le pore en nanoréacteur, c'est-à-dire utiliser l'espace vide pour qu'il devienne le siège d'une réaction chimique aboutissant, en une étape sans traitement physico-chimique lourd, à la formation des nanomatériaux désirés. En cas de succès, non seulement le pore a joué son rôle de nanoréacteur, mais, une fois la réaction terminée, les particules formées sont monodisperses car contraintes par le volume fixe de la cavité à adopter *la même taille*, dans la gamme 1-3 nm. Le pore constitue donc un espace confiné et joue en plus le rôle de nanomoule. Notre groupe a récemment relevé le défi en fabriquant *in situ* des nanoparticules du semi-conducteur ZnS à l'intérieur des cages du MIL-101 par une imprégnation de ce solide avec une solution d'ions  $Zn^{2+}$  suivie d'un lavage conséquent pour éliminer les ions  $Zn^{2+}$  à la surface des grains en conservant ceux qui sont engagés [39]. Un traitement ultérieur par  $H_2S$  à 300 K complète l'opération. Les nanoparticules occupent actuellement la moitié du volume de chaque cavité. Ce qui pourrait être considéré comme soit une demi-réussite, soit un demi-échec, est en définitive une chance car le volume vide restant pourra être occupé par d'autres semi-conducteurs, et l'on sait combien on peut faire varier les propriétés semi-conductrices avec les mélanges, tout au moins à l'état massif.

Cette nouvelle orientation pour les MOF ouvre à plusieurs égards de nouvelles perspectives : (i) la stricte monodispersité est encore rare dans le nanomonde et l'on peut se poser valablement la question de savoir quelle est la physique liée à cette monodispersité. Des études sont actuellement en cours avec l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS) de Strasbourg sur ce point ; (ii) la stratégie développée pour les semi-conducteurs doit s'appliquer à d'autres grandes familles de matériaux inorganiques (magnétiques, conducteurs, luminescents, pour l'optique non linéaire...), voire métalliques si l'on fait suivre la synthèse *in situ* par une réduction des espèces inorganiques. Là encore, des essais sont en cours ; (iii) en termes de propriétés optiques, les MOF sont des matrices idéales pour créer des quantum dots\* ; elles allient en effet les deux qualités requises pour cet aspect : porosité régulière et possibilité d'accueillir des très petites particules ; (iv) cette particularité des MOF ajoute enfin une autre dimension à leurs propriétés habituelles : celle des propriétés physiques habituellement réservées aux phases denses, avec la particularité dans l'approche ci-dessus de s'intéresser aux nanoobjets.

L'autre moyen n'a été que très peu développé jusqu'ici car l'immense majorité des membres de la communauté des solides poreux, compte tenu de son origine, n'a pas de culture matériaux. Il consiste à utiliser le squelette pour introduire les propriétés physiques, mais cette fois dans le solide massif.

### Applications possibles faisant intervenir le squelette inorganique

Avoir une telle ambition nécessite de la part du chimiste une stratégie affirmée en fonction des objectifs qu'il souhaite atteindre dans le domaine des applications tournées vers la physique, et un choix initial des systèmes qu'il compte étudier. Il est trivial de dire que s'il recherche des matériaux

magnétiques et/ou luminescents, la partie inorganique sera celle des éléments *d* et *f*. S'il espère des propriétés de conduction, il s'orientera vers les éléments 3*d*, avec la possibilité de valence mixte pour la conduction électronique, parfois couplés avec des éléments d'insertion légers s'il souhaite de la conduction ionique. Là encore, les MOF ont un énorme avantage par rapport aux autres systèmes poreux. Comme je l'ai déjà signalé au début de cet article, ils existent avec pratiquement tous les cations de la classification périodique, offrant ainsi un large éventail de systèmes à étudier, et là aussi les défis ont été relevés.

