

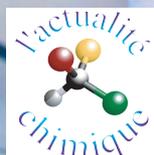
# L'actualité chimique

Mensuel - Avril 2007 - N° 307

Retour sur les travaux  
des Médailleurs de bronze 2005  
du CNRS



**Inserm**  
Institut national  
de la santé et de la recherche médicale



**CNRS**  
CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**sfc**  
société  
française  
de chimie

Édité par la Société Française de Chimie

Agilent Technologies  
7890A GC System

Mode: BACK INLET (S/S/L)  
Temperature 350.0 Split 350.0  
Pressure 16.039 16.039

Actual Setpoint

Tous les éléments pour  
une chimie parfaite

Le NOUVEAU système CPG 7890A Agilent



**Présentation du nouveau CPG 7890A Agilent**

- Technologie de flux capillaire permettant des capacités chromatographiques puissantes et des cycles plus rapides
- Nouveau logiciel de contrôle et de diagnostic pour laboratoire optimisant le temps d'utilisation
- Méthodes compatibles avec la plate-forme Agilent 6890

Demandez votre kit d'information GRATUIT sur  
[www.agilent.com/chem/new7890](http://www.agilent.com/chem/new7890)

Inscrivez-vous à la tournée mondiale Agilent 2007 sur  
[www.agilent.com/chem/worldtour](http://www.agilent.com/chem/worldtour)

**Performance. Fiabilité. Productivité. Facilité d'emploi.**

Le nouveau système 7890A d'Agilent vous fournit tout ce dont vous avez besoin pour que vos analyses CPG et CPG/SM soient plus performantes que jamais: de nouvelles capacités chromatographiques, une précision et une répétabilité du temps de rétention inégalées, ainsi que la fiabilité légendaire d'Agilent. La technologie de flux capillaire innovante et la plus grande rapidité de refroidissement du four réduisent considérablement les durées de cycles de CPG. Le nouveau porte-septum pivotant vous permet de changer les inserts en quelques secondes et le nouveau logiciel de contrôle et de diagnostic permet de devancer les problèmes avant qu'ils ne se produisent. Vous êtes en quête d'un système parfait d'analyse CPG et CPG/SM ? Découvrez-le sur [www.agilent.com/chem/new7890](http://www.agilent.com/chem/new7890)

**Our measure is your success.**



**Agilent Technologies**

#### 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 et Katia Fajerweg,  
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, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni,  
M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard,  
D. Bouveresse, J. Buendia, C. Cartier dit Moulin,  
J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, 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, E. Soulié, H. This,  
H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel,  
D. Vivien, D. von Euv

**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 : avril 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'ar-  
ticle 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'ar-  
ticles 41, que les copies et les reproductions strictement réser-  
vées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilis-  
ation 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)

## Éditorial

2

Les Médailles du CNRS attribuées aux chimistes, par **G. Chambaud**  
et **P. Rigny**

2

## A propos de

3

SFC07 : un congrès pour une Vieille Dame de 150 printemps !

3

Un prix pour encourager les femmes scientifiques, par **S. Bléneau-Serdel**

6

L'Année polaire internationale : les scientifiques se mobilisent !,

9

par **R. Messal**

## Recherche et développement

11

### Médailles de bronze 2005

Synthèse de molécules chirales inspirées de produits naturels

11

et à visée anticancéreuse, par **O. Baudoin**

Symétrie  $C_3$  et catalyse : application de ligands tris(oxazolines)

16

dans des réactions énantiosélectives, par **S. Bellemin-Laponnaz**

et **L.H. Gade**

Les hétéroéléments, des outils de choix pour l'étude des surfaces

21

de potentiel : exemple de la combinaison phosphore/bore

et des diradicaux-1,3, par **D. Bourissou**

Smart-fluids : des matériaux innovants. Synthèse électrochimique

27

de liquides conducteurs magnétiques, par **E. Dubois** et **J. Chevalet**

La pression comme outil de compréhension. Application aux oxydes

32

fonctionnels de structure pérovskite, par **J. Kreisel**, **P. Bouvier**, **B. Dkhil**,

**R. Haumont** et **P.-E. Janolin**

## Enseignement et formation

38

Université en Ligne : « des ressources pour un premier cycle sur mesure

38

en sciences ». Les spectroscopies infrarouge, masse, RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ ,

par **M. Rouillard**, **S. Le Saint** et **J.-P. Rabine**

## Histoire de la chimie

47

Antoine Nicolas Guntz (1859-1935), normalien, collaborateur

47

de Berthelot et directeur de l'Institut chimique de Nancy de 1909 à 1929,

par **M. Guntz**

## Sécurité et environnement

53

Le département Chimie du CNRS s'engage pour le développement durable,

53

par **C. Cartier dit Moulin** et **I. Rico-Lattes**

## En bref

55

## Livres et médias

58

## Agenda

61

## Actualités de la SFC

62

## Hommage

63

Al Cotton (1930-2007) : disparition d'un chimiste d'exception,

63

par **G. Jaouen** et **E. Hillard**

### Index des annonceurs

Agilent	2° de couv.	SAJEC 2007	p. 15
EDIF	p. 46	SFC07	4° de couv.
EDP Sciences	p. 26		



### Couverture :

© CNRS Photothèque/CHEZIERE Alexis.

## Les Médailles du CNRS attribuées aux chimistes

Les Médailles du CNRS distinguent chaque année, depuis 1954, des chercheurs ou des enseignants chercheurs pour la qualité de leur recherche. Les Médailles de bronze récompensent les premiers travaux d'un jeune chercheur, qui font du lauréat un spécialiste de talent dans son domaine. Cette distinction représente un encouragement à poursuivre des recherches bien engagées et déjà fécondes. Moins nombreuses que les précédentes, les Médailles d'argent, distinguent des chercheurs déjà reconnus sur le plan national et international pour l'originalité, la qualité et l'importance de leurs résultats. Enfin, la Médaille d'or, la plus haute distinction décernée par le CNRS, couronne l'ensemble des travaux d'une personnalité scientifique qui a contribué de manière exceptionnelle au dynamisme et au rayonnement de la recherche française. Les Médailles de bronze et d'argent sont décernées par la Direction générale du CNRS, sur proposition des départements scientifiques, après consultation des sections. C'est la Direction générale du CNRS, seule, qui attribue la Médaille d'or.

Nous avons sollicité les lauréats des Médailles d'argent et de bronze du Département Chimie pour qu'ils présentent leurs travaux aux lecteurs de *L'Actualité Chimique*. Ils ont accepté notre proposition avec enthousiasme. Dans les n° 305 et 306, Isabelle Rico-Lattes et Ryszard Lobinsky ont présenté les travaux qui leur ont

valu une Médaille d'argent en 2006. Dans le présent numéro, nous accueillons cinq lauréats des Médailles de bronze attribuées en 2005. Les recherches d'Olivier Baudoin et celles de Stéphane Bellemin-Lapponaz montrent que la considération de l'asymétrie optique est plus que jamais actuelle chez les chimistes : le premier présente une voie nouvelle et efficace pour la synthèse de molécules actives qui pourraient conduire à de nouveaux agents thérapeutiques ; le second montre que l'efficacité de catalyseurs connus peut être améliorée par l'utilisation de symétries jusqu'ici négligées. Les contributions de Jenz Kreisel et d'Emmanuelle Dubois montrent l'importance du domaine des matériaux : oxydes fonctionnels dans le premier cas, liquides magnétiques dans le second. Enfin, la contribution de Didier Bourissou sur la chimie du phosphore illustre la finesse que peut atteindre aujourd'hui la compréhension de la réaction chimique.

Nous remercions vivement ces auteurs pour leurs contributions et les félicitons tout particulièrement pour la qualité pédagogique de leurs articles. Tous les lecteurs ne les trouveront pas nécessairement très faciles à lire en détail, c'est la contrepartie de leur caractère spécialisé et novateur. Mais tous pourront comprendre les objectifs et l'originalité des démarches scientifiques mises en œuvre dans ces travaux de recherche de très haut niveau.



© CNRS Photothèque - Nicole TIGET

**Gilberte Chambaud**  
Directrice du Département  
Chimie, CNRS



**Paul Rigny**  
Rédacteur en chef

Le CNRS a édité un livret présentant les médaillés (consultable en ligne en format pdf) :  
 - pour les médaillés d'argent 2006 : [www.cnrs.fr/fr/presentation/prix/docs/2006argent\\_web.pdf](http://www.cnrs.fr/fr/presentation/prix/docs/2006argent_web.pdf)  
 - pour les médaillés de bronze 2005 : [www.cnrs.fr/fr/presentation/prix/docs/2005bronze\\_web.pdf](http://www.cnrs.fr/fr/presentation/prix/docs/2005bronze_web.pdf)

# SFC07 : un congrès pour une Vieille Dame de 150 printemps !

Le congrès de la SFC commémorant les cent cinquante ans de la fondation de la Société Française de Chimie se tient en juillet et tentera de répondre aux questions associées au thème « Chimie du Futur, Futur de la Chimie ». Igor Tkatchenko, coordinateur du Comité scientifique, a bien voulu nous éclairer sur ce qui nous attend cet été.

## L'Actualité Chimique : Pourquoi SFC07 et quelles en sont les particularités ?

**Igor Tkatchenko :** La Société Française de Chimie organise tous les deux ans un congrès rassemblant la communauté des chimistes français. Ces dernières années, l'option d'une ouverture vers l'Europe avait été prise. Elle a été expérimentée à Toulouse avec SFC Eurochem 2002 et le concours des sociétés consœurs allemande, anglaise et suisse : près de 200 étrangers ont participé à cette première qui devait être reprise par nos collègues suisses. Vous connaissez la suite : une seconde édition s'est finalement tenue à Nancy en 2005, dans le même esprit, mais avec le seul concours de la Royal Society of Chemistry. En fait, la création de l'EuCheMS<sup>(1)</sup> a accéléré la mise en place d'un congrès à l'échelle européenne : le 1<sup>er</sup> Congrès européen de chimie s'est tenu en août dernier à Budapest et fut un réel succès. Le second se tiendra en septembre 2008 à Turin<sup>(2)</sup>. Il fallait donc revenir à une base plus traditionnelle, hexagonale, mais ouverte sur le monde, car la chimie n'a pas de frontières étatiques, linguistiques et surtout scientifiques ! La commémoration des 150 ans de la naissance de notre Association donne l'occasion de relever de nouveaux défis : proposer un congrès attractif, célébrer 150 ans de chimie en France, l'associer à la réunion du « C6 », autrement dit le « G8 » des chimistes qui réunit tous les deux à trois ans les sociétés chimiques allemande, américaine, française, hollandaise et japonaise.

## Qu'entendez-vous par attractif ?

Sur un plan scientifique, proposer un programme de haute tenue – nous y reviendrons – et sur un plan pratique, offrir, notamment aux « juniors », des tarifs d'inscription particulièrement avantageux. Sur ce point, ils bénéficient d'un tarif unique (150 €) jusqu'au jour même de l'ouverture du congrès. Celui-ci s'applique à tout « EuCheMS event », ce qui est à ma connaissance une première au niveau européen.



Igor Tkatchenko, coordinateur du Comité scientifique de SFC07.  
Photo : S. Bléneau-Serdel.

## Revenons sur le programme

Il s'étale sur trois jours, ce qui semble être une durée de plus en plus acceptée dans le contexte d'une adéquation « qualité/disponibilité/coût ». Il a été élaboré par un Comité scientifique comportant des représentants des Divisions et des Groupes de travail de la SFC. Il faut remercier celles et ceux qui se sont investis dans ce travail qui a déjà donné lieu à neuf réunions ; et ce n'est pas fini, puisque actuellement il faut évaluer les résumés soumis

pour les communications par affiche ! J'ai toutefois regretté l'absence de représentants de certains Groupes de travail. Ce programme comporte en fait deux volets.

Le premier correspond à la journée du 16 juillet qui comprend, le matin, une séance solennelle dont le déroulement est jalousement gardé par le bureau de la SFC, et l'après-midi, un colloque sur la chimie et les attentes de la société qui abordera certains aspects du sous-titre de SFC07 : « Chimie du Futur, Futur de la Chimie ». Vaste programme introduit par une conférence de Bernard Bigot et suivi de deux tables rondes dont vous trouverez la teneur sur le site Internet du congrès<sup>(3)</sup>.

Le second correspond aux journées des 17 et 18 juillet et se propose d'apporter des contributions sur l'évolution spectaculaire de la chimie au cours des cinquante dernières années. Six colloques sont offerts, hélas en parallèle pour satisfaire les pluralismes. Les domaines ont été choisis pour leur fort développement et la bonne visibilité des contributions de la chimie française, par exemple : catalyse, chimie physique, chimie du solide, chimie supramoléculaire, énergie, environnement, matériaux, synthèse organique.

## Quels étaient les objectifs recherchés dans ce volet scientifique du programme ?

Le premier objectif est de montrer que la chimie est une science centrale, nécessaire à toutes les disciplines scientifiques et indispensable pour tout développement technologique, d'où la déclinaison quasi systématique :



Juillet 1957 : la Société Chimique de France célèbre le centenaire de sa fondation sous la Coupole de la Sorbonne.

« Chimie et... ». Le deuxième objectif est de poursuivre le développement de la chimie en tant que telle, en particulier en ouvrant de nouvelles interfaces aux frontières avec la biologie, la physique et les sciences émergentes comme celles de l'environnement. Pour reprendre une expression chère à Pierre Potier, elle est le « solfège » de très nombreux champs de l'activité scientifique, confortés par les préoccupations d'un développement durable et innovant. Les colloques mis en place sont donc profondément interdisciplinaires. Le plus déroutant sera pour certains « Chimie et temps » qui couvre plusieurs décades temporelles allant de la femtoseconde aux échelles de temps géologiques : il existe là des liens profonds qui ne peuvent être résolus que par une approche multi-échelle !

### **Mais cette interdisciplinarité ne va-t-elle pas conduire à de nombreux recouvrements entre les colloques ?**

C'est vrai. Toutefois, le Comité scientifique programmera les conférences des colloques de façon que, par exemple, un chimiste du solide (au sens large du terme) puisse écouter Gérard Férey parler des MOFs dans le colloque « au-delà de la chimie supramoléculaire », puis Albert Fert présenter le futur de la spintronique dans le colloque « Chimie et matériaux ». C'est pourquoi nous avons été contraints de limiter à trois le nombre de colloques en parallèle. Pour rebondir sur le phénomène de recouvrement, lorsque les dates du congrès ont été retenues, voici plus de deux ans, peu d'informations étaient disponibles sur des réunions majeures se situant aux alentours de ces dates. A ma connaissance, se tiennent aux mêmes dates un symposium touchant la catalyse à Berkeley et un congrès concernant la chimie bioinorganique à Vienne. Ma crainte vient plus de la préférence de nos collègues organiciens pour les JCO qui se tiendront au moins de septembre à Palaiseau : rien n'est parfait !

### **Le programme ne propose pas de possibilités de communications orales. Ceci ne va-t-il pas décourager les inscriptions ?**

C'est encore vrai, mais c'est également navrant.

Vrai, parce qu'en deux jours, il est difficile de concilier conférences plénières, colloques en parallèle, conférenciers de colloque, communications orales et communications par affiche. Le Comité scientifique, avec l'accord du Conseil d'administration de la SFC, a retenu l'option de six conférences plénières, trente-six conférences de colloque (les « keynote lectures » anglaises) et des sessions d'affiches introduites par des présentations « éclair ».

Navrant, parce qu'une telle attitude révélerait un certain égocentrisme et de toute façon, un manque d'intérêt pour l'interdisciplinarité, les nouvelles frontières de la chimie déjà évoquées !

### **Et les conférenciers ?**

En considérant les deux journées scientifiques, SFC07 présente un plateau très honorable : trois Prix Nobel, deux Japan Prize, un Prix Wolf, quatre Médailles d'or du CNRS, encore plus d'argent. Toutefois, le Comité scientifique s'est attaché à établir des équilibres entre parisiens (le « Grand Paris », bien entendu) et provinciaux, français et étrangers, « juniors » et « seniors ». Je reconnais que nous aurions pu faire mieux pour les contributions féminines et industrielles : je souhaite que l'évolution aille dans le bon sens pour les prochains congrès SFC, sans attendre le bicentenaire ! J'ajoute que chaque colloque est associé à dix présentations « éclair » de trois minutes, effectuées par de jeunes chercheurs qui en auront fait la demande lors de la soumission des résumés de communications par affiche. Nous pensons également à récompenser la meilleure affiche de chaque session.

### **La France possède la seconde industrie chimique d'Europe. Qu'en est-il de la participation industrielle ?**

De nombreux thèmes abordés ont de fortes implications industrielles : matériaux, principes actifs, énergie, environnement. En termes de participation d'industriels, il y a un conférencier plénier et en général un chercheur industriel par colloque. Là encore, « peut mieux faire » : tout dépend de la volonté des Divisions et Groupes de travail. La création d'une Division de Chimie industrielle devrait à l'avenir accroître la contribution directe des chercheurs et décideurs industriels. Pour la participation physique de représentants de l'industrie chimique, attendons l'heure des bilans.



SFC05 à Nancy. Photo : Julie Fort.

### L'organisation d'un congrès nécessite des comités et une équipe ; pour reprendre une expression chère à L'Actualité Chimique : comment ça marche ?

Comme l'informatique : en surface, c'est calme ; en dessous, cela pédale fort, vous le savez bien ! Le Comité scientifique a fait un excellent travail et poursuit par d'autres actions dont vous verrez bientôt les résultats. Le Comité d'organisation a pris en charge le programme de la première journée et a le redoutable devoir de rendre l'opération équilibrée au niveau financier : vous trouverez sur la page d'accueil du site Internet du congrès les organismes et entreprises qui soutiennent cette manifestation exceptionnelle. L'exposition associée à SFC07 est prise en charge par la Société Française du Vide qui est rompue à cet exercice.

Sans oublier Mmes Arlette Lavergne et Nadine Colliot pour les affaires générales et la comptabilité des inscriptions et M. Joseph Elkrief pour la comptabilité, je voudrais plus

particulièrement remercier David Martineau, jeune chimiste nancéen fêru d'Internet, qui a entièrement conçu le site, avec les procédures d'inscription et de soumission en ligne, et tout ce que cela implique en partie immergée, et Marie-Claude Vitorge, sans qui l'organisation quotidienne n'aurait pu se faire.

### Le programme de ces trois jours est très dense, les participants auront-ils le temps de discuter, de rencontrer des collègues ?

Le programme est effectivement très compact et c'est inévitable pour un événement de trois jours : 2007 n'est pas 1815 ! Déjà, le superbe cadre de la Maison de la Chimie devrait induire une forte convivialité, surtout si le beau temps est de la partie pour aller dans le jardin, pas seulement pour contempler la vision du sculpteur Ossip Zadkine d'Antoine-Laurent de Lavoisier.

Plusieurs pauses sont prévues dans la journée pour susciter rencontres d'anciennes et nouvelles connaissances, discuter de préoccupations scientifiques et sociétales. Le « Mixer » du lundi soir devrait également favoriser ces contacts et ouvrir les appétits pour un repas en terrasse : n'oublions pas que nous sommes à Paris, juste après le 14 juillet. C'est ainsi que se créent de nouvelles actions.

### Et après SFC07 ?

Souhaitons qu'il y ait toujours une dynamique au sein de la Société Française de Chimie pour nous offrir SFC09, SFC11, etc. Je ne pense pas voir le congrès des 175 ans ! C'est aux jeunes sociétaires actuels de prendre le relais, dans le cadre national comme dans le cadre européen : c'est le souhait que je formule.

Paris, 15 mars 2007

- (1) European Association for Chemical and Molecular Sciences ([www.euchems.org](http://www.euchems.org)).
- (2) <http://www.euchems-torino2008.it>
- (3) <http://www.sfc07.fr>

## La chimie au quotidien

### Le monde est au risque !



© Michel Guirfinkel.

Risques naturels, industriels, technologiques et chimiques, risques alimentaires, domestiques, routiers... Risques mineurs et majeurs... le monde est au risque. Un risque n'est pas seulement dans la nature, mais aussi dans l'Homme et la société. On subit le risque, un risque qui rime souvent avec danger et peur, associé à la catastrophe, au désastre, au drame ou à la maladie...

Mais le risque a aussi des vertus. Il peut être une culture, un esprit. On peut y prendre goût, tout simplement parce qu'il se confond avec la vie. La prise de risque est inhérente à l'action. En ce sens, vivre c'est aussi prendre le risque d'avancer, de progresser, d'apprendre et de découvrir...

C'est ce thème du risque qui sera au centre du **17<sup>e</sup> Festival des Sciences de Chamonix**, autour de sorties découverte, d'animations, d'ateliers et de spectacles scientifiques, de rencontres grand public et d'un festival du film scientifique (avec le CNRS, l'IRD et des productions indépendantes).

• 16-19 mai 2007, 17<sup>e</sup> Festival des Sciences, Chamonix. <http://festival.chamonix-mont-blanc.fr>

### Des vacances pour les petits curieux

Partir en colonie en mêlant découverte scientifique et bon temps (activités sportives, jeux...), voilà ce que propose Aventure Scientifique aux jeunes de 6 à 18 ans avides de connaissance. Encadrés par des animateurs scientifiques compétents et passionnés, les enfants pourront notamment s'initier à la chimie avec Harry Potter en fabricant des potions, découvrir la chimie de la cuisine, se mettre dans la peau des Experts... • <http://www.aventure-scientifique.com>



## Un prix pour encourager les femmes scientifiques

Séverine Bléneau-Serdel

Depuis 1998, les prix « Pour les Femmes et la Science » couronnent chaque année cinq éminentes scientifiques des cinq continents [1-2]. Le 22 février dernier, les lauréates 2007 ont reçu leurs prix, récompensant l'excellence de leurs travaux dans le domaine des sciences de la matière, des mains de Koïchiro Matsuura, directeur général de l'UNESCO, et de Sir Lindsay Owen-Jones, président de L'Oréal, lors d'une cérémonie au siège de l'UNESCO à Paris. Retour sur la neuvième édition de ces prix.

### Pourquoi un prix réservé aux femmes ?

#### Les femmes et la science dans l'Histoire

Sans être « converti à la cause des femmes », il est facile de constater qu'elles ont très longtemps été exclues de l'aventure scientifique [3]. L'Histoire n'a retenu que très peu de noms de femmes scientifiques. Pour preuve : si l'on demande à quelqu'un de nous citer le nom d'une femme qui a compté dans l'histoire des sciences, sa réponse spontanée sera sans aucun doute Marie Curie, mais après ? Qui sait par exemple l'importance de Marie-Anne Paulze Lavoisier aux côtés de son mari dans le fondement de la chimie moderne ? De l'Antiquité au XX<sup>e</sup> siècle, certains préjugés ont eu la vie dure, comme Aristote ou Joseph de Maistre qui considéraient que par leur nature, les femmes ne sont pas faites pour les sciences [3].

**« L'esprit n'a point de sexe »  
(François Poulain de la Barre, 1647-1723)**

Le chemin a été long avant qu'elles n'acquière le droit à la même éducation que les hommes, malgré quelques précurseurs des « droits de la femme aux sciences », comme Platon ou Poulain de la Barre. En France, alors qu'en 1804 le Code Napoléon leur fermait les portes des lycées et des universités, la loi Falloux en 1850 rend obligatoire la création d'une école de filles dans toutes les communes de plus de 800 habitants, mais il faudra attendre 1920 pour l'équivalence entre bac féminin et bac masculin (alors même que Marie Curie avait obtenu son premier prix Nobel en 1903), et 1972 pour que l'École polytechnique leur ouvre ses portes...

#### Une histoire qui s'achève ?

En quelques décennies, les femmes occidentales ont changé le cours de l'histoire : elles sont chefs d'entreprise, directrices de laboratoire, ministres et désormais présidentiables... Pourtant, les chiffres parlent d'eux-mêmes : l'inégalité hommes/femmes dans les sciences existe encore bel et bien. La recherche, traditionnellement masculine, est loin de la parité ; les femmes y sont souvent sous-représentées et sous-évaluées.



© GAMMA Corporate.

#### Les lauréates lors de la cérémonie au siège de l'UNESCO.

De gauche à droite : Koïchiro Matsuura (UNESCO), Mildred Dresselhaus, Ligia Gargallo, Tatiana Birshtein, Pierre-Gilles de Gennes (président du jury), Margaret Brimble, Sir Lindsay Owen-Jones (L'Oréal) et Ameenah Gurib-Fakim.

Selon le rapport 2006 de l'UNESCO [4], elles représentent 27 % des chercheurs dans le monde. Cette moyenne varie énormément selon les continents et les pays : 46 % en Amérique latine, 32 % en Europe (27 % pour l'Union européenne), 29 % en Afrique et seulement 15 % en Asie. La France se situe dans la moyenne européenne, loin derrière le Portugal (44 %). Pour l'Europe, la Commission européenne a recensé 32 % de femmes dans les laboratoires publics et 18 % seulement dans les laboratoires privés [5]. Le simple fait que ces études et d'autres existent montre l'intérêt que cette question suscite et une réelle prise de conscience.

Autre fait mis en avant : le « plafond de verre ». Plus on monte dans la hiérarchie, moins on y trouve de représentantes féminines. Par exemple, seules 4,5 % sont présidentes d'universités et 3,6 % membres de l'Académie des sciences (pas une seule dans la section chimie ; Andrée Marquet y est la seule correspondante). Au CNRS, une « Mission pour la place des femmes » a été mise en place en 2001 pour « concevoir, mettre en œuvre et coordonner toute action destinée à promouvoir la place des femmes dans l'organisme » [6]. Une étude réalisée en 2005 a montré qu'elles y représentent 31 % des effectifs des chercheurs, ce taux de féminisation diminue nettement lorsque l'on monte les échelons (pour atteindre 11,6 % chez les directeurs de classe exceptionnelle) [7].

**2,3 % des prix Nobel,  
3,6 % des membres de l'Académie des sciences,  
4,5% des présidents d'université**

D'autre part, les lauriers scientifiques leur sont rarement attribués. Exemple significatif : elles ne représentent que

2,3 % des prix Nobel scientifiques (12 sur 516 lauréats) [8]. Au niveau des grands prix de la SFC, c'est un peu mieux puisque l'on y compte 9,1 % de lauréates [9].

Les inégalités perdurent donc bien. A qui la faute ? Aux préjugés, à l'éducation, au conservatisme, aux hommes ? Ou aussi aux intéressées elles-mêmes ?...

## La mission des prix L'Oréal-UNESCO : créer de nouvelles vocations

### Une crise de vocation sans précédent

Au problème de sous-représentation s'ajoute celui du désintérêt pour les sciences des jeunes générations. Au moment où l'Europe pressent un grand manque de chercheurs dans les années à venir, on assiste à une véritable diminution des effectifs : selon un rapport de l'OCDE [10], le nombre de doctorants en sciences a diminué de plus de 2 % par an aux États-Unis et au Canada, et de plus de 4 % en France entre 1993 et 2003. La France a perdu dix mille étudiants en sciences ces cinq dernières années, chute plus marquée pour les sciences « dures » (physique, chimie, électronique) que pour les sciences de la vie. Cette crise de vocation est particulièrement marquée chez les filles : alors qu'elles représentent 45 % des effectifs en terminale S, seules 25 % entrent dans les écoles d'ingénieurs et 27 % choisissent les carrières de la recherche. Partout dans le monde, des initiatives ont vu le jour pour soutenir les femmes scientifiques et lutter contre la crise de vocation.

### Neuf ans d'engagement

Parmi ces initiatives, l'action commune des deux groupes fait figure de pionnière : depuis 1996, ils ont décidé de faire avancer les choses. Les deux partenaires sont convaincus que « la science est source de progrès pour la société et que le rôle des femmes y est essentiel. »

La première étape a été de créer des prix mettant en avant l'excellence de femmes scientifiques, venues d'horizons très différents : cinq par an, une par continent. Les premiers ont été remis en 1998. La qualité de ces femmes d'exception et leur passion pour la recherche font d'elles des modèles pour les générations à venir, encourageant les jeunes filles du monde entier à suivre leurs pas, même si le prix ne participe pas à l'évolution de carrière de la plupart des lauréates.

Dominique Langevin, lauréate en 2005 [2] et membre du Comité international d'honneur des prix L'Oréal-UNESCO 2007, témoigne : « [le prix] m'a permis de connaître un peu le monde du journalisme et de la radio, et d'avoir l'opportunité de parler au « grand public » ; en ce qui concerne mon travail de recherche, il n'y a pas eu de conséquence. [...] Le manque de reconnaissance en France vient sans doute du fait que c'est un prix de « femmes ». Il y en a d'autres, non sponsorisés par L'Oréal, et j'ai remarqué qu'ils n'étaient pas non plus très pris au sérieux. J'ai eu d'autres prix (ouverts aux hommes) et ceux-là m'ont valu plus de considération je dirais. Il faudrait peut-être des prix réservés aux hommes ! En tout cas, le but essentiel est [...] d'attirer des jeunes femmes dans la recherche, et pour cela, je trouve ce prix très bien. » Sur sa place de femme dans la recherche, elle ajoute : « j'ai ressenti des différences bien sûr, nous sommes peu nombreuses, mais j'ai été plutôt

aidée par mes collègues masculins aînés. Cela ne m'a pas vraiment gênée d'avoir peu de collègue femmes, on s'habitue je crois. » Son message aux jeunes femmes attirées par les sciences : « Surtout ne pas hésiter, c'est un métier extraordinaire où l'on ne s'ennuie jamais et où l'on a une liberté totale ! »

### « Il faut aller à la découverte de futures chercheuses » (Sir Lindsay Owen-Jones)

Très vite ensuite, des bourses de post-doctorat internationales UNESCO-L'Oréal ont été attribuées chaque année, depuis 2000, à quinze jeunes scientifiques dans le domaine des sciences de la vie, leur permettant d'enrichir leur expertise dans des institutions de renom à travers le monde et de pouvoir en faire profiter leur pays à leur retour.

D'autre part, des bourses nationales sont attribuées dans 22 pays, avec l'appui d'autres institutions, et devraient s'étendre à 50 pays avant la fin 2008, la France venant d'entrer dans le programme par exemple [11]. De nouvelles actions de sensibilisation dans les écoles et les universités ont aussi vu le jour.

Le programme a ainsi soutenu à ce jour plus de 350 chercheuses à travers le monde, initiant un réseau important qui permet aux jeunes femmes de tisser des liens avec la communauté scientifique internationale.

Pour de nombreux pays en voie de développement, l'enjeu n'est pas tant la vocation, mais déjà la simple scolarisation des femmes !

### La cérémonie de remise des prix

La cérémonie de remise des prix, animée par la journaliste Christine Ockrent, s'est déroulée devant plus de 1 600 invités. L'évènement a été largement relayé dans la presse et des campagnes publicitaires l'ont accompagné. Plus de 250 photos grand format mettant en scène les cinq lauréates ont été exposées dans les aéroports parisiens.

### Les lauréates 2007

Les prix sont décernés alternativement en sciences de la matière et en sciences de la vie. Les lauréates, qui ont reçu 100 000 dollars chacune, ont été sélectionnées par un jury international indépendant. Le jury 2007, présidé par le prix Nobel de physique Pierre-Gilles de Gennes, était constitué de quatorze membres éminents. Cette année, les prix portent sur des produits d'origine naturelle, les polymères ou encore les nanotubes. Les lauréates sont des chercheuses émérites, dont on ressent la passion qui les anime pour leur métier :

- **Tatiana Birshstein**, professeur à l'Institut des Composés Macromoléculaires (Saint-Petersbourg, Russie) et membre de l'Académie des sciences russe [12]

Lauréate pour l'Europe, « pour ses recherches sur la forme, la taille et les mouvements des molécules en longue chaîne », elle est présentée par P.-G. de Gennes comme « la fée des polymères ». En 1964, elle publie *Conformations of Macromolecules* avec O.B. Ptitsyn, un ouvrage de référence présentant des méthodes théoriques pour le calcul des propriétés des molécules suivant leur conformation et dans lequel P.-G. de Gennes avoue avoir appris ce qu'étaient les molécules organisées. Elle a découvert des propriétés d'auto-organisation de divers systèmes remarquables de polymères.



Les quinze boursières UNESCO-L'Oréal 2007.

- **Margaret Brimble**, professeur à la chaire de Chimie organique et médicinale de l'Université d'Auckland (Nouvelle-Zélande) [13]

Lauréate pour l'Asie-Pacifique, « pour ses synthèses de produits naturels complexes, en particulier les toxines trouvées chez les mollusques », elle développe des stratégies de synthèse totale de produits très actifs en s'inspirant de la nature. Son objectif est de concevoir des médicaments pour lutter contre la maladie d'Alzheimer, l'épilepsie, l'hypertension ou le cancer. Plusieurs sont actuellement en phase 2 ou 3 des essais cliniques.

- **Mildred Dresselhaus**, professeur à l'Institut de génie électrique et de physique du MIT (États-Unis) [14]

Lauréate pour l'Amérique du Nord, « pour ses études théoriques en physique des solides, en particulier sa conceptualisation des nanotubes de carbone », elle a prédit l'existence et les propriétés des structures à base de carbone et a donné les clés pour les synthétiser. C'est sa rencontre avec la future prix Nobel de physiologie Rosalyn Yalow et son envie de s'ouvrir sur le monde qui l'ont amenée à la physique des matériaux. Dès 1975, elle a œuvré pour la place des femmes dans la recherche.

- **Ligia Gargallo**, professeur au Département de chimie physique de l'Université catholique pontificale du Chili à Santiago [15]

Lauréate pour l'Amérique du Sud, « pour ses études sur les solutions de molécules flexibles à longue chaîne », elle étudie aussi les polymères, mais cette fois en solution. Elle a développé des modèles théoriques à l'aide de nouveaux polymères qu'elle a synthétisés. Sa théorie sur la compréhension des interactions polymère/solvant sert à de nombreuses études, pour la modélisation de peptides par exemple.

- **Ameenah Gurib-Fakim**, professeur de chimie organique et pro-vice chancelier de l'Université de Maurice [16]

Lauréate pour l'Afrique, « pour son inventaire des plantes de Maurice et sa recherche sur leurs applications biomédicales », elle renoue avec la tradition des Encyclopédistes en utilisant les techniques les plus avancées. Grâce au recensement, à l'isolation et à l'analyse de phytomolécules, elle a ouvert la voie à une alternative efficace aux médicaments chimiques. Son objectif est d'apporter des solutions sanitaires au continent africain, produites par ce même continent à un coût abordable, et qui préservent et perpétuent les cultures traditionnelles. Pour P.-G. de Gennes, le modèle d'Ameenah Gurib-Fakim est très important : avoir du bon sens, trouver un moyen simple et de bonnes collaborations.

## Les boursières UNESCO-L'Oréal : les « étoiles montantes »

Quinze jeunes femmes porteuses de projets sur trois grands thèmes : développement durable, alimentation et maladie, ont été mises à l'honneur. Le jury qui s'occupe des sélections a noté avec satisfaction que le niveau avait complètement évolué depuis cinq ans. Parmi elles, quelques jeunes chimistes :

- **Nancy Chandía** (Chili) dont les recherches consistent à synthétiser, purifier et évaluer les propriétés pharmacologiques d'un édulcorant naturel issu d'une plante du Chili. Cet édulcorant pourrait aussi avoir une activité contre l'hypertension, l'hyperglycémie et le rotavirus humain.
- **Barno Sultana** (Ouzbékistan) dont les travaux portent sur la création de nouveaux types de pansements humides pour le traitement des plaies, constitués de cellulose fabriquée par une bactérie. Son objectif final est de développer des membranes artificielles mécaniquement stables offrant des propriétés de perméabilité, de protection et d'isolation thermique.
- **Chawanee Thongpanchang** (Thaïlande) qui cherche à identifier et à synthétiser de nouvelles molécules capables de cibler l'enzyme responsable de la résistance aux médicaments antipaludéens.

## Note et références

- [1] [www.forwomeninscience.com](http://www.forwomeninscience.com)
- [2] Bléneau-Serdel S., Promouvoir les femmes de sciences. Les prix L'Oréal-UNESCO 2005, *L'Act. Chim.*, **2005**, 289, p. 3.
- [3] Sartori E., *Histoire des femmes scientifiques de l'Antiquité au XX<sup>e</sup> siècle*, Plon, **2006**.
- [4] « Women in science »: under-represented and under-measured, *UIS Bulletin on Science and Technology Statistic*, nov. **2006**, 3 ([www.uis.unesco.org/ev\\_en.php?ID=6761\\_201&ID2=DO\\_TOPIC](http://www.uis.unesco.org/ev_en.php?ID=6761_201&ID2=DO_TOPIC)).
- [5] She Figures 2006 - Women and Science Statistics and Indicators, Commission européenne ([http://ec.europa.eu/research/science-society/pdf/she\\_figures\\_2006\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/research/science-society/pdf/she_figures_2006_en.pdf)).
- [6] [www.cnrs.fr/mission-femmes](http://www.cnrs.fr/mission-femmes)
- [7] Crance M., *La place des femmes au CNRS aujourd'hui : quelques chiffres*, **2005**, CNRS ([www.cnrs.fr/mpdf/IMG/pdf/2005\\_PlacedesFemmeschiffres.pdf](http://www.cnrs.fr/mpdf/IMG/pdf/2005_PlacedesFemmeschiffres.pdf)).
- [8] Marie Curie (physique (P), 1903 et chimie (C), 1911) ; Irène Joliot-Curie (C, 1935) ; Gerty Cori (physiologie ou médecine (PM), 1947) ; Maria Goeppert-Mayer (P, 1963) ; Dorothy Crowfoot Hodgkin (C, 1964) ; Rosalyn Yalow (PM, 1977) ; Barbara McClintock (PM, 1983) ; Rita Levi-Montalcini (PM, 1986) ; Gertrude B. Elion (PM, 1988) ; Christiane Nüsslein-Volhard (PM, 1995) ; Linda B. Buck (PM, 2004).
- [9] Les prix Sûe et Le Bel ont été fondés respectivement en 1974 et 1976. Lauréates : Françoise Gaume (1981, Sûe) ; Denise Bauer (1983, Sûe) ; Jacqueline Seyden-Penne (1988, Le Bel) ; Odile Eisenstein (1991, Le Bel) ; Andrée Marquet (1994, Le Bel) ; Maryvonne Hervieu (2006, Sûe).
- [10] Evolution of Student Interest in Science and Technology Studies, OECD, 2006 (<http://www.oecd.org/dataoecd/16/30/36645825.pdf>).
- [11] Depuis cette année, dix bourses de 10 000 euros seront attribuées à des doctorantes en France. Date limite de dépôt des dossiers : **15 mai 2007**. Conditions et formulaires : [www.pourlesfemmesetlascience.fr](http://www.pourlesfemmesetlascience.fr).
- [12] [www.macro.ru/Birshtein](http://www.macro.ru/Birshtein)
- [13] [www.che.auckland.ac.nz/staffsites/BrimbleM/index.html](http://www.che.auckland.ac.nz/staffsites/BrimbleM/index.html)
- [14] [http://web.mit.edu/physics/facultyandstaff/faculty/millie\\_dresselhaus.html](http://web.mit.edu/physics/facultyandstaff/faculty/millie_dresselhaus.html)
- [15] [www.uc.cl/quimica/html/academicos/lg.htm](http://www.uc.cl/quimica/html/academicos/lg.htm)
- [16] [www.uom.ac.mu](http://www.uom.ac.mu)



**Séverine Bléneau-Serdel** est rédactrice en chef adjointe de *L'Actualité Chimique*.

Courriel : [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)

# L'Année polaire internationale : les scientifiques se mobilisent !

Roselyne Messal

**P**ollutions, trou d'ozone, changement climatique, réchauffement planétaire, fonte des glaciers... les sonnettes d'alarme ont été longuement tirées ces dernières années. « *It's time to act* » a déclaré le Prince Albert de Monaco à l'ouverture de l'Année polaire internationale le 1<sup>er</sup> mars dernier au Palais de la découverte.

C'est un fait établi, notre planète ne se porte pas bien : le réchauffement est particulièrement visible en Arctique où la fonte des glaces et du permafrost (moins 15 % de banquise en trente ans) entraîne déjà des perturbations sur tout l'écosystème. Les traces de polluants organiques (pesticides) et de métaux lourds (plomb, mercure) ont déjà de graves conséquences sur la chaîne alimentaire au pôle Nord.

L'heure d'établir un diagnostic scientifique entraînant de possibles remèdes a sonné : message bien compris puisque plus de soixante pays ont répondu à l'appel, des plus grands comme la Chine, dont c'est la première participation, aux plus petits comme Monaco, impliquant 50 000 personnes dans cette vaste mobilisation !

Sous l'égide de l'International Council for Science (ICSU), dont la mission est de coordonner la recherche, et de la World Meteorological Organization (WMO), la quatrième Année polaire internationale est donc lancée. Elle durera en réalité deux ans, du 1<sup>er</sup> mars 2007 au 1<sup>er</sup> mars 2009, délai nécessaire pour permettre l'accessibilité aux zones étudiées et couvrir au moins un cycle annuel des saisons sur les deux pôles.