### Les MOF et le magnétisme

L'introduction de cations de transition 3*d* dans la charpente conduit effectivement à des solides poreux magnétiques, la plupart du temps antiferromagnétiques, quelquefois ferro- ou ferrimagnétiques ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) [40]. Même si la validité du concept est maintenant prouvée, il faut avouer que les performances des solides hybrides magnétiques sont banales. Cela tient à des raisons structurales évidentes, liées soit à la faible dimensionnalité du sous-réseau inorganique, soit à la connexion des polyèdres par arêtes, situation peu favorable à des interactions fortes à longue distance. Les températures d'ordre magnétique les plus élevées avoisinent seulement 100 K.

### Les MOF de terres rares et la luminescence

Leur existence est récente [41]. Ils sont rarement poreux [42]. Là encore, la maîtrise de la chimie permet de moduler la dimensionnalité du sous-réseau de lanthanides, et les structures connues présentent des polyèdres isolés, des clusters (en particulier des dimères, favorables à la luminescence), des chaînes voire des plans de terre rare. Comparés aux ions classiques, connus pour présenter le plus souvent des coefficients d'absorption faibles, l'association de ces ions avec des ligands organiques dans les hybrides présente une potentialité en termes de transfert d'énergie entre le ligand et la terre rare, mieux connue sous le nom d'« effet d'antenne », susceptible de conduire à des dispositifs efficaces pour la lumière ultraviolette. C'est ce que nous venons de démontrer pour la première fois dans les MOF [43], avec le MIL-78, de formule  $\text{M}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Le sous-réseau de terre rare ou d'yttrium y est constitué de chaînes. Le composé à l'yttrium dopé au  $\text{Gd}^{3+}$  présente une émission importante de l'état triplet du ligand à température ambiante. D'autre part, le spectre d'excitation de  $\text{Eu}^{3+}$  démontre un transfert d'énergie ligand/terre rare très conséquent. Enfin, dans le composé à l'euporium pur, l'étude de l'excitation sélective et de la dépendance en température du profil de décroissance du niveau  $^5\text{D}_0$  démontre une migration de l'énergie le long des chaînes, avec une énergie d'activation semblable à celle de l'énergie de séparation entre l'état triplet et le niveau  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Ce premier résultat sur l'effet d'antenne ouvre donc la voie à de nouvelles possibilités d'applications pour les hybrides de terre rare et oriente déjà la synthèse vers de nouveaux composés avec des ligands différents.

### Les MOF et les batteries

C'est dans ce domaine, qui touche à l'énergie, que les défis étaient les plus importants. Il n'existait en effet aucun solide poreux conducteur. De plus, curieusement, parmi tous les MOF à base d'éléments 3*d* synthétisés, aucun ne présentait de valence mixte, caractéristique favorable pour

une conduction électronique. Notre idée a donc été de provoquer la formation de cette valence mixte par l'insertion électrochimique de lithium pour provoquer une réduction – au moins partielle – de l'élément 3*d*, et associer éventuellement conductivités électronique et ionique. Notre choix s'est porté sur le solide MIL-53 à base de fer(III) ( $\text{Fe}(\text{OH})(\text{BTC})$ ) [44] qui possède des chaînes d'octaèdres de fer liés par sommets, et présente le phénomène de respiration. L'insertion du lithium est effective (figure 15) et conduit à une série de compositions  $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x}(\text{OH})\text{BTC}$  ( $x \leq 0,6$ ). Utilisé comme électrode, ce matériau révèle un comportement redox réversible avec un potentiel de 3 V par référence au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  et une excellente capacité de rétention.

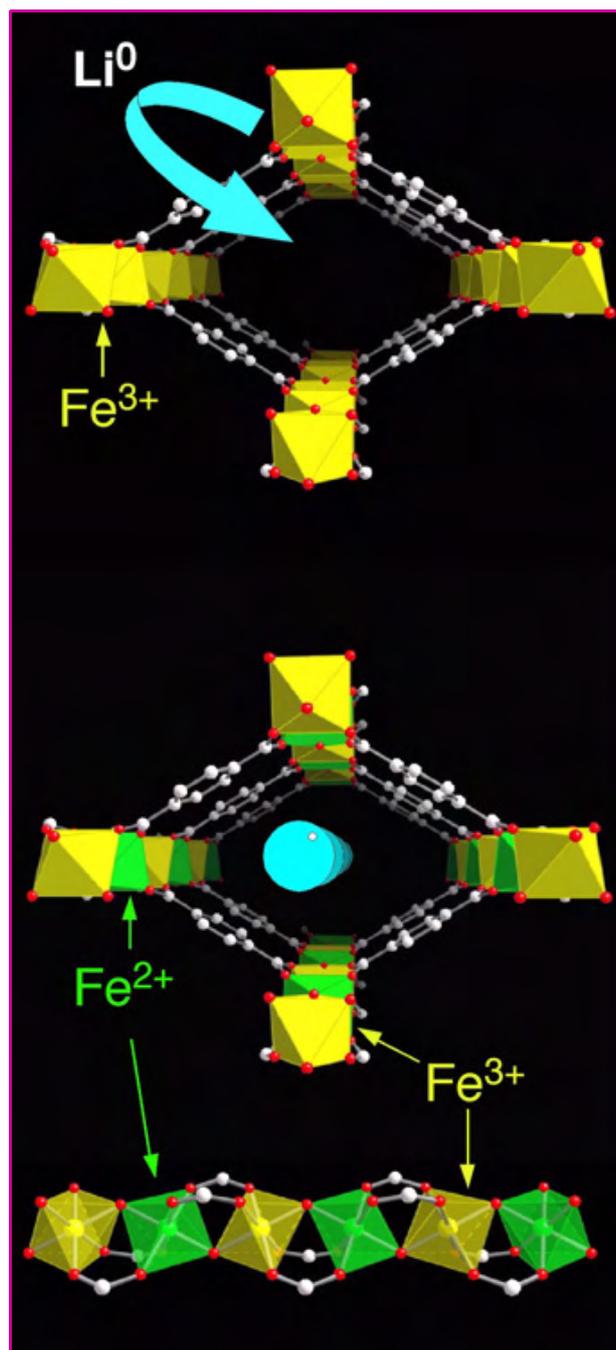


Figure 15 - Genèse du solide microporeux hybride à valence mixte MIL-53(Fe) par insertion électrochimique de lithium. La partie basse de la figure montre l'alternance  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans les chaînes de  $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x}(\text{OH})\text{BTC}$  pour  $x = 0,5$ .

De plus, la respiration du matériau conduit à une particularité supplémentaire unique pour les matériaux d'électrode, quels qu'ils soient. Non seulement le MIL-53 peut accueillir les ions  $\text{Li}^+$ , mais aussi l'électrolyte polymère, ce qui facilite grandement le transport ionique. Cette étude très récente est en cours d'approfondissement avec la recherche de la localisation des espèces  $\text{Li}^+$  et électrolytes dans les tunnels.

Cette particularité de conduction est actuellement unique dans les systèmes poreux qui étaient jusqu'à présent plus connus pour leur caractère isolant. Cette percée ouvre des perspectives considérables en termes d'applications, tant dans la filière énergétique que dans l'utilisation de ces produits conducteurs comme nanoréacteurs capables de générer des nanoparticules métalliques susceptibles de former des alliages avec le lithium pour améliorer les batteries, tout en jouant sur la respiration qui autorise une sélectivité certaine pour le choix des électrolytes polymères.