On sait déjà que les pôles, véritables baromètres du changement environnemental, ont un rôle capital dans les échanges atmosphériques et ont une forte influence sur la planète entière, au niveau du climat, des ressources naturelles et de l'écosystème. On sait aussi qu'en cas de changement trop rapide, l'écosystème n'a pas le temps de s'adapter. Les pôles sont de plus d'exceptionnelles archives pour étudier le passé, et sont aussi des lieux idéaux pour observer l'espace.

Sur le millier de projets sélectionnés par le comité scientifique, 228 ont été retenus. La cible est ambitieuse : faire un état des lieux le plus complet possible des deux pôles, y compris des régions subantarctiques, et mieux comprendre leur influence sur le reste du globe. Les objectifs scientifiques peuvent être résumés en six thèmes :

- Observation de l'évolution du climat, de l'environnement et des écosystèmes dans les régions polaires ;
- Quantification et compréhension des changements environnementaux et humains, passés et actuels, afin d'améliorer les prévisions ;
- Étude de l'inconnu aux frontières de la science : biodiversité polaire, marine et terrestre (environnements extrêmes, fonds marins et croûte terrestre dans les régions couvertes de glace) – la flore et la faune de l'océan



Début de débâcle de la banquise (Antarctique).  
© IPEV/Delphin Ruché.

antarctique étant encore quasi inconnues aujourd'hui ;

- Mise en place et développement d'observatoires (étude du magnétisme terrestre, de l'espace, du Soleil...);
- Étude des processus culturels, historiques et sociaux pour le maintien des sociétés humaines arctiques.

Traiter de toutes ces questions implique la mise en œuvre de programmes pluri et interdisciplinaires, où de nombreux domaines sont concernés : biologie, sciences du vivant et de l'environnement, chimie analytique, chimie de l'atmosphère, géophysique, climatologie, océanographie, glaciologie, hydrologie, astronomie et astrophysique, et pour la première fois, sciences humaines et sociales.

Compte tenu des conditions de température très rudes et des difficultés d'accès, ces programmes de recherche

## L'année internationale polaire pour tous

Outre la mise en place de programmes de recherche spécifiques, l'Année polaire est aussi l'occasion de faire découvrir au public, jeune et moins jeune, les pôles, leur histoire et leur environnement. Expositions, publications, films, conférences... en tout plus d'une centaine de rendez-vous sont à découvrir.

A voir par exemple **au Palais de la découverte** :

- Suivi jour après jour de l'**expédition « Tara Arctic »** du 1<sup>er</sup> mars au 18 novembre 2007 : ce voilier a débuté une dérive sur la banquise en septembre 2006 afin d'effectuer des mesures quotidiennes sur les glaces, la salinité de l'eau de mer, les risques et impact du réchauffement climatique, dans le cadre du programme européen Damoclès.

- Exposition **« Envisat, la sentinelle de l'environnement »** du 3 avril au 26 août 2007 : le satellite européen d'observation livre des vues étonnantes de la planète et des phénomènes naturels ou humains (pollution, fonte des glaces...).

- Exposition **« Aventures aux pôles, dans les pas de Paul-Émile Victor, vers un réchauffement climatique ? »** du 12 juin 2007 au 6 janvier 2008 : une occasion de « marcher dans les pas » du pionnier des expéditions polaires françaises.

### L'Année polaire sur Internet

Plusieurs sites sont liés à l'événement, à voir entre autres : [www.anneepolaire.fr](http://www.anneepolaire.fr), [www.cnrs.fr/anneepolaire](http://www.cnrs.fr/anneepolaire), [www.institut-polaire.fr](http://www.institut-polaire.fr), [www.paulemilevictor.fr](http://www.paulemilevictor.fr), [www.taraexpeditions.org](http://www.taraexpeditions.org), [www.cite-sciences.fr](http://www.cite-sciences.fr), [www.palais-decouverte.fr](http://www.palais-decouverte.fr), [www.icsu.org](http://www.icsu.org) (International Council for Science), [www.wmo.int](http://www.wmo.int) (World Meteorological Organization).



« Tara » pris dans les glaces (Arctique).  
© F. Latreille/taraexpeditions.org



La base franco-italienne Concordia (Antarctique) : 1 200 km à l'intérieur du continent, 3 200 m d'altitude, - 80 °C en hiver.

© IPEV/Gérard Jugie.

nécessitent une logistique lourde et le développement d'outils spécifiques.

La France, déjà engagée depuis longtemps dans la recherche polaire – qui ne connaît pas les formidables expéditions de Paul-Émile Victor initiées en 1947 ? – est présente dans une cinquantaine de programmes dont six ont un responsable français. Soixante-dix équipes y sont impliquées, dépendant des principaux établissements de recherche (CNRS, Universités, CEA, Ifremer, IPEV, CNES...). Un comité français, présidé par le glaciologue renommé Claude Lorius, a été mis en place sous l'égide de l'Académie des sciences, et c'est l'Institut polaire Paul-Émile Victor (IPEV) qui assure le suivi des projets scientifiques et coordonne les aspects éducation, information et communication. L'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) a pour sa part fait un effort particulier de l'ordre de huit millions d'euros.

Le programme de cette Année polaire, le premier depuis cinquante ans d'une telle envergure internationale, marque l'aboutissement de 125 années d'études et de recherche polaires. Les observations effectuées lors de la première Année polaire internationale (douze pays réunis en 1882-1883), avaient été complétées lors de la deuxième (1932-

1933), avec des avancées significatives dans les domaines de la météorologie, du magnétisme, des sciences atmosphériques et ionosphériques. Mais c'est surtout la troisième campagne (1957-1958), appelée Année géophysique internationale, qui fut d'un effort mondial sans précédent. A noter que c'est à cette période qu'eurent lieu les premières mesures de CO<sub>2</sub>. Les recherches qui ont suivi ont reposé sur le dynamisme insufflé lors de ces années, et il est communément admis que c'est à partir de cette époque que la recherche polaire a pris son véritable essor, avec l'établissement de cinquante observatoires sur le continent antarctique, dont la base française Dumont d'Urville (suivie en février 2005 de la station franco-italienne Concor-

dia). Ces études ont conduit au Traité de l'Antarctique en 1961, puis au Protocole de Madrid en 1991 (entré en vigueur en 1998), lequel protège cet environnement exceptionnel pour cinquante ans.

Si l'ambition de la communauté scientifique internationale est de répondre, au moins en grande partie, aux questions posées sur le devenir de notre environnement, il est aussi nécessaire d'éveiller les consciences sur l'enjeu que représentent les pôles pour notre planète, et surtout de former les futures générations de scientifiques ; c'est aussi l'un des objectifs de cette année internationale qui y a consacré une cinquantaine de programmes.

Cette mobilisation générale, qui voit enfin converger prise de conscience et volonté d'agir avant qu'il ne soit trop tard, est une grande opportunité pour l'humanité et l'avenir de la planète ; c'est en tout cas l'espoir qu'elle suscite.



### Roselyne Messal

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

Courriel : [redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)

# Synthèse de molécules chirales inspirées de produits naturels et à visée anticancéreuse

Olivier Baudoin

## Résumé

La chiralité axiale est à l'origine des propriétés uniques des molécules organiques de structure biarylique qui trouvent des applications variées en biologie, en catalyse ou dans les nanosciences. Il paraît donc très important de disposer de méthodes de synthèse de biaryles stéréosélectives générales. Les couplages de Suzuki-Miyaura, qui sont par ailleurs très largement utilisés dans leur version non asymétrique, ont été très peu employés jusqu'ici pour générer des biaryles de façon stéréocontrôlée. Cet article décrit une contribution au développement de tels couplages pallado-catalysés atroposélectifs et leur application à la synthèse de molécules biaryliques inspirées de produits naturels (rhazinilame, allocolchicine et stéganacine) qui perturbent l'équilibre tubuline/microtubule, cible d'anticancéreux majeurs.

## Mots-clés

**Atropoisomérisation, biaryles, synthèse asymétrique, tubuline, agents anticancéreux.**

## Abstract

**Synthesis of chiral molecules inspired from natural products and targeting cancer**

Axial chirality stands at the origins of the unique properties of biaryl-containing organic molecules which find a variety of applications in biology, catalysis or nanosciences. In consequence, the search for versatile stereoselective methods for the synthesis of biaryls is of prime importance. Suzuki-Miyaura couplings, despite their broad use in non-asymmetric forms, have yet been rarely employed to generate biaryls in a stereocontrolled manner. This article describes one contribution to the development of such atroposelective palladium-catalysed couplings, along with their application to the synthesis of biaryl compounds inspired from natural products (rhazinilam, allocolchicine and steganacin) that disturb the tubulin/microtubule equilibrium, a target of clinically-used anticancer agents.

## Keywords

**Atropisomerism, biaryls, asymmetric synthesis, tubulin, anticancer agents.**

La chiralité\* des molécules organiques n'est pas uniquement imputable à la présence d'un ou plusieurs centres (atomes) asymétriques. Il est bien connu que d'autres éléments structuraux comme un axe (chiralité axiale, encore appelée atropoisomérisation\*), un plan (chiralité plane) ou encore une hélice sont également sources de chiralité (figure 1). En particulier, un biaryle disymétrique est chiral lorsque la rotation autour de l'axe biarylique\* est bloquée par la présence d'au moins deux ou trois substituants encombrants à proximité de cet axe (dans l'exemple de la figure 1, quatre groupements nitro et carboxy empêchent cette rotation). Bien que connu depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, ce phénomène est longtemps resté une curiosité académique. Ce préjugé a vécu et il est désormais admis que la présence d'un axe biarylique stéréogène\* dans une molécule influe profondément sur sa structure tridimensionnelle et lui confère des propriétés uniques de reconnaissance moléculaire de protéines, de transfert de chiralité en catalyse asymétrique, ou encore d'optique non linéaire. De fait, de nombreux produits naturels possédant des activités biologiques très variées contiennent un axe biarylique stéréogène (figure 2) [1]. Parmi ceux-ci, on peut citer la vancomycine (1), un glycopeptide antibiotique utilisé en clinique, la stéganacine (2), un lignane de type dibenzocyclooctadiène faiblement antitumoral, ou la michellamine B (3), un alcaloïde de type naphthylisoquinoléine aux propriétés anti-VIH, qui ont suscité d'importants efforts de synthèse depuis une trentaine d'années. En dehors de leur activité biologique, les biaryles atropoisomères présentent de nombreuses applications. Par exemple, ce sont des ligands de métaux de transition particulièrement efficaces pour la

## Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**Atropoisomérisation** : stéréoisomérisation due à la présence d'un axe de chiralité. Les stéréoisomères résultants sont appelés atropoisomères. Deux jeux équivalents de stéréodescripteurs sont couramment employés pour les décrire : aR/aS (dérivés de la nomenclature R/S de Cahn, Ingold et Prelog utilisée pour les centres asymétriques) ou M/P (Minus/Plus, utilisés pour décrire la chiralité hélicoïdale). Dans cet article, nous utilisons la première nomenclature.

**Axe biarylique** : liaison joignant les deux noyaux aromatiques.

**Chiralité** : propriété d'un objet ou d'une molécule non superposable à son image miroir.

**Cytochromes P450** : enzymes responsables du métabolisme oxydant des molécules endogènes et exogènes (en particulier les médicaments) chez les êtres vivants.

**Dextrogyre (+)/lévogyre (-)** : descripteurs utilisés pour caractériser les deux énantiomères d'une molécule chirale. Ces descripteurs sont liés à la capacité de ces énantiomères à faire dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite (dextrogyre) ou la gauche (lévogyre).

**Stéréogène** : source de chiralité pour la molécule.

**Tubuline et microtubules** : la tubuline est une protéine hétérodimérique qui, sous l'action de différents stimuli, est capable de s'assembler de façon réversible en polymères de forme tubulaire appelés microtubules. Dans la cellule, l'équilibre tubuline/microtubules est notamment impliqué dans la division (mitose) et la motilité cellulaires.

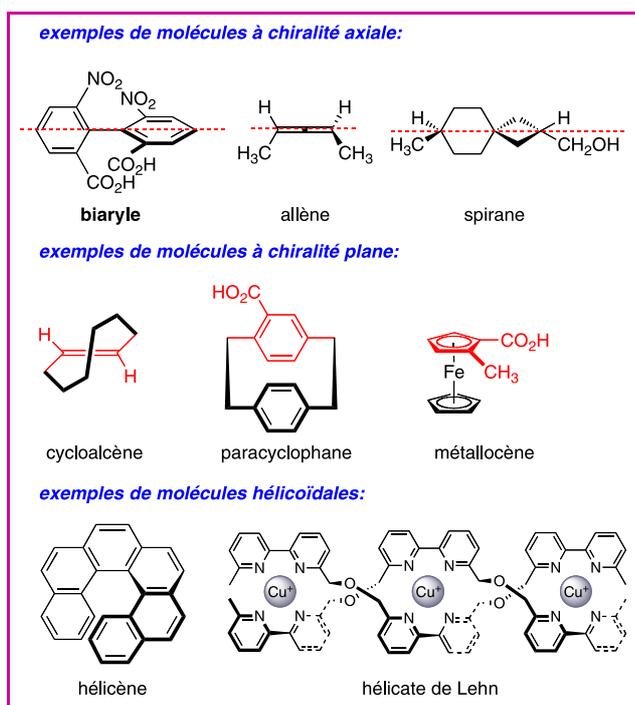


Figure 1 - Chiralité des molécules organiques dépourvues de centre asymétrique.

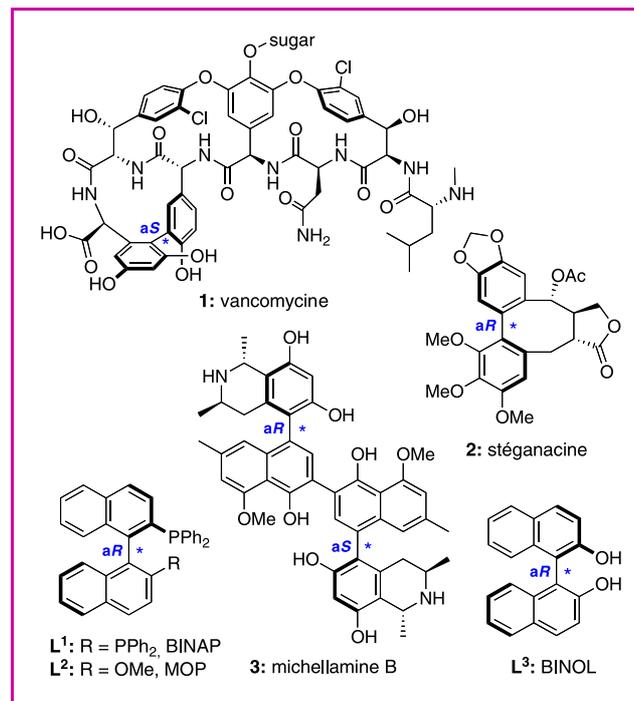


Figure 2 - Exemples de produits naturels et ligands de structure biarylique atropoisomère.

catalyse asymétrique, à l'image du BINAP (L<sup>1</sup>), du MOP (L<sup>2</sup>) et du BINOL (L<sup>3</sup>) (figure 2) qui montrent des énantiosélectivités remarquables dans de nombreux processus catalytiques [2].

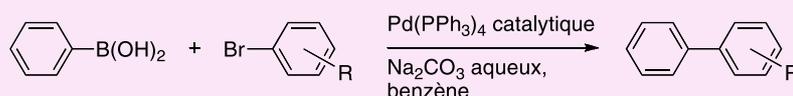
En raison de ces multiples applications, un grand nombre d'approches ont été décrites dans la littérature en vue de synthétiser les biaryles atropoisomères de façon stéréosélective [3]. Parmi les méthodes employées, les plus populaires sont : les couplages intramoléculaires oxydants ou réducteurs (*via* la formation d'un intermédiaire biarylcuprate), les couplages intermoléculaires Grignard/oxazoline de Meyers, ou les coupures asymétriques de biaryl-lactones configurationnellement instables (méthode de Bringmann). Il n'existe cependant pas d'approche réellement générale à ce problème. Aujourd'hui, le couplage de Suzuki-Miyaura (voir encadré) représente certainement la méthode la plus utilisée pour construire la liaison C-C biarylique de façon non asymétrique, du fait de sa grande tolérance aux groupements fonctionnels et de la faible toxicité des réactifs et effluents mis en œuvre [4]. En dépit de ce succès, sa version asymétrique, permettant de contrôler la configuration de l'axe biarylique, reste encore un défi synthétique, probablement à cause de la difficulté intrinsèque du couplage de deux aryles encombrés au cours d'un processus catalysé par un métal de transition. Cependant, quelques méthodes diastéréo- ou

énantiosélectives ont déjà été rapportées dans la littérature [5]. Notre groupe s'est intéressé au développement de ces méthodes dans le contexte de la synthèse de produits naturels et d'analogues pour la chimie médicinale. En particulier, nous avons synthétisé des analogues de produits naturels atropoisomères agissant sur l'équilibre tubuline/microtubules\* (figure 3), impliqué dans le contrôle de la division cellulaire et cible d'anticancéreux majeurs comme la Navelbine® et le Taxotère® [6].

### Couplages de Suzuki atropo-énantiosélectifs

Le rhazinilame (4) est un alcaloïde naturel atropoisomère qui possède une activité *in vitro* originale, étant à la fois inhibiteur du désassemblage et (plus faiblement) de l'assemblage de la tubuline en microtubules (figure 3) [7-8]. L'insuffisance de sa cytotoxicité *in vitro* sur des cellules cancéreuses et son inactivité *in vivo* ont conduit différentes équipes à tenter de synthétiser des analogues plus actifs. Dans ce contexte, nous avons décrit la synthèse énantiosélective de l'analogue biphenylique 6, seul analogue plus actif que le rhazinilame *in vitro* (figure 4) [9]. La configuration absolue aR du composé 6 est cruciale pour son activité sur la tubuline puisque l'atropoisomère aS s'est révélé

#### Le couplage de Suzuki-Miyaura



Suzuki et Miyaura ont rapporté en 1981 la première méthode pour préparer des molécules biaryliques par couplage entre un acide boronique et un halogénure aromatique, catalysé par un complexe de palladium(0) et en présence d'une base [i]. Depuis, de nombreuses variantes ont été publiées et le champ

d'application de cette méthode s'est considérablement élargi, ce qui en fait sans nul doute le couplage croisé le plus utilisé actuellement en synthèse organique tant en milieu académique qu'industriel.

[i] Miyaura N., Yanagi T., Suzuki A., *Synth. Commun.*, **1981**, p. 513.

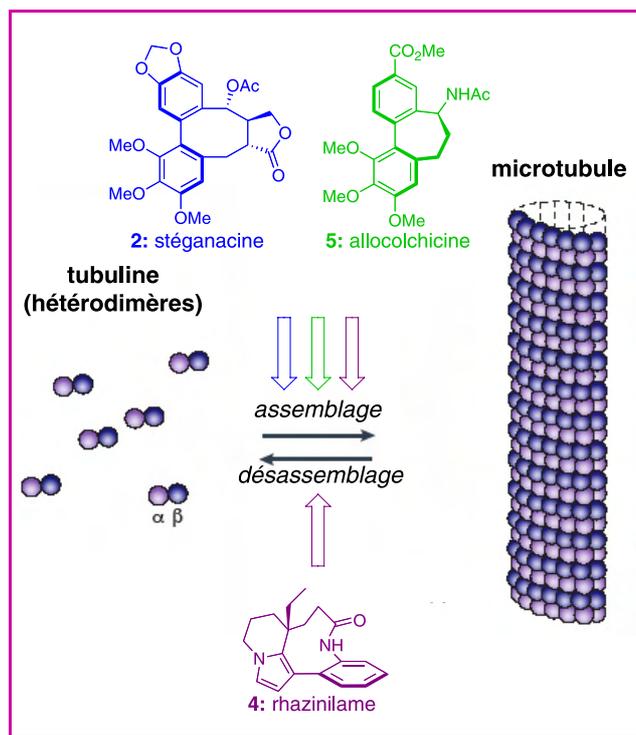


Figure 3 - L'équilibre tubuline/microtubules impliqué dans la division cellulaire (mitose) et trois biaryles atropoisomères naturels qui le perturbent.

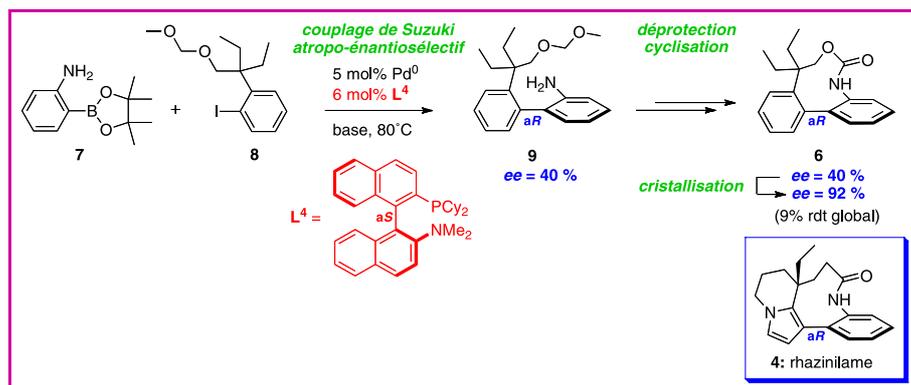


Figure 4 - Synthèse asymétrique d'un analogue du rhazinilame utilisant un couplage de Suzuki énantiosélectif.

inactif [10]. Sa structure tridimensionnelle, obtenue par diffraction des rayons X sur un cristal (figure 5), montre une forte rigidité, imposée par le carbone quaternaire benzylique, la fonction carbamate *cis* et les deux cycles aromatiques faisant entre eux un angle de 90°. L'axe biarylique est le seul élément stéréogène de cette molécule, qui nous a donc semblé constituer une cible idéale pour l'utilisation d'un couplage de Suzuki atropo-énantiosélectif. Dans cette approche, c'est la configuration du ligand du palladium qui induit celle de l'axe biarylique formé.

La synthèse de cette molécule a été réalisée de la façon suivante : un couplage de Suzuki entre le boronate **7**, obtenu par une borylation catalytique mise au point au laboratoire [11], et le iodobenzène **8** permet d'accéder au biphenyle **9**. Celui-ci, après déprotection de l'alcool primaire, subit une cyclisation en présence de triphosgène (un substitut solide du phosphogène) pour conduire à l'analogue **6**. Après avoir vérifié que l'intermédiaire **9**, qui ne possède que deux substituants dans les positions *ortho* de l'axe biarylique, ne subissait pas

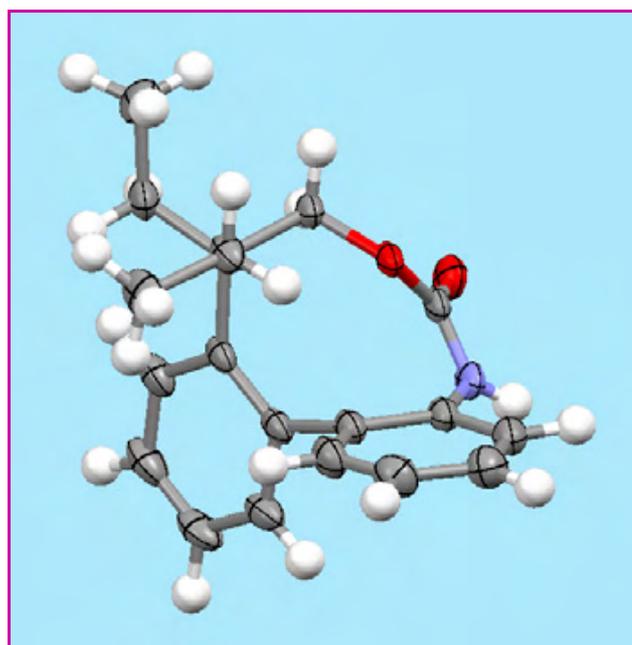


Figure 5 - Structure tridimensionnelle de l'analogue **6** à l'état solide obtenue par diffraction des rayons X.

d'atropoisomérisation trop facile (5 % d'atropoisomérisation a été constatée après 1 h de chauffage de **9** à 100 °C), les conditions du couplage entre **7** et **8** ont été optimisées et différents ligands chiraux ont été testés. Ainsi, les meilleurs rendement et excès énantiomérique (ee) ont été obtenus avec la binaphtylphosphine chirale **L<sup>4</sup>** [12], un ligand qui possède lui-même une structure biarylique atropoisomère. L'intermédiaire **9** a été ainsi obtenu avec 75 % de rendement et 40 % d'ee. La déprotection de **9** suivie de la cyclisation en présence de triphosgène ont conduit de façon quantitative au composé **6** avec toujours 40 % d'ee. Une seule cristallisation de ce produit final a permis d'améliorer sa pureté optique (ee = 92 %). De cette manière, en dépit d'une stéréosélectivité moyenne dans l'étape clé de couplage, le produit final avec la configuration absolue correcte

*aR* pour l'axe biarylique a été obtenu de façon stéréocontrôlée, directe et efficace (rendement global = 9 % sur sept étapes). Ceci nous a permis d'accéder à des quantités suffisantes de **6** pour effectuer des tests biologiques plus poussés. Malheureusement, l'analogue **6**, tout comme le rhazinilame (**4**), s'est avéré inactif *in vivo*. Des études de métabolisme oxydant menés sur le rhazinilame nous ont permis de conclure que son inactivité provient au moins en partie d'une métabolisation rapide par les cytochromes P450\* et d'enviesager quelques pistes pour résoudre ce problème [13].

## Couplages de Suzuki atropo-diastréosélectifs

La stéganacine (**2**) et l'allocolchicine (**5**) font partie de deux familles de produits naturels, les stéganes d'une part et les allocolchicinoïdes d'autre part, qui inhibent la formation des microtubules de façon similaire à la colchicine (figure 3) [8].

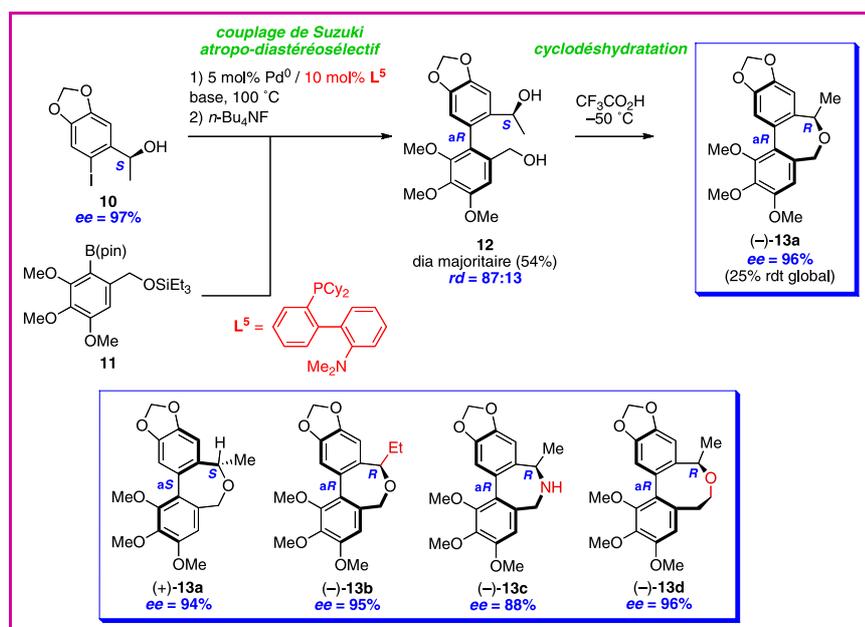


Figure 6 - Synthèse asymétrique d'analogues hybrides de la stéganacine et l'allocolchicine utilisant un couplage de Suzuki diastéréosélectif.

Ces molécules possèdent un cœur biarylique atropoisomère de structure similaire et de même configuration (*aR*), ponté par un cycle médian à sept et huit chaîons respectivement, et décoré de différents centres asymétriques. De fait, il est probable que ces deux familles de molécules se lient toutes deux au même site de fixation sur la tubuline, celui de la colchicine. La configuration absolue de leur axe biarylique est, comme pour le rhazinilame, un élément fondamental pour leurs propriétés de reconnaissance moléculaire de la tubuline.

Par extension de nos travaux dans la série du rhazinilame, nous avons tout d'abord cherché à utiliser un couplage de Suzuki atropo-énantiosélectif pour synthétiser la stéganacine (**2**) ou des analogues simplifiés. Les énantiosélectivités s'étant révélées décevantes sur des substrats modèles, et ce peut-être en raison du caractère fortement oxygéné et structuralement peu différencié des deux noyaux aromatiques dans cette molécule, nous nous sommes orientés vers une approche sensiblement différente (figure 6) [14-15]. Celle-ci consiste à réaliser un couplage de Suzuki atropo-diastéréosélectif entre l'iodoarène **10** et le boronate **11** en présence d'un ligand du palladium achiral ( $L^5$ ) pour donner, après clivage de l'éther silylé, le biaryle **12**. Au cours de ce couplage, la configuration *S* du centre asymétrique de **10** induit la configuration *aR* désirée de l'axe biarylique, avec une bonne diastéréosélectivité (rapport diastéréomérique (*rd*) de 87:13). Par conséquent, le contrôle de la configuration axiale se ramène à celui, bien connu et maîtrisé, de la configuration d'un alcool secondaire benzylique, ce que nous avons réalisé par une réduction catalytique énantiosélective de Corey, Bakshi et Shibata [16] avec un *ee* de 97 %. Le biaryle-diol **12** de configuration (*S*, *aR*), qui est obtenu après couplage et déprotection avec un rendement de 54 %, subit ensuite une cyclodéshydratation en présence d'un acide de Brønsted (ici l'acide trifluoroacétique, TFA) pour conduire à la dibenzoxépine **13a** lévogyre de configuration (*R*, *aR*). En effectuant la réaction à -50 °C, l'excès énantiomérique du produit de départ (97 %) est presque entièrement conservé dans le produit **13a** (96 %), tandis qu'à température plus élevée, on observe une racémisation partielle. Cette étape fait probablement intervenir un cation benzylique de

configuration stable à basse température (mécanisme de type  $SN_1$  intramoléculaire). Par la même voie de synthèse mais à partir de l'alcool énantiomère (*R*)-**10**, on peut également obtenir l'énantiomère (+)-**13a** de configuration (*S*, *aS*). De façon alternative, (+)-**13a** peut être obtenu à partir du même intermédiaire (*S*, *aR*)-**12** ayant conduit à (-)-**13a** par un procédé stéréodivergent (qui fait cette fois intervenir un mécanisme de type  $SN_2$  intramoléculaire). Le composé (-)-**13a** est, en trois dimensions (figure 7), en grande partie superposable à l'allocolchicine (**5**) ; par conséquent, il était raisonnable de penser que cette molécule constituerait de même un bon ligand de la tubuline. En effet, (-)-**13a** s'est révélé être un bon inhibiteur de l'assemblage des microtubules *in vitro*, avec une activité 1,5 fois moins importante que celle de la colchicine (la référence utilisée dans ce test), tandis que son énantiomère (+)-**13a** s'est montré inactif.

Par une voie de synthèse analogue, en modifiant la structure des partenaires de couplage **10** et **11**, il a également été possible de synthétiser les analogues **13b-d** (figure 6) possédant un cycle médian modifié, à sept chaîons comme celui de l'allocolchicine (composés **13b-c**) ou à huit chaîons comme celui de la stéganacine (composé **13d**) avec de très bons excès énantiomériques. L'évaluation

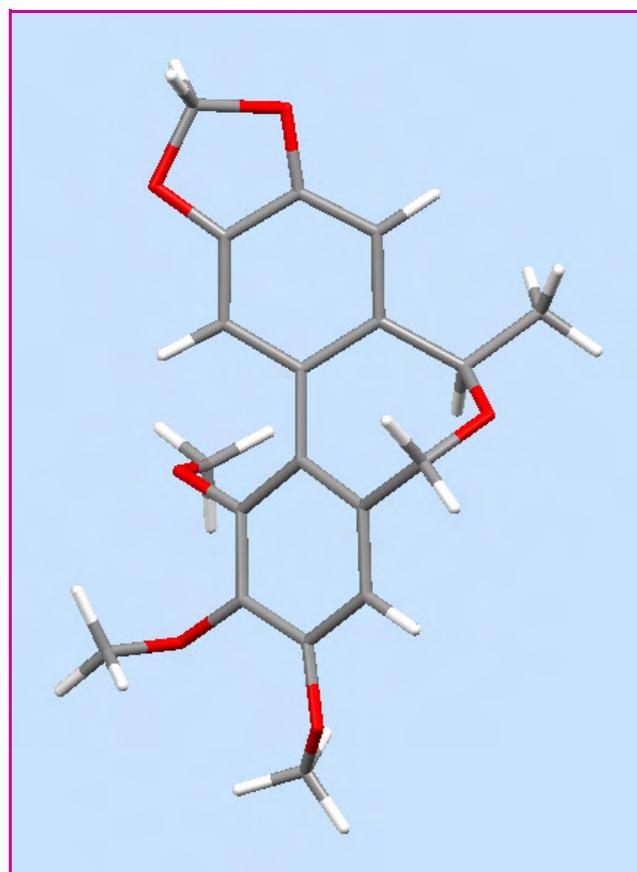


Figure 7 - Structure tridimensionnelle de la dibenzoxépine (-)-**13a** obtenue par modélisation moléculaire.

de ces analogues « hybrides » sur l'assemblage des microtubules a mis en évidence l'excellente activité de l'analogue **13b**, deux fois plus actif que la colchicine. Cette molécule nous sert actuellement de tête de série pour la synthèse d'autres analogues en vue de tests biologiques plus poussés. En effet, les molécules de type « allocolchicinoïdes » (comme le *N*-acétylcolchinol) connaissent depuis quelques années un regain d'intérêt du fait de leur activité sélective sur la vascularisation de tumeurs cancéreuses [17]. Par conséquent, notre voie de synthèse générale des analogues « hybrides » **13a-d** pourrait être utilisée pour obtenir de nouveaux agents ciblant la vascularisation tumorale.

## Conclusion

Le contrôle de la configuration axiale des biaryles, cruciale pour les propriétés des molécules organiques qui contiennent ce motif, est un problème de synthèse organique délicat pour lequel il n'existe pas de méthode véritablement générale. Cependant, nous avons montré que les couplages de Suzuki-Miyaura asymétriques, en version énantiosélective ou diastéréosélective, représentent un outil efficace qui permet d'accéder à différents biaryles atropoisomères constituant le cœur de molécules d'intérêt biologique. La souplesse de cette approche et sa tolérance aux groupements fonctionnels la rendent facilement utilisable en synthèse multi-étapes et en chimie médicinale. Nous avons pu ainsi synthétiser des molécules biaryliques chirales qui ciblent l'équilibre tubuline/microtubules et constituent des premières touches dans la recherche de nouveaux agents anticancéreux.

## Références

- [1] Bringmann G., Günther G., Ochse M., Schupp O., Tasler S., *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, vol. 82, W. Herz, H. Falk, G.W. Kirby, R.E. Moore, C. Tamm (eds), Springer, New York, 2001.
- [2] Ojima I., *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, 2000.
- [3] Bringmann G., Price Mortimer A.J., Keller P.A., Gresser M.J., Garner J., Breuning M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, p. 5384.
- [4] Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Rev.*, 1995, 95, p. 2457.
- [5] Baudoin O., *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, p. 4223.
- [6] Guénard D., Guéritte F., Potier P., *L'Act. Chim.*, avril-mai 2003, p. 89.
- [7] Baudoin O., Guénard D., Guéritte F., *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2004, 1, p. 333.
- [8] Baudoin O., Guéritte F., *Studies in Natural Products Chemistry*, vol. 29, Atta-ur-Rahman (éd.), Elsevier, 2003, p. 355.
- [9] Herrbach A., Marinetti A., Baudoin O., Guénard D., Guéritte F., *J. Org. Chem.*, 2003, 68, p. 4897.
- [10] Pascal C., Dubois J., Guénard D., Tchertanov L., Thoret S., Guéritte F., *Tetrahedron*, 1998, 54, p. 14737.
- [11] Baudoin O., Guénard D., Guéritte F., *J. Org. Chem.*, 2000, 65, p. 9268.
- [12] Yin J., Buchwald S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, p. 12051.
- [13] Décor A., Bellocq D., Thoison O., Lekieffre N., Chiaroni A., Ouazzani J., Cresteil T., Guéritte F., Baudoin O., *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, p. 1558.
- [14] Joncour A., Décor A., Thoret S., Chiaroni A., Baudoin O., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, p. 4149.
- [15] Joncour A., Décor A., Liu J.-M., Tran Huu Dau M.-E., Baudoin O., *Chem. Eur. J.*, 2007, sous presse.
- [16] Corey E.J., Bakshi R.K., Shibata S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, p. 5551.
- [17] Jordan M.A., Wilson L., *Nat. Rev. Cancer*, 2004, 4, p. 253.



**Olivier Baudoin**

est professeur de chimie organique à l'Université Claude Bernard de Lyon\*. Il a reçu pour ses travaux la **Médaille de bronze du CNRS** en 2005.

Photo : © Photothèque CNRS/S. Godefroy.

\* Laboratoire de synthèse et méthodologie organiques, ICBMS - UMR CNRS 5246, Université Lyon 1, Bâtiment 308 (CPE), 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.  
Courriel : olivier.baudoin@univ-lyon1.fr



# SAJEC 2007 / Ile de France

## 8<sup>ème</sup> Symposium Sigma-Aldrich

### Jeunes Chimistes



**Château de la Brosse-Montceaux**  
**15 au 17 octobre 2007**



Renseignements et inscriptions :  
<http://www.sajec2007.jeunes-sfc-idf.com/>

Contact : [sajec2007@jeunes-sfc-idf.com](mailto:sajec2007@jeunes-sfc-idf.com)



**Date limite de soumission des communications : 15 juin 2007**

# Symétrie $C_3$ et catalyse

## Application de ligands tris(oxazolines) dans des réactions énantiosélectives

Stéphane Bellemin-Laponnaz et Lutz H. Gade

**Résumé** Alors que la symétrie rotationnelle d'axe 2 a été intensivement étudiée avec succès en catalyse, le développement de systèmes contenant un axe de symétrie supérieur reste anecdotique. Pourtant, la symétrie  $C_3$  offre un potentiel important en catalyse énantiosélective. C'est dans cette optique qu'a été développée une nouvelle famille de ligands de type tris(oxazoline) qui présentent une géométrie bien adaptée pour une coordination faciale sur les métaux de transition et donnent ainsi des complexes de haute symétrie. L'usage de ces systèmes en catalyse énantiosélective a donné des résultats très intéressants et souvent meilleurs que leurs homologues bidentés.

**Mots-clés** Catalyse énantiosélective, chimie de coordination, oxazoline, symétrie.

**Abstract**  $C_3$  symmetry and catalysis: use of trisoxazolines ligands in enantioselective reactions Although  $C_2$ -symmetric ligands have been intensively studied in catalysis, the development of systems with higher rotational symmetry remains rare. Nevertheless,  $C_3$  symmetry offers great potential in asymmetric catalysis. A new class of chiral trisoxazoline tripod ligands has recently been reported and their properties studied in coordination chemistry. In some cases, the use of such ligands in asymmetric catalysis affords better results than the corresponding bidentate systems. Key points are briefly presented in this paper.

**Keywords** Enantioselective catalysis, coordination chemistry, oxazoline, symmetry.

Depuis toujours, la symétrie a été une source d'inspiration pour les artistes. En effet, un objet portant un élément de symétrie génère souvent une attirance esthétique. Mais l'intérêt de la symétrie n'est pas seulement limité à l'art ou à l'architecture : les mathématiques, la physique, la chimie et la biologie sont des disciplines dans lesquelles la symétrie joue un rôle fondamental. En chimie, la symétrie d'une molécule est captivante, mais elle peut également avoir des implications en synthèse ou en reconnaissance moléculaire.

Les seules molécules pouvant être chirales et symétriques sont des édifices contenant un axe de rotation comme élément de symétrie. Les molécules chirales et de symétrie  $C_2$  sont d'un très grand intérêt pour la catalyse asymétrique. En effet, l'incorporation d'une symétrie moléculaire dans un catalyseur par le biais de son ligand est l'un des grands principes classiques pour développer un système efficace en catalyse énantiosélective. Cette symétrie peut réduire le nombre d'intermédiaires possibles, augmentant ainsi la probabilité de succès de la réaction asymétrique. Dès 1971, Henri Kagan et ses collaborateurs ont montré l'importance de la symétrie axiale  $C_2$  du catalyseur en introduisant le ligand DIOP (*figure 1*) [1]. Ils ont été les premiers à obtenir des excès énantiomériques importants dans des réactions d'hydrogénation grâce à ce ligand de symétrie  $C_2$ .

Plus de 30 ans après cette découverte capitale, la liste des ligands chiraux disponibles pour la catalyse énantiosélective homogène a très fortement grandi et les ligands contenant la

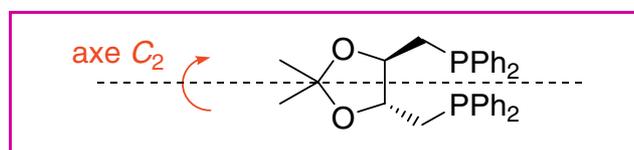


Figure 1 - La DIOP [(R,R)-2,3-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)-butane] : ligand de symétrie axiale  $C_2$  utilisé par Henri Kagan et ses collaborateurs pour produire des catalyseurs chiraux de réactions d'hydrogénation [1].

symétrie  $C_2$  restent très majoritaires [2]. Quelques exemples sont représentés sur la *figure 2*.

Alors que la symétrie rotationnelle d'axe 2 a été intensivement étudiée avec succès en catalyse, le développement de systèmes contenant un axe de symétrie supérieur reste anecdotique. Pourtant, la symétrie  $C_3$  présente un potentiel important en catalyse énantiosélective

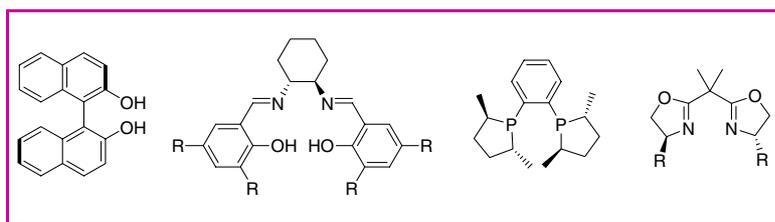


Figure 2 - Quelques exemples de ligands chiraux de symétrie  $C_2$ .

puisqu'elle peut également être exploitée pour réduire le nombre d'intermédiaires ou d'états de transition possibles au cours d'une réaction catalytique énantiosélective et ainsi aboutir à un meilleur catalyseur [3].

L'une des thématiques de notre laboratoire est de concevoir des ligands de haute symétrie dans le but d'étudier leur chimie de coordination avec les métaux de transition, mais également d'étudier leur comportement en catalyse énantiosélective. Nous nous attachons plus particulièrement à déterminer l'intérêt de ces systèmes par rapport aux ligands  $C_2$  bien établis dans la littérature. Notre attention s'est portée sur les ligands contenant des oxazolines car celles-ci présentent de nombreuses caractéristiques particulièrement adaptées à la catalyse énantiosélective. Le développement et l'application de ligands tris(oxazolines) sont limités [4]. Quelques exemples de tels ligands sont connus dans la littérature mais aucun de ceux-ci n'est de type 1,1,1-tris(oxazoly)éthane qui doit donner la géométrie la plus adaptée pour coordiner un métal de façon faciale (figure 3). Les substituants (notés R sur la figure) seront proches du centre métallique complexé, contrôlant ainsi la sphère de coordination du métal d'un point de vue interactions stériques.

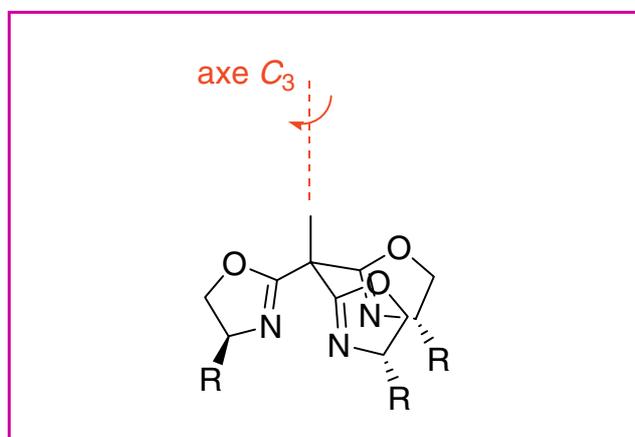


Figure 3 - Le ligand de type 1,1,1-tris(oxazoly)éthane Trisox.

## Synthèse et chimie de coordination

La synthèse du ligand tris(oxazoline) Trisox peut être réalisée en faisant réagir la bis(oxazoline) déprotonnée avec un équivalent de 2-bromo-oxazoline (figure 4) [5]. Ces

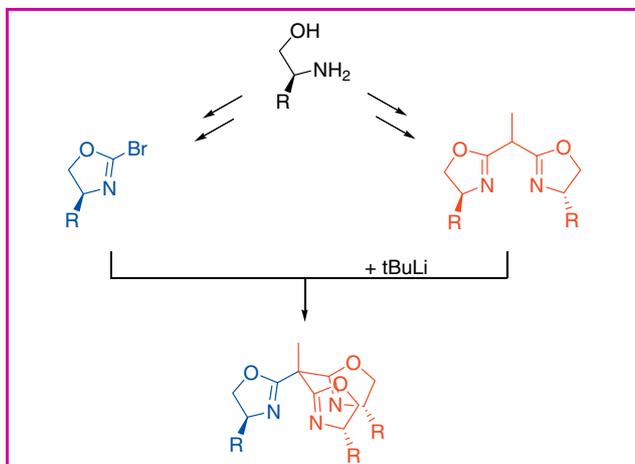


Figure 4 - Synthèse du ligand Trisox.

précurseurs sont aisément préparés en trois étapes à partir de l'aminoalcool souhaité [6]. Il est important de noter que cette voie de synthèse permet de construire des molécules tris(oxazolines) pouvant être sans aucune symétrie [7]. Pour cela, il suffit d'effectuer le couplage d'une 2-bromo-oxazoline contenant un groupement chiral  $R'$  différent des groupements chiraux R provenant de la bis(oxazoline). Le résultat sera alors une tris(oxazoline) de symétrie  $C_1$ .

Nous avons étudié la chimie de coordination de ces nouveaux ligands et des complexes de haute symétrie ont été observés dans la majorité des cas. En effet, nous avons constaté cette symétrie par diffraction des rayons X avec des complexes de scandium(III), lutétium(III), molybdène(0), fer(II), cobalt(II), rhodium(III), nickel(II) ou encore zinc(II). Le complexe (Trisox)RhCl<sub>3</sub> est représenté sur la figure 5 [7].

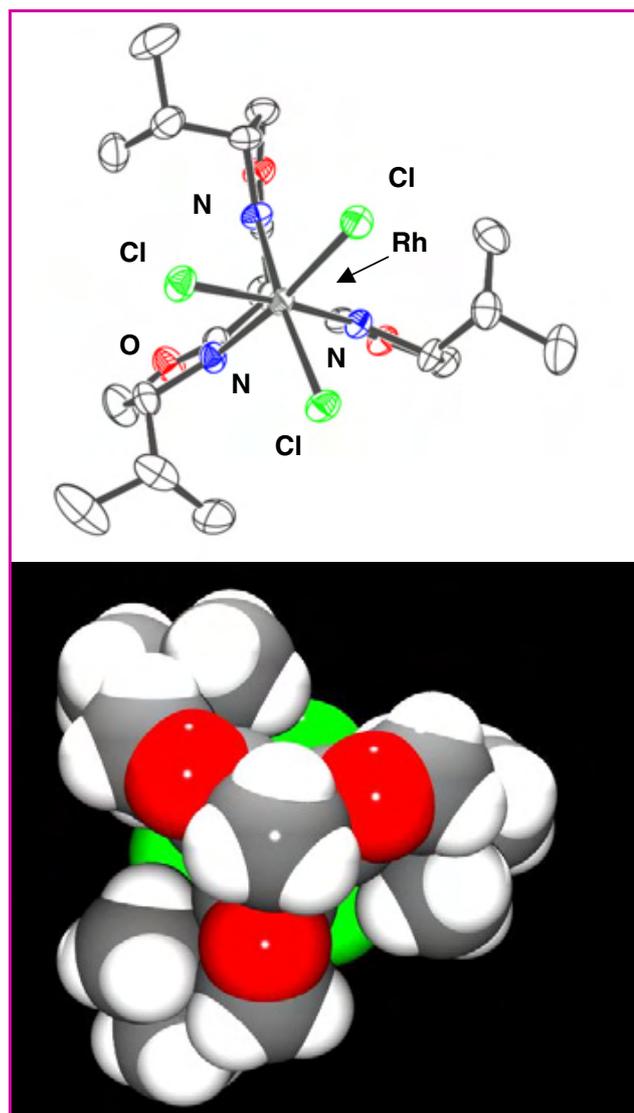


Figure 5 - Deux vues différentes du complexe de symétrie  $C_3$  (Trisox)RhCl<sub>3</sub>.

## Application en catalyse énantiosélective et polymérisation

Alors que les ligands bis(oxazolines) de symétrie  $C_2$  ont été très longtemps étudiés et ont montré de très nombreuses applications en catalyse énantiosélective,

l'utilisation de ligands tris(oxazolines) reste rare, les premiers exemples datant du début des années 2000. L'application de notre famille de ligands Trisox en catalyse asymétrique nous est tout de suite apparue exaltante car elle nous semblait tout à fait adaptée pour répondre à des questions essentielles : un ligand de symétrie  $C_3$  a-t-il un intérêt en catalyse ? Quel progrès peut apporter la troisième oxazoline par rapport aux ligands bis(oxazolines) bien établis ? Nous avons choisi de présenter trois exemples concrets pour illustrer l'intérêt de ces ligands. Il s'agit de leur utilisation en catalyse asymétrique avec le cuivre(II), en dédoublement cinétique avec le zinc(II), et en polymérisation d'oléfines avec le scandium(III).

### Catalyse asymétrique avec le cuivre

Les tris(oxazolines) se sont avérées être des ligands exceptionnellement efficaces dans la catalyse énantiosélective de type acide de Lewis avec le cuivre(II). Par exemple, la réaction asymétrique de type Mannich<sup>(1)</sup> entre un  $\beta$ -cétoester et une imine activée a été étudiée en détail en présence d'une quantité catalytique de ligand Trisox et de cuivre(II) (figure 6) [8]. Cette réaction est attractive puisqu'elle donne accès à des dérivés d'acides aminés chiraux intéressants pour la chimie médicinale. Après optimisation des conditions expérimentales, des excès énantiomériques (ee) de 90 % ont pu être observés. Cette énantiosélectivité reste inchangée lorsque la quantité de catalyseur est réduite. Ainsi, en présence d'uniquement 0,01 % molaire du système Trisox/Cu, un excès de 90 % est toujours observé [9]. Comme comparaison directe, nous avons également étudié cette réaction avec le ligand bis(oxazoline) Bisox correspondant. Pour 10 % de ce système catalytique, 84 % d'ee sont observés et cette valeur diminue avec l'abaissement de la quantité de catalyseur dans la réaction. Ainsi, en présence de 0,01 % de catalyseur, 66 % d'ee sont observés.

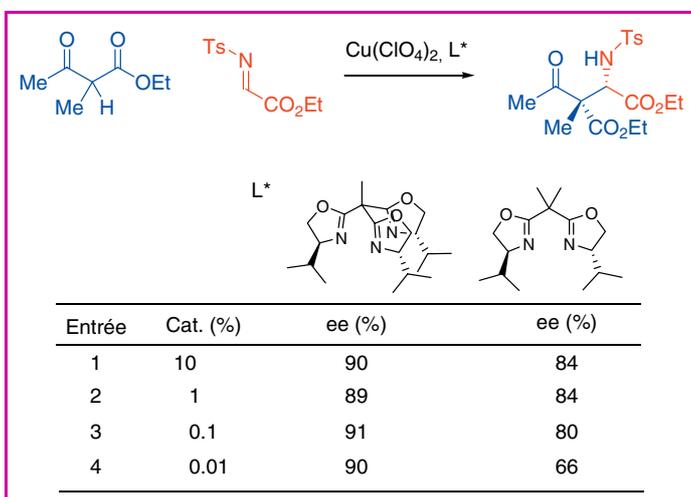


Figure 6 - Réaction asymétrique de Mannich entre un  $\beta$ -cétoester et une imine activée en présence du ligand Trisox  $C_3$  ou de la bis(oxazoline)  $C_2$ .

Ce même comportement a été constaté pour la réaction catalytique d' $\alpha$ -amination des  $\beta$ -cétoesters (figure 7) [10]. Ainsi, en présence du ligand Trisox, le produit est obtenu avec un ee de 99 %. Cette valeur est identique avec 0,1 % molaire de catalyseur. En comparaison, la bis(oxazoline) permet d'obtenir le produit avec un ee de 98 % en présence de 10 % de catalyseur et cette valeur chute à 55 % lorsque 0,1 % de catalyseur est utilisé.

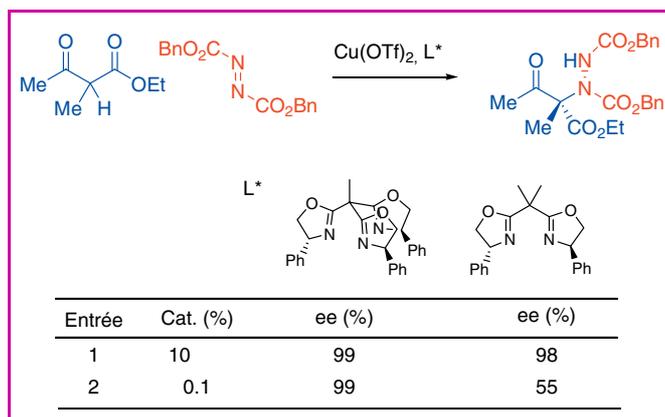


Figure 7 - Réaction asymétrique d'amination d'un  $\beta$ -cétoester en présence du ligand Trisox  $C_3$  ou de la bis(oxazoline)  $C_2$ .

Les ligands coordonnés sur le cuivre sont en général très labiles. Pour cette raison, la charge catalytique nécessaire dans des réactions énantiosélectives au cuivre est souvent élevée. Un ligand tridentate favorisant une coordination faciale est censé limiter cette décooordination. Le ligand tris(oxazoline) limite ainsi la labilité du cuivre, certainement en stabilisant l'état stationnaire du complexe. La décooordination d'une des trois oxazolines donnera un complexe à 17 électrons qui sera l'espèce active en catalyse (figure 8) (cette hypothèse est étayée par la caractérisation par diffraction des rayons X d'espèces intermédiaires de la catalyse). Puisque le ligand présente une symétrie  $C_3$ , cette décooordination aboutit à la même espèce active quelle que soit l'oxazoline concernée. En résumé, un ligand polydentate limitant la labilité, combiné à la symétrie  $C_3$  limitant le nombre possible d'espèces actives, mène à un système catalytique supérieur aux systèmes utilisant les bis(oxazolines).

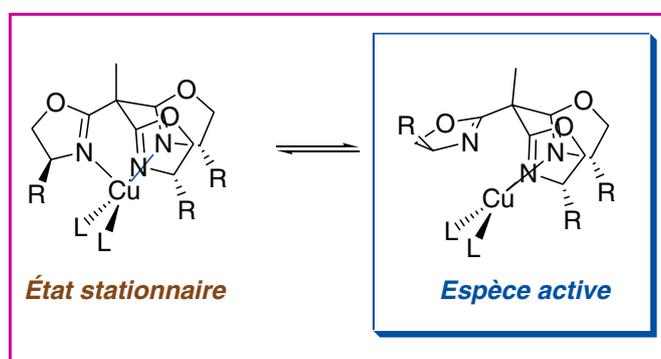


Figure 8 - Équilibre entre l'espèce active en catalyse et l'espèce stationnaire.

La décooordination de n'importe quelle oxazoline aboutit à la même espèce active, tirant ainsi profit de la symétrie  $C_3$  du ligand.

### Dédoublement cinétique avec le zinc

Les enzymes sont des catalyseurs des systèmes biologiques qui contrôlent la vitesse et la sélectivité des réactions. Leur structure est constituée par des protéines et peut contenir un ion métallique jouant un rôle très important dans la fonction de l'enzyme. Ainsi la carboxypeptidase et l'anhydrase carbonique possèdent un atome de zinc coordonné à trois histidines [11]. De ce fait, les ligands tripodes azotés neutres ont été étudiés pour mimer les sites actifs de ces métallo-enzymes dans le but de mieux comprendre les

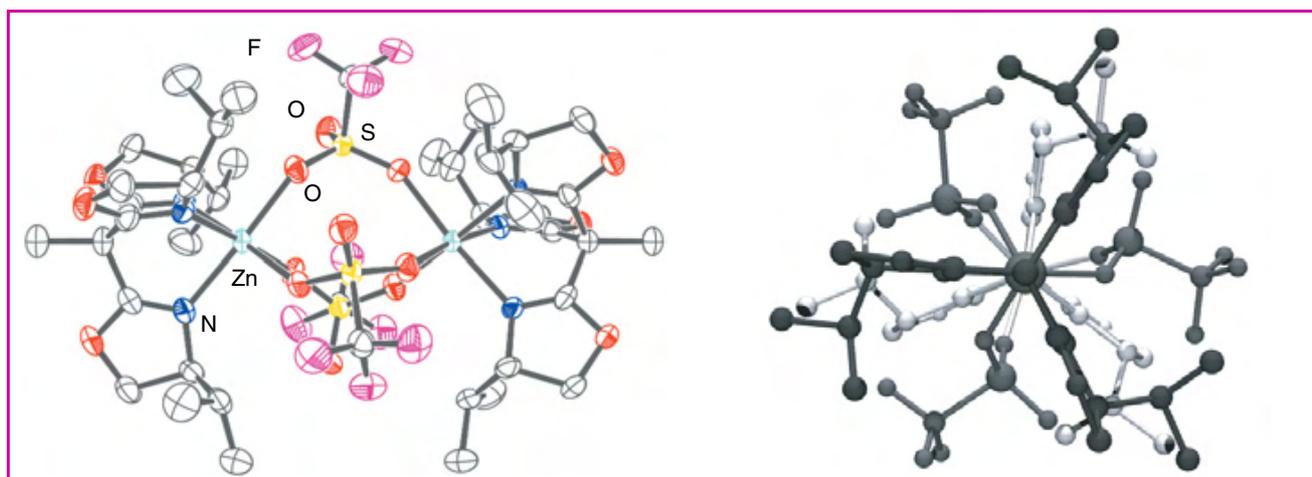


Figure 9 - Structure moléculaire du complexe dinucléaire de zinc  $[(\text{Trisox})_2\text{Zn}_2(\mu\text{-OTf})_3]^+$ . Cette molécule présente un axe principal de symétrie  $C_3$ .

facteurs contrôlant leurs propriétés. Le ligand Trisox peut être vu comme un bon modèle puisqu'il apporte à la fois une structure contenant trois azotes neutres potentiellement coordinant et un environnement chiral comme peut l'être une protéine.

La réaction du ligand Trisox avec du triflate de zinc ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , noté  $\text{TfO}^-$ ) dans le méthanol aboutit à la formation d'un complexe dinucléaire cationique de formulation  $[(\text{Trisox})_2\text{Zn}_2(\mu\text{-OTf})_3]^+(\text{OTf})^-$ . La structure à l'état solide de cette molécule a pu être déterminée par diffraction des rayons X et confirme que celle-ci est de symétrie  $C_3$  (figure 9). Nous avons constaté que ce complexe de zinc présente une activité catalytique dans des réactions de transestérification. Ainsi, un dédoublement cinétique<sup>(2)</sup> est observé lors de la transestérification de divers aminoesters. Les facteurs de sélectivité  $s$  (c'est-à-dire le rapport entre les vitesses de réaction de chaque énantiomère) restent toutefois modestes (de 1,3 à 2,0). Ce rapport peut être amélioré en utilisant le trifluoroacétate de zinc comme précurseur (figure 10) [12].

L'importance de l'environnement tripodal autour du zinc dans ce phénomène de dédoublement cinétique est confirmée par le fait que les bis(oxazolines) n'induisent aucune stéréosélectivité dans ce type de réaction ( $s = 1$ ). Ces premiers résultats indiquent que des catalyseurs non enzymatiques de cette famille peuvent être intéressants en transestérification asymétrique.

### Polymérisation d'oléfines avec le scandium

L'utilisation de complexes de métaux de transition pour la polymérisation est à l'origine de la révolution qui s'est opérée dans le domaine des polyoléfines. Après avoir exploré les métallocènes du groupe 4, la recherche académique et

industrielle s'est tournée d'une part vers les métaux de la droite du tableau périodique, et d'autre part vers le développement de nouveaux ligands non métallocènes (azotés ou oxygénés en général) [13]. Parmi les récentes avancées, le groupe 3 et les lanthanides sont devenus l'objet d'études intensives pour développer de nouveaux catalyseurs. Les centres métalliques trivalents du groupe 3 sont idéalement adaptés pour le développement de catalyseurs de polymérisation de symétrie  $C_3$ . En nous basant sur ce concept, nous avons développé des catalyseurs de polymérisation d'oléfines (figures 11 et 12). Le complexe trialkyl  $(\text{Trisox})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$  a été préparé et utilisé pour la polymérisation du 1-hexène.

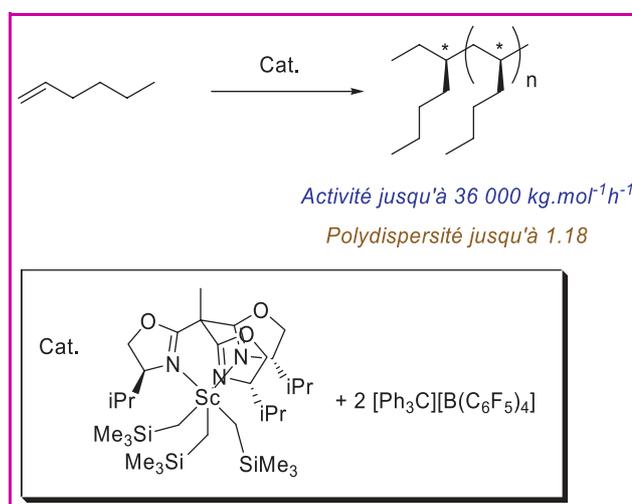


Figure 11 - Polymérisation du 1-hexène en présence du complexe de scandium  $(\text{Trisox})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$  et deux équivalents d'activateur.

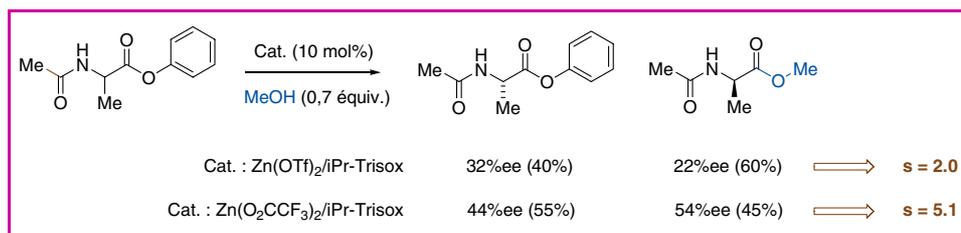


Figure 10 - Dédoublement cinétique au cours de la réaction de transestérification en présence du système Trisox/zinc.

La réaction de ce complexe précurseur avec deux équivalents de  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (qui joue le rôle d'activateur) donne une espèce montrant une très forte activité pour la polymérisation du 1-hexène [14]. Des activités très fortes de l'ordre de  $36\,000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  peuvent être observées pour une réaction à température ambiante. Dans ces

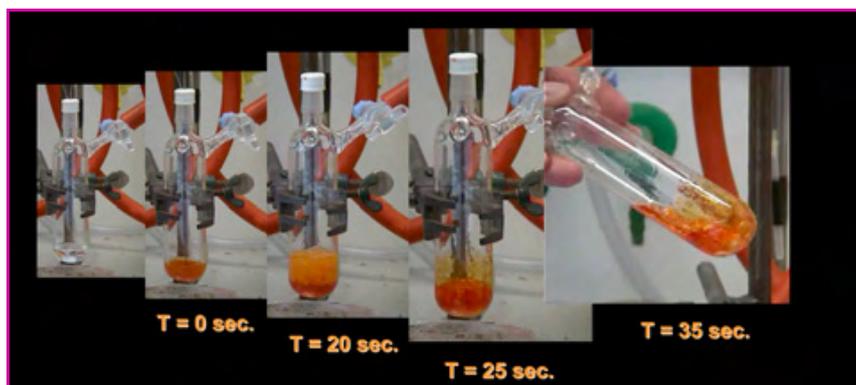


Figure 12 - Photographies de la réaction de polymérisation du 1-hexène (5 mL). 10  $\mu\text{mol}$  de précurseur catalytique dans 0,5 mL de chlorobenzène sont ajoutés au temps  $T = 0$ . La réaction évolue très rapidement pour aboutir au polyhexène en 35 secondes.

conditions, la polydispersité<sup>(3)</sup> reste élevée (2,22). Il suffit d'effectuer la polymérisation à  $-30^\circ\text{C}$  pour obtenir un polymère avec une polydispersité de 1,18. A cette température, le polyhexène obtenu est très fortement isotactique<sup>(4)</sup> ( $> 90\%$ ). Il s'agit ici du premier exemple de catalyseur contenant un ligand tripode de symétrie  $C_3$  qui combine une exceptionnelle activité et un contrôle de la tacticité du polymère.

## Conclusion

Les ligands tris(oxazolines) Trisox de symétrie  $C_3$  sont facilement accessibles en utilisant des voies de synthèse bien documentées dans la littérature. Les groupements chiraux sur le ligand sont modulables à souhait à partir d'aminoalcools souvent d'origines naturelles et donc commerciaux. Les excès énantiomériques obtenus dans les réactions catalytiques étudiées sont souvent très bons car lors de la complexation du cycle oxazoline par l'atome d'azote, le groupement chiral se trouve à proximité du métal et induit par conséquent un bon contrôle de la sphère de coordination du centre métallique. La nature polydentate du ligand renforce la stabilité des complexes de métaux de transition formés et permet ainsi de réduire la quantité de catalyseur. Enfin, la symétrie  $C_3$  permet d'apporter un élément clé pour que la réaction soit énantiosélective comme dans le cas de la réaction de transestérification par exemple.

En conclusion, les résultats obtenus permettent de montrer les effets positifs de ce type de ligand en catalyse énantiosélective. Nous espérons découvrir d'autres applications du ligand Trisox et ceci fait l'objet d'études en cours.

## Remerciements

Les auteurs remercient les collaborateurs qui ont contribué à ce projet et tout particulièrement les étudiant(e)s pour leur enthousiasme et leur dévouement. Ce travail a été soutenu par plusieurs organismes de recherche français, allemands et européens : CNRS, Ministère de la Recherche, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Fonds der Chemischen Industrie et Commission européenne (réseau RTN « AC3S »).

## Notes et références

[1] Kagan H.B., Dang T.-P., Asymmetric catalytic reduction with transition metal complexes. I. Catalytic system of rhodium(I) with (-)-2,3-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane, a new

chiral diphosphine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, p. 6429.

[2] *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima (ed), Wiley-VCH, New-York, **2000**.

[3] Moberg C.,  $C_3$  symmetry in asymmetric catalysis and chiral recognition, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 248.

[4] Gibson S.E., Castaldi M.P., Applications of chiral  $C_3$ -symmetric molecules, *Chem. Commun.*, **2006**, p. 3045.

[5] Bellemin-Laponnaz S., Gade L.H., Three 2-oxazolyl rings on one quaternary carbon atom: preparation of a novel tripodal trisoxazoline ligand and the tetrameric molecular structure of its  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex, *Chem. Commun.*, **2002**, p. 1286.

[6] Synthèse de la bromo-oxazoline, voir : Meyers A.I., Novachev K.A., Pd-mediated cross-coupling of aryl, alkenyl, and alkynyl stannanes with chiral 2-bromo oxazolines, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 1747.

[7] Bellemin-Laponnaz S., Gade L.H., A modular approach to  $C_1$  and  $C_3$ -chiral N-tripod ligands for asymmetric catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 3473.

[8] Marigo M., Juhl K., Jørgensen K.A., Catalytic, highly enantioselective, direct amination of  $\beta$ -ketoesters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 1367.

[9] Foltz C., Stecker B., Marconi G., Bellemin-Laponnaz S., Wadepohl H., Gade L.H., Exploiting  $C_3$ -symmetry in the dynamic coordination of a chiral trisoxazoline to copper(II): improved enantioselectivity, and catalyst stability in asymmetric Lewis acid catalysis, *Chem. Commun.*, **2005**, p. 5115.

[10] Marigo M., Kjærsgaard A., Juhl K., Gathergood N., Jørgensen K.A., Direct catalytic asymmetric Mannich reactions of malonates and  $\beta$ -keto esters, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, p. 2359.

[11] Parkin G., Synthetic analogues relevant to the structure and function of zinc enzymes, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 699.

[12] Dro C., Bellemin-Laponnaz S., Welter R., Gade L.H., A  $C_3$ -symmetrical chiral trisoxazoline zinc complex as a functional model for zinc hydrolases: kinetic resolution of racemic chiral esters by transesterification, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 4479.

[13] Gibson V.C., Spitzmesser S.K., Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, p. 283.

[14] Ward B.D., Bellemin-Laponnaz S., Gade L.H.,  $C_3$  Chirality in polymerization catalysis: a highly active dicationic scandium(III) catalyst for the isoselective polymerization of 1-hexene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 1668.

(1) La réaction de Mannich consiste en l'addition d'un atome de carbone nucléophile sur un ion immonium formé *in situ*.

(2) Le principe du dédoublement cinétique d'un mélange racémique a été mis au point par Pasteur vers 1855. Le dédoublement cinétique est un cas où un réactif chiral énantioselectivement pur réagit avec chaque énantiomère d'un racémate à des vitesses suffisamment différentes pour modifier l'un et laisser l'autre inchangé. L'intérêt de ce dédoublement en synthèse asymétrique est particulièrement grand lorsque le réactif chiral est utilisé en quantité catalytique. Pour approfondir ce concept, voir : Kagan H.B., Fiaud J.C., Kinetic resolution, *Top. Stereochem.*, **1988**, *18*, p. 249.

(3) L'indice de polydispersité donne une idée de la distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère. Pour un polymère parfait, où toutes les macromolécules auraient la même longueur (et donc même la masse molaire), il serait égal à 1.

(4) Un polymère isotactique est constitué majoritairement d'une seule sorte d'unités configurationnelles élémentaires, comme indiqué sur la figure 11.



**S. Bellemin-Laponnaz**

**Stéphane Bellemin-Laponnaz** (auteur correspondant)

est chargé de recherche à l'Institut de chimie de Strasbourg\*. Il a reçu la **Médaille de bronze du CNRS en 2005**.

**Lutz H. Gade**

est professeur et directeur de l'Institut de Chimie inorganique de l'Université d'Heidelberg\*\*.



**L.H. Gade**

\* Institut de chimie, Université Louis Pasteur-CNRS (UMR 7177), 1 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg.

Tél. : 03 90 24 15 42. Fax : 03 90 24 50 01. Courriel : bellemin@chimie.u-strasbg.fr

\*\* Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Allemagne).

Tél. : +49 6221 548443. Fax : +49 6221 545609.

Courriel : lutz.gade@uni-hd.de

# Les hétéroéléments, des outils de choix pour l'étude des surfaces de potentiel

## Exemple de la combinaison phosphore/bore et des diradicaux-1,3

Didier Bourissou

<b>Résumé</b>	La stabilisation des espèces transitoires constitue un défi particulièrement stimulant pour le chimiste de synthèse et une source d'informations très riche. Les différentes approches utilisées pour caractériser, voire isoler, de telles espèces sont présentées dans le cas des carbocations. L'exemple particulier des diradicaux-1,3 sera ensuite détaillé en soulignant l'intérêt des hétéroéléments, et notamment de la combinaison phosphore/bore.
<b>Mots-clés</b>	<b>Espèces hautement réactives, stabilisation, hétéroéléments, radicaux libres, diradicaux.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Heteroelements, useful tools for the study of potential surfaces: the example of the phosphorus/boron combination and 1,3-diradicals</b> The stabilisation of transient species is not only a stimulating challenge for synthetic chemists but also a valuable source of informations. The various approaches used to characterize, or even isolate, such species are presented for carbocations. The example of 1,3-diradicals is then detailed, highlighting the interest of heteroelements, and more particularly of the phosphorus/boron combination.
<b>Keywords</b>	<b>Highly reactive species, stabilisation, heteroelements, free radicals, diradicals.</b>

### La stabilisation d'espèces hautement réactives : pourquoi et comment ?

Quels que soient leurs objectifs spécifiques, les chimistes de synthèse attachent une importance particulière aux espèces transitoires mises en jeu dans les transformations qu'ils réalisent. D'un point de vue fondamental, les intermédiaires réactionnels et états de transition sont typiquement les points des surfaces de potentiels où des liaisons chimiques se créent et d'autres se cassent. C'est donc dans ces espèces que des modes de liaison originaux sont susceptibles d'être mis en jeu. En chimie organique par exemple, c'est à ce niveau que la règle de l'octet peut ne pas être respectée. Obtenir des informations précises sur les intermédiaires réactionnels et états de transition revêt une importance cruciale, notamment quand des problèmes de sélectivité (qu'elle soit de nature chimio, régio ou stéréo) interviennent. Dans cette optique, la stabilisation des espèces transitoires permet de mieux appréhender leur structure électronique et leur réactivité.

La stabilisation d'une espèce hautement réactive suppose de ralentir ses processus d'évolution, et plusieurs approches peuvent être mises en œuvre à cet effet. Les plus couramment utilisées seront présentées brièvement et illustrées par quelques exemples concernant la stabilisation de carbocations [1]. En pratique, on peut distinguer deux « écoles » qui travaillent respectivement sur le milieu réactionnel dans lequel les espèces sont étudiées et sur la structure même des espèces transitoires.

La première « école » joue donc sur le milieu environnant pour isoler chimiquement l'espèce en question et obtenir ses

caractéristiques spectroscopiques. A titre d'exemple, la génération des espèces hautement réactives en phase gazeuse couplée à l'utilisation de la spectrométrie de masse est une méthode particulièrement adaptée à la détection des espèces chargées et à l'étude de leur réactivité. De façon un peu similaire, l'utilisation de matrices de gaz inerte\* couplée à la spectroscopie infrarouge constitue une méthode de choix pour la caractérisation de telles espèces en phase condensée. Ces deux méthodes ont par exemple été mises à profit pour obtenir les premières données physico-chimiques sur le cation phényle, carbocation particulièrement réactif dont la formation transitoire est généralement postulée

### Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque\* sont définis ci-dessous.

**Isolobalité** : concept introduit par Roald Hofmann pour qualifier des groupements possédant des orbitales de nombre, d'occupation, de symétrie et d'énergie identiques (voir sa « Nobel Lecture » dans *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, p. 711).

**Isomères de valence** : isomères de constitution reliés entre eux par des réactions péricycliques.

**Matrice de gaz inerte** : matrice solide constituée d'un gaz inerte (argon, néon, krypton, xénon ou diazote) refroidi à très basse température (typiquement quelques K).

**Super-acide** : composé ou mélange de composés plus acide que l'acide sulfurique pur (voir Olah G.A., Prakash G.K.S., Goeppert A., *L'Act. Chim.*, oct-nov. **2006**, 301-302, p. 68).

**Système parent** : composé modèle dont les substituants sont remplacés par des atomes d'hydrogène.

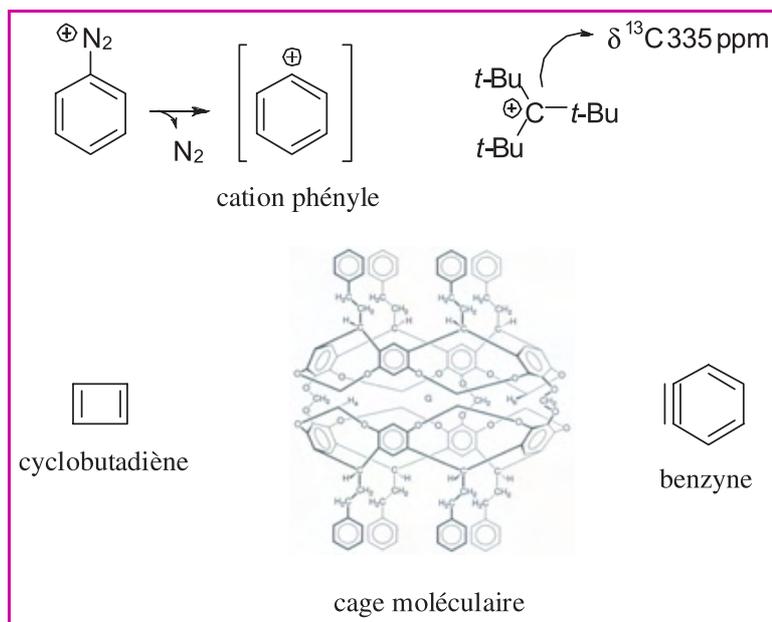


Figure 1 - Exemples d'espèces transitoires stabilisées de façon « externe ».

à partir du sel de diazonium correspondant (figure 1) [2-3]. Dans ce domaine, on peut également citer l'utilisation de cages moléculaires capables de piéger en leur sein de petites molécules (telles que le cyclobutadiène ou le benzyne) qui sont ainsi stabilisées par confinement [4-5]. L'exemple des carbocations illustre enfin le rôle crucial du solvant dans lequel de telles espèces sont étudiées. Olah et coll. ont en effet montré que de telles espèces électro-déficientes peuvent être générées et caractérisées spectroscopiquement dans des milieux super-acides\* tels que  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  ou  $\text{SbF}_5/\text{HSO}_3\text{F}$  [6]. Ainsi a-t-il été montré que le carbone central du carbocation  $(t\text{-Bu})_3\text{C}^+$  présentait un déplacement chimique en RMN du carbone 13 ( $\delta = 335$  ppm) bien supérieur à ceux observés pour la plupart des dérivés organiques (0-200 ppm).

Si cette stabilisation « externe » des espèces hautement réactives s'adresse aux espèces transitoires elles-mêmes, elle nécessite des techniques relativement sophistiquées. D'où l'approche complémentaire mise en œuvre par la deuxième « école » qui consiste à stabiliser les composés cibles en modifiant leur structure. Il est important de souligner à ce stade que les variations structurales seront susceptibles de perturber la structure électronique et donc la réactivité de l'espèce que l'on cherche à stabiliser. Par conséquent, une étape importante du travail consistera ici à préciser le rôle et l'influence des modifications structurales apportées au squelette initial.

Une première possibilité consiste à introduire des groupements stériquement encombrants (tels que des noyaux aromatiques orthosubstitués) qui protègent « cinétiquement » ces espèces en empêchant l'approche de tout réactif (figure 2). De façon complémentaire, des substituants électriquement actifs (par effet mésomère en particulier) peuvent être utilisés. Les iminiums et le triphénylcarbénium constituent des exemples de choix d'une telle stabilisation (figure 3). La participation de la paire libre de l'azote dans le premier cas et des nuages  $\pi$  des systèmes aromatiques dans le second est telle que ces carbocations peuvent être manipulés dans les solvants organiques classiques et à température

ambiante. On peut également bénéficier d'une stabilisation « électronique » importante en incorporant le centre réactif dans un système aromatique. A cet égard, Breslow et coll. ont reconnu dès 1957 la stabilité particulière dont jouissent les cyclopropéniums, prototypes des systèmes aromatiques à deux électrons  $\pi$  [7-8]. Notons à nouveau qu'une forte stabilisation peut considérablement perturber la réactivité de l'espèce en question. Ainsi, la combinaison du caractère aromatique du cyclopropénium et de groupements amino  $\pi$ -donneurs conduit-elle à des espèces dont le caractère électrophile est considérablement diminué, au point qu'elles deviennent stables dans l'eau [9] !

Une autre stratégie consiste à utiliser des hétéroéléments, et notamment les éléments des groupes 13 à 15 dont les propriétés spécifiques peuvent être mises à profit. Les éléments tels que le phosphore ou le silicium se distinguent en effet du carbone par un caractère électropositif, une taille importante, la formation de liaisons  $\pi$  faibles, la faible tendance à l'hybridation s/p, la capacité à atteindre des valences élevées... [10]. Ces hétéroéléments peuvent être impliqués au sein de substituants électriquement actifs, comme dans le cas des ylures de phosphonium

ou réactifs de Wittig [11] qui sont stabilisés par délocalisation de la paire libre du carbone sur le phosphore (figure 4). Une alternative consiste à incorporer directement les hétéroéléments au sein du motif que l'on cherche à stabiliser.

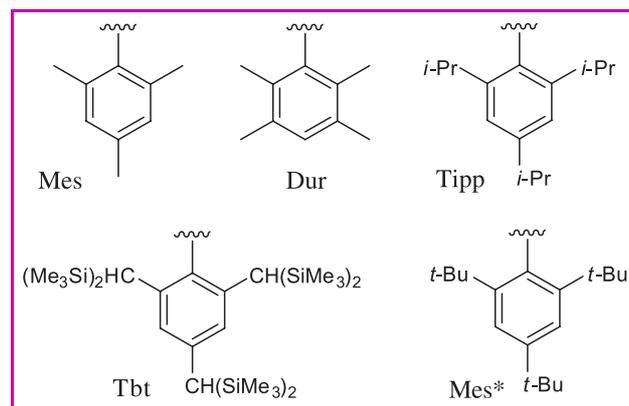


Figure 2 - Exemples de substituants stériquement protecteurs.