## Conclusion

Cette revue a voulu montrer que les nouveaux solides poreux hybrides vont devenir dans les prochaines années des matériaux stratégiques pour les domaines de l'énergie, du développement durable et de la santé via le médicament. Comparés à l'existant, et à cause du caractère modulable des ligands organiques couplés aux briques inorganiques, ils offrent une infinité de possibilités de synthèse et des domaines d'applications élargis. Soit ils exaltent dans des proportions considérables les propriétés habituelles des solides poreux, soit ils amènent des propriétés inconnues jusque là pour ce type de composés (luminescence, conduction...), conjuguées aux propriétés classiques. De ce fait, ils représentent une nouvelle classe de matériaux multifonctionnels, aux applications importantes, déjà opérationnelles ou sur le point de l'être.

**Cet article est dédié à la mémoire de Jean Pannetier.**

## Note et références

- \* Quantum dots : cristaux semi-conducteurs de dimensions nanométriques qui présentent des propriétés de fluorescence ajustables par le contrôle de leur diamètre.
- [1] Davis M.E., Maxwell I.E., *Current Opinions in Solid State & Materials Science*, **1996**, 1, p. 35.
- [2] Cronstedt A.F., *Kongl. Wetenskaps Acad. Handl. Stockh.*, **1756**, 17, p. 120.
- [3] Naumann C.F., *Elemente der Mineralogie (12<sup>e</sup> éd.)*, W. Engelmann, Leipzig, **1885**, p. 705.
- [4] Thompson H.S., *J. Royal Agric. Soc. Engl.*, **1850**, 11, p. 68.

- [5] Friedel G., *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, **1896**, 19, p. 94.
- [6] Sainte-Claire Deville H., *C.R. Acad. Sci.*, **1862**, 54, p. 524.
- [7] Taylor N.A., *Z. Kristallogr.*, **1930**, 74, p. 1 ; Pauling L., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1930**, 16, p. 453 ; Pauling L., *Z. Kristallogr.*, **1930**, 74, p. 213.
- [8] Barrer R.M., Denny P.J., *J. Chem. Soc.*, **1961**, p. 971.
- [9] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Varturi J.C., Beck J.S., *Nature*, **1992**, 359, p. 710 ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 10834.
- [10] Haouas M. et al., *Colloids & Surfaces A*, **1999**, 158, p. 299.
- [11] Hoskins B.F., Robson R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 5962.
- [12] Stucky G. et al., *Science*, **1993**, 279, p. 548.
- [13] Terasaki O. et al., *Nature*, **2000**, 408, p. 449.
- [14] Wilson S.T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, p. 1146.
- [15] Parise J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1985**, p. 606.
- [16] Férey G. et al., *Zeolites*, **1996**, 17, p. 250 ; *Inorg. Chem. Acta*, **1999**, 291, p. 317.
- [17] Guillou N. et al., *C.R. Acad. Sci. Série IIC*, **1999**, 2, p. 387.
- [18] Baerlocher C. et al., <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [19] Meier W.M., *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry Ed., **1968**.
- [20] Mellot-Draznieks C. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 2270.
- [21] O'Keeffe M., Yaghi O.M. et al., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, p. 3 ; *Nature*, **2003**, 423, p. 705.
- [22] Férey G., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, p. 37.
- [23] Serre C. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6285.
- [24] Mellot-Draznieks C. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6290.
- [25] Férey G., Cheetham A.K., *Science*, **1999**, 283, p. 1125.
- [26] Walton R. et al., *Chem. Comm.*, **2006**, p. 1518.
- [27] Forster P. et al., *Chem. Comm.*, **2004**, p. 368.
- [28] Férey G. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6296.
- [29] Barthelet K., Riou D., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 281.
- [30] Serre C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 13519.
- [31] Mellot-Draznieks C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 16279.
- [32] Serre C. et al., *Science*, soumis.
- [33] *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program: Multi-year research, Development and Demonstration Plan*, U.S. Department of Energy, February **2005**, Chap. 3.
- <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcell/mypp>
- [34] Müller U. et al., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, p. 626.
- [35] Bourelly S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 13519.
- [36] Serre C. et al., *Science*, soumis.
- [37] LLewellyn P. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, sous presse.
- [38] Horcajada P. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 5974.
- [39] Férey G. et al., *Science*, **2005**, 309, p. 2040.
- [40] Guillou N. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 5314.
- [41] Serpaggi F., Férey G., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, p. 2737.
- [42] Devic T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 12788.
- [43] Pellé F. et al., *J. Luminescence*, **2006**, 122-123, p. 392.
- [44] Férey G., Tarascon J.-M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, soumis.