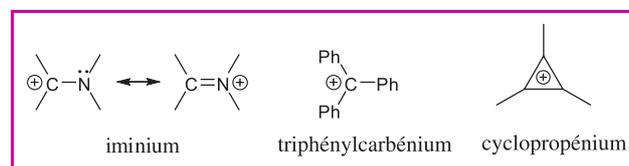


Figure 3 - Structure des iminiums, du triphénylcarbénium et des cyclopropéniums.

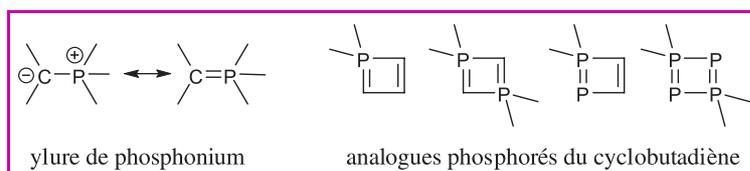


Figure 4 - Structure des ylures de phosphonium et des analogues phosphorés du cyclobutadiène.

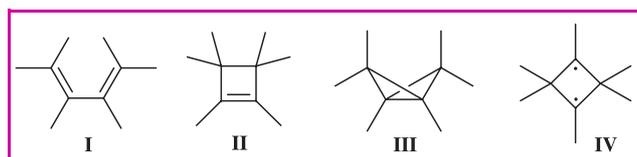


Figure 5 - Isomères de valence du buta-1,3-diène.

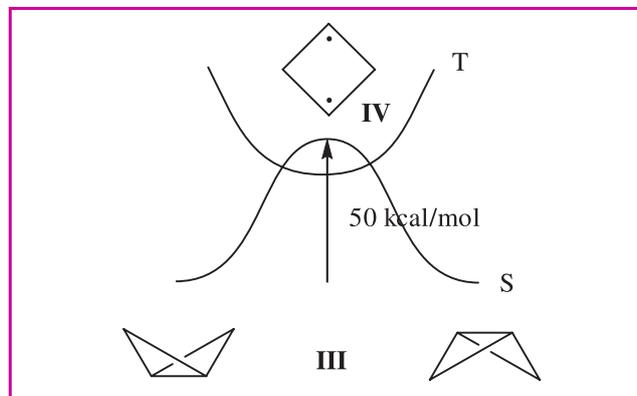


Figure 6 - Surface de potentiel du diradical-1,3 IV.

Une telle approche a par exemple été mise en œuvre pour accéder à une série d'analogues phosphorés stables du cyclobutadiène [12].

Dans la suite de cet article, cette approche qui consiste à stabiliser des espèces transitoires en substituant les centres carbonés hautement réactifs par des hétéroéléments sera détaillée dans le cas particulier des diradicaux-1,3. L'intérêt de la combinaison phosphore/bore pour la stabilisation de telles espèces sera présenté et une attention particulière sera dédiée à la complémentarité des études expérimentales et théoriques.

## Les diradicaux-1,3, des espèces très fugaces

Les buta-1,3-diènes **I**, synthons bien connus des chimistes organiciens, possèdent trois isomères de valence<sup>\*</sup> cycliques : les cyclobutènes **II**, les bicyclo[1.1.0]butanes **III** et les cyclobutane-1,3-diyles **IV** (figure 5).

De par la juxtaposition de deux centres radicalaires très réactifs, les diradicaux **IV** sont des espèces très fugaces, qui n'ont été caractérisées qu'en matrice à très basse température [13]. Pour le système parent<sup>\*</sup>, l'état fondamental est triplet (T) et l'état singulet (S) n'est même pas un minimum sur la surface de potentiel (figure 6). C'est en fait l'état de transition pour l'inversion des bicyclobutanes **III** [14], le diradical singulet **IV** résultant formellement du clivage homolytique de la liaison endocyclique de **III**.

Récemment, il a été montré avec le composé **1** que l'incorporation de groupes électro-négatifs (tels que des éthoxy) entre les deux centres radicalaires permettait une interaction des deux électrons non liants à travers les liaisons, mettant en jeu une combinaison d'orbitales  $\sigma^*_{(C-O)}$  accessibles en énergie (figure 7). Cette interaction a pour effet de stabiliser l'état singulet qui devient « observable » mais dont la durée de vie reste extrêmement courte, de l'ordre de la  $\mu s$  à température ambiante pour **1** [15]. Une autre approche pour stabiliser les diradicaux-1,3 consiste à incorporer des

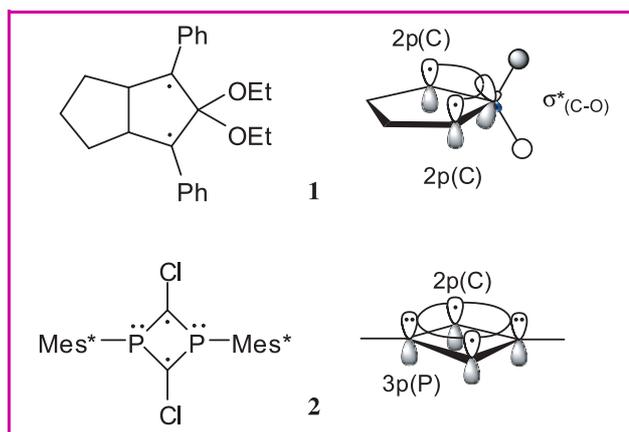


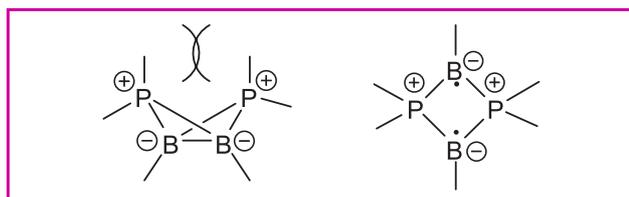
Figure 7 - Stabilisation de diradicaux-1,3 à l'état singulet.

hétéroéléments dans le cycle lui-même. Niecke et coll. ont par exemple remplacé les deux fragments ( $CR_2$ ) du diradical **IV** par des groupes phosphorés (PR) [16]. Les diradicaux **2** ainsi obtenus possèdent six électrons  $\pi$  délocalisés sur quatre centres. Ils bénéficient donc d'un certain caractère aromatique et sont stables à température ambiante.

Pour notre part, nous avons décidé d'étudier des systèmes « mixtes » à base de phosphore et de bore. Ces deux éléments sont en quelque sorte « symétriques » par rapport au carbone (le bore possède un électron de valence de moins que le carbone alors que le phosphore en comporte un de plus). Ils possèdent des électronégativités très semblables ( $\chi_B = 2,0$  et  $\chi_P = 2,1$ ), ce qui permet d'envisager une certaine synergie. Nous avons donc choisi de remplacer les fragments (CR) et ( $CR_2$ ) des systèmes **III** et **IV** par les fragments borés ( $BR$ ) et phosphorés ( $PR_2^+$ ) isolobaux<sup>\*</sup> (figure 8). Les systèmes ainsi obtenus restent électriquement neutres. Comme dans les systèmes carbonés, les contraintes stériques ne sont pas en faveur de la forme bicyclique (tension de cycle, interactions 1,3-diaxiales). La structure diradicalaire à base de phosphore et de bore devrait en plus être favorisée par la présence d'orbitales vacantes de basse énergie sur les fragments phosphorés (interaction à travers les liaisons), ainsi que par la répulsion des charges négatives des atomes de bore.

## Stabilisation de l'état de transition

L'accès à de tels systèmes a été étudié expérimentalement. Le squelette désiré peut être obtenu en une étape, par addition de deux équivalents d'un phosphure de lithium sur un 1,2-dichlorodiborane (figure 9). L'étude par diffraction des rayons X réalisée sur le premier composé obtenu (substitué par des groupements phényle sur le phosphore et duryle sur le bore) a révélé une structure **3** intermédiaire entre celles d'un bicyclo[1.1.0]butane et d'un cyclobutane-1,3-diyle. En effet, la distance B-B (1,97 Å) est à la fois trop grande pour une

Figure 8 - Analogues des systèmes **III** et **IV** à base de phosphore et de bore.

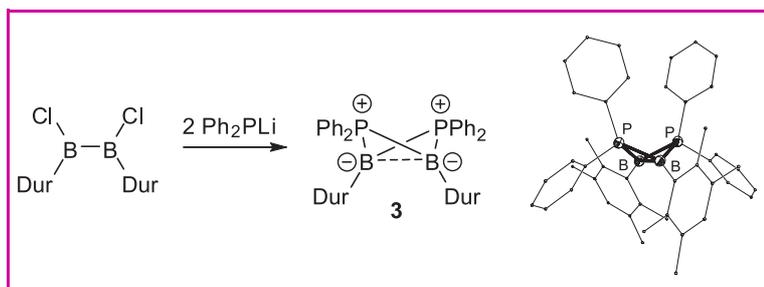


Figure 9 - Synthèse et structure du premier système mixte phosphore/bore **3**.

liaison simple « classique » (1,7-1,8 Å) et trop courte pour qu'il n'y ait pas d'interaction B-B.

Pour atteindre notre objectif, il nous fallait alors forcer la rupture de la liaison B-B. Pour cela, nous avons décidé de jouer sur les substituants du squelette central, l'augmentation des contraintes stériques devant, comme évoqué précédemment, plutôt favoriser la structure diradicalaire plane, moins compacte que la structure bicyclique. La même réaction a donc été répétée avec le diisopropylphosphure de lithium et le 1,2-dichlorodiborane substitué par des groupements tertbutyle. Une étude cristallographique nous a alors permis de montrer que le composé obtenu adoptait effectivement une structure plane, pratiquement carré (figure 10). Cette modification de géométrie par rapport au composé **3** se traduit par un allongement très important de la distance B-B qui atteint 2,57 Å dans le diradical **4**. L'obtention de **4** [17] illustre une fois encore l'apport des hétéroéléments, ici *via* la combinaison phosphore/bore, pour la stabilisation d'espèces hautement réactives. Le composé **4** présente en effet une stabilité thermique tout à fait remarquable ( $T_f = 212\text{ °C}$ ), et nous avons alors cherché à préciser la structure électronique de ce système afin d'identifier le rôle précis des hétéroéléments.

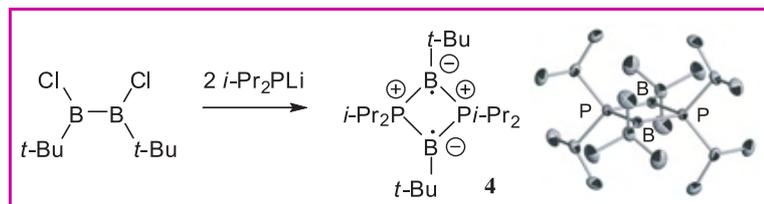


Figure 10 - Synthèse et structure du diradical **4**.

### Un mode de liaison original : une interaction $\pi$ sans contrepartie $\sigma$

Pour cela, les méthodes modernes de la chimie quantique constituent des outils particulièrement appropriés et une étude détaillée a été réalisée par Wolfgang Schoeller de l'Université de Bielefeld [17-18]. Comme pour le système carboné, l'état singulet du diradical parent n'est pas un minimum sur la surface de potentiel, mais seulement l'état de transition pour l'inversion des structures bicycliques correspondantes. La barrière d'inversion est cependant environ trois fois plus faible pour le système à base de phosphore et de bore que pour le système carboné. L'optimisation du système réel **4** conduit bien à une structure diradicalaire parfaitement plane. L'état de transition est maintenant un minimum qui peut être isolé ! Les substituants

des hétéroéléments ont donc une grande influence sur la structure de ces composés, et en particulier sur la distance B-B.

D'autre part, les diradicaux à base de phosphore et de bore sont singulets à l'état fondamental (l'état triplet est 17,2 kcal/mol moins stable que l'état singulet pour le système parent\*). Par analogie avec les systèmes carbonés, ce résultat suggère l'existence d'une interaction entre les deux centres radicalaires dont nous avons cherché à préciser la nature. L'étude des orbitales frontières et plus particulièrement de la HO met clairement en évidence la participation d'orbitales de type  $\sigma^*$  sur les fragments phosphorés (figure 11).

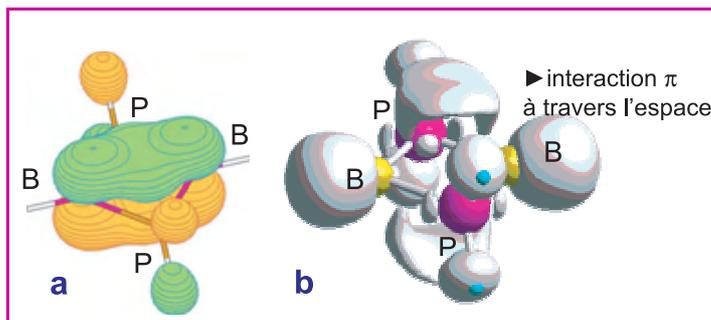


Figure 11 - Orbitale HO (la plus Haute Occupée) (a) et fonction ELF (« Electron Localization Function ») (b) du diradical parent.

Mais on observe également une interaction directe dans l'espace entre les deux orbitales atomiques 2p(B), et ce malgré la distance B-B. Le rayon de Van der Waals du bore (2,08 Å), très important pour un élément de cette période, explique probablement qu'une telle interaction puisse exister, même à si longue distance. La particularité de cette interaction dans l'espace réside dans sa symétrie. Formellement, on peut la considérer comme une liaison de type  $\pi$  entre les deux atomes de bore, mais on notera qu'elle n'est pas associée à une liaison de type  $\sigma$  puisqu'il n'y a pas de densité électronique selon l'axe des atomes ! On retrouve bien ici le fait que la stabilisation d'espèces transitoires et d'états de transition en particulier peut conduire à la mise en évidence de modes de liaisons originaux.

### La surface de potentiel

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude théorique a souligné l'influence majeure des substituants du squelette central PBPB sur la structure du diradical **4**. Toute une série de composés comportant des substituants différents sur les atomes de phosphore et de bore a alors été préparée. Un véritable continuum a ainsi été mis en évidence entre le composé **5**, adoptant plutôt une structure bicyclique, et le composé **4** présentant une structure parfaitement plane (figure 12) [19]. D'un point de vue structural, on notera l'élongation correspondante de la distance B-B qui passe de 1,89 Å dans **5** à 2,57 Å dans **4** ! En modifiant simplement les substituants du squelette central, on peut donc isoler des composés de structure de plus en plus « ouverte » et mimer ainsi la surface de potentiel de l'inversion du bicyclic (figure 13). Cette approche est complémentaire des techniques ultra-rapides permettant l'observation des mouvements à l'échelle atomique et donc le suivi temporel d'une réaction donnée [20].

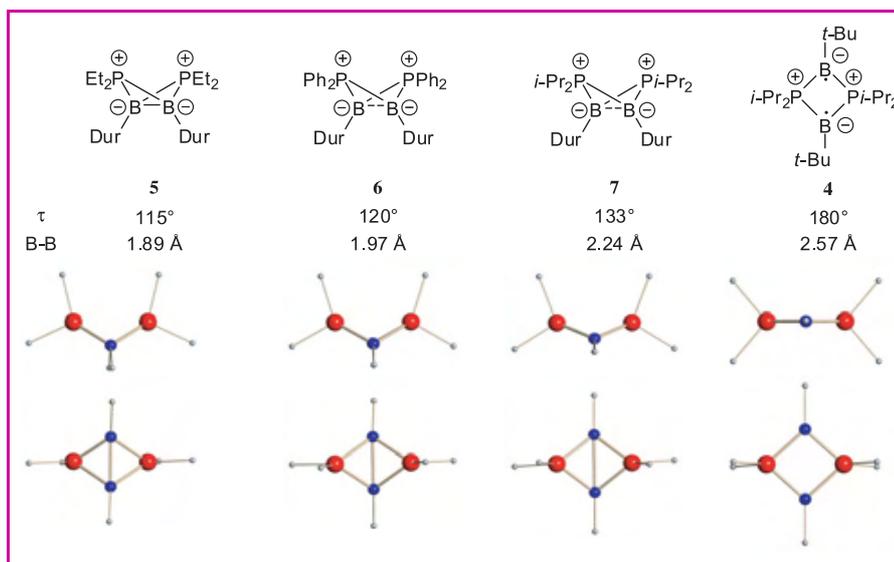


Figure 12 - Modulation de la structure des systèmes PBPB par les substituants du squelette central ( $\tau$  : angle entre les deux plans PBB).

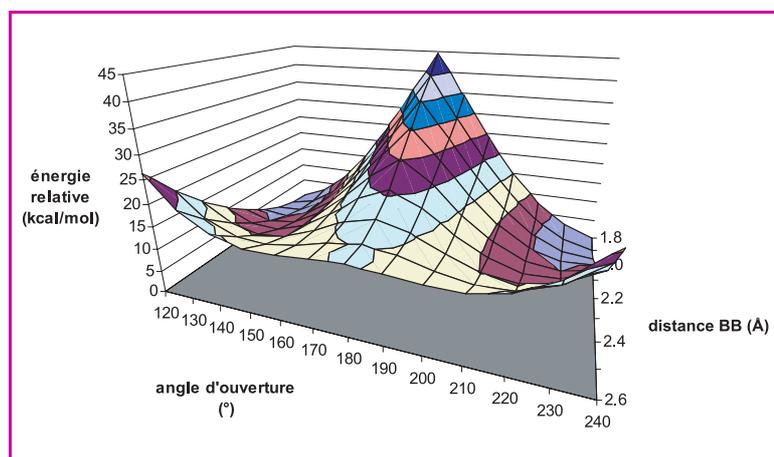


Figure 13 - Surface de potentiel schématisée de l'inversion du bicyclic.

## La stabilisation ne se fait pas nécessairement au détriment de la réactivité

Si l'incorporation d'hétéroéléments peut stabiliser les diradicaux-1,3 au point de les rendre isolables, on peut légitimement se demander si les dérivés ainsi obtenus peuvent constituer des modèles représentatifs vis-à-vis des espèces transitoires correspondantes. En d'autres termes, dans quelle mesure la stabilisation de ces systèmes influence-t-elle leur réactivité ? Dans cette optique, nous nous sommes efforcés de démontrer que le composé **4** conserve effectivement un comportement de diradical (figure 14) [21]. Ainsi, il réagit spontanément avec le bromochloroforme pour conduire au bicyclic **8** après fixation d'un atome de brome et élimination d'une molécule de chloroforme. Des réactions « classiques » d'addition radicalaire ont également été observées. L'hydruide de

triméthylétain réagit par exemple sur **4** même en absence d'initiateur de radicaux pour donner l'adduit **9**.

Le fait de disposer de diradicaux-1,3 stables ouvre également des perspectives intéressantes dans le domaine des matériaux organiques, et notamment dans celui des polymères conducteurs. La communication entre unités diradicalaires est une question centrale pour de tels systèmes, et des premiers éléments de réponse ont pu être obtenus grâce à des tétraradicaux stables issus du couplage de deux diradicaux-1,3 [22].

## Conclusion

L'exemple des diradicaux-1,3 montre comment les propriétés spécifiques des hétéroéléments peuvent être utilisées pour stabiliser des intermédiaires réactionnels et des états de transition. Cette approche permet en pratique d'obtenir des informations

détaillées sur la structure électronique et la réactivité de ces espèces transitoires, et éventuellement de mettre en évidence de nouveaux modes de liaisons. Outre cet aspect fondamental, les versions stables développées peuvent également conduire à des applications synthétiques importantes, et l'exemple des carbènes est tout à fait représentatif à cet égard. Ces espèces divalentes du carbone ont été postulées par Curtius et Staudinger il y a environ un siècle, et isolées pour la première fois par Guy Bertrand et coll. en 1988 [23]. Moins de vingt ans plus tard, les carbènes stables sont utilisés de façon très intensive, non seulement comme alternatives aux phosphines en tant que ligands des métaux de transition, mais également en tant que catalyseurs nucléophiles en synthèse organique et en polymérisation par ouverture de cycle.

## Remerciements

L'ensemble de ce travail sur les diradicaux-1,3 a été réalisé en étroite collaboration avec Guy Bertrand. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères. Je suis également très reconnaissant à Wolfgang Schöeller, Heinz Gornitzka, David Scheschkewitz, Hideki Amii, Lidija Vranicar et Gad Fuks pour leurs contributions à ce travail d'équipe.

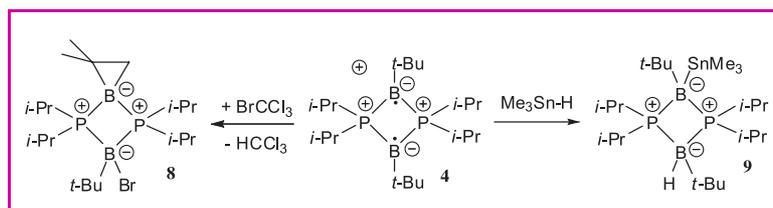


Figure 14 - Exemples de réactivité radicalaire de **4**.

## Références

- [1] Olah G.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 1393.
- [2] Speranza M., Sefcik M.D., Henis J.M.S., Gaspar P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, p. 5583.
- [3] Winkler M., Sander W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 2014.
- [4] Cram D.J., Tanner M.E., Thomas R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, p. 1024.
- [5] Warmuth R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, p. 1347.
- [6] Olah G.A., Baker E.B., Evans J.C., Tolgyesi W.S., McIntyre J.S., Bastien I.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, p. 1360.
- [7] Breslow R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, p. 5318.
- [8] Breslow R., Groves J.T., Ryan G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, p. 5048.
- [9] Yoshida Z., Tawara Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 2573.
- [10] Pour une discussion des propriétés spécifiques des hétéroéléments et des géométries inusuelles qu'ils peuvent induire, voir Bouhadir G., Bourissou D., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, p. 210.
- [11] Kolodiaznyy O.I., *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **1999**.
- [12] Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 270.
- [13] Jain R., Sponsler M.B., Corns F.D., Dougherty D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 1356.
- [14] Nguyen K.A., Gordon M.S., Boatz J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 9241.
- [15] Abe M., Adam W., Heidenfelder T., Nau W.M., Zhang X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 2019.
- [16] Niecke E., Fuchs A., Baumeister F., Nieger M., Schoeller W.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, p. 555.
- [17] Scheschkewitz D., Amii H., Gornitzka H., Schoeller W.W., Bourissou D., Bertrand G., *Science*, **2002**, *295*, p. 1880.
- [18] Schoeller W.W., Rozhenko A., Bourissou D., Bertrand G., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, p. 3611.
- [19] Scheschkewitz D., Amii H., Gornitzka H., Schoeller W.W., Bourissou D., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 585.
- [20] Zewail A.H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 2587.
- [21] Amii H., Vranicar L., Gornitzka H., Bourissou D., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 1344.
- [22] Rodriguez A., Tham F.S., Schoeller W.W., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 4876.
- [23] Bourissou D., Guerret O., Gabbai F.P., Bertrand G., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 39.



## Didier Bourissou

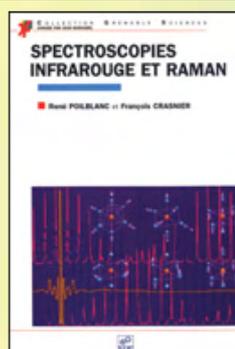
est directeur de recherche CNRS dans l'équipe « Ligands bifonctionnels et polymères biodégradables », Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée, à l'Université Paul Sabatier\*. Il a reçu la **Médaille de bronze du CNRS en 2005**.

\* Université Paul Sabatier, Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée (UMR 5069), Équipe « Ligands bifonctionnels et polymères biodégradables », 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9.  
Tél. : 05 61 55 77 37. Fax : 05 61 55 82 04.  
Courriel : dbouriss@chimie.ups-tlse.fr



## Collection Grenoble Sciences

Cette collection, destinée aux étudiants, chercheurs et scientifiques des premier et deuxième cycles universitaires, regroupe des ouvrages originaux, parmi les meilleures réalisations de l'enseignement supérieur et de la recherche. Les ouvrages sont sélectionnés pour leurs qualités pédagogiques et scientifiques et couvrent de nombreuses disciplines notamment la chimie...



## Spectroscopies infrarouge et Raman

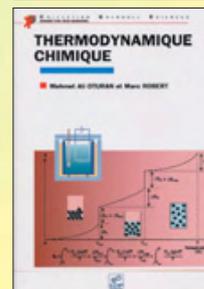
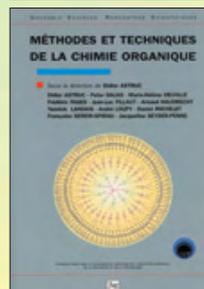
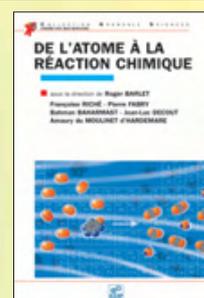
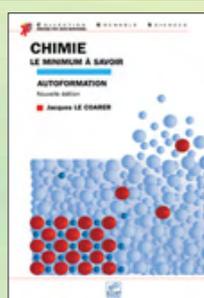
René Poilblanc et François Crasnier

Les avancées des vingt dernières années ont permis le développement de nouveaux "objets" chimiques (structures organiques et inorganiques, complexes de coordination, structures cristallines, magnétiques, amorphes, nanométriques...) et de leurs méthodes de caractérisation. Ainsi, les spectroscopies mettant en jeu les vibrations des molécules sont devenues indispensables dans l'étude fine des objets aux frontières de la chimie, la physique et la biologie. Les études vibrationnelles, avec utilisation constante de la théorie des groupes de symétrie, sont le fil conducteur de l'ouvrage.

L'exposé part des ions et molécules de haute symétrie pour aboutir aux solides cristallins. Les questions fondamentales sont développées en général à partir d'exemples, et des exercices avec leurs corrigés sont aussi proposés. Des compléments et des annexes permettent au lecteur d'élargir son information. Ces annexes et de nombreuses tables de données permettent un travail autonome. Enfin, des guides de lecture, en introduction à chaque chapitre ou groupe de chapitres, mettent en évidence les articulations de l'ouvrage.

Ce livre de référence en langue française intéressera les étudiants des masters de chimie, physique-chimie ou biochimie, ainsi que les universitaires, chercheurs et professionnels concernés par "l'infrarouge et le Raman".

• 2006 • ISBN 2-86883-744-1 • 688 pages • 59 €



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

# Smart-fluids : des matériaux innovants

## Synthèse électrochimique de liquides conducteurs magnétiques

Emmanuelle Dubois et Jean Chevalet

### Résumé

La réduction électrochimique directe de ferrofluides à base de nanoparticules d'oxydes métalliques a été étudiée en vue d'utiliser cette technique comme outil de synthèse de nouveaux types de matériaux liquides et magnétiques. Cette étude a permis de définir, d'analyser et d'optimiser les conditions d'une telle opération dans le cas de ferrofluides de maghémite réduits sur cathode de mercure. Le concept de nanoréacteur, qui est à la base de ce mode de synthèse – c'est-à-dire la conservation et le transfert des dimensions des entités de départ vers celles du matériau final – a été en partie validé. Les matériaux ainsi synthétisés présentent des caractéristiques et des propriétés physiques qu'on ne trouve pas réunies simultanément dans les matériaux actuels. Cette nouvelle voie de synthèse par transformation électrochimique de nanoobjets débouche sur des matériaux innovants, des smart-fluids, qui offrent d'importantes perspectives d'application.

### Mots-clés

**Ferrofluides, nanoparticules, colloïdes, électroréduction.**

### Abstract

**Smart-fluids: innovative materials. Electrochemical synthesis of magnetic conducting fluids**

With the goal of exploring other ways for the synthesis of new types of magnetic fluids, a direct electrochemical reduction process of aqueous ferrofluids based on metallic oxides nanoparticles has been investigated. The conditions for performing such a type of experiment are described, discussed and analyzed in the present work, leading to the optimization of relevant parameters in the case of ferrofluids containing maghemite nanoparticles, the electro-reduction step being achieved on a mercury cathode. The concept of nanoreactor mechanism process – i.e. the preservation of the dimensions of the entities throughout the overall reduction steps –, which was the leading idea for this new type of synthesis, has been validated at least under several experimental conditions. The new materials synthesized following this method offer unprecedented physical properties, since they are liquids featuring simultaneously high electrical and thermal conductivities, high magnetization, and field dependant characteristics like viscosity. This new electrochemical transformation of nanoobjects leads to a family of smart-fluids, innovative materials, which offer a wide potential of applications.

### Keywords

**Ferrofluids, nanoparticles, colloids, electroreduction.**

Les liquides conducteurs magnétiques sont de nouveaux matériaux qui peuvent être considérés comme des liquides magnétiques usuels (voir *encadré* sur les ferrofluides) doués de propriétés supplémentaires (conduction électrique et thermique), ou considérés comme des solutions colloïdales d'un nouveau type en raison de la nature conductrice du solvant. D'une part, ils présentent un intérêt fondamental, notamment pour envisager une simulation expérimentale du noyau terrestre et mieux comprendre l'origine du champ magnétique terrestre, ce qui correspond au problème de la « dynamo » [1]. D'autre part, ils sont intéressants du point de vue de leurs applications, objectif initial de leur développement lors des toutes premières études dans les années 1970, notamment celles de la NASA [2].

Dans les études et les travaux antérieurs de différentes équipes de recherche académiques ou non, de tels liquides magnétiques et conducteurs étaient obtenus par des dispersions de fer dans le mercure, réalisées par réduction d'ions métalliques sur une électrode de mercure [3]. Cependant, les produits obtenus n'avaient pas les caractéristiques espérées en termes de concentration et donc en particulier en termes de propriétés magnétiques, et

les difficultés semblaient provenir de la synthèse du matériau. Nous avons alors opté pour une autre solution : la réduction sur une électrode de mercure de nanoparticules d'oxyde de fer en dispersion stabilisées dans l'eau, c'est-à-dire de ferrofluides aqueux. On pouvait en effet d'une part, envisager que les nanoparticules se comporteraient comme des nanoréacteurs<sup>(1)</sup>, permettant de mieux contrôler le produit final de la réaction. D'autre part, nous avions au sein du laboratoire une bonne expérience des solutions colloïdales et en particulier des ferrofluides – ce qui nous permettait de bien maîtriser les caractéristiques et les propriétés du produit de départ –, et simultanément une solide pratique des techniques électrochimiques ouverte sur l'interprétation des mécanismes réactionnels.

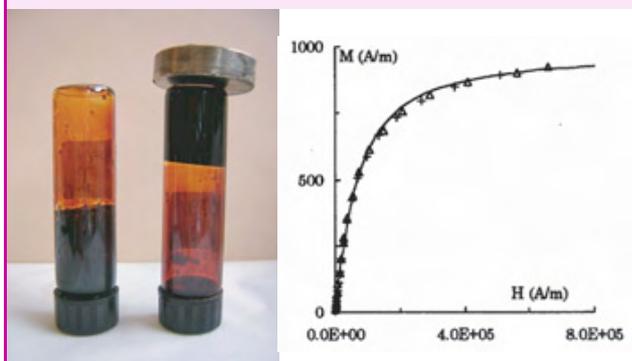
Cependant, ce procédé de réduction de nanoparticules soulève *a priori* de nombreuses questions car il s'agit de réactions électrochimiques totalement non conventionnelles, qui concernent un grand ensemble d'atomes (un nanocristal) et non des ions ou de petites molécules comme en électrochimie classique. La première question est ainsi de savoir s'il est possible de réduire l'ensemble des quelques 10 000 atomes que constitue une nanoparticule ? (ces

## Les ferrofluides

Les ferrofluides sont des dispersions colloïdales de particules magnétiques dans un solvant aqueux ou organique (huiles, solvants, etc.) – voir exemple sur la photo (tube de gauche sans aimant, tube de droite avec un aimant en haut). L'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est le plus fréquemment utilisé. Les particules sont maintenues dispersées en solution (dispersions dites stables) grâce à des forces interparticule répulsives, qui peuvent être d'origine électrostatique si les particules portent une charge électrique ou d'origine stérique si les particules sont recouvertes de molécules de tensioactifs. Les conditions permettant la stabilité entraînent des contraintes dimensionnelles : les particules doivent être nanométriques [a].

Lorsqu'un champ est appliqué, les particules s'orientent peu à peu dans la direction du champ et les dispersions ont un comportement superparamagnétique : l'aimantation  $M$  augmente avec le champ appliqué  $H$  et sature lorsque toutes les particules sont orientées (voir courbe à droite).

[a] a) *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, B.M. Berkovski (ed), Begell House Publ., New York, 1996 ; b) *Intermolecular and Surface Forces*, J. Israelachvili (ed), Academic Press, 1992.



atomes sont de plus entourés par une structure ionique de « double couche électrique », c'est-à-dire une charge de surface, en interaction avec toute surface chargée). Si oui, comment un tel processus peut-il se dérouler ? Le comportement de type nanoréacteur est-il effectif, et dans quelles conditions ? Comment l'aspect conducteur du solvant modifie-t-il le comportement de telles dispersions colloïdales par rapport à des dispersions traditionnelles ? Quel est le comportement sous champ magnétique, sachant que le fer métallique est beaucoup plus magnétique que la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de départ ?

Les réponses à ces questions très diverses impliquent en pratique de nombreuses études relevant de domaines variés, et ces questions ne sont en outre pas toujours indépendantes. Par exemple, du point de vue des techniques électrochimiques, deux voies peuvent être suivies et couplées : celle des expériences analytiques et/ou celle des expériences préparatives, dont les résultats sont parfois divergents en raison notamment de l'effet de changement d'échelle. L'aspect analytique doit permettre de comprendre les mécanismes de transformation des matériaux, en travaillant sur de très faibles quantités de matière (méthodes électroanalytiques). Par contre, l'aspect préparatif permet la production de matériau en quantité beaucoup plus importante, ce qui permet d'analyser ses propriétés pour le caractériser quantitativement.

Après avoir montré la faisabilité du procédé, tout en soulevant de nombreuses questions, nous avons couplé les méthodes analytiques et préparatives d'une part, et des études sur des nanoparticules et des ions d'autre part, et

étudié la pertinence de la notion de fonctionnement en « mode nanoréacteur ». Ces études ont finalement abouti à une nouvelle méthode de synthèse de matériaux liquides magnétiques et conducteurs présentant des propriétés jusqu'alors jamais obtenues, et qui ont fait l'objet de deux brevets déposés en 2005 [4].

## Faisabilité de la préparation des fluides magnétiques conducteurs par voie électrochimique

La faisabilité du procédé a été testée par des essais préparatifs de réduction électrochimique d'oxydes de fer nanométriques sur une cathode de mercure (nappe d'environ  $1 \text{ cm}^2$  au fond de la cellule d'électrolyse). Ce dispositif permet d'obtenir une quantité de matériau suffisante afin de détecter la formation de fer par réduction des nanoparticules grâce à des mesures d'aimantation du matériau obtenu associées à des caractérisations de sa composition chimique.

Les conditions expérimentales de l'électrolyse sont imposées par la nature du ferrofluide qui intervient dans la composition de l'électrolyte, et dont on veut maintenir la stabilité colloïdale afin de réduire des particules individuellement dispersées en solution. Dans ces milieux aqueux en effet, ces nanoparticules chargées assurent des répulsions de type électrostatique, qui sont donc fonction de la nature des ions et de leurs concentrations. Parmi les différents milieux testés, le plus favorable est le milieu basique constitué d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) à des pH supérieurs à 13. Dans ces conditions, et pour des potentiels suffisamment négatifs, les nanoparticules d'oxyde de fer peuvent être réduites en fer métallique dans le mercure (la solubilité du fer dans le mercure étant non mesurable [5], le fer se présente nécessairement sous la forme d'agrégats et non d'atomes), et on a pu introduire jusqu'à 1 % en volume de fer dans le mercure [6].

Bien que le TMAOH soit le milieu le plus favorable en termes de rendement, ce dernier reste de l'ordre de 10 à 30 %. De plus, les courants de réduction (faibles comparés à ceux obtenus avec une même concentration de fer ionique) sont également très irréguliers. Cependant, la réduction implique la totalité du volume des nanoparticules dans la mesure où l'on obtient, d'après les propriétés magnétiques du matériau produit, du fer métallique. Ces particules de fer sont nanométriques (diamètre entre 4 et 10 nm) et les attractions qui existent entre elles induisent la formation d'agrégats, comme le montrent des mesures effectuées par diffusion de rayonnement (diffusion de neutrons aux petits angles).

La compréhension plus précise de ce qui se produit à l'électrode implique et justifie l'utilisation couplée de techniques analytiques, parallèlement à de telles préparations quantitatives.

## Couplage des méthodes analytiques et préparatives

L'utilisation des méthodes électrochimiques analytiques classiques impose l'utilisation d'une surface propre et aisément renouvelable, ce qui nous a conduit à utiliser l'électrode à goutte de mercure et non la nappe décrite précédemment. On peut alors appliquer des techniques impulsives (polarographie impulsionnelle normale et différentielle, chronoampérométrie) sur des surfaces

renouvelées ou ayant déjà subi des réactions. Dans ce cas, il est impossible d'étudier le matériau formé étant donné les très faibles quantités de matière mises en jeu. Cependant, nous avons cherché à rester dans des milieux adaptés à la synthèse, c'est-à-dire dans lesquels la dispersion colloïdale aqueuse est stable et où du fer métallique peut être obtenu. Ces milieux sont sélectionnés grâce aux expériences préparatives dont il ressort les conditions suivantes : (i) le pH doit être supérieur à 7 ; (ii) les ions alcalins doivent être évités car ils peuvent être réduits en même temps que le fer, ce qui conduit à la formation d'amalgames, à des variations de pH et à des déstabilisations locales de la dispersion ; (iii) les ions présents doivent être faiblement complexants du fer et ne pas déstabiliser les solutions. Par exemple, si le pH est inférieur à 10, les dispersions colloïdales utilisées imposent la présence d'un complexant (typiquement le citrate) à une concentration minimale pour assurer la stabilité des dispersions. Cependant, ce complexant décale les potentiels de réactions, ce qui permet d'observer le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , mais il déplace également le potentiel de réduction en fer métallique, qui peut alors sortir du domaine d'électroactivité. Un compromis sur la concentration du complexant est donc nécessaire.

Nous avons ainsi étudié de nombreux milieux tels que  $\text{NH}_4\text{citrate}/\text{NH}_3$  (pH = 8,6),  $\text{TMAH}_2\text{PO}_4/\text{TMA}_2\text{HPO}_4$  (pH = 7,1), TMAOI, TMAOH,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ou  $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{citrate}$  (pH = 8,6)). Les milieux tampons sont particulièrement intéressants pour les préparations car la réaction tend à faire évoluer le pH de la solution électrolysée. Les expériences analytiques montrent que, si le détail des phénomènes observés au cours de ce processus de réduction dépend du milieu, de nombreux comportements caractéristiques se manifestent systématiquement. Ainsi, le fer est toujours réduit à des potentiels très négatifs proches du bord du domaine d'électroactivité (pic Red3 sur la *figure 1a*) et il n'est jamais réoxydé dans le milieu de synthèse, comme le montre la *figure 1a* (le pic Ox1 est associé à Red1 et Red2 et non au pic Red3) [6]. Il n'est d'ailleurs pas réoxydable électrochimiquement, même dans un milieu très acide. De plus, il existe des phénomènes d'accumulation qui dépendent du temps passé à certains potentiels : la *figure 1a* montre que le courant de réduction augmente fortement avec le temps d'attente au potentiel  $E_{\text{attente}} = -0,3 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$  avant

réduction (en particulier le pic Red3 qui correspond à la formation de fer métallique). Au contraire, si  $E_{\text{attente}} = -1 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$ , on n'observe pas de courant de réduction. En revanche, une attente à  $E_{\text{attente}} = -0,2 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$  suivie d'un saut de potentiel à  $-1,4 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$  permet l'observation d'un pic de réduction des particules en  $\text{Fe}^0$ , comme le montre la *figure 1b*. De plus, dans la zone de potentiels intermédiaires, des espèces qui bloquent l'interface se forment (pics Red1 et Red2). Ainsi, les zones de potentiels traversées – donc l'histoire de l'électrode – ont une forte influence sur les réactions ultérieures qui peuvent se produire à l'interface, ce qui explique les différences de résultats observables entre une électrode renouvelée (goutte) et non renouvelée (nappe). La conséquence associée à ces observations est la difficulté du changement d'échelle lors du passage des expériences analytiques aux expériences préparatives.