**Gérard Férey**

(est professeur à l'Université de Versailles\* et membre de l'Institut de France.

\* Institut universitaire de France et Institut Lavoisier (UMR 8180), Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex.  
Courriel : ferey@chimie.uvsq.fr

[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)



**L'Actualité Chimique**

SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61  
[redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)

L'Institut de Chimie Séparative de Marcoule a pour objectif de mener des recherches fondamentales sur les fluides complexes et les solides hétérogènes. Une meilleure connaissance de leurs propriétés permettra de réaliser des avancées significatives pour un nucléaire responsable inscrit dans une logique de développement durable.



Sept équipes de recherche travaillant sur des objectifs spécifiques seront progressivement implantées à Marcoule

pour être opérationnelles en 2008. Trois axes de recherche principaux sont communs à ces équipes : solides sous forme de nano-objets, fluides complexes et interface solide/liquide.

Des recrutements sont associés en 2007 et 2008 à la création de cet Institut. Les 7 équipes et les 3 services généraux regrouperont 80 chercheurs et techniciens, dont une moitié de permanents. Cet Institut sera le point d'entrée des réseaux européens de recherche fondamentale en chimie. Il sera le centre d'un réseau français de radiochimie de la matière active et travaillera en liaison forte avec les équipes DEN de VALRHO dans le cadre du pôle de recherche fondamentale en Chimie du Languedoc-Roussillon.



### 7 EQUIPES :

- 1- Chimie et chimie physique des actinides en quantité pondérale
- 2- Ions aux interfaces en milieu corrosif
- 3- Tri-ionique par les systèmes moléculaires auto-assemblés
- 4- Chimie furtive : sonochimie dans des fluides complexes
- 5- Nanomatériaux à structure hiérarchique auto-réparants
- 6- Surface de matériaux en renouvellement rapide
- 7- Chimie isotopique des matériaux : imagerie et caractérisation des évolutions

### 3 SERVICES GENERAUX :

- Diffusion/diffraction
- Microscopies électroniques
- Modélisations quantique et mésoscopique

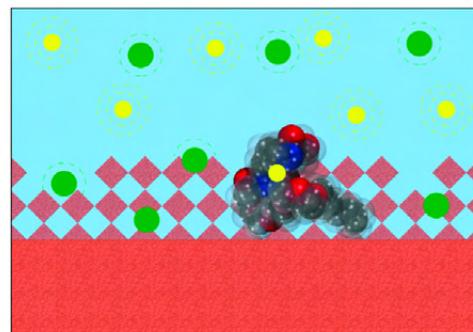
### DESCRIPTION DES POSTES A POURVOIR

**Equipe 1** - Chercheur en chimie douce des actinides

- Post-Doctorant : Réalisation et caractérisation de couches minces d'actinides sous stress oxydatif par contact avec le peroxyde d'hydrogène. Techniques expérimentales associées : dépôt sur des solides en phase vapeur, diffraction de rayons X en incidence rasante, spectroscopies d'électrons, microbalances. Le candidat travaillera à ITU-Karlsruhe
- Technicien chimiste en actif, pour synthèse minérale par chimie douce et caractérisation par rayons X associée.

**Equipe 2** Physico-chimiste - Chef de l'équipe « ions aux interfaces en milieu corrosif », connaissant les techniques d'analyse des surfaces liquide-liquide et la modélisation statistique des ions aux interfaces.

**Equipe 3** Physico-chimiste - Chercheur, pour l'étude du tri ionique, connaissant les fluides complexes et la physico-chimie des micelles.