## Couplage et comparaison des études de réduction des particules et des ions

Si la complexité des phénomènes mis en évidence par les expériences décrites précédemment trouve en partie son origine dans le comportement électrochimique du fer – qui, sous ses multiples formes (ioniques, particulaires ou autres), est loin d'être simple –, les différences viennent essentiellement du fait que l'espèce électroactive est une particule constituée d'environ 10 000 atomes. Nous avons donc envisagé de comparer, dans un même milieu, le comportement des ions et des nanoparticules afin de comprendre la spécificité de ces dernières. Choisir le milieu est délicat puisqu'il faut pH 7 pour observer la réduction en fer métallique. Si les particules peuvent être stabilisées dans ces conditions assez aisément, les ions précipitent en solution. Nos essais ont convergé vers le choix du milieu  $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{citrate}$  (pH = 8,6), milieu tampon dans lequel les particules sont stables ainsi que les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$  qui restent en solution pour des concentrations faibles ( $< 10^{-3} \text{ M}$ ) grâce au citrate d'ammonium, complexant du fer présent qui évite sa précipitation. La *figure 2a* montre les résultats : la réduction en  $\text{Fe}^0$  se fait au même potentiel pour les ions et les nanoparticules. En revanche, à quantité équivalente de fer, le courant de réduction est plus faible pour les particules, ce qui peut être interprété en terme du rapport

des racines carrées des coefficients de diffusion ( $D_{\text{ions}} \sim 3,10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $D_{\text{particules}} \sim 2,10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Néanmoins, comme indiqué sur la *figure 1b*, les particules peuvent s'adsorber sur l'électrode, phénomène qui n'existe pas pour les ions fer et qui peut modifier considérablement la concentration effective de particules en surface de l'électrode, donc les courants de réduction associés. Ces phénomènes d'adsorption traduisent des interactions à l'interface entre l'électrode et l'ensemble électrolyte-nanoparticules, qui contrôlent donc l'approche des espèces électroactives et dont on a montré qu'elles sont partiellement de nature électrostatique. Elles dépendent en effet du potentiel appliqué à l'électrode, donc de la charge de l'interface. Les nanoparticules s'adsorbent lorsqu'elles sont de charge opposée à celle du plan de moindre

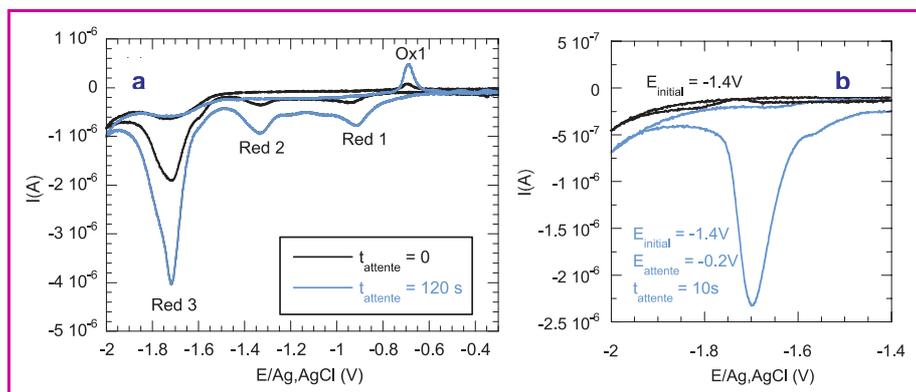


Figure 1 - Voltamétrie cyclique sur goutte de mercure sur un ferrofluide à base de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dans l'eau.

Les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de référence Ag,AgCl.

(a) Conditions :  $[\text{TMAOH}] = 0,2 \text{ mol/L}$ ;  $d_{\text{nanoparticules}} = 10 \text{ nm}$ ;  $[\text{Fe}] = 0,0003 \text{ M}$ ; vitesse de balayage =  $100 \text{ mV/s}$ ; potentiel initial (où l'on attend  $t_{\text{attente}}$ ) =  $-0,3 \text{ V}$ ; (b) Conditions :  $[\text{TMAOH}] = 0,02 \text{ mol/L}$ ;  $d_{\text{nanoparticules}} = 10 \text{ nm}$ ;  $[\text{Fe}] = 0,0003 \text{ M}$ ; vitesse de balayage =  $100 \text{ mV/s}$ ; potentiel initial =  $-1,4 \text{ V}$ . Dans le cas d'un temps d'attente avant le cycle, le potentiel d'attente est  $-0,2 \text{ V}$ .

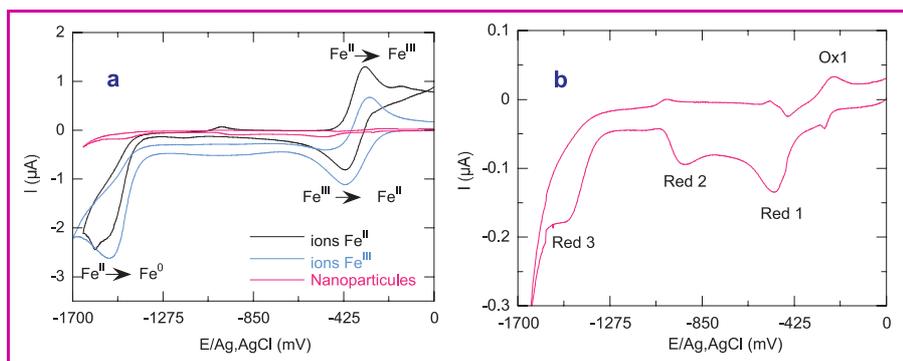


Figure 2 - Voltamétrie cyclique sur goutte de mercure avec des ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et sur un ferrofluide à base de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dans l'eau.

Conditions : pH = 8,6 ;  $[\text{citrate}(\text{NH}_4)_3] = 0,01 \text{ M}$  ;  $[\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3] = 0,015 \text{ M}$  ;  $[\text{Fe}] = 0,0006 \text{ mol/L}$  ; vitesse de balayage : 50 mV/s ; (a) ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et nanoparticules ; (b) signal des nanoparticules (agrandissement de a).

approche de l'interface, et cette adsorption dépend également de la concentration de l'électrolyte support. On observe enfin expérimentalement que les interactions sont fortes car on peut remplacer la solution particules-électrolyte par de l'électrolyte support pur sans décrocher les particules de l'interface. Ainsi, un voltamogramme consécutif à une telle opération conduit à un courant de pic de réduction en  $\text{Fe}^0$  inchangé par rapport à l'expérience directe après accumulation.

Dans la zone des potentiels intermédiaires (entre -0,4 V/Ag,AgCl et -1,2 V/Ag,AgCl), les particules peuvent être réduites intermédiairement en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (pics Red1 et Red2 sur la figure 2b) et le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  formé se réoxyde en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (pic Ox1) ; ceci a été mis en évidence par la combinaison de mesures et d'observations directes en présence ou en l'absence d'orthophénanthroline, complexant fort et coloré du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Cela signifie que les particules peuvent être dissoutes dans certaines conditions et que l'on perd alors la notion de nanoréacteur. Par ailleurs, cette dissolution lors des étapes intermédiaires de la réduction peut être suivie de la formation d'espèces adsorbées à l'électrode ou d'espèces non réductibles ou inactivées telles que celles décrites précédemment.

Ces résultats montrent que la particule ne peut pas être considérée comme un « macro-ion » avec un simple changement d'échelle par rapport aux ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , et que les paramètres de contrôle sont essentiellement différents de ceux relatifs aux ions. Cela explique les difficultés rencontrées lors des électrolyses préparatives : le courant observé dépend en fait de l'histoire de l'électrode en raison des phénomènes d'adsorption et des espèces intermédiaires de surface. De plus, des réactions chimiques et électrochimiques couplées peuvent faire baisser le rendement électrochimique. Par ailleurs, cela prouve aussi que les nanoparticules ne constituent pas nécessairement un nanoréacteur qui permettrait de conserver la taille et la forme de l'objet initial.

## Pertinence de la notion de nanoréacteur

Afin de tester la pertinence de cette notion de nanoréacteur, nous avons utilisé des solutions colloïdales initiales constituées de particules de tailles différentes (4, 6 et 10 nm de diamètre) afin de voir si les particules obtenues dans le matériau final gardent la mémoire de la taille initiale. Nous avons associé des expériences analytiques et préparatives dans le milieu le plus favorable, à savoir le milieu basique. Les

matériaux préparés dans de telles conditions sur nappe de mercure ont pu être analysés et l'application des techniques électrochimiques effectuée en parallèle à l'aide de la goutte de mercure renouvelable.

Ces expériences montrent une très forte influence de la taille des particules. Le courant de réduction augmente fortement avec la taille des particules, à concentration en matière constante, comme le montre la figure 3. Pourtant, le coefficient de diffusion est plus faible pour les grosses particules, qui atteignent donc moins vite l'électrode par diffusion, et la concentration en particules est également plus faible pour les grosses puisqu'elles contiennent plus de matière.

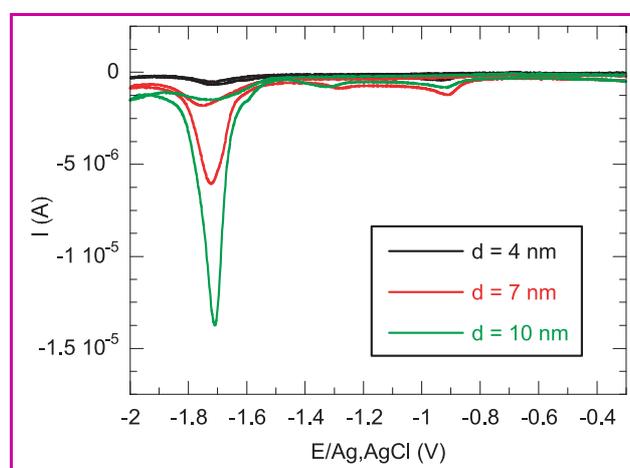


Figure 3 - Voltamétrie cyclique sur goutte de mercure sur des ferrofluides à base de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dans l'eau.

Conditions :  $[\text{TMAOH}] = 0,2 \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Fe}] = 0,0006 \text{ mol/L}$  ; vitesse de balayage : 100 mV/s. d : tailles moyennes des nanoparticules.

D'autre part, l'analyse des propriétés magnétiques des matériaux obtenus par les expériences préparatives montre que  $\text{Fe}^0$  a bien été formé à partir des trois tailles de particules réduites. Il s'agit d'une réaction en volume et non uniquement en surface des nanoparticules. Les mesures de magnétisme en fonction de la température montrent une différence de la taille des objets en dispersion dans le mercure en relation directe avec la dimension des particules initiales : les objets formés sont plus gros pour des particules initiales plus grosses [7]. On peut donc conclure que la fonction de nanoréacteur de la particule existe dans certaines conditions : le produit final garde effectivement la mémoire dimensionnelle du produit initial.

## Nouvelle méthode de production des fluides magnétiques conducteurs

La possibilité d'un contrôle de la taille lors du transfert par voie électrochimique des nanoparticules, qui joueraient alors le rôle de nanoréacteur, apparaît comme une approche intéressante ; néanmoins, cette méthode se trouve finalement mal adaptée à une production quantitative de matériau (faibles rendements et conditions optimales difficiles à

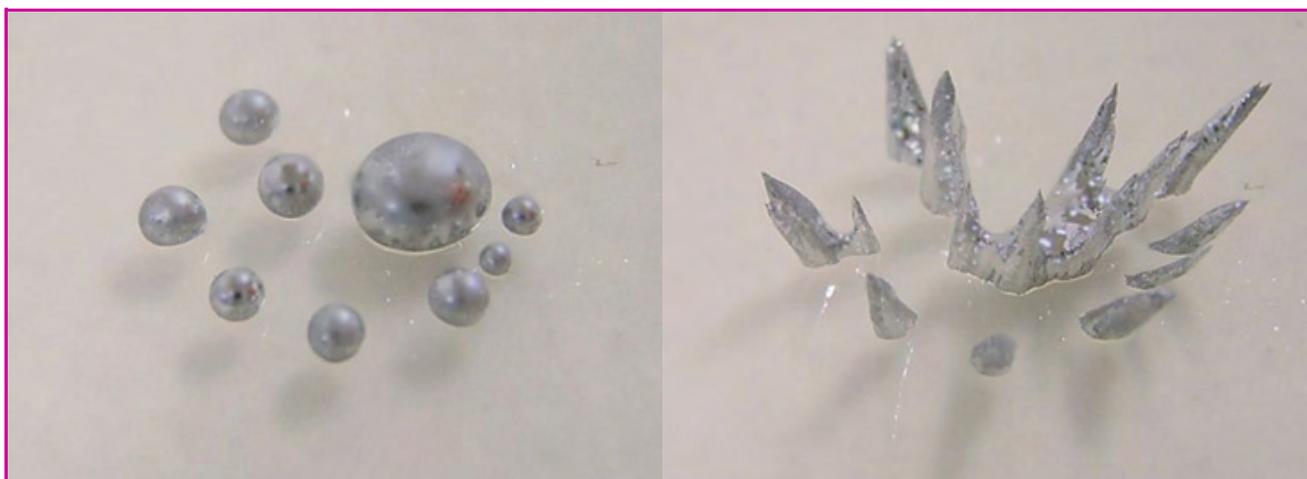


Figure 4 - Exemple de liquide magnétique conducteur sans champ (à gauche) et dans un gradient de champ magnétique perpendiculaire au plan sur lequel repose le liquide (à droite).

La commutation entre ces deux états se fait de manière rapide et réversible.

réaliser et à maintenir). En revanche, cette étude a permis de mieux définir les paramètres importants et de montrer les limites de cette technique. On a notamment observé des différences considérables lorsque l'on remplace l'électrode de mercure par une électrode de gallium par exemple. En définitive, ces travaux et la réflexion qui leur est associée ont conduit à un autre mode de synthèse totalement différent pour la fabrication de liquides magnétiques et conducteurs [4]. Il permet d'atteindre des fractions volumiques beaucoup plus grandes que précédemment, de l'ordre de 10 %, et des aimantations à saturation environ six fois plus grandes que les matériaux fabriqués auparavant. Un exemple d'un tel matériau sous champ est présenté sur la figure 4. En outre, les conductivités thermiques et électriques élevées de ces liquides ouvrent la voie à des applications dans les domaines de la thermique et du contact électrique.

## Conclusion

L'ensemble de ces travaux a abouti à des liquides à la fois magnétiques et conducteurs, c'est-à-dire à une association de propriétés physiques inédites en ce qui concerne les ordres de grandeurs des différentes propriétés. En effet, les conductivités (électriques et thermiques) sont comparables à celles des métaux, la viscosité hors champ est proche de celle de l'eau et contrôlable par le champ magnétique, et l'aimantation de ces matériaux peut atteindre celle des ferrites solides.

Ce projet concernant les liquides magnétiques conducteurs a abouti grâce à un travail à l'interface de plusieurs disciplines et à l'association de compétences diverses au sein du laboratoire, en particulier l'électrochimie et la physico-chimie des milieux colloïdaux, mais également le magnétisme. La poursuite actuelle des travaux se situe toujours à l'interface de ces différents domaines et en synergie, car la progression sur un tel sujet implique des travaux de recherche et de développement qui doivent être menés en parallèle sur le matériau et ses domaines d'application.

## Note et références

- (1) Nanoréacteur : petite entité d'un matériau au sein de laquelle une réaction est supposée se dérouler complètement. Il peut y avoir ainsi conservation de la structure initiale (géométrique, dimensionnelle), ou au moins de la morphologie.
- [1] Glatzmaier G.A., Geodynamo: numerical simulations, *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*, D. Gubbins (ed), Springer, 2007, sous presse (accessible sur [www.es.ucsc.edu/~glatz/publications.html](http://www.es.ucsc.edu/~glatz/publications.html), numéro 93).
- [2] Rosensweig R., communication privée.
- [3] a) Luborsky F.E., The formation of elongated iron and iron-cobalt particles by electrodeposition into mercury, *J. Electrochem. Soc.*, 1961, 108, p. 1138 ; b) Windle P.L., Popplewell J., Charles S.W., The long term stability of mercury based ferromagnetic liquids, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1975, vol. MAG-11, 5, p. 1367 ; c) Alekseev V.A., Veprek I.Yu., Minukov S.G., Fedonenko A.I., Influence of microstructure on physico-mechanical properties of liquid-metal based magnetic colloids, *J. Magn. Magn. Mat.*, 1990, 85, p. 133 ; d) Linderoth S., Rasmussen L.H., Morup S., New methods for preparing mercury based ferrofluids, *J. Applied Phys.*, 1991, 69(8), p. 5124.
- [4] Dubois E., Chevalet J., brevets FR 2887680 et FR 2887681, 2005.
- [5] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press.
- [6] a) Dubois E., Chevalet J., Electrochemical reduction of iron oxide nanoparticles on mercury, *Langmuir*, 2003, 19, p. 10892 ; b) Chevalet J., Dubois E., Magnetic conductive fluids: electrogeneration of iron nanoparticles dispersions in mercury by reduction of a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ferrofluid, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Croatian Symposium on Electrochemistry*, Croatian Society of Chemical Engineers, Dubrovnik, 2004, p. 25.
- [7] Dubois E., Chevalet J., Conservation of nanoparticle sizes throughout the electrochemical reduction process of a ferrofluid at the mercury cathode, article en cours de rédaction.



E. Dubois

**Emmanuelle Dubois, Médaille de bronze du CNRS en 2005**, est chargée de recherche et **Jean Chevalet** est directeur de recherche au Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C)\*.



J. Chevalet

\* Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C), UMR UPMC-CNRS-ESPCI 7612, 4 place Jussieu, case 51, 75252 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01 44 27 32 67. Fax : 01 44 27 32 28.  
Courriels : [emdubois@ccr.jussieu.fr](mailto:emdubois@ccr.jussieu.fr)  
[chevalet@ext.jussieu.fr](mailto:chevalet@ext.jussieu.fr)

# La pression comme outil de compréhension

## Application aux oxydes fonctionnels de structure pérovskite

Jens Kreisel, Pierre Bouvier, Brahim Dkhil, Raphaël Haumont, Pierre-Eymeric Janolin

**Résumé** La compréhension d'oxydes fonctionnels de type pérovskite  $ABO_3$  est un domaine de recherche très vaste et actif, à l'interface entre la chimie et la physique de l'état solide. L'idée centrale de cette étude est d'élucider les mécanismes physico-chimiques régissant les propriétés de ces oxydes pérovskites en utilisant le paramètre externe haute pression afin de modifier l'équilibre entre les interactions (électrostatique, élastique, électronique...) à courte et à longue distances. A travers l'étude de matériaux à propriétés exceptionnelles tels que les ferroélectriques relaxeurs ou les multiferroïques ou des matériaux plus communs tels que les ferroélectriques classiques, la pression se révèle être un outil d'analyse original qui permet de scruter la matière à toutes les échelles afin d'en extraire des informations structurales et, dans certains cas, d'accéder à des phénomènes physiques inattendus.

**Mots-clés** Pérovskite, oxyde, ferroélectrique, haute pression, structure cristallographique.

**Abstract** Understanding matter by using high-pressure: a case study of functional perovskite-type oxides

The understanding of functional  $ABO_3$  perovskite-type oxides is a very active research area at the interface between solid state chemistry and physics. The central idea of this study is to use the external parameter high-pressure to elucidate the chemical/physical mechanisms that are at the origin of the remarkable physical properties. Our study of various perovskites with outstanding properties (relaxor ferroelectrics, multiferroics etc.) reveals that the parameter pressure is indeed a very useful tool to extract essential structural information which in turn provides a deeper understanding of the underlying mechanisms, and sometimes even allows discovering entirely new physical phenomena.

**Keywords** Perovskite, oxide, ferroelectrics, high-pressure, crystal structure.

### Les oxydes de type pérovskite

Les oxydes dits fonctionnels (oxydes possédant une ou plusieurs propriété(s) – fonction(s) – qui est ou peut être utilisée dans une application) suscitent un intérêt croissant depuis de nombreuses années. La compréhension de ces oxydes nécessite de mettre en commun outils, savoir-faire et compétences à l'interface de la chimie et de la physique de l'état solide. Parmi ces oxydes fonctionnels, un grand nombre cristallise dans une structure pérovskite de formule chimique  $ABO_3$ .

La structure cristallographique idéale, cubique, de la pérovskite est relativement simple : elle est formée d'enchaînements d'octaèdres  $BO_6$ , reliés entre eux par leurs sommets ; les cations  $A$ , plus volumineux, occupent les cages cuboctaédriques entre les octaèdres (figure 1a). Toutefois, cette structure idéale est bien souvent distordue, notamment via une rotation des octaèdres  $BO_6$  (distorsion antiferrodistorsive, figure 1b) et/ou un déplacement des cations  $A$  et/ou  $B$  par rapport aux oxygènes (distorsion polaire, figure 1c). Outre cette aptitude à adopter une multitude de distorsions différentes (pour une

discussion détaillée, voir [1]), la structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites  $A$  et/ou  $B$  la plupart des cations métalliques du tableau périodique, et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site. Ces deux points confèrent à cette famille d'oxydes une diversité de propriétés physiques hors du commun, telles que le ferromagnétisme, la supraconductivité, la ferroélectricité, etc. Bien que ces propriétés soient connues depuis plusieurs décennies sur les pérovskites, la multitude des recherches menées

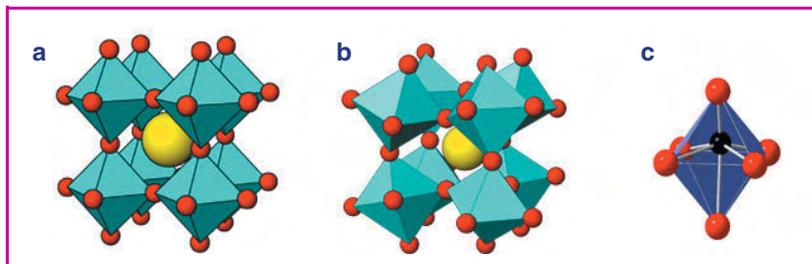


Figure 1 - Représentation de la structure dite pérovskite.

a) Représentation de la structure pérovskite idéale de symétrie cubique  $Pm-3m$  ; b) Exemple d'une distorsion par un tilt d'octaèdre  $BO_6$ . Cette distorsion peut jouer un rôle essentiel dans l'interaction magnétique entre des cations magnétiques ; c) Illustration d'une distorsion par déplacement cationique (cation  $B$  déplacé selon la direction  $[111]$  dans un octaèdre  $BO_6$ ). De tels déplacements des cations  $A$  et/ou  $B$  sont associés à des caractéristiques ferroélectriques.

conduit sans cesse à la découverte de phénomènes nouveaux auxquels sont souvent associés des superlatifs tels que « colossal » ou « géant ». Nous pouvons notamment citer la magnétorésistance « colossale » des couches minces d'oxydes de type  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  [2], la réponse piézoélectrique « géante » des cristaux de la solution solide entre  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$  [3-4], les propriétés magnéto-électriques et multiferroïques « colossales » [5-6] des matériaux tels que  $\text{BiFeO}_3$ , ou encore les effets électrocalorifiques « géants » des couches minces  $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$  [7].

Cependant, si de légères modifications structurales (distorsion et/ou substitution) de la structure pérovskite idéale sont en effet à l'origine de ses propriétés physiques remarquables, il est en général difficile de les caractériser précisément. Cette difficulté représente l'un des verrous majeurs dans la compréhension de ces oxydes.

## Contexte et approche de cette étude

Les propriétés exceptionnelles observées dans certaines pérovskites, comme la magnétorésistance colossale ou la piézoélectricité géante, sont en fait souvent reliées à une structure qui est intrinsèquement nanostructurée. Dans ce contexte, nanostructuré signifie que ces matériaux présentent naturellement lors de leur synthèse, et de manière reproductible, des inhomogénéités locales à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm) qui sont caractérisées par des propriétés chimiques, physiques et/ou structurales différentes. Ainsi, les propriétés exceptionnelles trouvent leurs origines dans la compétition entre ces instabilités locales. Il est donc primordial pour la compréhension de ces propriétés d'avoir une connaissance fine et approfondie des caractéristiques locales. Cela constitue l'un des grands défis actuels dans le domaine des oxydes nanostructurés. Dans ce contexte, notre recherche a pour objectif de développer et d'appliquer des approches originales afin de contribuer à la compréhension des mécanismes fondamentaux mis en jeu dans ces oxydes nanostructurés ; il s'agira notamment d'avoir une meilleure vision des relations propriétés physiques/structure moyenne/structure locale.

Le matériau ferroélectrique relaxeur, centre d'intérêt de nos recherches, est considéré comme le prototype même du matériau nanostructuré (figure 2). Sa structure pérovskite est dite complexe car plusieurs cations occupent le même site *B* (et/ou *A*). L'origine du phénomène de relaxation diélectrique, signature de ces matériaux, reste controversée. Bien que la structure moyenne soit souvent cubique (figure 2b), il est généralement admis que les propriétés physiques originales sont liées à l'existence de deux distorsions présentes au niveau de la structure locale :

- des régions nanométriques, les « nanorégions polaires », où des déplacements corrélés d'atomes donnent naissance à un ordre polaire local (figure 2c) ;
- la présence de domaines chimiquement ordonnés étendus sur quelques nanomètres uniquement (figure 2d).

La découverte en 1997 d'une réponse piézoélectrique exceptionnelle dans des matériaux à base de ces relaxeurs [3] a suscité une attention considérable tant de la communauté scientifique que des industriels. En effet, lorsqu'un relaxeur est associé à un ferroélectrique classique pour former le système « relaxeur/ferroélectrique classique », le matériau présente une réponse piézoélectrique supérieure à celle d'un matériau piézoélectrique de référence, tel que  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT). D'ailleurs, malgré leur découverte relativement récente, les cristaux de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -

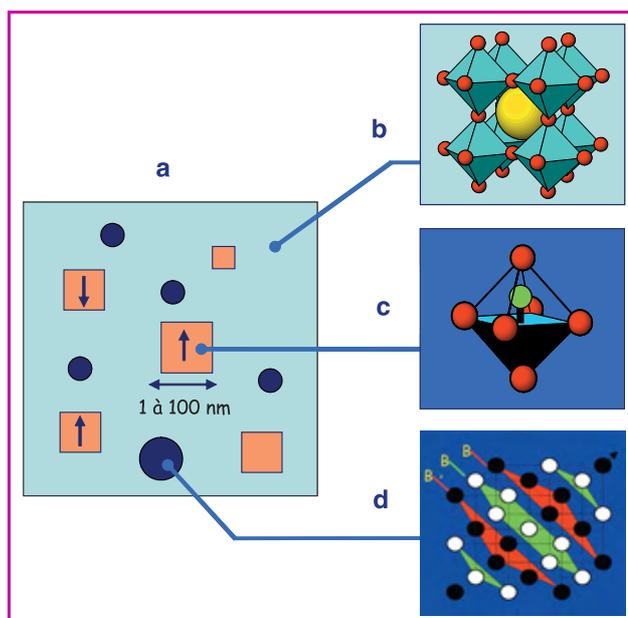


Figure 2 - Représentation schématique d'un **ferroélectrique relaxeur**  $\text{PbB}_{1/3}\text{B}'_{2/3}\text{O}_3$  qui est considéré comme un oxyde nanostructuré (a).

Bien que la structure moyenne, la *matrice*, soit cubique *Pm-3m* (b), il est généralement admis que les propriétés physiques originales sont reliées à l'existence de deux distorsions au niveau de la structure locale : 1) les *nanorégions polaires* avec des déplacements corrélés de cations par rapport aux oxygènes qui donnent naissance à un dipôle électrique local (c) ; 2) les *nanorégions d'ordre chimique* avec une mise en ordre chimique planaire entre les cations *B* et *B'* (d).

$\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) et  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PZN-PT) ont déjà trouvé une application dans des sonars sous-marins [8] ou des sondes échographiques (figure 3).

Au début de nos études sur les relaxeurs, en 2000, l'approche habituelle consistait à les caractériser sous l'effet de la température, d'un champ électrique, ou encore en fonction d'une substitution chimique. Les études en fonction de la pression étaient encore extrêmement rares ou restreintes à des pressions relativement modestes ( $p \leq 1$  GPa). Cependant, ces premiers travaux permettaient déjà d'apprécier l'intérêt du paramètre haute pression [9-11]. C'est pourquoi nous avons choisi de combiner le paramètre haute pression (jusqu'à 45 GPa en cellule à enclume de diamant, figure 4) avec diverses techniques de caractérisation permettant de sonder les instabilités à l'échelle nanométrique, sources des propriétés remarquables. Cette activité qui a dominé notre recherche récente sera décrite dans le paragraphe suivant.



Figure 3 - **L'échographie** : une application de la piézoélectricité.



Figure 4 - Illustration d'une cellule à enclumes de diamants (CED).

a) Présentation des différents éléments constitutifs de la CED (conçue par R. Le Toullec et P. Loubeyre). De gauche à droite : le capot et la membrane métallique, le cylindre inférieur et le piston supérieur.

b) Vue latérale de la chambre de compression (photo d'après Carnegie Geographical Lab) constitué d'un trou (diamètre 100  $\mu\text{m}$ , épaisseur 25  $\mu\text{m}$ ) percé dans un joint métallique pris en sandwich entre les deux diamants taillés en pointe. Un tel joint constitue une chambre étanche dans laquelle est introduit l'échantillon à analyser (poudre ou cristal) et un milieu transmetteur de pression qui peut être un mélange d'alcool ou un gaz rare (argon, hélium, néon).

Lors de nos travaux sur les relaxeurs à base de pérovskites complexes, il est apparu indispensable d'étendre nos études. ces dernières, que l'on peut qualifier par « revenir aux choses simples », visent une connaissance approfondie de pérovskites simples (un type de cation *A* et *B*), ne possédant pas de nanostructure particulière, et qui servent souvent de référence. Quelques exemples de cet axe de recherche sont présentés plus loin.

## Effet de la pression sur des ferroélectriques relaxeurs

Nos travaux sur les relaxeurs peuvent se résumer à une question à la fois vaste et précise : quel est l'effet de la pression sur les ferroélectriques relaxeurs ? Afin d'y répondre, il était important d'une part de choisir des cas d'études instructifs et comparatifs [ $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  (NBT),  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN),  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PZN),  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (BTZ) et dérivés], et d'autre part de mettre en œuvre les techniques expérimentales adéquates.

Nos éléments de réponse actuels peuvent se résumer de la façon suivante : nous avons mis en évidence pour la première fois que les relaxeurs subissent des transitions de phase sous haute pression, les pressions critiques de transition étant de l'ordre de quelques GPa. Ces transitions de phase se font à l'échelle de la structure moyenne mais aussi à l'échelle locale (nanométrique) ; cependant, les pressions critiques associées à ces deux échelles ne coïncident pas nécessairement. Nous nous limiterons ici à présenter et discuter les résultats les plus significatifs obtenus sur PMN et NBT par spectroscopie Raman [12-13] et diffusion diffuse des rayons X au synchrotron [14-15].

### Spectroscopie Raman sous pression

La diffusion Raman est une technique particulièrement adaptée pour l'étude de relaxeur puisqu'elle sonde l'échelle locale. Par exemple, de par son existence, le spectre Raman du premier ordre de PMN est la preuve, s'il en fallait encore une, de la nanostructure complexe de ce composé car sa symétrie moyenne, cubique, ne possède aucun mode actif en

diffusion Raman. Cette dernière devient réellement une technique de choix si l'on rajoute sa sensibilité aux changements structuraux faibles et sa facilité d'utilisation pour des études sous pression.

La diffusion Raman des relaxeurs NBT [12] et PMN [13] sous haute pression se révèle particulièrement spectaculaire puisqu'elle montre une nouvelle signature spectrale sous l'effet de la pression. Il est important de rappeler que le spectre Raman des relaxeurs est très peu sensible sous l'effet des autres paramètres que sont la température, le champ électrique ou la substitution chimique. La signature spectrale sous pression, caractéristique d'une transition de phase structurale, est très inhabituelle pour la famille des pérovskites et est probablement unique pour les relaxeurs à base de plomb ou de bismuth comme le suggèrent nos études sur d'autres relaxeurs [16-18]. D'autres études Raman montrent que la substitution d'un relaxeur avec un ferro-électrique classique influence significativement les transitions de phase, parce qu'elle étend le domaine de stabilité de la phase observée dans les conditions ambiantes [16].

### Diffusion des rayons X au synchrotron sous pression

Bien que l'évolution des spectres Raman indique des modifications structurales importantes, l'accès aux détails des changements structuraux à l'échelle nanométrique reste difficile. En conséquence, l'étude a été élargie vers d'autres techniques. L'étude de la diffusion diffuse sur monocristaux sous haute pression par rayonnement synchrotron s'est révélée particulièrement instructive.

A titre d'illustration de nos résultats obtenus sur la ligne ID 30 de l'ESRF (« European Synchrotron Radiation Facility ») [14-15, 18], la *figure 5a-b* présente pour PMN des images du réseau réciproque obtenues à 0,1 GPa. On y détecte des taches de Bragg, une diffusion diffuse aux pieds des pics de Bragg et de faibles raies diffuses en position de surstructure. La présence de la diffusion diffuse et des raies de surstructure met en évidence des déviations locales par rapport à la structure moyenne. La diffusion diffuse autour des taches de Bragg a été reliée à l'existence des nanorégions polaires ;

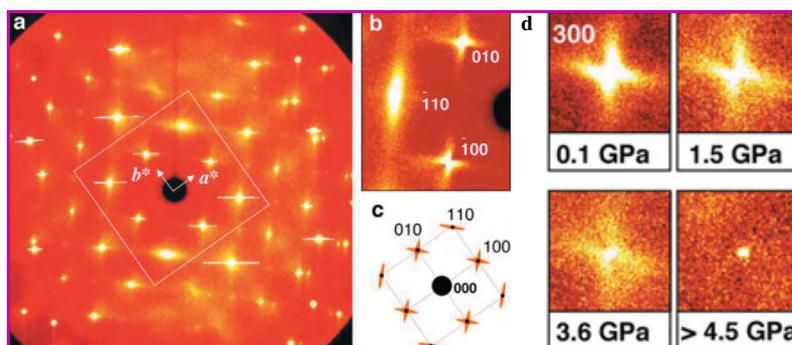


Figure 5 - Diffusion des rayons X sur monocristal au synchrotron (ESRF) sur  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ .

Les images de type « cristal tournant » montrent à condition ambiante des raies de Bragg et une importante diffusion diffuse (a, b et c) qui vient de la nanostructure (voir *figure 2*). La diffusion diffuse autour des taches de Bragg a été reliée à l'existence des nanorégions polaires ; quant aux raies de surstructure, elles sont associées à la présence de domaines chimiquement ordonnés de taille nanométrique. La photo d montre comment la diffusion diffuse au pied de la raie (300) est progressivement supprimée sous l'effet de la pression. Ce comportement suggère une modification fondamentale des propriétés de relaxation et illustre qualitativement que ce relaxeur s'ordonne sous l'effet de la pression : les régions polaires n'existent plus à haute pression.

quant aux raies de surstructure, elles sont associées à la présence de domaines chimiquement ordonnés de taille nanométrique (les cations  $Mg^{2+}$  et  $Nb^{5+}$  de PMN sont distribués de façon aléatoire sauf dans ces domaines).

Sous l'effet de la pression, PMN évolue notablement. L'évolution la plus spectaculaire est la disparition de la diffusion diffuse sous pression. A titre d'exemple, la *figure 5d* montre comment la diffusion diffuse au pied de la raie (300) est progressivement supprimée jusqu'à disparaître vers 4,5 GPa. Ce comportement suggère une modification fondamentale des propriétés de relaxation et illustre qualitativement que ce relaxeur s'ordonne sous l'effet de la pression : les régions polaires n'existent plus à haute pression. Notre analyse montre que cette disparition est à la fois due à une réduction de la polarité des régions (diminution des déplacements polaires) et à une diminution de la taille de ces régions polaires.

Enfin, il convient de souligner que les trois relaxeurs NBT [14], PMN [15] et PZN [18], qui sont pourtant de chimie et de structure moyenne assez différentes (respectivement  $R3c$ ,  $Pm-3m$  et  $R3m$ ), présentent tous sous pression une suppression de la diffusion diffuse et la propriété commune de transiter vers une structure non cubique.

## Contribution à l'étude de pérovskites dites classiques sous pression

Dans nos études sur les ferroélectriques relaxeurs, comme c'est le cas pour d'autres pérovskites à propriétés remarquables, il est apparu que l'analyse des données est compliquée par le fait, d'une part de la nanostructure complexe, et d'autre part, de la superposition de différentes distorsions structurales (rotation d'octaèdres et déplacements cationiques). En conséquence, nous avons décidé de « simplifier » le problème en étendant nos études aux pérovskites simples (modèles) pour pouvoir, dans un deuxième temps, mieux appréhender et comprendre les pérovskites complexes comme les relaxeurs. Pour répondre à cet objectif, nous avons choisi trois types de distorsions : uniquement des rotations des octaèdres  $BO_6$  (*figure 1b*), i.e.  $LaAlO_3$  ; uniquement des déplacements cationiques (*figure 1c*), i.e.  $PbTiO_3$  ; superposition de déplacements cationiques et de rotations d'octaèdres, i.e.  $BiFeO_3$ .

### Distorsion avec rotation d'octaèdre : effet de la pression sur $LaAlO_3$

$LaAlO_3$  (LAO), qui cristallise dans une structure rhomboédrique dans des conditions ambiantes, est largement utilisé comme substrat pour les couches minces d'oxydes et est aujourd'hui considéré comme un matériau prometteur dans les applications de type *high-k* (forte constante diélectrique).

Nos études sous pression par spectroscopie Raman et diffraction sur poudre par rayonnement synchrotron montrent que LAO présente des instabilités importantes vis-à-vis de la pression [19]. C'est notamment l'observation d'un mode mou (*figure 6*) qui met en évidence que l'angle de rotation des octaèdres  $AlO_6$  diminue progressivement jusqu'à la transition autour de 13 GPa où la structure transite vers une symétrie cubique  $Pm-3m$ . Les contraintes interfaciales qui peuvent se développer dans des couches minces, de l'ordre de quelques GPa, ne devraient donc pas pouvoir modifier notablement sa structure.

On peut noter que la réduction de la rotation d'octaèdre n'était pas attendue par les spécialistes du domaine et rend

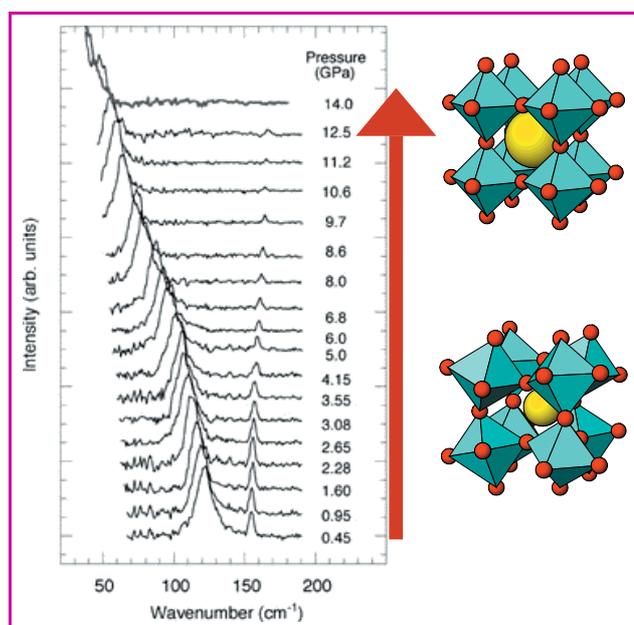


Figure 6 - Évolution des spectres Raman de  $LaAlO_3$  (LAO) en fonction de la pression.

L'observation en fonction de la pression d'un mode mou (mode de vibration vers  $120\text{ cm}^{-1}$  qui diminue en fréquence) est signe de l'approche d'une transition de phase. A condition ambiante, LAO est rhomboédrique et présente une inclinaison des octaèdres. L'évolution en fréquence du mode mou avec la pression met en évidence que l'angle de rotation des octaèdres  $AlO_6$  diminue progressivement jusqu'à la transition autour de 13 GPa où la structure transite vers une pérovskite idéale sans inclinaison d'octaèdre (symétrie cubique  $Pm-3m$ ).

caduque l'idée admise depuis plus de trente ans que la pression conduit systématiquement à une augmentation de l'angle de rotation des octaèdres [20]. L'existence de contre-exemples a maintenant été confirmée et est expliquée par de nouveaux modèles théoriques [21-22].

### Distorsion ferroélectrique : effet de la pression sur $PbTiO_3$

Les matériaux ferroélectriques présentent un fort potentiel d'application. La polarisation rémanente et le champ coercitif constituent les deux propriétés caractéristiques de la ferroélectricité et sont notamment utilisées dans deux types d'applications : les mémoires non volatiles et les diodes optiques.

D'un point de vue fondamental, un célèbre papier écrit il y a trente ans a conduit au principe largement accepté que, dans des pérovskites, une pression hydrostatique diminue d'abord la ferroélectricité avant de la supprimer totalement au-delà d'une certaine pression critique [20]. En combinant des résultats expérimentaux (diffusion Raman et rayonnement synchrotron) et des calculs *ab initio*, nous avons montré récemment qu'un tel scénario décrit effectivement bien les phénomènes physiques à basse pression, mais n'est plus valable à haute pression : en effet, quand la pression augmente au-delà d'une certaine valeur,  $PbTiO_3$  devient de nouveau ferroélectrique [23].