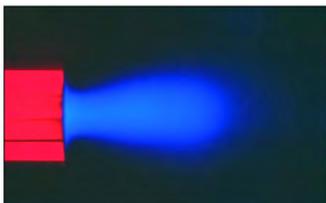


Représentation « à l'échelle » d'une molécule active amphiphile sur l'interface « épaisse » résultant de la corrosion d'un solide et placée dans l'atmosphère des contre-ions (image : S. Prévot/ CEA)

**Equipes 2 et 3** Technicien chimiste pour support des équipes « tri ionique » et « ions aux interfaces en milieu corrosif » connaissant l'électrophorèse capillaire, ICP-AES et l'osmométrie

**Equipe 4**

- Sonochimiste, responsable d'une équipe mixte à Potsdam ICSM Max Planck.
- Chercheur sonochimiste connaissant l'acoustique ou l'analyse photophysique des phénomènes transitoires rapides .



*Emission de lumière sous forme de spectre continu de corps gris produite dans l'eau sous implosion de bulles générées à partir de gaz dissous et de solvo-surfactifs sous excitation sonochimique*

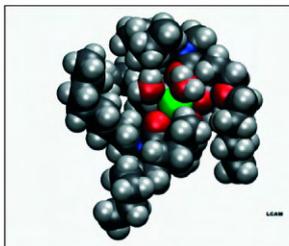
- Post-Doctorant : Séparation par flottation induite par cavitation sonochimique. Techniques expérimentales associées : flottation par bullage de gaz, analyse des produits et modélisation de la séparation associée - synthèse sonochimique contrôlée, caractérisations électro-acoustiques. Poste basé à MPI-Potsdam

- Post-doctorant : Synthèse sonochimique de nanoparticules Techniques expérimentales associées : synthèse sonochimique contrôlée, caractérisations électro-acoustiques. Poste basé au laboratoire de chimie nucléaire à Bordeaux et à l'Université de Montpellier.

**Equipe 5**

- Chef d'équipe ou chercheur de l'équipe "nanomatériaux auto-réparants", chimiste de synthèse inorganique connaissant la physico-chimie.

- Post-Doctorant : Elaboration contrôlée de nanoparticules dans des matrices verres. Techniques expérimentales associées : synthèses et caractérisation de verres. Poste basé à l'ICG de Montpellier et au CEA de Marcoule.



*Un agrégat inverse « micellaire » d'extractant stabilisé par des chaînes hydrophobes entourant un cœur polaire. La barre représente un nanomètre (image : P. Guilbaud/ CEA).*

**Equipe 7**

- Chef d'équipe "Chimie isotopique et imagerie".

- Technicien/ingénieur pour la mise en oeuvre de la RMN ex situ pour des solides.

### Service Général diffusion/diffraction :

- **Post-Doctorant** : Etude de la porosité dans un enrobé bitume en cours d'altération et du transport de fluides associés.
- Technicien(s) pour les techniques expérimentales associées : Diffusion élastique de rayonnement, radiographie de rayons X/neutrons et microscopie environnementale

Postes basés au CEA de Marcoule et au CEA de Grenoble

### Service général de microscopie :

Ingénieur/technicien connaissant la microscopie électronique environnementale et/ou les techniques de cryo-fracture et cryo-décapage par ultra-microtomie des liquides et des gels

### Service général de modélisation :

Chef d'équipe ou "chercheur modélisation" : spécialiste de chimie quantique de la liaison impliquant des actinides ou de la modélisation mésoscopique des objets auto-assemblés.

### CANDIDATURES :

**Postes de chercheur** : thèse soutenue et au moins trois publications internationales, stage post-doctoral utile.

**Responsable d'équipe** : une trentaine de publications, une reconnaissance internationale, et une habilitation à diriger des recherches sont des éléments indispensables. Les candidats retenus passeront une audition devant un jury de pré-sélection courant mars 2007.