Comment peut-on alors comprendre ce changement de régime inattendu et le mécanisme physique sous-jacent ? La clé se trouve dans le comportement des orbitales électroniques en fonction de la pression. Nos calculs de la densité d'état électronique et les cartes de densité de charge

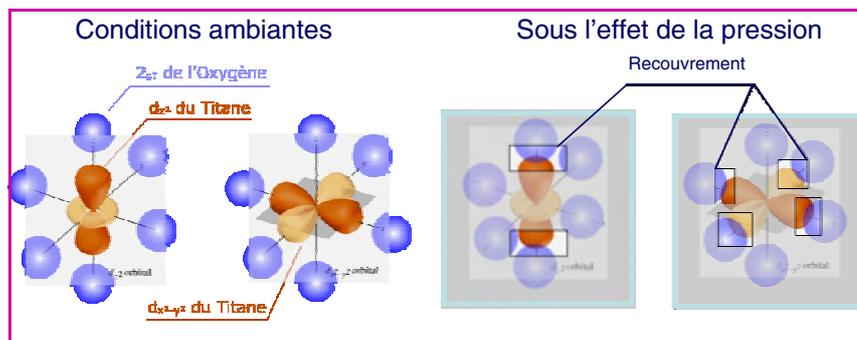


Figure 7 - Origine de la ferroélectricité de  $\text{PbTiO}_3$  sous très haute pression. Représentation schématique de certaines orbitales électroniques de  $\text{PbTiO}_3$  en allant des conditions ambiantes vers les hautes pressions. La figure illustre que les atomes sont tellement proches à haute pression qu'une description ionique de type « sphères dures » n'a plus de sens car les orbitales se recouvrent significativement et qu'il faut donc recourir à une description de type « orbitalaire » pour mieux décrire la physique. Nos études montrent qu'à partir d'une certaine pression critique,  $\text{PbTiO}_3$  augmente de nouveau sa ferroélectricité (le titane sort du barycentre de l'octaèdre) pour réduire le recouvrement des orbitales  $3d(e_g)$  du titane et des orbitales  $2s$  de l'oxygène qui se révèle énergétiquement trop coûteux.

autour du titane peuvent être résumés de la façon suivante : au-delà d'une certaine pression critique, les atomes sont tellement proches qu'une description ionique de type « sphères dures » n'a plus de sens et qu'il faut recourir à une description de type « orbitalaire » ; ainsi lorsque la pression augmente, les atomes se rapprochent et cela conduit à un recouvrement des orbitales, mécanisme coûteux en énergie, si bien que  $\text{PbTiO}_3$  va alors ré-augmenter sa ferroélectricité pour réduire le recouvrement des orbitales  $3d(e_g)$  du titane et des orbitales  $2s$  de l'oxygène (figure 7).

En conséquence, la ferroélectricité originale observée sous pression est de nature différente de celle couramment observée dans les conditions ambiantes car elle est due à des effets électroniques plutôt qu'à des interactions ioniques à longue distance. Les simulations *ab initio* montrent que ce phénomène doit être observé dans n'importe quelle pérovskite, mais aussi dans d'autres structures impliquant un métal de transition environné par des atomes d'oxygène. Concrètement, ces calculs suggèrent que toutes les pérovskites isolantes sont ferroélectriques à haute pression ; une telle hypothèse ouvre un tout nouveau champ d'investigations.

### Distorsion ferroélectrique et tilts d'octaèdre : effet de la pression sur $\text{BiFeO}_3$

Les multiferroïques sont des matériaux dans lesquels deux ou trois ordres ferroïques (ferroélectrique, ferromagnétique et/ou ferroélastique) coexistent dans la même phase. Il est ainsi possible d'induire une aimantation par un champ électrique ou une polarisation électrique par un champ magnétique. D'un point de vue technologique, le contrôle mutuel des propriétés électriques et magnétiques est extrêmement prometteur.

Actuellement, nous nous intéressons particulièrement à la compréhension du composé  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), généralement considéré comme l'un des multiferroïques modèles [24]. Contrairement à la très grande majorité des matériaux multiferroïques, BFO est un multiferroïque « robuste » puisqu'il possède des températures de transition antiferromagnétique ( $T_N = 370 \text{ °C}$ ) et ferroélectrique ( $T_C = 810 \text{ °C}$ ) bien au-dessus de la température ambiante. La structure de  $\text{BiFeO}_3$  est complexe et très distordue, et peut être décrite par des déplacements des cations  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$

(propriétés ferroélectriques) superposés à une rotation des octaèdres  $\text{FeO}_6$ . Les atomes d'oxygène sont le paramètre clé dans le magnétisme puisqu'ils permettent le super-échange entre les moments magnétiques portés par les  $\text{Fe}^{3+}$ . Depuis la découverte récente d'une polarisation ferroélectrique exaltée de  $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  dans des couches minces épitaxiées [6] (à comparer à  $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour BFO massif [25]), les travaux sur BFO ont connu un essor considérable. Malgré cela, l'origine de cette exaltation n'est toujours pas comprise et la première interprétation qui en a été faite en termes de contraintes d'épitaxie n'est pas suffisante pour rendre compte de ce phénomène [6, 26]. Rappelons que les contraintes dans les couches minces peuvent atteindre des valeurs importantes de l'ordre de quelques GPa ; ce point nous a motivé à étudier BFO sous haute pression.

L'évolution des spectres Raman en fonction de la pression met en évidence une succession de trois transitions de phases structurales, qui sont conditionnées par la compétition complexe des différentes instabilités [27]. A noter que la première transition est située à une pression de seulement 2,6 GPa. Nous proposons que cette transition structurale à basse pression permette en partie d'expliquer les propriétés remarquables observées sur les films minces. L'argument est le suivant : un simple calcul permet d'estimer une contrainte d'environ 2,5 GPa à l'interface entre le substrat de  $\text{SrTiO}_3$  et la couche mince de BFO [27-28]. Par conséquent, la déformation de la couche ne se fait pas dans un régime purement élastique mais en présence d'instabilités structurales, donc dans un régime fortement anharmonique (critique). Une telle situation laisse entrevoir la possibilité d'exalter les propriétés des multiferroïques en imposant et/ou contrôlant la contrainte subie par la couche mince lors de son élaboration. Rappelons cependant qu'une pression hydrostatique n'est en aucun cas identique à une contrainte rencontrée dans le système couche mince/substrat où l'on rencontre généralement des champs de contraintes anisotropes. Nous pensons néanmoins que la présence de transitions de phase à basse pression hydrostatique (servant de référence) doit être prise en compte et donne qualitativement une idée des instabilités structurales qui peuvent apparaître sous une influence mécanique extérieure.

### Conclusion et perspectives

Nos résultats obtenus sur des relaxeurs sous pression par différentes techniques montrent qu'une pression de quelques GPa (ordre de grandeur des pressions/contraintes rencontrées dans les couches minces) modifie fondamentalement les propriétés structurales et ferroélectriques des relaxeurs. Lors des études sur les relaxeurs, il est apparu essentiel d'étendre nos travaux aux pérovskites simples, souvent faussement considérées comme bien comprises. Les premiers résultats démontrent que cet axe est incontournable pour notre travail et va certainement prendre de l'ampleur dans nos recherches futures.

Pour souligner l'intérêt grandissant pour les études sous pression, nous pouvons citer d'autres résultats intéressants de la littérature : les travaux de Rouquette *et al.* sur le piézoélectrique  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  mettant en évidence un diagramme

de phase  $x-p$  extraordinairement riche [29-30], ou encore les calculs *ab initio* publiés par Wu et Cohen [31] qui indiquent la possibilité d'observer une réponse piézoélectrique géante à haute pression dans le ferroélectrique modèle  $\text{PbTiO}_3$ , alors que cette propriété n'avait été observée auparavant que pour des solutions solides complexes dans les conditions normales de pression. Ce dernier résultat démontre de nouveau l'intérêt de revenir à des systèmes plus simples, même pour comprendre le phénomène de piézoélectricité géante des structures pérovskites complexes.

En résumé, les études récentes d'oxydes fonctionnels illustrent que l'utilisation de la haute pression se révèle être un outil de choix pour mieux les comprendre, et également pour en extraire de nouveaux phénomènes liés à la liaison chimique et à la physique des orbitales. A ce titre, nous sommes convaincus qu'une confrontation entre théorie et expérimentation est nécessaire pour faire progresser cette thématique de recherche.

Enfin, bien que nos études et celles de la littérature sur l'effet des hautes pressions soient de nature académique, nous pensons que ce type d'études fondamentales a le potentiel de conduire à la découverte de nouveaux matériaux technologiquement novateurs, tout comme cela a déjà été démontré par le passé pour d'autres pérovskites.

## Remerciements

Les auteurs remercient I.A. Korner et L. Bellaïche du Département de physique de l'Université de l'Arkansas (E.-U.) pour les discussions et les calculs *ab initio* sous pression.

## Références

- [1] Mitchell R.H., *Pervoskites: Modern and Ancient*, Almaz Press, Ontario (Canada), 2002.
- [2] Helmolt R.V., Wecker J., Holzapfel B., Schultz L., Samwer K., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, p. 2331.
- [3] Park S.E., Shrout T.R., *J. Appl. Phys.*, **1997**, 82, p. 1804.
- [4] Park S.E., Hackenberger W., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, p. 11.
- [5] Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura T., *Nature*, **2003**, 426, p. 55.
- [6] Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R., *Science*, **2003**, 299, p. 1719.
- [7] Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D., *Science*, **2006**, 311, p. 1270.
- [8] Kreisel J., Glazer A.M., Bouvier P., *Fundamental Physics of Ferroelectrics 2004*, Williamsburg (E.-U.), février 2004.
- [9] Yasuda N., Ohwa H., Oohashi J., Nomura K., Terauchi H., Iwata M., Ishibashi Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1997**, 66, p. 1920.
- [10] Samara G.A., Venturini E.L., *Phase Transitions*, **2006**, 79, p. 21.
- [11] Samara G.A., *AIP Conf. Proc.*, **2000**, 535, p. 344.
- [12] Kreisel J., Glazer A.M., Bouvier P., Lucazeau G., *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, p. 174106.
- [13] Kreisel J., Dkhil B., Bouvier P., Kiat J.M., *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, p. 172101.
- [14] Kreisel J., Bouvier P., Dkhil B., Thomas P.A., Glazer A.M., Welberry T.R., Chaabane B., Mezouar M., *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, p. 014113.
- [15] Chaabane B., Kreisel J., Dkhil B., Bouvier P., Mezouar M., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, p. 257601.
- [16] Chaabane B., Kreisel J., Bouvier P., Lucazeau G., Dkhil B., *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, p. 134114.
- [17] Trujillo S., Kreisel J., Jiang Q., Smith J.H., Thomas P.A., Bouvier P., Weiss F., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2005**, 17, p. 6587.
- [18] Janolin P.E., Dkhil B., Bouvier P., Kreisel J., Thomas P.A., *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, p. 094128.
- [19] Bouvier P., Kreisel J., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2002**, 14, p. 3981.
- [20] Samara G.A., Sakudo T., Yoshimitsu K., *Phys. Rev. Lett.*, **1975**, 35, p. 1767.
- [21] Angel R.J., Zhao J., Ross N.L., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 025503.
- [22] Tohei T., Kuwabara A., Yamamoto T., Oba F., Tanaka I., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94, p. 035502.
- [23] Kornev I.A., Bellaïche L., Bouvier P., Janolin P.-E., Dkhil B., Kreisel J., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 196804.
- [24] Kadomtseva A.M., Popov Y.F., Pyatakov A.P., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.É., Viehland D., *Phase Transitions*, **2006**, 79, p. 1019.
- [25] Wang Y.P., Zhou L., Zhang M.F., Chen X.Y., Liu J.-M., Liu Z.G., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, p. 1731.
- [26] Ederer C., Spaldin N.A., *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, p. 014113.
- [27] Kreisel J., Haumont R., Bouvier P., *Physical Review B*, **2007**, soumis.
- [28] Haumont R., Kreisel J., Bouvier P., *Phase Transitions*, **2006**, 79, p. 1043.
- [29] Rouquette J., Haines J., Bormand V., Pintard M., Papet P., Bousquet C., Konczewicz L., Gorelli F.A., Hull S., *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, p. 014108.
- [30] Rouquette J., Haines J., Bormand V., Pintard M., Papet P., Marshall W.G., Hull S., *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, p. 024112.
- [31] Wu Z., Cohen R.E., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 037601.



J. Kreisel



P. Bouvier



B. Dkhil



R. Haumont



P.-E. Janolin

### Jens Kreisel (auteur correspondant)

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire des matériaux et du génie physique, à l'INP Grenoble-Minatec\*. Il a reçu la **Médaille de bronze du CNRS en 2005**. Il est également éditeur en chef de la revue internationale *Phase Transitions* et membre nommé du conseil scientifique du département de Chimie au CNRS.

Photo : © CNRS Photothèque/Bérangère Haëgy.

### Pierre Bouvier

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces, CNRS, INP Grenoble.

### Brahim Dkhil

est maître de conférences au Laboratoire Structures, propriétés et modélisation des solides, CNRS, École Centrale de Paris.

### Raphaël Haumont

est maître de conférences au Laboratoire de physico-chimie de l'état solide, ICMMO, CNRS, Université Paris 11.

### Pierre-Eymeric Janolin

est doctorant au Laboratoire Structures, propriétés et modélisation des solides, CNRS, École Centrale de Paris.

\* Laboratoire des matériaux et du génie physique, BP 257, INP Grenoble Minatec, 3 parvis Louis Néel, 38016 Grenoble Cedex.  
Courriel : kreisel@inpg.fr

# Université en Ligne : « des ressources pour un premier cycle sur mesure en sciences »



## Les spectroscopies infrarouge, masse, RMN du $^1\text{H}$ et du $^{13}\text{C}$

Michel Rouillard, Stéphane Le Saint et Jean-Pierre Rabine

<b>Résumé</b>	Cet article présente l'Université en Ligne, et plus particulièrement le module sur les spectroscopies disponible sur son site.
<b>Mots-clés</b>	<b>Université en Ligne, enseignement, spectroscopie, RMN <math>^1\text{H}</math> et <math>^{13}\text{C}</math>, infrarouge, masse, tutoriel, exercices.</b>
<b>Abstract</b>	<b>University on Line: infrared, mass, NRM <math>^1\text{H}</math> and <math>^{13}\text{C}</math> spectroscopies</b> This article presents the "University on Line", and more particularly the module on the spectroscopies available on its website.
<b>Keywords</b>	<b>University on Line, teaching, spectroscopy, NMR <math>^1\text{H}</math> and <math>^{13}\text{C}</math>, infrared, mass, tutorial, exercises.</b>

L'Université en Ligne (UeL) est « un ensemble cohérent de ressources multimédias en sciences destiné aux étudiants des premiers cycles de l'enseignement supérieur et aux enseignants. [C'est] une réalisation du Réseau Universitaire des Centres d'Autoformation (RUCA) soutenue [à l'origine] par le Ministère de l'Éducation nationale et le Ministère de la Recherche pour développer de nouvelles formes d'apprentissage par les technologies de l'information et de la communication et participer à une large diffusion du savoir. » Telle est la définition de l'UeL donnée sur la page d'accueil de son site<sup>(1)</sup>.

En ce qui concerne la chimie, dix modules sont actuellement en ligne : Thermodynamique chimique ; Cinétique chimique ; Structure microscopique de la matière ; Introduction à la nomenclature en chimie organique ; Stéréoisomérie ; Chimie en solution aqueuse ; Effets électroniques ; Les spectroscopies ; Chimie des éléments *d* ; Chimie des éléments *p*. D'autre part, un module de chimie organique est en cours de réalisation. Chaque module correspond à un volume de 30 à 50 heures de formation.

Ces ressources ont été produites par plusieurs universités (Aix Marseille, Bordeaux 1, Grenoble 1, La Rochelle, Lille 1, Nancy 1, Nice, Paris 6, Paris 7, Paris 11, Toulouse 3 et Tours).

La diffusion de l'ensemble des ressources est gratuite pour tous les établissements d'enseignement publics francophones moyennant la signature d'une convention d'utilisation avec le CERIMES<sup>(2)</sup> qui est chargé de la diffusion. Cette convention autorise l'installation des modules sur le site Intranet de l'établissement et leur diffusion auprès des étudiants régulièrement inscrits. Une consultation directe gratuite en totale liberté est également disponible sur le site de l'UeL<sup>(1)</sup> (sélectionner le bouton « accès ressources », puis « chimie »).

Chaque module peut comprendre cinq activités principales : apprendre, observer, simuler, s'exercer et

s'évaluer, présentées sur l'ensemble des productions de l'UeL par des icônes bien identifiés et systématisés. Parallèlement à ces différentes activités, des outils d'accompagnement sont offerts à l'utilisateur : lexicque, documents, cahiers.

L'enseignant a plusieurs façons d'utiliser un module :

- soit en isoler des éléments pour les présenter dans son propre cours,
- soit en intégrer certaines parties dans d'autres environnements d'une plate-forme d'enseignement,
- soit en modifier certaines parties avec l'accord des auteurs du module.

Quant à l'étudiant, il utilisera le module en complément de cours, pour une remise à niveau ou une formation initiale.

Dans ce qui suit, seul le module sur les spectroscopies est présenté.

### Les spectroscopies

L'enseignement des méthodes spectroscopiques appliquées à l'élucidation des structures chimiques (infrarouge, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse) pose un problème pédagogique difficile à surmonter dans les conditions usuelles d'enseignement. En effet, la compréhension des bases théoriques de ces méthodes suppose un bagage en physique qui n'est généralement pas acquis par les étudiants. Il faut également souligner que certains modèles théoriques permettent de prévoir le spectre des composés les plus simples, mais peu d'outils « automatiques » sont vraiment disponibles pour l'opération inverse, à savoir : déterminer une structure inconnue à partir de ses spectres. Cette opération est encore largement empirique et il n'existe pas de solution systématique ; elle fait appel à des approches heuristiques<sup>(3)</sup> souvent implicites qui reposent sur l'expérience accumulée par l'analyste. Sur le

plan cognitif, cette expérience met en œuvre plusieurs niveaux de connaissances :

- connaissances factuelles des corrélations entre caractéristiques spectrales et éléments structuraux,
- connaissances procédurales des méthodes de déduction à appliquer dans des cas identifiables,
- connaissances heuristiques servant de guide à la recherche d'hypothèses et à leur mise à l'épreuve.

Compte tenu des remarques précédentes concernant les modèles théoriques, il est nécessaire de développer une présentation simplifiée de la théorie qui soit accessible au public concerné et néanmoins opératoire par rapport aux problèmes posés par l'interprétation spectrale. C'est dans cet esprit que nous avons développé depuis plusieurs années divers moyens d'enseignement de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton [1-2] et de la spectroscopie infrarouge [3-5]. Nous avons repris ces réalisations pour les adapter et les mettre à disposition dans l'Université en Ligne. Nous avons parallèlement développé la spectroscopie de RMN du carbone-13 ainsi que la spectrométrie de masse. Cinq modules ont été développés : quatre correspondant à chacune de ces techniques, le cinquième servant d'introduction à la spectroscopie. Ils sont présentés ci-dessous.

### Introduction aux spectroscopies

La chimie s'intéresse à la structure, aux propriétés et aux transformations de la matière. Sous ses aspects macroscopiques, la matière est visible ; il en est tout autrement à l'échelle microscopique, c'est-à-dire atomique et moléculaire. On ne peut pas voir directement les molécules mais les spectroscopies sont les « yeux du chimiste ».

Cette introduction présente les notions nécessaires à la compréhension des différentes spectroscopies. On y traite de niveaux d'énergie, des ondes électromagnétiques, d'interaction onde/matière..., ce qui permet de présenter les différents types de spectroscopies : photoélectroniques, électroniques, vibrationnelles, rotationnelles, magnétique et spectrométrie de masse. Cette introduction ne comporte qu'une partie « apprendre ».

### Spectrométrie infrarouge

L'ensemble d'apprentissage développé avec le Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM, Paris) [4-5] n'étant plus distribué, nous avons repris une grande partie de son contenu pour réaliser ce module.

La partie « apprendre » comporte cinq chapitres : une présentation de l'infrarouge, les vibrations moléculaires, les vibrations d'élongation, les fonctions, et les méthodes d'interprétation. A la différence d'un livre qui est un support statique, nous avons essayé d'apporter un élément de plus à la compréhension des phénomènes en incluant (quand cela était possible) des animations qui permettent de mieux appréhender les concepts. Concernant l'infrarouge, des simulations de vibrations sont proposées. Certaines parties comportent également des exercices interactifs qui attirent l'attention de l'utilisateur sur les conséquences de tel ou tel concept (comme le modèle de l'oscillateur harmonique).

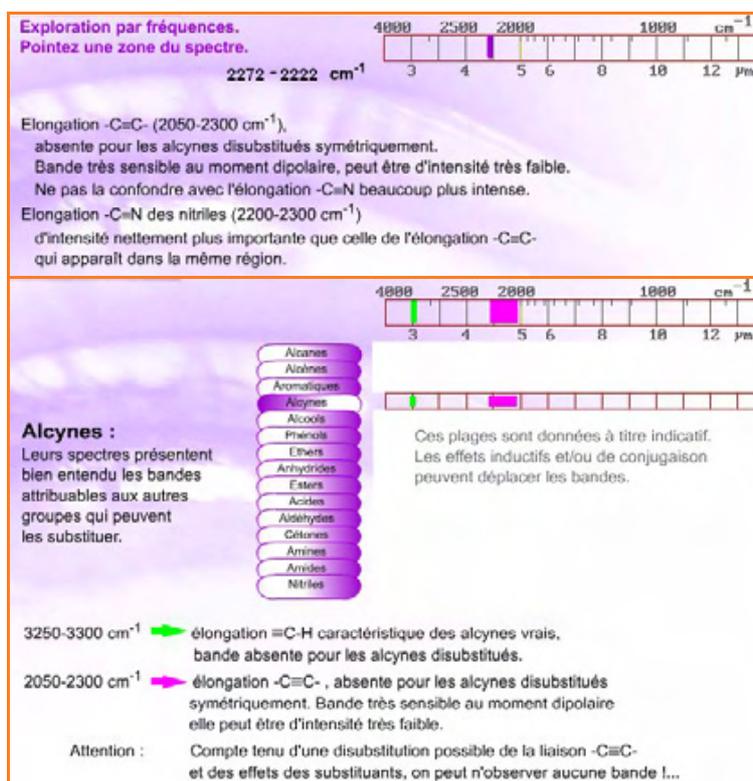


Figure 1 - En haut, l'exploration par fréquences ; en bas, l'exploration par groupes.

La partie « observer » permet d'explorer à sa guise la base de données IR utilisée dans le module (figure 1) :

- Consultation par fréquences : on pointe une région du spectre à l'aide de la souris et l'ensemble des attributions possibles correspondant à la plage de fréquences est affiché.

- Consultation par groupes : on choisit un groupe fonctionnel dans la liste proposée et les plages des bandes caractéristiques de ce groupe sont affichées.

Cette partie permet également de consulter l'ensemble des spectres IR étudiés dans le module regroupés par familles chimiques dans une « spectrothèque ». Enfin, « A voir... » comprend quatre séries de vingt-cinq spectres présentés aléatoirement. Pour chaque spectre, la formule développée du composé correspondante est affichée.

### Aspects techniques

D'un point de vue technique, l'UeL constitue un site web qui peut être installé sur tout type de serveurs, par exemple : serveur Web IIS4 sous NT4, serveur Web Apache sous Linux ou Unix. Certains modules nécessitent l'installation de « plug-in » (Flash d'Adobe, Quicktime d'Apple pour les vidéos). Le module sur les spectroscopies ne contient pas de vidéos.

Dans le module sur les spectroscopies, toutes les phases interactives, animations, exercices, autoévaluation, ont été réalisées avec le logiciel Flash d'Adobe qui permet de générer des fichiers lisibles sur tous les ordinateurs et utilisables avec tous les navigateurs et la majorité des plates-formes actuelles. Pour se servir de ce module, l'utilisateur doit donc charger le « plugin flash » (gratuit) nécessaire à la lecture des fichiers. Un système de détection de la présence du plug-in est mis en place sur la page de garde du module et avertit donc l'utilisateur de la nécessité de charger ou non cet utilitaire.

Certaines parties de la formule, certaines bandes du spectre sont « sensibles » : en glissant la souris sur ces zones, des commentaires sont affichés qui mettent en valeur la correspondance entre la partie de la formule qui provoque l'apparition de bandes à tel ou tel endroit. L'utilisateur peut ainsi mieux se rendre compte de la raison de la présence de telle ou telle bande à tel endroit en regard avec la formule du composé. Ainsi, dans l'exemple présenté *figure 2*, en positionnant la souris sur l'oxygène ou en la situant sur une des bandes désignées par une flèche violette, il fait apparaître le commentaire relatif aux caractéristiques des bandes des fonctions époxydes.



Figure 2 - Exploration interactive du spectre IR d'une époxyde.

La partie « s'exercer » propose des exercices portant sur les fonctions et sur l'interprétation des spectres (reconnaissance de fonctions, utilisation des données de la formule brute du composé et de son spectre IR, choix entre isomères). Plus de 150 spectres sont offerts à l'étude. Ces exercices ont pour objet de consolider les acquisitions de la partie tutorielle en montrant de nombreux exemples complémentaires. L'étudiant fait les exercices pour s'entraîner et de fait, la séquence d'exercices n'est pas contraignante. Des aides et des requêtes (comme la consultation de la base de données IR) sont mises à sa disposition pour lui permettre de ne pas rester « bloqué » sur la recherche d'une réponse.

En ce qui concerne le traitement des réponses, tout est fait pour que les commentaires soient pertinents et circonstanciés de manière à remédier à l'erreur détectée. L'erreur à une question donnée est l'occasion de nouvelles explications sur un concept qui a été mal assimilé. A partir de ce principe, l'étudiant se rend vite compte que l'erreur n'est pas sanctionnée mais qu'elle est également pour lui un moyen efficace de consolider ses connaissances et/ou de les parfaire... Cette constatation l'amène à se sentir libre de s'exprimer sans crainte d'une quelconque notation.

Trois séries d'exercices sur l'interprétation des spectres sont proposées :

- Reconnaissance d'une fonction : d'un seul coup d'oeil, l'étudiant doit être capable de dire que le composé présente telle ou telle fonction...
- Un spectre et la formule brute... : il faut savoir utiliser cette dernière à bon escient. Trois manières de faire ces exercices sont proposées qui diffèrent par le nombre de ressources et l'aide offertes.
- Un spectre et six formules développées possibles : à quel isomère correspond le spectre ? Il s'agit de reconnaître la fonction chimique du composé entre plusieurs possibilités.

D'autre part, on trouve des exercices traditionnels : un spectre et la formule brute du composé correspondant sont affichés, il faut trouver la formule développée du composé. La consultation de la base de données IR est possible. Un bouton permet d'accéder à la solution qui est accompagnée de commentaires sur ce qu'il fallait « voir » dans le spectre. Ces exercices sont également réunis dans un cahier que l'étudiant peut imprimer pour travailler « hors réseau ». Un autre cahier contenant toutes les tables de données IR peut également être imprimé.

« L'autoévaluation » comporte trois épreuves, chacune d'entre-elles comportant dix exercices tirés au hasard parmi la collection des trois séries sur l'interprétation des spectres précédents. La consultation des tables de données IR est permise. Seule la première réponse fournie compte. A la fin des exercices, un bilan affiche le nombre d'exercices correctement résolus dans la série. Nous avons pris le parti de ne pas juger l'apprenant en lui attribuant une note définitive. Nous lui affichons le bilan de son évaluation et considérons qu'il est « assez grand » et « responsable » pour en tirer les conséquences sur le résultat de son apprentissage, se juger lui-même et s'évaluer à nouveau s'il le désire.

## Spectrométrie de masse

Ce module inédit sur la spectrométrie de masse contient également les mêmes activités que les autres modules. L'utilisateur ne sera pas perturbé en passant d'un module à un autre, il retrouvera les mêmes points de repères dans chacune de ses études. On distingue toujours la partie tutorielle, la partie exercices et l'autoévaluation, chaque partie pouvant offrir également des ressources permettant de faire des recherches de données.

La partie « apprendre » présente quatre grandes parties : Principe et appareillage ; Le pic parent (un formidable laboratoire de statistiques...); La fragmentométrie (faire ou défaire le puzzle... ou le « Lego » moléculaire); Échelles de fragments (généralement observés pour telle ou telle famille organique).

### Principe et appareillage

Dès le début de ce module, l'attention de l'apprenant est attirée sur le parti pris de ne traiter essentiellement que de l'interprétation du spectre de masse (par ionisation électronique), l'objectif principal de cet ensemble d'apprentissage étant l'élucidation structurale. Il est difficile de parler de spectre de masse sans un minimum de connaissances relatives aux ions, aux fragmentations, et sans aborder le principe de la séparation et du comptage des ions. Après avoir évoqué l'explosion des techniques, toujours actuelle en spectrométrie de masse, nous avons choisi d'illustrer pas à pas la réalisation d'un spectre à partir du schéma classique de l'analyseur électromagnétique qui se prête à des simulations accessibles et pédagogiques et dont le paramétrage est saisi par l'utilisateur (choix des intensités du champ électrique d'accélération et de l'induction magnétique). Quelques recherches d'accord entre ces deux valeurs pour l'obtention d'une détection, appliquées à des masses différentes, donnent une bonne approche du phénomène et préparent au principe du balayage également illustré (*figure 3*). Il est évident qu'un produit didactique présentant l'ensemble des techniques

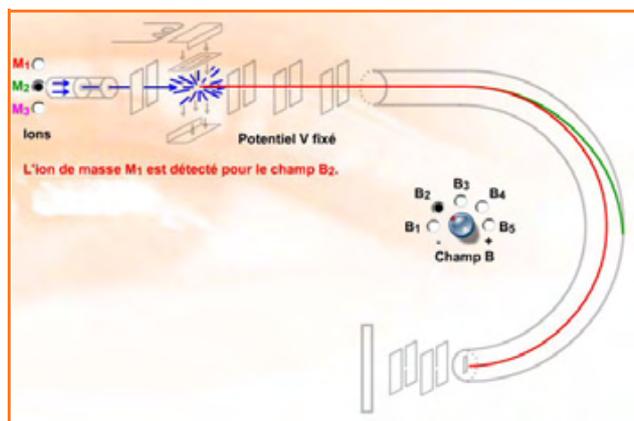


Figure 3 - Apprentissage interactif du principe du balayage.

d'introduction et d'analyse des ions, avec des animations adéquates lorsque c'est possible, serait le bienvenu.

Après avoir assisté à la réalisation d'un spectre obtenu par balayage du champ magnétique, l'utilisateur peut plus aisément passer à l'étude des spectres de masse. Pour tous les spectres présentés, la liste des valeurs  $m/z$  des pics observés et leur pourcentage relatif sont affichés (figure 4).

Après avoir assisté à la réalisation d'un spectre obtenu par balayage du champ magnétique, l'utilisateur peut plus aisément passer à l'étude des spectres de masse. Pour tous les spectres présentés, la liste des valeurs  $m/z$  des pics observés et leur pourcentage relatif sont affichés (figure 4).

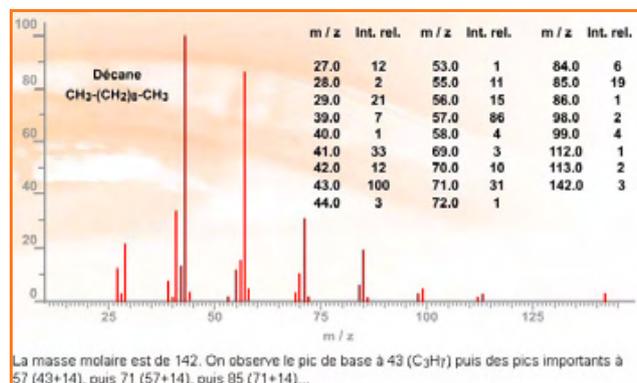


Figure 4 - Le spectre du décane.

### Le pic parent

Pour le pic parent, une attention particulière est portée à l'analyse des ions les plus lourds : d'une part, celle-ci est décisive dans l'étude des fragments, notamment des non chargés issus du pic parent, et d'autre part, elle permet d'éviter certains pièges comme l'absence de pic moléculaire ou la présence d'impuretés. Les combinaisons isotopiques sont longuement développées et un mode de calcul accessible est donné (distribution binomiale) permettant d'accéder aux combinaisons isotopiques les plus complexes et les plus spectaculaires (plusieurs Cl et Br), illustrées à chaque fois par des spectres. On peut contourner ce « laboratoire de statistiques » et utiliser directement des tables, mais ce serait dommage car cette approche peut atténuer quelques allergies aux mathématiques en les illustrant par des exemples naturels.

La haute résolution est abordée et un traitement en parallèle des notions de masse moléculaire en u et de masse molaire en g/mol est donné pour bien ancrer ces deux notions souvent confondues par nos étudiants. Des tableaux d'accès faciles permettent les calculs soit de la masse moléculaire de P, ion parent constitué des seuls isotopes légers en u, soit de la masse molaire en gramme.

Le cas des pics parents absents est également traité et illustré, avec une méthode de calcul de la vraie masse moléculaire (à condition de disposer d'une microanalyse).

### La fragmentométrie

L'étude des ions est introduite par l'énoncé de règles de stabilité et l'exposé des modes de coupures les plus classiques. L'approche de ces mécanismes de coupure est abordée, à mi-chemin des tendances extrêmes qui consistent à prétendre tout expliquer par des mécanismes ou à s'en dispenser totalement. Les formalismes classiques sont introduits, avec la notion de cation radicalaire et de cation, associés aux règles de parité soit électronique soit de masse, qui ne sont pas toujours aisées à enseigner.

Après cette introduction générale à la fragmentation, suivent des descriptions des tendances les plus observées dans les grandes familles de la chimie organique. Nous avons choisi d'insister fortement sur l'apprentissage de l'échelle des ions remarquables des hydrocarbures, « colonne vertébrale » des molécules saturées, représentant les groupes alkyles. Par la suite, pour tout ion observé, une approche se référant à ces quelques valeurs de base est introduite. Pour chaque famille fonctionnelle, les fragments caractéristiques sont ainsi associés à ceux de l'échelle saturée de référence. Des tableaux permettent d'obtenir une génération automatique des décompositions en combinaisons atomiques des masses observées, mais l'apprentissage raisonné par incrémentation nous a paru utile lors de l'apprentissage. Ainsi dans le cas des groupements carbonyles, l'ajout d'un oxygène (+ 2u) est neutralisé par la présence de l'insaturation (- 2u), ce qui conduit à l'observation des mêmes masses (à faible résolution) que pour les alcanes. Les règles d'intensité et les mécanismes de Mac Lafferty trouvent alors tout leur intérêt. Concernant ces mécanismes, un tableur est proposé qui permet de jouer sur la nature de la fonction contenant le groupement carbonyle concerné et les ramifications possibles sur les différentes chaînes envisageables (figure 5). Par simple choix (à la souris) dans les cases proposées, on peut faire défiler les fragments de base toujours pairs, sauf en présence d'azote, puis les incrémenter modulo 14u (correspondant à l'ajout d'un  $CH_2$ ) en choisissant d'allonger ou de ramifier les chaînes.

La partie « observer » permet de consulter la spectrothèque qui regroupe l'ensemble des 170 spectres de masse étudiés dans le module. Comme précédemment, les images des formules chimiques et des spectres sont téléchargeables et utilisables directement pour les besoins de l'enseignement.

Pour la partie « s'exercer », il est relativement difficile de faire des exercices sur les spectres de masse « seuls » ; ces spectres étant en effet souvent utilisés pour conforter une hypothèse émise lors de l'examen des données d'autres spectroscopies. Dans la mesure où les modules de spectroscopie (IR, RMN et masse) peuvent être étudiés indépendamment les uns des autres, nous avons conçu trois

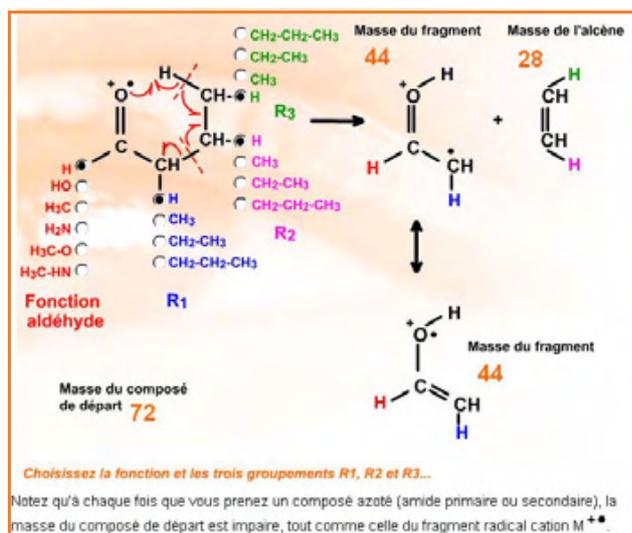


Figure 5 - Réarrangement de Mac Lafferty : un tableau permet de jouer sur la nature de la fonction contenant le groupement carbonyle concerné et les ramifications possibles sur les différentes chaînes envisageables.

types d'exercices concernant uniquement les spectres de masse :

- Quinze exercices d'attribution : trois formules développées et trois « parties finales » de leurs spectres de masse sont affichées. En regardant les intensités relatives des pics P, P + 1, P + 2..., il s'agit de dire à quelle formule correspond tel ou tel spectre (figure 6).
- Quinze exercices de choix de spectres : une formule développée et trois spectres de masse sont présentés. Il faut trouver auquel des trois spectres peut correspondre la formule affichée.
- Quinze exercices de choix de formules : un seul spectre de masse et trois formules développées sont affichées. Il faut attribuer le spectre à l'une de ces trois formules.

« L'évaluation » consiste en une série de trois fois quatre exercices tirés aléatoirement dans les trois séries d'exercices de la collection précédente.

### Spectrométrie de RMN du proton

Dès 1978, nous avons développé un ensemble d'autoformation à la RMN du <sup>1</sup>H [1]. Ce module est la transposition de ce multimédia sur support informatique.

Dans la section « apprendre », on trouve trois parties distinctes : la théorie simplifiée, les déplacements chimiques et les couplages spin-spin. Il est fortement conseillé à l'utilisateur qui ne connaît pas la RMN d'aborder les différentes parties dans cet ordre. Bien entendu, en seconde lecture, il pourra aborder n'importe quel chapitre, sous-chapitre ou paragraphe de son choix. Tous les modules sont conçus sans imposer de mode de parcours rigide.

La théorie simplifiée présente les propriétés magnétiques caractéristiques des noyaux, les moments cinétiques, magnétiques, le rapport gyromagnétique, le phénomène de précession, la fréquence de Larmor, les aspects énergétiques, et finalement le phénomène de résonance et la relaxation nucléaire. Pour simplifier, en se basant sur un appareil dans lequel la fréquence est constante et où l'on ne modifie que le champ émis par l'aimant, on introduit la notion d'écran due

aux électrons qui gravitent autour du noyau et le concept de déplacement chimique. Le choix d'un appareillage à fréquence constante et à champ variable nous a permis d'introduire une représentation vectorielle du champ, et donc une visualisation des différentes altérations ou contributions. Ce recours à une représentation vectorielle est très apprécié par les étudiants qui la préfèrent à une présentation plus abstraite utilisant les constantes d'écran.

La section sur les déplacements chimiques regroupe une vingtaine de pages dans lesquelles sont introduites toutes les notions nécessaires à la détermination de l'environnement d'un proton ou d'un groupe de protons au vu du déplacement chimique du signal correspondant. Réciproquement, à partir de l'examen d'une formule développée, l'étudiant devra être capable d'estimer la valeur du déplacement chimique d'un proton ou d'un groupe de protons en fonction de son environnement. Pour toutes ces déterminations, l'étudiant peut et doit utiliser les tables de déplacements chimiques. Elles sont mises à sa disposition dans le module à chaque fois que nécessaire et une version imprimable est incluse dans le cahier de ressources.

La partie tutorielle du module sur les couplages spin-spin offre également un choix d'une vingtaine de pages. Après avoir mis en évidence les conséquences de l'interaction spin-spin, l'examen détaillé des effets de champs sur les spins des noyaux permet d'expliquer les modifications à apporter au champ magnétique émis par l'aimant pour l'observation de la résonance. Ces modifications de champs conduisent au dédoublement du signal dans le cas d'un couplage avec un seul autre proton. La nomenclature alphabétique utilisée en RMN est ensuite détaillée et les différentes multiplicités observées dans les systèmes AX, AB, AMX, AX<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>, AX<sub>6</sub>, A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, etc. sont expliquées.

Le tutoriel permet finalement d'explorer un spectre d'apparence assez difficile à interpréter : celui du système allylique. On arrive ici à la limite de l'interprétation au premier ordre. Les derniers chapitres sont d'ailleurs consacrés à ce sujet et à l'examen de cas particuliers comme celui du couplage hétéronucléaire H---F. Il faut en effet alerter l'étudiant qu'il existe d'autres noyaux susceptibles de donner des signaux en RMN, et le cas du fluor est intéressant à ce propos puisque les couplages observés sont très caractéristiques.

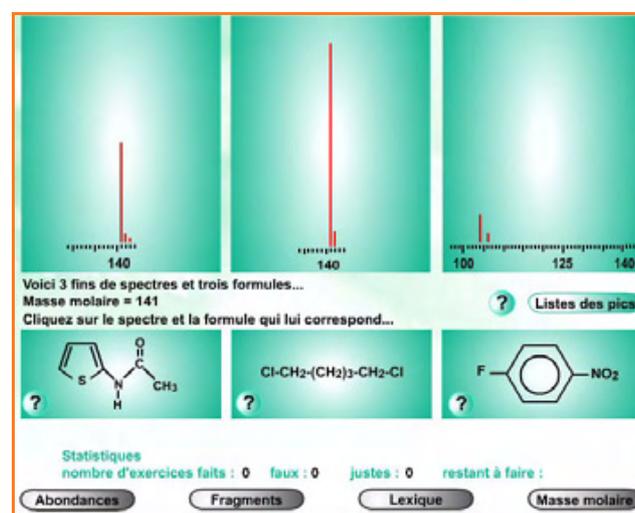


Figure 6 - Exemple d'exercice d'attribution.

La partie « simuler » permet d'explorer à sa guise la base de données des déplacements chimiques utilisée dans le module. Il est possible de consulter :

- les tables générales des fonctions chimiques (protonées),
- les tables des groupes  $\text{CH}_3$ -,  $-\text{CH}_2$ - et  $>\text{CH}$ - subissant un effet d'environnement d'une fonction chimique située en position alpha ou bêta,
- les tables des  $-\text{CH}_2$ - subissant un double environnement de fonctions chimiques situées en alpha,
- les tables des déplacements chimiques des protons aromatiques. Le déplacement chimique de ces protons peut être estimé également en fonction des différents substituants du noyau. Il suffit de cliquer sur un proton pour le substituer par un groupe fonctionnel et les déplacements chimiques des protons restants sur le noyau aromatique sont affichés (figure 7).

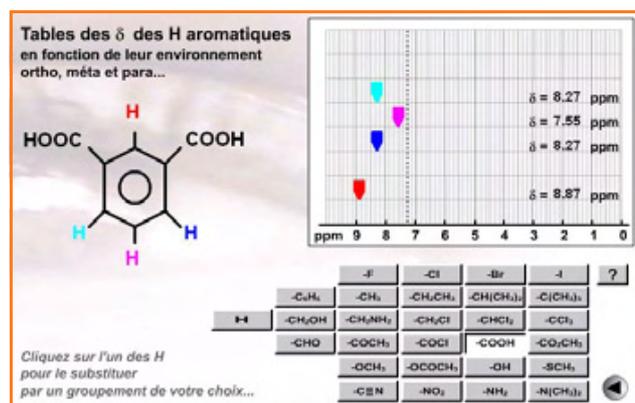


Figure 7 - Les déplacements chimiques des protons aromatiques sont donnés en fonction des substituants du noyau.

On peut aussi simuler les différentes multiplicités des signaux en fonction des valeurs des couplages qui affectent le groupe de protons considéré (simulation au premier ordre). Bien entendu, ces ressources (les tables et le simulateur de multiplicités) sont accessibles dans cette partie « simuler », mais également dans d'autres parties du module.

La partie « observer » nous montre quarante spectres ne présentant aucun couplages spin-spin ou quarante autres spectres présentant au moins un couplage spin-spin. La formule développée d'un composé organique et son spectre RMN sont affichés. En survolant les différents groupes de protons de la formule développée avec la souris, on observe les signaux correspondants. Réciproquement, en survolant les différents signaux du spectre, on observe les groupes de protons qui correspondent. Un commentaire général sur l'interprétation du spectre est donné pour chaque spectre.

Enfin, dans la spectrothèque, nous avons regroupé l'ensemble des 170 spectres étudiés dans ce module. L'utilisateur peut s'accaparer toutes les images (formules développées et spectres) au format jpeg et s'en servir pour illustrer ses notes ou son cours. Dans cette spectrothèque, les composés sont rangés en fonction de leur formule brute. Dès la fin de l'étude des déplacements chimiques, il est possible de faire des exercices sans avoir appréhendé la notion de couplage spin-spin. Dans ces séries, la présentation d'un exercice peut se faire d'une manière aléatoire, si bien que deux étudiants travaillant côte à côte n'obtiendront pas

la même séquence d'exercices. On peut accéder également directement à un exercice en précisant son numéro.

La partie « s'exercer » propose des exercices sur les déplacements chimiques et sur le couplage spin-spin, ainsi que des cahiers.

• *Exercices sur les déplacements chimiques :*

- Série d'exercices sur la notion d'isochronie : une formule est affichée, il faut trouver le nombre de signaux que l'on peut attendre pour ce composé. Une aide contextuelle est offerte. Si la réponse est bonne, le spectre du composé est affiché et les signaux avec les groupes de protons correspondant sont affichés en couleurs.
- Série d'exercices sur les attributions : une formule et son spectre sont affichés. Il faut mettre en regard chaque signal avec le groupe de protons qui lui correspond. L'utilisateur clique sur un signal puis sur le groupe de protons correspondant (ou inversement). En cas de mauvaise attribution, un message circonstancié est affiché.
- Choix d'une formule : un seul spectre et six formules sont présentés. Il s'agit de trouver la bonne formule.
- Choix d'un spectre : une formule développée et trois spectres sont présentés. Il faut trouver auquel des trois spectres peut correspondre la formule affichée (figure 8).

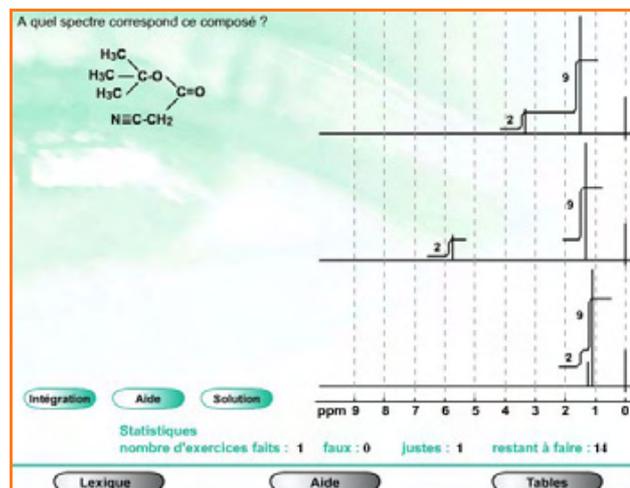


Figure 8 - Saurez-vous retrouver le spectre qui correspond à la formule affichée ?

- Et quatre séries de vingt exercices traditionnels dans lesquels on présente le spectre et la formule brute d'un composé. Le but est alors de trouver la formule développée. Aucun commentaire n'est fait.

• *Exercices sur les couplages spin-spin :*

Le nouveau paramètre proposé ici est le couplage, et une initiation à l'étude des multiplicités est donc introduite par des exercices sur le nombre de raies. Une formule développée est affichée. Un groupe de protons est encadré et les valeurs des différents couplages auxquels il est soumis sont données. En fonction de celles-ci, l'utilisateur doit indiquer le nombre de raies qui composera le signal. Puis les mêmes types d'exercices vus précédemment pour l'apprentissage du déplacement chimique seul sont proposés : exercices sur les attributions, choix de formule, choix de spectre (figure 9) et 90 exercices traditionnels présentés en quatre séries.

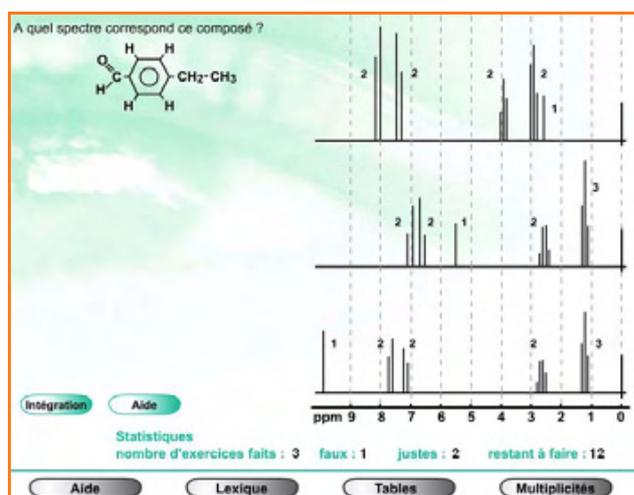


Figure 9 - Quelle multiplicité de raies correspond à la formule ?

#### • Les cahiers :

Pour que l'utilisateur puisse travailler « hors ligne », trois cahiers peuvent être imprimés :

- un cahier de ressources contenant la base de données des déplacements chimiques avec les différentes tables générales, influences en alpha, en bêta ou les tables de double influence en alpha, ainsi que les tables des principales valeurs de constantes de couplage ;
- un cahier regroupant les 80 exercices traditionnels sur les spectres ne présentant pas de couplages spin-spin ;
- un cahier comprenant les 90 exercices traditionnels sur des spectres comprenant au minimum deux signaux affectés d'au moins un type de couplage.

Deux « évaluations » sont possibles : la première concerne l'étude des déplacements chimiques (avec des spectres sans couplages spin-spin), et la seconde est relative aux spectres comportant au moins deux signaux affectés par un couplage spin-spin. Dans les deux cas, l'évaluation consiste en douze exercices à faire tirés parmi les quatre séries détaillées précédemment. De ce fait, si l'utilisateur a effectué l'ensemble des exercices proposés auparavant, il n'aura aucune mauvaise surprise dans ces évaluations.

### Spectrométrie de RMN du carbone-13

Le module de RMN du  $^{13}\text{C}$  se présente de manière analogue à celui sur la RMN du  $^1\text{H}$  et les mêmes activités y sont développées. Il est évident que pour une meilleure compréhension du cours sur le  $^{13}\text{C}$ , l'utilisateur a intérêt à avoir déjà appréhendé et terminé sa formation à la RMN du  $^1\text{H}$ . En effet, toute la partie du cours sur la « théorie simplifiée » de la RMN développée précédemment n'est pas reprise dans ce module mais s'applique bien entendu également à la RMN du  $^{13}\text{C}$ .

Dans la partie « apprendre », trois grandes parties sont développées :

- l'observation du carbone en RMN, sa complexité (sensibilité et rareté) et les différents spectres (principalement Broad Band ou BB, Off Resonance ou OR et DEPT) ;
- les paramètres du  $^{13}\text{C}$  (déplacements chimiques, couplages, temps de relaxation) ;
- et enfin, nous avons particulièrement développé une partie sur une méthodologie d'interprétation qui reprend une

interprétation systématique (en plusieurs étapes) des spectres de six composés représentant des cas particuliers d'analyse.

Pour chaque composé, nous présentons toujours les trois types de spectre (BB, OR et DEPT) et quand cela est nécessaire, nous n'avons pas hésité à « jouer des couleurs » pour une meilleure vision et attribution des signaux. De plus, ces exemples d'interprétation permettent de montrer l'utilisation des différents simulateurs que nous avons mis au point pour l'estimation des déplacements chimiques des carbones en fonction de leur environnement.

Concernant la méthodologie d'interprétation des spectres, deux outils originaux sont introduits :

- le compteur d'atomes d'hydrogène (portés par les carbones) qui permet, une fois les problèmes d'isochronie réglés, de déduire la présence ou non d'hydrogènes fonctionnels de type OH, NH... ;

- le compteur d'insaturation qui, partant d'un séquençage standard des plages de déplacements chimiques associés à des hybridations du carbone, permet d'approcher et de compter les centres d'insaturation (apparement) concernés par ces hybridations et de détecter ainsi soit la présence de cycles, soit d'« intrus » tels que des carbones en général absents de la plage concernée.

La partie « simuler » est consacrée à la prévision des déplacements chimiques des carbones en fonction de leur environnement, large domaine d'étude qui a conduit à l'élaboration de systèmes incrémentaux permettant d'obtenir des valeurs proches de celles observées dans les spectres expérimentaux. Il en résulte un foisonnement de tables d'incrément mis à la disposition des utilisateurs. Dans le cadre de ce module, nous n'avons pas repris toutes les tables offertes, mais uniquement certaines qui nous ont semblé nécessaires à cette première approche pédagogique de la RMN du  $^{13}\text{C}$ . Il va de soi que le spécialiste de la technique trouvera plus de précisions dans les données de la littérature scientifique traitant du sujet.

Afin de faciliter l'utilisation de ces données, nous avons construit différents simulateurs : alcanes mono- ou disubstitués par un groupe fonctionnel, alcènes, alcènes vinyliques, alcynes, aromatiques mono- ou polysubstitués, pyridines polysubstituées et des tables générales.

A titre d'exemple, le simulateur de déplacement chimique des carbones du cycle benzénique substitué est assez performant et d'une utilisation très souple (figure 10).

Tous les simulateurs de calcul des déplacements chimiques fonctionnent selon ces principes généraux. Il va de soi que les valeurs obtenues ne représentent que des situations moyennes et que certains effets stériques particuliers à la molécule considérée peuvent entrer en ligne de compte et affecter ces prévisions. A noter que nous avons principalement utilisé les tables d'incrément présentes dans l'ouvrage de Hans-Otto Kalinowski *et coll.* [6].

La partie « observer » contient une collection de cent spectres à voir en détails. En pointant la souris sur l'un des signaux des spectres Broad Band, Off Resonance ou DEPT, on fait apparaître le signal en couleur et le carbone de la formule correspondant apparaît également dans la même couleur. Il en est de même réciproquement. Parallèlement, un commentaire circonstancié est affiché.

La spectrothèque regroupe la collection des spectres étudiés dans le module qui sont classés par formule brute. Comme pour les autres modules, les images de la formule développée et des spectres sont réutilisables.

La partie « s'exercer » offre à l'utilisateur 160 exercices sur l'isochronie, les attributions, le choix de spectres ou de formules, et des exercices traditionnels dans lesquels on affiche les spectres BB, OR et DEPT et la formule brute du composé.

Comme dans les autres modules, l'utilisateur peut accéder aux ressources nécessaires pour résoudre la question posée (lexique, tables des déplacements...). Chacune de ses réponses donne lieu à l'affichage d'un commentaire circonstancié. Les commentaires ont été choisis de manière à tenir compte des erreurs prévisibles qui résultent de l'observation systématique des réponses des étudiants (figure 11).

Une seule évaluation offre une douzaine d'exercices tirés aléatoirement dans les quatre séries d'exercices précédents : isochronie, attributions, choix de spectres, choix de formules. Un bilan est affiché et l'apprenant peut faire cette évaluation le nombre de fois qu'il le désire, les mêmes « règles » précédentes étant appliquées.

## Conclusions

Bien qu'il n'existe pas à proprement parler d'une méthodologie d'interprétation des spectres IR, RMN ou de masse, nous avons essayé dans cet ensemble d'apprentissage de montrer à l'apprenant ce qu'il était important de « voir » dans chacun des types de spectres qui lui sont offerts dans sa quête de détermination structurale.

Nous lui avons montré qu'il était tout aussi important de tirer profit de la présence que de l'absence d'une bande dans une région donnée du spectre, de l'existence de couplages affectant ou n'affectant pas tel ou tel signal.

Il était par ailleurs tout aussi important de l'avertir que chacune des techniques spectroscopiques prise indépendamment l'une de l'autre pouvait être complètement improductive dans sa démarche d'élucidation structurale, mais que ces techniques étaient complémentaires l'une de l'autre et que la convergence de sa démarche d'analyse structurale ne pouvait se faire qu'en combinant les informations tirées d'une spectroscopie, vérifiées et confortées par une autre.

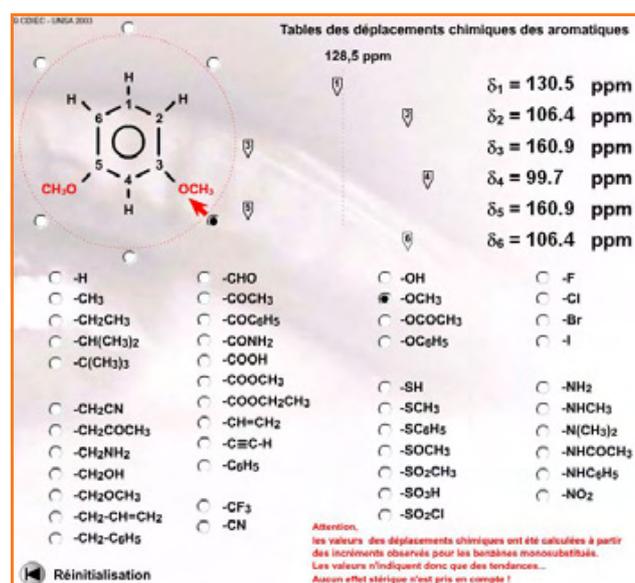


Figure 10 - Simulateur de déplacement chimique des carbones aromatiques.

Enfin, si c'est en « forgeant que l'on devient forgeron », c'est aussi en analysant beaucoup de spectres que l'on peut approfondir son expertise et c'est la raison pour laquelle nous avons essayé de fournir à l'utilisateur un maximum de spectres à interpréter. Nous espérons que cet ensemble d'auto-apprentissage aux spectroscopies pourra apporter aux enseignants et aux étudiants des ressources pour approfondir cet enseignement si important pour l'élucidation structurale. Vous pouvez utiliser ces ressources directement depuis votre ordinateur en vous connectant sur le site de l'UeL<sup>(1)</sup>.

A l'Université de Nice Sophia-Antipolis, en licences 2 et 3 de la filière chimie, ce cours est utilisé parallèlement aux enseignements de spectroscopie traditionnels, modifiés pour prendre en compte l'accompagnement de ce nouvel outil. En début de semestre de licence 3<sup>e</sup> année, les étudiants reçoivent un cd-rom reprenant le cours complet de spectroscopie de l'Université en Ligne, ainsi que le module de cinétique chimique (également produit par le CDIEC\*). Cela leur permet de travailler en tout lieu hors connexion réseau.

Si les conséquences sur les résultats restent à évaluer de manière objective, l'accueil de tels produits par les nouvelles générations d'étudiants « info-compatibles » est toujours très positif. Le travail personnel de ces mêmes étudiants reste pour sa part une interrogation pour tous les enseignants tant le poids de la note d'examen terminal pèse sur la gestion de leurs semestres. On peut dire cependant que les bons étudiants n'en sont que meilleurs, sans doute savent-ils mieux gérer leur temps, et que les « fous » d'informatique progressent nettement, aidés par leur engouement.

## Remerciements

Les auteurs remercient le professeur Daniel Cabrol-Bass, directeur du CDIEC\*, qui les a autorisés et encouragés dans la réalisation de ces modules d'autoformation aux spectroscopies.

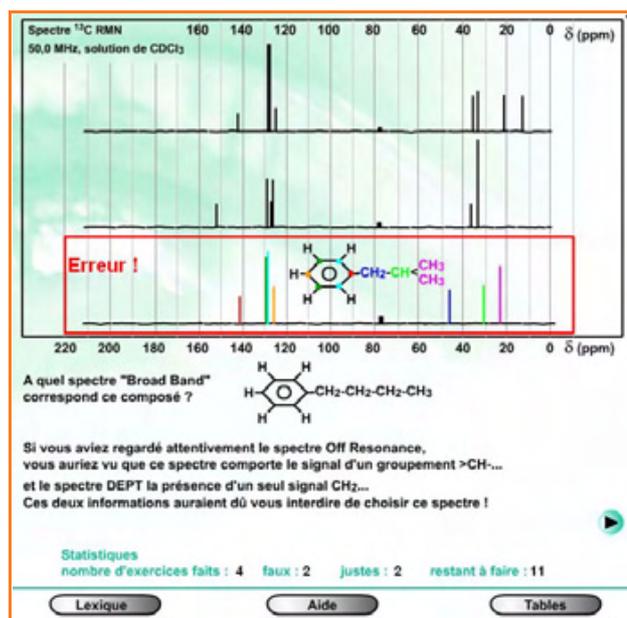


Figure 11 - En cas de mauvaise réponse, un message circonstancié s'affiche.

## Notes et références

- (1) <http://www.uel.education.fr>  
 (2) Centre de ressources et d'information sur les multimédias pour l'enseignement supérieur.  
 CERIMES Sfrs, 6 avenue Pasteur, 92170 Vanves.  
 Tél. : 01 41 23 08 80. Fax : 01 45 29 10 99.  
 Courriel : [info@sfrs.fr](mailto:info@sfrs.fr) - <http://www.cerimes.education.fr>  
 (3) Heuristique : servant à la découverte, notamment dans la recherche scientifique et épistémologique.  
 [1] Rabine J.-P., Rouillard M., Cabrol-Bass D., Luft R., Initiation pragmatique à la RMN du proton. Une expérience d'autoformation basée sur des techniques audiovisuelles et informatiques, *L'Act. Chim.*, mars 1984, p. 23.  
 [2] Rouillard M., Cabrol-Bass D., Formation à la détermination des structures chimiques. 1 - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton, *Le Bup*, nov. 1996, n° 788, vol. 90, p. 1627.  
 [3] Cabrol-Bass D., Rabine J.-P., Ricard D., Rouillard M., Forrest T.P., Irexpert, an infrared interpretation assistant, *J. of Chem. Educ.*, février 1993, 70(2), p. 120.  
 [4] Cabrol-Bass D., Rabine J.-P., Ricard D., Rouillard M., Genty C., Arnaud B., Prigent A., Autoformation à l'analyse organique par spectrométrie d'absorption infrarouge, *L'Act. Chim.*, juin-juillet 1993, p. 43.  
 [5] Rabine J.-P., Rouillard M., Cabrol-Bass D., Formation à la détermination des structures chimiques. 2 - Spectroscopie infrarouge, *Le Bup*, déc. 1996, n° 789, vol. 90, p. 1915.  
 [6] *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun (eds), John Wiley & Sons, 1988.



M. Rouillard

Michel Rouillard<sup>1</sup> est professeur, Stéphane Le Saint<sup>2</sup> est ingénieur d'études et Jean-Pierre Rabine<sup>3</sup> est ingénieur de recherches au Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie\*.



S. Le Saint



J.-P. Rabine

\* Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie (CDIEC), Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2.  
 Fax : 04 92 07 61 25.  
<http://www.unice.fr/cdiec>

1 Tél. : 04 92 07 61 16.

Courriel : [rouillard@unice.fr](mailto:rouillard@unice.fr)

2 Tél. : 04 92 07 61 23.

Courriel : [lesaint@unice.fr](mailto:lesaint@unice.fr)

3 Tél. : 04 92 07 61 23.

Courriel : [rabine@unice.fr](mailto:rabine@unice.fr)



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](mailto:edition@edif.fr)

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif  
de la revue *Actualité Chimique*

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

# Antoine Nicolas Guntz (1859-1935)

Normalien, collaborateur de Berthelot  
et directeur de l'Institut chimique de Nancy de 1909 à 1929

Marcel Guntz



Portrait d'Antoine Nicolas Guntz réalisé en 1925 par l'académicien Émile Friand (1863-1932), célèbre peintre lorrain.

**C**et article fait suite à la conférence présentée par Marcel Guntz lors de la réunion du Club Histoire de la chimie de la SFC le 4 décembre dernier.

L'année 2007 est riche en célébrations scientifiques. Parmi elles, le cent cinquantième de la Société Française de Chimie et le centenaire de la disparition de Berthelot. La vie et les travaux de ce dernier ont fait l'objet de nombreux articles et ouvrages ; à l'occasion de notre assemblée générale 2006, nous avons choisi d'entrer dans cette commémoration par une voie annexe. Il a trouvé une pépinière d'élèves à l'École normale supérieure. Souvent méconnus, peut-être d'ailleurs parce qu'ils avaient su s'émanciper de sa tutelle, plusieurs ont contribué par leurs travaux aux avancées de la chimie du premier quart du XX<sup>e</sup> siècle. Marcel Guntz a accepté de nous faire partager ses souvenirs et de nous exposer le parcours de son grand-père avec des documents originaux ou reproduits, conservés dans sa famille : sa thèse, son portrait par Émile Friand exécuté en 1925, des photographies et une affectueuse caricature d'élève qui souligne les sujets d'intérêt du chercheur, son goût pour les expériences de cours et une expression, « Voici ici », dont la fréquence apparaît malicieusement sur un graphique.

**Josette Fournier**, présidente du Club Histoire de la chimie en 2006

La vie et la carrière d'Antoine Nicolas Guntz ont toujours été guidées par des valeurs qui étaient à l'époque largement partagées par l'ensemble de la société : l'amour de la famille, de la science et de la patrie.

Antoine Nicolas Guntz est né le 9 juillet 1859 à Wiesbaden de parents alsaciens qui, après avoir connu la défaite et refusé la nationalité allemande, ont fui l'invasion allemande, croyant mieux s'en consoler en se fixant à Nancy après la guerre de 1870.

Antoine Nicolas et son frère Ernest, d'un an son cadet, firent donc leurs études secondaires au lycée de Nancy, comme boursiers. Ils avaient été confiés bien jeunes encore comme internes à cet établissement, plus réputé à cette époque par le niveau de son enseignement que par le confort de ses installations (elles n'avaient guère été modernisées en 1934 lorsque son petit-fils fréquentait l'établissement). Les deux frères firent de brillantes études : Antoine fut reçu à l'École polytechnique ainsi qu'à l'École normale supérieure et choisit cette dernière. Son cadet entra à l'École polytechnique ; capitaine du Génie, il décéda jeune, à 30 ans, de la maladie d'Addison (tuberculose des glandes surrénales).

A son petit-fils, Antoine Nicolas avait confié son penchant pour la paresse (que l'abondance de ses travaux ne saurait laisser deviner) et le désir qu'il avait eu de devenir chirurgien, contrarié par la fortune réduite de sa famille. On sait de lui qu'il était grand (1m86) et imposant. Il a fréquenté des artistes de Nancy du début du XX<sup>e</sup> siècle, mais son épouse, musicienne, ne réussit pas (semble-t-il) à lui faire partager l'amour de son art. Atteint d'un cancer de la vessie

d'évolution lente que ses amis médecins soignaient en lui imposant un régime végétarien, il est décédé à Paris le 7 août 1935.

## Les débuts dans la carrière scientifique

À l'École normale, Antoine eut parmi ses maîtres Henri Sainte-Claire-Deville et Henri Debray. Ils travaillaient dix à douze heures par jour au laboratoire, partageant fréquemment le repas des élèves avec lesquels ils vivaient sur un pied de camaraderie qui n'excluait pas l'autorité.

Parmi les camarades, plusieurs s'orientèrent vers l'étude de la chimie et firent une brillante carrière. Un botaniste, Colomb dit Christophe, déjà connu pour son talent de caricaturiste qui n'épargnait personne à l'École, aboutit à la création du Savant Cosinus, image du professeur de mathématiques.

Les relations avec la section littéraire étaient fort cordiales. Il s'y trouvait dans le même temps Charles Adam et Christian Pfister, futurs recteurs de Nancy et de Strasbourg, Alfred Baudrillart, qui devait atteindre la dignité de cardinal, Henri Bergson, philosophe (qui fut professeur au lycée d'Angers) et prix Nobel de littérature, Abel Hermant, romancier, Charles Diehl, le grand historien de l'Empire byzantin, René Doumic, professeur de lettres, directeur de la *Revue des Deux Mondes* et membre de l'Académie française, et Jean Jaurès, qui n'avait pas encore mis sa prestigieuse éloquence au service d'un parti politique. À cette époque du reste, les étudiants semblent s'être assez peu occupés de politique, réservant leur enthousiasme pour les grandes découvertes de l'« archicube » Pasteur.

Doublement licencié en physique et en mathématiques en 1881, agrégé de sciences physiques en 1882, s'il avait pu suivre son penchant naturel, Guntz serait devenu disciple de Pasteur. À sa sortie de la rue d'Ulm, il fréquenta son laboratoire et désapprouvait les attaques injustes que Pasteur subissait de la part de ses collègues et de beaucoup de médecins ; mais il fallait pour cela entreprendre de longues études médicales et imposer un nouveau sacrifice à ses parents peu fortunés.

C'est ainsi qu'il fut amené à accepter un poste d'agrégé-préparateur offert par Berthelot. Le traitement était des plus médiocres, mais il s'y ajoutait la possibilité de préparer une thèse de doctorat sur un sujet de thermochimie.

Si Berthelot, alors âgé de 55 ans, était très exigeant pour lui-même, il l'était aussi pour son entourage. Avant de poursuivre leurs recherches personnelles, les préparateurs devaient consacrer chaque jour plusieurs heures à des travaux d'intérêt général dont la monotonie était aussi certaine que l'utilité. Malgré cela, grâce à un effort peu commun, la thèse fut brillamment soutenue deux ans plus tard en Sorbonne, et son auteur chaudement félicité par un jury composé de Quentin Desains, président, Louis-Joseph Troost et Henri Debray, examinateurs. Le 25 octobre 1884, Guntz était nommé à Nancy en qualité de chargé d'un cours complémentaire de chimie générale à la Faculté des sciences en remplacement d'Albin Haller. Le 26 décembre 1898, il était promu professeur de chimie minérale.

## L'enseignant

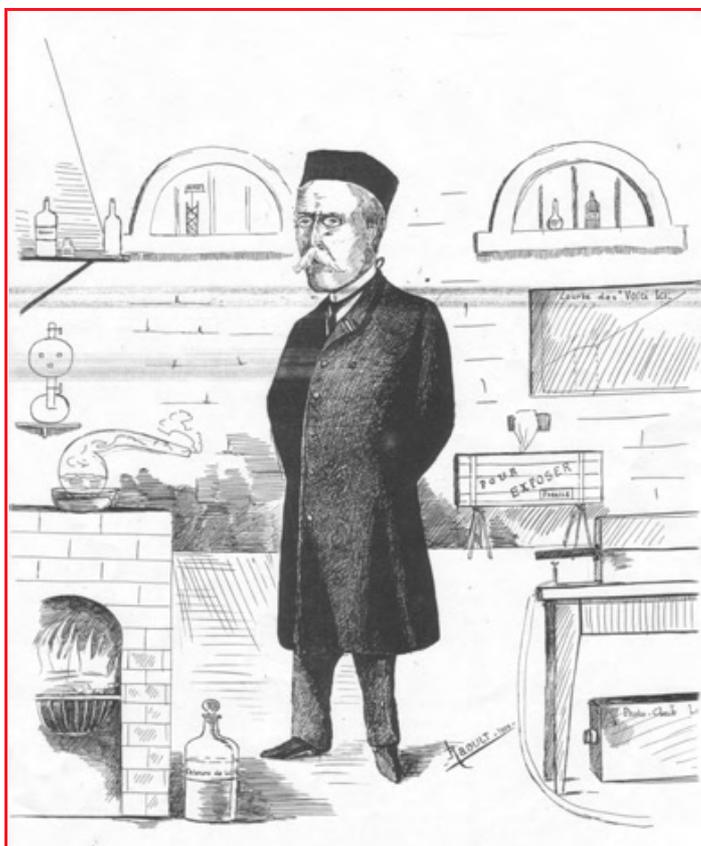
Sa modestie l'empêchait de mentionner que, dès le début, l'enseignement qu'il donnait avait obtenu un succès

mérité par sa clarté et sa précision, bien qu'il portât sur une partie de la chimie jugée peu attractive par les étudiants. André Wahl, qui fut son élève avant de devenir son collègue, s'exprimait ainsi à ce sujet : « *Les leçons de chimie minérale, par leur nature même sont parfois un peu arides, car les sujets ne se prêtent pas aussi bien que ceux de la chimie organique ou de la chimie physique à des développements tels que le professeur puisse se laisser entraîner jusqu'à « s'emballer ».* » D'ailleurs, la nature flegmatique et l'humeur toujours égale d'Antoine Guntz auraient suffi à le retenir. Mais pour rendre l'enseignement de la chimie minérale aussi attrayant que possible, il l'émaillait de nombreuses expériences qui comportent, comme nous le savons, des résultats parfois imprévus.

En dehors des cours, il se dépensait sans compter bien au-delà des exigences de son service ; il organisait bénévolement des interrogations et établissait ainsi un contact intime avec ses élèves. Suivant leurs caractères, ces derniers admiraient davantage en lui ou la haute culture générale ou la connaissance exacte de l'industrie chimique moderne. Son influence s'exerçait surtout sur ceux qui préparaient une thèse sous sa direction, et il fallait qu'elle fût grande pour conserver des adeptes à la chimie minérale à une époque où le prodigieux essor de la chimie organique enthousiasmait une jeunesse pressée de réussir, pour qui la notion de découverte se confondait le plus souvent avec celle d'un nouveau composé.

Le désir de poursuivre l'œuvre entreprise le retenant à Nancy, il dut attendre pendant quatorze ans sa titularisation (1898) – avec pour consolation, en 1888, la médaille d'officier d'Académie –, bien que son activité se fut déjà manifestée par des recherches remarquées pour lesquelles l'Académie des sciences lui décerna le prix Saintour en 1896. Il avait renoncé délibérément à un avancement plus rapide pour jouir avec Haller, Muller, Arth, Petit et Minguin, de la chaude atmosphère de la naissance et du développement de l'Institut chimique. Par la suite, il a donné de nouvelles preuves de son attachement à l'Institut en renonçant par deux fois aux offres qui lui étaient faites d'enseigner en Sorbonne. Il était convaincu que c'est dans le calme (relatif) des provinces que s'élaborent les plus solides recherches, et pendant 45 ans, Guntz a fidèlement enseigné à la Faculté de Nancy.

En 1903, l'Académie des sciences couronnait ses travaux pour la seconde fois en lui décernant le prix biennal Lacaze. En 1906, il était fait Chevalier de l'Ordre de la Légion d'honneur. De ses distinctions honorifiques, Guntz ne parlait jamais ; il manifestait en revanche une joie évidente à rappeler la fondation de l'Institut chimique à laquelle il avait collaboré en 1890 avec Albin Haller (1849-1925), le doyen Ernest Bichat (1845-1905), Georges Arth (1853-1909), Paul Thiébaud Muller (1863-1933) et Petit. Il se plaisait à énumérer les stades successifs du développement de cet établissement : construction des bâtiments de la rue Grandville, création avec l'aide de la société Solvay d'un laboratoire d'électrochimie, et avec l'aide de la ville d'une chaire de chimie industrielle, etc. Il est sollicité par le Comité Nobel à plusieurs reprises, notamment en 1905 et en 1912, l'année de la nomination de Victor Grignard, pour proposer avec d'autres chimistes français le candidat national au prix de chimie. Grignard lui-même le consulte, le 10 janvier 1925, sur la candidature d'Urbain qu'il envisageait « à défaut de [celle] de M. Haller, présentée depuis longtemps et qui semblait rencontrer une opposition irréductible. » Le 23 décembre 1912, il était élu correspondant de l'Académie des sciences.



Caricature réalisée par un élève d'Antoine Guntz en 1909. Fonds privé.



L'Institut de chimie au début du siècle. © ENSIC.

## Le directeur de l'Institut chimique de Nancy (ICN)

Dès son accession à une chaire de chimie en 1879, Albin Haller avait fondé une école autonome au sein de la Faculté des sciences de Nancy. Dix ans plus tard, en novembre 1889, l'Institut chimique ouvrait ses portes dans des bâtiments qui lui étaient propres grâce à des fonds venus de la Présidence de la République (500 000 francs-or) et des dons de l'industrie, en particulier de Solvay. Mais en 1900, après bien des hésitations, Haller acceptait enfin d'aller à Paris à la Sorbonne et Georges Arth lui succédait à la direction de l'ICN.

En 1909, l'Institut chimique fut cruellement éprouvé par la perte de son directeur. Guntz se considéra comme moralement obligé d'accepter une succession qui lui était unanimement offerte, mais vers laquelle ne le poussaient ni ses goûts, ni son ambition. Pendant vingt années, jusqu'à sa retraite, il assumait avec dévouement et exactitude la direction de l'Institut.

Nommé directeur le 9 juillet 1910, pour prendre ses fonctions au 1<sup>er</sup> novembre, il a servi l'Institut chimique, par sa renommée personnelle d'abord, par son indéfectible attachement à cette maison qui lui fit sacrifier d'un cœur égal les honneurs qu'il aurait aisément recueillis dans la capitale, et par l'heureuse façon dont il s'acquitta de sa tâche pendant les périlleuses années de la Première Guerre mondiale, et en 1918, où sous la direction de l'énergique recteur Charles Adam, il fallut combler les vides dans un corps professoral dont quatre professeurs sur sept étaient appelés à d'autres fonctions. Ce fut le cas de Victor Grignard qui allait bientôt diriger l'École de chimie industrielle de Lyon, et celui de Paul-Thiébaud Muller, qui allait à Strasbourg organiser et diriger l'Institut de chimie de cette université.

Sous la direction de Guntz, l'ICN connut une grande visibilité : c'est en effet l'époque où s'épanouit une certaine conception de la formation des ingénieurs-chimistes. Les élèves y acquièrent des connaissances multiples et approfondies, en chimie-physique notamment avec Paul-Thiébaud Muller (jusqu'à son départ à Strasbourg) qui fut le premier à occuper une chaire dans cette discipline, mais aussi en chimie minérale, en chimie organique, en analyse, en physique et en minéralogie. Informé du projet de Guntz de se retirer l'année suivante, le recteur Adam écrivait le 5 juillet

1928 au doyen de la Faculté des sciences : « Grâce à lui, le bon renom de l'Université de Nancy, aussi bien que de la Faculté des Sciences et de l'Institut chimique, est répandu partout en France et dans nombre de pays étrangers, où les ingénieurs formés à son École nous font si grand honneur. »

Lors de l'invasion allemande, ce ne fut qu'après le départ du dernier étudiant que Guntz et Muller consentirent à quitter Nancy devenu intenable pour se rendre à Paris où la situation n'était guère meilleure. L'inaction leur paraissant inadmissible, Muller offrit ses services à l'Institut de chimie appliquée qui a précédé l'École nationale supérieure de chimie de Paris, et Guntz demanda l'hospitalité à son camarade d'école Péchard à la Sorbonne, chez lequel il se rendait quotidiennement pour travailler à la résolution de problèmes intéressant la défense nationale. Quelques mois plus tard, la victoire et la libération de la province

natale leur permirent de retrouver leurs laboratoires respectifs.

De retour à Nancy, il fallut reconstituer de toutes pièces l'Institut. Si les bâtiments avaient échappé aux bombardements, tous les élèves avaient disparu et il ne restait que trois professeurs. À la rentrée de novembre 1919, les vides étaient comblés et l'Institut renaissait de ses cendres. Trois ans plus tard, la croix d'Officier de la Légion d'honneur venait récompenser les efforts du directeur qui attendait cette promotion depuis 1906.

Son appariteur, M. Triboulet, connaissait le nom et le cursus de tous les élèves passés par l'Institut chimique depuis sa création et n'hésitait pas à dire à son directeur « nous avons reçu ou collé un tel. » Les élèves l'avaient d'ailleurs surnommé « l'isomère du patron ».

Aux charges inhérentes à sa situation s'ajoutaient celles que sa notoriété lui attirait : expositions, conseil d'hygiène, conseil de surveillance de la station d'agronomie de Nancy, secrétariat de l'association lorraine des tuberculeux où avec son ami, le professeur Spilmann de la Faculté de médecine, il fonda l'un des premiers sanatoriums populaires de France à Lay-Saint-Christophe, dont il sera toute sa vie un donateur. Jamais ce directeur modèle ne se déroba devant une charge qui put servir, même indirectement, à son École.

Atteint par la limite d'âge qui ne semblait nullement justifiée dans son cas, Guntz dut abandonner son laboratoire et sa chaire en 1929. Il ne quitta pas Nancy et resta en contact intime avec ses collègues et amis. Ne se plaisant pas à Paris, il ne se rendait guère dans la capitale que pour assister de loin en loin aux séances de l'Académie des sciences dont il était correspondant depuis 1912 et aux travaux de laquelle il ne cessa de s'intéresser. La première section de province de la Société Chimique de Paris avait été fondée à Nancy le 18 décembre 1895 sous l'impulsion de Haller qui la présida jusqu'en 1900. Guntz, membre de la Société depuis le 12 janvier 1883, lui avait succédé et conserva la présidence de la section jusqu'en 1929, date à laquelle il fut nommé président d'honneur. On sait qu'en 1921, il est venu à Paris entendre la conférence donnée le 13 mai par Sørensen « Sur l'albumine du blanc d'œuf de poule » et participer au banquet qui l'a suivie à l'invitation de la Société dont il était membre non résidant du conseil. Il avait exercé cette fonction en 1897 et 1898, puis en 1911-1912, 1914, 1920-1921, 1926-1928.

En 1929, Alexandre Travers, professeur de chimie industrielle, lui succéda. Il sentit le besoin d'une réforme et aménagea de nouveaux programmes et un concours d'entrée sur le programme commun des écoles d'ingénieurs chimistes. Enfin, il lui donna un nouveau nom : École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC).

## L'œuvre scientifique

Antoine Guntz est l'auteur de 110 mémoires et notes dont 54 publiés aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, seul ou en collaboration avec ses maîtres ou aînés, et plus tard avec ses élèves, dont son fils Antoine qui devint professeur de chimie appliquée à la Faculté des sciences d'Alger.