**Renseignements plus complets accessibles sur le site : [www.icsm.fr](http://www.icsm.fr)**

Date limite de réception des candidatures : 28 février 2007

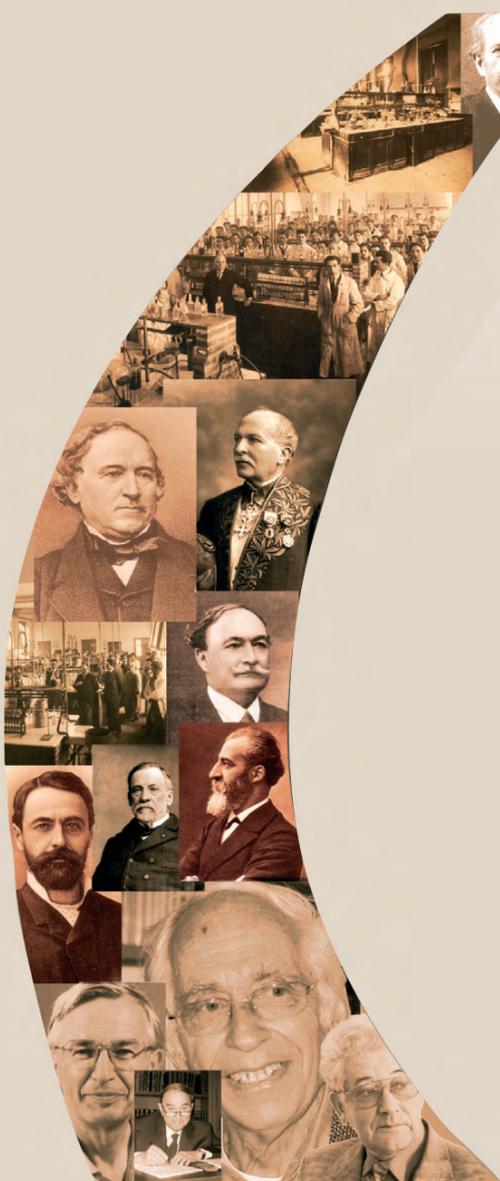
### Bourses post-doctorales :

**Sujet plus détaillés et contacts accessibles sur le site : [www.icsm.fr](http://www.icsm.fr)**

Candidatures examinées dès envoi à [icsm@cea.fr](mailto:icsm@cea.fr), auditions au cours du premier semestre 2007 pour prise de fonctions à partir de juin 2007.

sfc07

1857



2007

## Chimie du Futur Futur de la Chimie

16 - 18 juillet 2007  
Paris, Maison de la Chimie



### À l'occasion des 150 ans de la fondation de la Société Française de Chimie

Sept colloques introduits par une conférence plénière :

- **Chimie et attentes de la Société**  
Bernard Bigot (Fondation de la Maison de la Chimie) :  
Influences réciproques de la Chimie et de la Société
- **Au-delà de la chimie supramoléculaire**  
Jean-Marie Lehn (Université Louis Pasteur & Collège de France) : From Supramolecular Chemistry to Constitutional Dynamic Chemistry
- **Chimie et matériaux**  
Pierre-Gilles de Gennes (Institut Curie) : Adhesives: Chemical Invention and Physical Principles
- **Chimie et temps**  
Ahmed H. Zewail (California Institute of Technology): Arrow of Time — From Chemistry to Biology
- **L'essor de la chimie du solide**  
John Goodenough (Université du Texas à Austin) : Ligand-field Orbitals to Energy Bands in Solids
- **Chimie, énergie et environnement**  
Jean-Marie Gires (Total) : The Future of Energy
- **Chimie et synthèse de médicaments**  
Steven V. Ley (Université de Cambridge) : Changing Face of Organic Chemistry

Six sessions d'affiches introduites chacune par dix présentations « éclair », en rapport avec les thématiques scientifiques ci-dessus (mots-clés sur [www.sfc07.fr](http://www.sfc07.fr))