De nombreux ouvrages de chimie minérale rendent compte de sa contribution ; l'industrie américaine nous renvoie son nom dans ce qu'elle appelle le « Guntz process ».

Son œuvre présente une remarquable unité. Guntz commence sa carrière de chercheur à l'époque où Marcelin Berthelot vient d'écrire son *Essai de mécanique chimique* (1879). Ses premiers travaux sont d'autant plus intéressants pour la théorie des phénomènes chimiques que les objets qu'il étudie refusent d'obéir aux règles traditionnelles de la valence. Les produits auxquels il s'affronte d'emblée sont réputés agressifs et difficiles à obtenir. L'acide fluorhydrique est tenu pour responsable de la mort prématurée de Jérôme Nicklès à Nancy (1869), le fluor n'a été isolé par Moissan qu'en 1886. Le sujet de la thèse de Guntz, « *Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux* », soutenue en 1884, indique assez quelles difficultés allait rencontrer le jeune débutant : grâce à d'ingénieux dispositifs, il réussit à les surmonter en développant une habileté et une originalité expérimentale qui devait marquer ses travaux futurs. Il étudie la thermochimie des composés du fluor. Par les déterminations thermochimiques relatives à l'acide fluorhydrique gazeux, liquide ou dissous et à sa neutralisation par les alcalis, il constate que les propriétés des fluorures alcalins et alcalino-terreux s'écartent notablement de celles des autres halogénures correspondants.

Il étudie aussi les fluorures d'antimoine et d'argent ; de leurs réactions, Guntz peut déduire une valeur hypothétique de la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique, confirmée plus tard par Berthelot et Moissan. Ces deux fluorures lui ont d'ailleurs fourni par la suite l'occasion de nouvelles recherches. Sur la base des données thermochimiques, il peut interpréter les propriétés des sels d'antimoine, dont on sait que les uns, comme le chlorure, sont hydrolysés par l'eau très facilement, tandis que d'autres, comme l'émétique (composé cristallisé formé par l'oxyde  $Sb_2O_3$  et le tartrate acide de potassium, utilisé en pharmacologie comme vomitif et en teinture comme mordant), ne le sont pas. L'étude du fluorure d'argent n'a pas été moins féconde en résultats. En 1885, Guntz montre que l'acide fluorhydrique dissout le fluorure  $AgF$ , et que la liqueur refroidie dépose des cristaux blancs de  $AgF \cdot 3 HF$ . Soumis à l'action d'un courant d'air sec à  $0^\circ$ , ces derniers donnent un composé nouveau auquel il attribue la formule  $AgF \cdot HF$  (reconnu aujourd'hui pour être  $Ag^+(HF_2)^-$ ).

En 1890, il isole un sous-fluorure d'argent,  $Ag_2F$ , fort bien cristallisé, par action d'une solution de fluorure d'argent sur de l'argent divisé, vers  $60^\circ$ . L'existence de cette « poudre jaune laiton » pose évidemment une question de valence. On saura plus tard qu'il s'agit de macrocations en feuillets

formés par des liaisons Ag-Ag de type métallique. Par double décomposition appropriée, ce produit donne un sous-chlorure violet dont les propriétés ont permis d'étudier et d'interpréter l'action de la lumière sur le chlorure d'argent ordinaire impliquée dans la photographie. La vapeur d'eau réagirait à  $180^\circ$  sur  $Ag_2F$  pour donner le sous-oxyde  $Ag_4O$ , dont Wöhler avait déjà affirmé l'existence.

C'est la chimie générale qui constitue le fil directeur de ses recherches dans la variété des sujets qu'il a traités avec succès dans les différents domaines de la chimie minérale ou organique : transformation de l'oxyde d'antimoine, formation d'ozone, constitution de l'émétique, thermochimie des esters cyanomalliques, acétyl et thiazolcyanacétiques, métaux nitrés, métaux carbonyles, photographie, amalgames, phosphorescence des sulfures métalliques.

Dès son installation à Nancy, Guntz équipe un laboratoire et continue ses recherches.

En plus d'un important travail en collaboration avec le doyen Bichat sur la production de l'ozone dans l'effluve où l'un apporte sa connaissance des phénomènes électriques et l'autre sa compétence d'analyste et de thermochimiste, il étudie systématiquement les sous-chlorures alcalins et alcalino-terreux. Il est ainsi conduit à résoudre avec une rare élégance, vu la simplicité de ses moyens, le difficile problème de la préparation du lithium pur où d'illustres devanciers comme Davy, Bunsen et Troost avaient échoué. Avant les travaux de Guntz, le lithium métallique n'avait été qu'entrevu, et on n'avait pas pu mesurer exactement ses constantes physiques ni étudier ses propriétés chimiques. Le procédé qu'il a mis au point en 1893 présente le grand avantage de ne pas nécessiter d'appareil compliqué. Il consiste à électrolyser le chlorure fondu  $LiCl$ . Ce sel anhydre fond vers  $610^\circ$ . Mais à cette température, il dissout rapidement le métal ; il faut donc opérer à température plus basse. Guntz utilise un mélange équimoléculaire de  $LiCl$  et  $KCl$  qui fond à  $380^\circ$ . Lorsqu'on l'électrolyse sous une tension d'une vingtaine de volts, avec « une cathode en fer, ordinairement un fil de fer, et une anode en charbon de grande proportionnée à l'intensité du courant », on obtient à la cathode du lithium, fusible à  $180^\circ$ , ne contenant que 1 à 5 % de potassium. Ainsi est née à Nancy, en 1893, la récente industrie américaine du lithium, élément désoxydant, dénitrurant et désulfurant remarquable de la métallurgie, en particulier de la fonderie du cuivre.

Ayant mis au point ce procédé qui permet d'obtenir aisément le métal, Guntz en décrit les propriétés remarquables : « *Le métal ainsi obtenu est le plus léger des corps solides,  $d = 0,59$ , il flotte sur tous les liquides connus* », il absorbe l'azote à froid et se combine au rouge avec l'hydrogène, ou au carbone pour donner respectivement le nitrure, l'hydrure et le carbure de lithium. L'hydrure est cristallisé, « *c'est la substance qui sous le poids minimum dégage le poids maximum d'hydrogène [...]. Si l'on arrivait à produire l'hydrure de Li à bon marché, ce serait la substance idéale pour le transport de l'hydrogène et pour l'aérostation* », mais son existence pose un nouveau problème théorique car si le lithium y est positif, l'hydrogène est négatif, ce qui est tout à fait inattendu. La facile combinaison du lithium avec les gaz usuels en a fait un agent précieux de séparation des gaz nobles, en particulier l'argon. Tout au moins en fut-il ainsi avant leur production industrielle.

D'autres recherches, non moins originales, sont celles entreprises sur les amalgames. Celui du manganèse, par exemple, distillé à basse température, laisse le métal sous

forme si divisée qu'il est pyrophorique et capable de réagir dans des conditions où même très finement cristallisé, il est inerte, ce que Guntz a interprété en supposant que le métal, présent à l'état d'atomes isolés dans l'amalgame, devait s'en séparer dans un état très faiblement condensé. On pourrait presque dire aujourd'hui qu'il fut un précurseur de la nanochimie des particules métalliques. En chauffant l'amalgame de baryum à une température suffisante, Guntz obtint le baryum à un degré de pureté jamais atteint avant lui ; en le chauffant dans l'hydrogène, il le transforma en hydrure que l'on pouvait à son tour dissocier dans le vide pour en retirer le baryum.

Puis par électrolyse d'une solution de chlorure avec cathode de mercure et distillation de l'amalgame formé, Guntz réussit à préparer le baryum (1901) dans un état de pureté encore inégalé. En 1906, il prépare le strontium par chauffage dans le vide à 1 200 ° d'un mélange d'oxyde de strontium SrO et de limaille d'aluminium. Le strontium distille dès 980 °. Il applique le procédé au baryum plus volatil et au calcium. On conçoit sa généralisation. Ces méthodes de type aluminothermie portent son nom.

Il s'attache alors à la préparation et à l'identification de leurs combinaisons, notamment amidures, imidures et nitrures, hydrures, carbures. Avec l'ammoniac dans diverses conditions de température, il obtient des combinaisons dites métaux-ammonium, le baryum réagit à froid en dessous de 28 ° et le baryum-ammonium libère l'amidure par chauffage à partir de 280 °. Ainsi s'est créée entre ses mains la chimie de ces éléments avant lui si peu connus. Le 24 avril 1907, il présentait une conférence publiée dans le *Bulletin de la société industrielle de Mulhouse*, « Sur la préparation et les propriétés des métaux alcalino-terreux ». Laissant de côté le radium, il exposait ses travaux sur le calcium, le strontium et le baryum, auxquels il adjoignait le lithium.

En 1957, dans le livre du *Centenaire de la Société Chimique de France*, retraçant les découvertes des cinquante dernières années dues à des chimistes français, Georges Chaudron écrivait : « Guntz a obtenu les métaux alcalino-terreux par réduction dans le vide ; en particulier, il obtient le baryum et le strontium purs par réduction de leurs oxydes par l'aluminium. » La part de Guntz dans la chimie des alcalino-terreux était déjà soulignée par Armand Gautier dans son discours du cinquantenaire de la Société en 1907.

Tous ces travaux ont entraîné l'invention d'un outillage nouveau à cette époque car l'altérabilité de substances aussi réactives exigeait l'absence rigoureuse de traces de gaz pouvant se combiner aux substances qu'il cherchait à préparer. Plusieurs publications se rapportent à cet aspect des recherches. Les difficultés expérimentales l'attiraient.

Les propriétés des sels de radium permettaient de prévoir que ce métal pourrait être déplacé par l'aluminium, mais pour différentes raisons exposées au cours d'une conférence donnée le 15 mars 1910 à la Société des sciences de Nancy, Guntz montre l'intérêt qu'il y a à passer par l'amalgame dans le cas d'un métal aussi précieux que le radium. Louis Hackspill écrit à ce sujet en 1958 : « Le métal lui-même a été préparé en 1910 par M. Curie et Debierne par une méthode valable aussi pour le baryum : électrolyse d'une solution de chlorure avec cathode de mercure et distillation de l'amalgame formé (méthode de Guntz) » (Hackspill L., Besson J., Herold A., *Chimie minérale, II*, PUF, p. 1081).

De hautes distinctions viendront récompenser cette œuvre. L'Académie des sciences l'appelle en son sein comme membre correspondant en 1912, à la succession de Cannizzaro.



© Académie des sciences de l'Institut de France.

En 1909, Guntz et Martin réussissent à mettre en œuvre le procédé indiqué par Berthelot, la déshydratation de l'acide nitrique par  $P_2O_5$ , pour préparer « l'anhydride » ( $N_2O_5$ ). Rendant hommage à leur inventivité, Hackspill dira : « L'essentiel est de refroidir rapidement les vapeurs mises en liberté et le rendement est d'autant meilleur que le mélange réfrigérant utilisé est plus énergique. » Guntz utilise  $N_2O_5$  pour transformer les nitrates hydratés du cobalt et du nickel divalent en nitrates anhydres. Ces préparations qu'il a publiées dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* sont un autre exemple de technique fine et difficile. L'une de ses dernières publications concerne la généralisation de cette méthode aux nitrates monohydrates de manganèse, de cuivre, etc.

Presque tous les travaux qui viennent d'être rappelés contiennent des déterminations thermochimiques fondamentales dont la qualité vient du degré de pureté exceptionnel de corps préparés avec le plus grand soin. C'est aussi un témoignage de sa fidélité aux premières orientations impulsées par son maître Berthelot.

Si Antoine Nicolas Guntz a été fidèle à Berthelot en poursuivant des déterminations de grandeurs thermodynamiques, il ne s'est pas rangé dans le camp des anti-atomistes avec Sainte-Claire-Deville et Berthelot. Le livre de Jean Perrin, *Les Atomes*, paru en 1905, confirmait la théorie atomique à laquelle s'était rallié depuis longtemps Albin Haller, l'un des amis les plus proches d'Antoine Guntz ; Jean Perrin a été l'un des examinateurs de la thèse d'Antoine Auguste, fils d'Antoine Nicolas. Ce dernier l'avait formé aux travaux de laboratoire, avait partagé avec lui sa passion pour la recherche, et il eut le bonheur de le voir réussir une carrière universitaire en chimie appliquée.

Constant dans son inspiration, Guntz se caractérise par son talent d'observation, ses qualités d'expérimentateur, son inventivité technologique et une ténacité évidente lorsque l'on pense aux pauvres moyens dont il a disposés, à une époque où les techniques du vide et des hautes températures (qui lui doivent beaucoup) étaient rudimentaires. Pour cela, il se classe, avec Moissan, dans la lignée des grands minéralistes. On admire enfin la solidité, l'honnêteté et la minutie de l'œuvre puisque sur bien des points, les données thermochimiques obtenues par Guntz font encore autorité bien que de nouvelles recherches conduites avec des instruments modernes aient repris ses travaux.

Homme de laboratoire, passionné d'expérimentation, Guntz a consacré à ses recherches tous les loisirs que lui laissaient ses fonctions de professeur et de directeur de l'Institut chimique de Nancy. Il a fait partager sa passion à ses élèves en fondant une véritable école de chimie minérale. Jules Ferée, R.C. Mentrel, H. Basset, G. Røederer, Broniewski, Martin, Gaillot, de Grieff, F. Benoit, ont publié de nombreux travaux sous sa direction, auxquels il s'intéressait de près. Il accordait une certaine liberté à ses disciples dans l'orientation de leurs travaux, et refusait de les astreindre au travail en série. Il en résulte une grande variété de sujets abordés qui, s'ils n'ont pas tous été traités à fond, ont tous apporté une intéressante contribution à la science chimique. Sa formation de normalien et son éducation familiale se sont traduites par un réel dévouement pour les étudiants qui l'amenaient toujours à considérer leur intérêt avant le sien.

### Quelques applications de ses travaux

Pour terminer, nous indiquerons quelques applications initiales ou plus tardives des travaux d'Antoine Nicolas Guntz sur le lithium et le baryum.

Concernant le lithium, l'hydrure est utilisé comme réservoir d'hydrogène ; le métal, sa solution dans l'ammoniac liquide, l'aluminohydrure et le borohydrure sont des agents

réducteurs en chimie organique. Les organolithiens sont préférés aux organomagnésiens pour certaines synthèses dont la préparation d'organométalliques. On l'emploie également en chimie nucléaire. En métallurgie, le lithium est utilisé pour dégazer, désoxyder ou désulfurer des bains de métaux, pour durcir certains alliages de plomb et d'aluminium. Il sert dans la production de batteries miniaturisées et de piles de longue durée. Le borate améliore la transparence de verres spéciaux. En psychopharmacologie, le carbonate de lithium est très efficace dans les états d'excitation psychique, comme relais des neuroleptiques, et pour prévenir des psychoses cycliques ou cyclothymiques.

Le baryum sert à piéger les traces de gaz dans les tubes à vide. Le sulfate est utilisé comme opacifiant en radiologie du tube digestif, une qualité reconnue peu de temps après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895. Il sert aussi à imperméabiliser des terrains, comme charge dans l'industrie du papier et comme pigment. Les nitrate et chlorate (volatils) sont employés dans les feux d'artifice verts et les fusées éclairantes. Le titanate de baryum est utilisé dans les condensateurs céramiques. C'est l'un des éléments clés de la découverte, il y a vingt ans, des cuprates supraconducteurs à haute température, comme dopant ( $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ) ou constituant majeur ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ).



**Marcel Guntz**

est professeur honoraire à la Faculté de médecine d'Angers, membre honoraire de l'Académie nationale de chirurgie et de l'Académie royale de médecine de Belgique.

\* 16 rue Jean de la Fontaine, 49000 Angers.  
Tél. : 02 41 88 40 41.

### Alcimed recrute

**P**our accompagner son développement en France et en Europe, la société de conseil et d'aide à la décision appliquée aux sciences de la vie et à la chimie-matériaux créée en 1993 recherche cette année des consultants, des responsables de mission et des commerciaux.

Parmi les profils recherchés, quinze concernent des chimistes pour des postes de consultants en chimie, santé et biotechnologies.

**Profil :** 25-30 ans, niveau bac + 5 minimum, issu d'une grande école d'ingénieurs chimistes (Chimie Paris, Montpellier, Rennes, Nancy, Toulouse...), résolument tourné vers l'international (parfaite maîtrise du français, de l'anglais et d'une autre langue si possible), et une double compétence scientifique/économique-marketing requise pour répondre aux missions qui seront confiées.

• [www.alcimed.com](http://www.alcimed.com) - Contact : [Leslie.gaillard@alcimed.com](mailto:Leslie.gaillard@alcimed.com)

# Le département Chimie du CNRS s'engage pour le développement durable

Christophe Cartier dit Moulin et Isabelle Rico-Lattes

**E**n 2007, le CNRS lance un nouveau programme interdisciplinaire intitulé « Chimie pour le développement durable », pour une durée de trois ans. Le département Chimie, pilote du programme, impliquera conjointement tous les autres départements du CNRS et plus particulièrement Environnement et développement durable, Sciences et technologies de l'information et de l'ingénierie, Sciences du vivant et Sciences humaines et sociales.

Ce programme, dirigé par Isabelle Rico-Lattes, a pour objectif de mettre la chimie au service du développement durable en fédérant toutes les disciplines autour d'une chimie « pensée autrement », en proposant des changements de concepts et de pratiques. En effet, dans un contexte d'internationalisation, d'intensification de la concurrence et d'évolution rapide des technologies, une recherche fondamentale forte et interdisciplinaire est aujourd'hui primordiale pour contribuer à l'évolution d'une chimie qui intégrera le concept de développement durable.

## Contexte

En 2050, la planète pourrait comporter une dizaine de milliards de personnes. Cette situation soulève d'importants défis (nourriture, habillement, médicaments...) qui devront être relevés et qui impliquent de façon stratégique la chimie : elle invente sans cesse de nouvelles substances utiles à la société et fondamentales pour l'amélioration des conditions de vie de l'humanité. Présentes dans la vie quotidienne (alimentation, cosmétique, produits de la vie courante), indispensables à la santé (animale et végétale) et participant au développement économique (agriculture, industrie), ces substances chimiques contribuent à l'amélioration de la qualité de la vie. Toutefois, leur fabrication est associée à l'utilisation de ressources onéreuses, limitées et souvent non renouvelables (pétrole), à la production de molécules toxiques ou non sélectives de la fonction visée, et à la génération de pollutions avec modification ou dégradation de l'environnement.

Le développement durable, au cœur des préoccupations de notre société, doit pouvoir répondre aux besoins des générations actuelles sans compromettre la capacité des générations futures à subvenir à leurs besoins, dans un souci constant de préservation de l'environnement. C'est donc un processus qui doit concilier économie, social et écologie, en établissant un cercle vertueux entre ces trois pôles : un développement économiquement efficace, socialement équitable, et respectueux de l'environnement.

De plus, avec la mise en œuvre du règlement européen REACH<sup>(1)</sup>, les principes d'une chimie pour le développement durable ne peuvent pas rester uniquement la préoccupation des milieux industriels. Ils doivent simultanément devenir une priorité en amont dans les laboratoires de recherche académique. Ceux-ci devront imaginer des solutions originales et innovantes pour répondre à plusieurs impératifs dictés à la fois par une demande sociétale forte en produits nouveaux ou améliorés, un contexte économique mondial difficile, et la nécessité de préserver l'environnement et les ressources naturelles.

Ce programme interdisciplinaire accompagne l'expertise collective qui se met actuellement en place au CNRS sur les enjeux scientifiques du règlement REACH, à la demande du Ministère de l'Écologie et du Développement durable et du Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie. Notons que l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) a lancé un appel à projets à la fin du mois de janvier sur la thématique « Chimie au service du développement durable ». Le programme du CNRS va contribuer à structurer la communauté scientifique pour répondre à cet appel.

Dans ce contexte, il est primordial d'intensifier au CNRS l'effort de recherche et d'innovation pour aller vers une chimie « renouvelée », fédérant les autres disciplines autour de ce concept.

## Objectifs

Dans ce contexte interdisciplinaire, les actions menées dans le cadre de ce programme auront plusieurs objectifs :

- coordonner les laboratoires CNRS des différents départements concernés pour leur permettre d'élargir le champ de la connaissance de cette thématique « Chimie pour le développement durable » ;
- identifier rapidement les axes de recherche fondamentale à développer pour lesquels les laboratoires français seront jugés excellents au niveau international, et contribuer simultanément au développement de la compétitivité du secteur industriel en l'associant aux actions de ce programme ;
- favoriser les collaborations internationales en impliquant les acteurs du programme dans les différentes instances européennes dont les préoccupations portent sur la « sustainable or green chemistry » ;
- mettre à profit cette coordination pour permettre aux équipes de répondre de manière la plus efficace possible aux appels d'offre (notamment ceux de l'ANR) et les aider, parallèlement, à prendre une place importante au niveau européen et international dans cet espace thématique de recherche ;



- promouvoir la communication autour d'une chimie respectueuse de l'environnement, synonyme de progrès pour nos concitoyens, et adresser des messages forts en ce sens au grand public, plus particulièrement aux jeunes afin de les sensibiliser à un domaine en plein renouveau et qui sera, dans un futur proche, générateur d'emplois d'un genre nouveau.

## Actions et projets

Le colloque de lancement du programme s'est déroulé le 2 octobre dernier au campus Gérard Mégie (CNRS-Paris), avec plus de 150 participants. Cette réunion scientifique a permis d'identifier quatre champs interdisciplinaires principaux. Les chercheurs ont ensuite été sollicités pour proposer des actions structurantes dans le cadre de ces thématiques prioritaires.

Quatre structures de type Réseau De Recherche (RDR) ont ainsi été mises en place en janvier, dont les axes de réflexion sont :

- RDR 1 : Intégration d'une approche sociétale rénovée de la chimie : les ressources renouvelables comme matières premières et sources de nouveaux produits et matériaux.
- RDR 2 : Vers une chimie éco-compatible : les douze principes de la « chimie verte » comme guide conceptuel

de nouveaux schémas de synthèse incluant les biotechnologies.

- RDR 3 : Optimisation des procédés et des milieux de synthèse respectueux de l'environnement : pour une nouvelle alliance entre chimie et ingénierie.
- RDR 4 : Évaluation et réduction de l'impact de la chimie sur l'environnement : une vision globale allant de la chimie analytique aux études des cycles de vie.

Ces RDR sont des plates-formes d'échanges et de collaborations entre les acteurs de la recherche des différentes disciplines complémentaires dans leurs thématiques. Ils sont co-animés par des chercheurs des différents départements du CNRS concernés ou issus d'organismes extérieurs. Un comité de pilotage supervise l'ensemble des plates-formes. Vous trouverez plus de renseignements sur les personnes impliquées sur le site du département Chimie<sup>(2)</sup>.

En 2007, 100 k seront affectés à chaque plate-forme. Ce budget permettra de mettre en place les colloques, les échanges entre les chercheurs, les collaborations inter-équipes et les coopérations avec l'industrie. Il participera également au co-financement d'événements internationaux comme le « 1<sup>st</sup> International congress on green process engineering » (Toulouse, 24-26 avril 2007)<sup>(3)</sup>.

Soulignons que des cofinancements extérieurs sont possibles, en provenance d'industriels ou d'autres organismes. Ainsi, l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) a déjà donné son accord pour cofinancer le RDR 1 à hauteur du soutien donné par le CNRS.

La naissance de ce programme montre la volonté du CNRS de structurer et d'accompagner l'évolution des pratiques des laboratoires de chimie pour répondre aux demandes des citoyens et s'adapter aux enjeux actuels. Au-delà des recherches de nature académique menées dans ce programme, le transfert des connaissances vers le milieu industriel et les efforts de valorisation seront encouragés pour conduire, le plus rapidement possible, à des applications concrètes.

## Notes

- (1) REACH : Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals.  
 (2) <http://www.cnrs.fr/chimie>  
 (3) <http://1stGPE.inp-toulouse.fr>



**C. Cartier dit Moulin**

### Christophe Cartier dit Moulin

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires<sup>1</sup>, et chargé de mission « communication scientifique » au département Chimie du CNRS<sup>2</sup>.

### Isabelle Rico-Lattes

est directrice de recherche CNRS au Laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique de Toulouse<sup>3</sup>. Elle est également chargée de mission pour « La chimie et les entreprises » au département Environnement et développement durable du CNRS.



**I. Rico-Lattes**

<sup>1</sup> Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7071, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

<sup>2</sup> CNRS, Département Chimie, 3 rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16.  
Tél. : 01 44 96 47 96.

Courriel : christophe.cartier@cnrs-dir.fr

<sup>3</sup> Laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique (IMRCP), UMR CNRS 5623, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex.  
Tél. : 05 61 55 62 70. Fax : 05 61 55 68 08.

Courriel : rico@chimie.ups-tlse.fr

2<sup>e</sup> édition des prix Pierre Potier

**Les lauréats 2007.** De gauche à droite : Armand Lattes (président du jury), Yves Chauvin (président d'honneur du jury), Silham El Kasmi (Groupe Lapeyre), François Loos (ministre délégué à l'Industrie), Maxime Olivier (Rescoll), Alain Devic (UIC), Laurent Rizet (Trez SA) et Gilles Barreto (Arkema). Photo : S. Bléneau-Serdel.

Devant le succès rencontré l'année dernière, les prix Pierre Potier, créés pour encourager les sociétés chimiques dans leurs innovations bénéfiques à l'environnement, ont été reconduits. Ils ont été remis le 21 mars dernier en présence d'Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005 (président d'honneur du jury), François Loos, ministre délégué à l'Industrie, à l'initiative de ce projet, Armand Lattes, président de la SFC et de la FFC (président du jury), et Alain Devic, président de l'UIC.

Cette année, parmi les 26 dossiers déposés par 23 entreprises (grands groupes, PME et start up), quatre ont été retenus. Deux ont reçu un trophée :

- « Wood Protect®, le bois qui défie le temps » de la société Lapeyre : un traitement du bois par imprégnation par un anhydride mixte, puis par greffage d'une chaîne carbonée sur la cellulose, modifie la composition du bois sans toucher à ses propriétés mécaniques, le rendant insensible aux agressions extérieures et prolongeant sa durée de vie de trente ans.

- « INDAR® (Innovative Disassembling Adhesives Research) » de Rescoll (PME de 19 personnes) : une nouvelle façon de voir le collage comme quelque chose de réversible. L'idée repose sur la formulation d'un additif : on incorpore un « agent d'extension » dans la colle qui est inactif, sauf lorsque le produit est chauffé (90-180 °C selon la colle). L'additif génère alors des gaz qui détruisent le joint de colle. Les matériaux qui composent un appareil usagé (comme le pare-brise d'une voiture, d'un avion, les pièces des ordinateurs) sont alors plus faciles à récupérer et à recycler à température ambiante.

Et deux médailles :

- « Formulation pour une route verte » d'Arkema : des formulations à base de tensioactifs dont l'impact sur la structuration de l'interface bitume/gravillon permet de diminuer la température de mise en œuvre des enrobés bitumeux de façon très significative. Cette innovation permet de diminuer la consommation énergétique sur les chantiers routiers (en diminuant la consommation de fioul de 20 à 50 %, soit près de 700 000 t/an en France) et d'y améliorer les conditions de travail et l'impact sur l'environnement (du fait de la diminution des émissions de poussières).

- « Traitement Revalorisation Électrolytique du Zinc » par la start up Trez : procédé d'extraction des métaux lourds (zinc, plomb, cuivre, cadmium) par hydrométallurgie en milieu basique (NaOH) permettant, en particulier, la valorisation du zinc directement sous forme de poudre. Cette technique apporte une bonne sélectivité pour le traitement des déchets et conduit à une poudre d'excellente qualité. Notons qu'à cette occasion, Alain Devic a remis un chèque de 10 000 € pour encourager la start up.

Cette cérémonie a été l'occasion de revenir sur les prix 2006 qui « *tous sans exception ont progressé dans la technologie pour laquelle ils avaient reçu un trophée ou une médaille* » a déclaré François Loos. Notons par exemple que depuis 2006, la start up Quertech, qui a mis au point un procédé ionisant de l'aluminium en vue de renforcer sa dureté, a gagné en notoriété suite à son trophée. Cela lui a permis de tripler ses effectifs (neuf personnes aujourd'hui) et de réaliser une levée de fonds d'un million d'euros. Preuve que les prix Pierre Potier constituent un véritable label pour les entreprises, ce que nous a confirmé Annie Audibert-Hayet, lauréate 2006 pour l'IFP.

Yves Chauvin a conclu cette cérémonie en rendant hommage à Pierre Potier, « *notre modèle à tous* », et en insistant sur le fait qu'il est essentiel de « *faire plus propre et plus économe*. » Pour lui, « *la chimie, ce n'est pas le viol de la nature comme certains le soutiennent, mais sa défense*. »

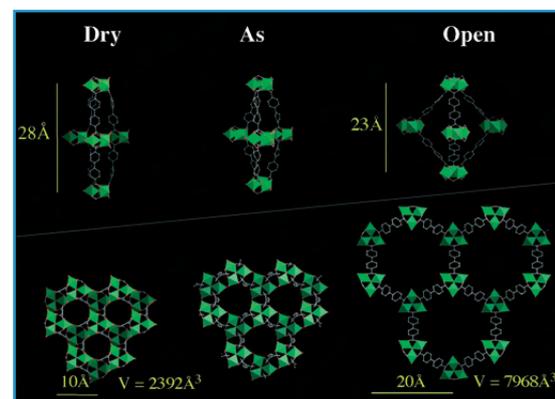
Séverine Bléneau-Serdel

## Recherche et développement

## La respiration géante de solides cristallisés

Le phénomène de respiration est habituellement associé à la vie. Il se caractérise par une variation réversible du volume des espèces sous l'effet d'un stimulus (gaz, pression, température, irradiation...). Le poumon, par exemple, augmente son volume de 40 % lors de l'inspiration. La matière organique, connue pour sa flexibilité, est responsable de ce phénomène. A l'inverse, la matière inorganique est très souvent associée à l'idée de rigidité, d'indéformabilité. Le groupe de Gérard Férey, de l'Institut Lavoisier (UMR CNRS 8180) à Versailles, vient de prouver qu'avec la matière hybride, celle qui associe par liaisons fortes des entités minérales et organiques, il n'en est rien. Cette découverte vient de faire l'objet d'une publication dans *Science* [1]. Gérard Férey nous avait présenté ce phénomène dans son article paru en janvier dernier [2].

En effet, dans le cadre de leur approche globale de la formation des systèmes poreux, il a découvert une nouvelle famille de dicarboxylates métalliques trivalents (les MIL-88, MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier) qui présente des propriétés de respiration sans précédent. Suivant la nature du ligand organique, la variation de volume entre les formes solvatée et désolvatée peut dépasser 300 %. Seuls quelques absorbants polymériques amorphes peuvent approcher de telles performances. Le plus extraordinaire est qu'à l'inverse de ces derniers, les MIL-88 sont des solides cristallisés



## 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 suivant la forme considérée. La partie basse représente l'évolution de la structure en projection dans le plan équatorial de la bipyramide. Les échelles sont respectées [2].

dont Férey et son groupe ont pu déterminer la structure cristallographique dans chaque état (solvaté ou non) et expliquer le mécanisme de respiration. Elle se fait à topologie constante sans la moindre rupture apparente de liaisons à l'échelle atomique. La réversibilité du phénomène s'en trouve facilitée. Curiosité de laboratoire ? « *Nous avons déjà des applications à ce phénomène*, explique Christian Serre, l'un des auteurs, *en particulier en termes de sélectivité d'adsorption de molécules, mais ce n'est qu'un début !* » Un autre solide flexible issu du laboratoire, le MIL-53, est en effet déjà produit à l'échelle industrielle pour ses propriétés remarquables de stockage de l'hydrogène. Après les cages énormes du MIL-101 [3], les matériaux de l'Institut Lavoisier font une fois encore la une. « *C'est un nouveau monde qui s'ouvre*, dit Gérard Férey. *Nous avons l'impression d'être au bord d'un océan avec le seul horizon pour limite. S'il y a une limite, c'est notre imagination.* »

[1] *Science*, 30 mars 2007, 311.

[2] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, 2007, 304, p. 1.

[3] Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surlé S., Margiolaki I., A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science*, 23 sept. 2005, 309, p. 2040.

## Le CBM se modernise



Le nouveau bâtiment du CBM. © CNRS.

En 1967, Charles Sadron crée le Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) à Orléans. C'est une structure originale qui rassemble trois disciplines fondamentales en un même lieu : chimie, biologie et physique, pour comprendre les mécanismes fondamentaux de la vie, les propriétés particulières des macromolécules biologiques. L'interdisciplinarité de cette unité propre du CNRS, conventionnée avec l'université, est une référence.

Le CBM est l'un des plus grands centres de recherche publique de la région Centre. Il vit, se développe et depuis sa création, les effectifs ont triplé, avec actuellement plus de 150 personnes. Il rassemble du personnel et du matériel de haut niveau dans 5 800 m<sup>2</sup>. L'objectif du projet initié il y a dix ans par l'ancien directeur, Paul Vigny, et mené à bien

par Jean-Claude Beloeil, l'actuel directeur, et son équipe, était de maintenir l'interdisciplinarité et les échanges en construisant un nouveau bâtiment (qui constitue en fait une extension à surface constante car l'un des anciens bâtiments sera abandonné) pour supprimer la dispersion géographique du centre.



L'ancien et le nouveau directeur du CBM lors de l'inauguration. Photo : S. Bléneau-Serdel.

Le 15 mars dernier, ils recevaient des représentants du CNRS, de la région Centre et le Préfet de la région pour l'inauguration du nouveau bâtiment. L'opération a été financée par le CNRS et le Conseil régional du Centre à hauteur de 2,35 M€ chacun. L'architecture chaleureuse de ce nouveau bâtiment, qui fait penser à un grand bateau de l'intérieur, prend en compte les conditions de recherche. Gageons que cet « *endroit où il fera bon travailler* » attirera de nouveaux chercheurs.

Séverine Bléneau-Serdel

• <http://cbm.cnrs-orleans.fr>

## Lancement du second appel à projets d'ERA-Chemistry

Le programme européen ERA-Chemistry, consortium de douze instituts de recherche européens en sciences chimiques, a lancé son second appel à projets. Les projets seront financés pour trois ans et le budget total est de cinq millions d'euros. Pour le premier appel, trois unités CNRS avaient été subventionnées.

Le domaine scientifique retenu pour cet appel porte sur l'activation chimique du dioxyde de carbone et du méthane.

Les projets doivent être soumis **avant le 1<sup>er</sup> juin 2007** sur le site d'ERA-Chemistry.

• <http://www.erachemistry.net>

## Industrie

### Rhodia : dur redressement réussi !

Rhodia, qui n'avait pas fait de bénéfice depuis 2000 et était encore très endetté fin 2003, affiche des marges en hausse, un chiffre d'affaires de 4,8 Md€ en

2006 et un résultat net positif de 62 M€ (contre une perte nette de 616 M€ en 2005). « *Pari tenu* » a déclaré Jean-Pierre Clamadieu, son directeur général, lors de la présentation des résultats annuels en mars dernier.

Ces résultats ont même dépassé les objectifs, mais ce n'est évidemment pas sans avoir pris des mesures qualifiées de nécessaires : restructuration entraînant la réduction du nombre d'entreprises (17 à 7), cession de sites (45 dont 30 en Europe), diminution des effectifs (23 000 à 16 000).

Avec un portefeuille recentré sur les activités où le groupe détient des positions de leadership mondiales (80 % du CA), un déplacement vers l'Asie où le marché est en forte croissance, une organisation simplifiée, de bonnes performances opérationnelles (amélioration des capacités de production et des performances sécurité, hausse des prix compensant l'augmentation du coût des matières premières et de l'énergie), et une discipline financière (maîtrise des investissements, désendettement grâce notamment à la cession de l'activité Silicones, réduction des frais fixes), le groupe se déclare « plus fort, plus efficace et rentable ».

Trois pôles d'activités regroupent maintenant sept entreprises.

Le pôle « Matériaux de performance », avec les entreprises Acetow et Polyamide (40 % du CA), affiche un excellent niveau de compétitivité avec les produits intermédiaires. Mais ce sont surtout les plastiques techniques qui tirent la croissance, profitant du remplacement des pièces en métal dans l'industrie automobile par le polyamide et du développement du marché asiatique.

L'innovation est au centre de la réussite du deuxième pôle, « Chimie d'applications ». Novacare, déjà bien positionnée pour les produits concernant l'entretien de la maison et les soins de la personne, l'agrochimie, l'industrie, profite des opportunités de développement dans les nouveaux solvants verts et du besoin d'améliorer l'extraction pétrolière (recherche dans la chimie des tensioactifs pour décoller les hydrocarbures de la roche). Mais c'est Silcea qui porte Rhodia au titre de leader mondial avec les nanoparticules de silice permettant la fabrication des pneus économiseurs d'essence, et le marché des terres rares, dont plus de 40 % de nouveaux produits ont moins de cinq ans : composants pour les pots catalytiques dans l'automobile, phosphores de haute performance pour les écrans LCD et plasma, ampoules à faible consommation d'énergie.

Des difficultés persistent dans le troisième pôle, « Organics & Services ». Malgré d'excellents progrès et la bonne croissance de la chaîne des diphénols où Rhodia tient une position mondiale, l'entreprise Organics (18 % du CA) nécessite encore un recentrage de ses activités. Une étude stratégique pouvant entraîner une nouvelle restructuration est engagée dans la chimie fine, notamment dans les analgésiques, où la concurrence asiatique est très forte. Avec Energy Services, et le démarrage de deux unités construites dans le cadre du Protocole de Kyoto (Onsan en Corée du Sud et Paulinia au Brésil), le groupe est bien positionné pour bénéficier des projets de réduction de gaz à effet de serre. 1,6 millions de tonnes de crédits d'émission de CO<sub>2</sub> (CER) ont déjà été vendues fin 2006 et Rhodia devrait disposer de 11 à 13 millions de tonnes/an de CER entre 2007 et 2013. « 2007 est l'année des investissements » a déclaré Jean-Pierre Clamadieu. L'accent sera mis sur l'Asie et l'augmentation des frais fixes pour soutenir la croissance. 330 M€ d'investissements sont prévus en 2007 (développement des polyamides en Chine et en Corée du Sud, nouvelle unité de tensioactifs de spécialités en Inde et de diphénols en Chine, optimisation des capacités de production aux États-Unis et en Europe). Les conditions de marché sont satisfaisantes début 2007, malgré un environnement toujours marqué par des prix de matières premières et d'énergie élevés et le directeur du groupe reste confiant pour les années à venir. Fier de ce bilan, il a tenu à souligner que « c'est vraiment le résultat des 16 000 salariés du groupe » : leurs efforts seront récompensés puisqu'un accord pluriannuel prévoit une augmentation de salaire en France, et un plan exceptionnel d'attribution d'actions gratuites sera discuté au prochain Conseil d'administration pour les salariés à travers le monde.

Roselyne Messal

### Arkema poursuit son développement

L'année 2006 a été une année clé pour Arkema : séparation du groupe Total, introduction en bourse, plans de restructuration, extension des meilleurs sites en Europe et en Amérique du Nord, nouvelles unités de production en Asie. Les objectifs de son président directeur général, Thierry Le Hénaff, étaient de bâtir de solides fondations qui conduiraient le groupe au rang de leader mondial<sup>(1)</sup>.

Conformément aux prévisions, le bilan 2006 est positif, avec « des résultats très supérieurs à nos objectifs » a-t-il déclaré en mars dernier. Le groupe affiche en effet un résultat net de 45 M€, avec un bilan financier solide, un taux d'endettement inférieur à 40 %, et la bonne santé de ses trois pôles grâce à la mise en œuvre du plan de consolidation du pôle Produits vinyliques, la bonne résistance du pôle Chimie industrielle dans un environnement moins favorable, et à la priorité mise fin 2006 sur le pôle Produits de performance. Les investissements (336 M€) « porteront leurs fruits en 2008-2009. »

L'objectif 2007 est de « poursuivre le changement au même rythme » : amélioration de la compétitivité (finalisation des plans lancés en 2006 avec la cession de l'activité Résines Urée-Formol), mise en œuvre de nouveaux plans (recentrage de l'usine de Pierre-Bénite pour les fluorés), poursuite de la modernisation des unités de production, nouvelles acquisitions, tout en optimisant les coûts et en améliorant les performances de sécurité. Arkema souhaite tirer parti d'un monde en profonde mutation avec la nouvelle réglementation REACH et le développement durable qui est au cœur des préoccupations du groupe (amélioration des procédés, réduction de la consommation énergétique – à noter qu'un protocole d'accord a été signé avec EDF pour l'accès au nucléaire).

Thierry Le Hénaff a rappelé que la France, « berceau d'Arkema », qui représente un quart du CA, méritait que plus de la moitié des investissements soit consacrée à ses sites : Carling pour les acryliques, Lacq pour la thiochimie, Jarrie pour l'eau oxygénée.

Le groupe développe trois axes de stratégie : atteindre l'excellence industrielle, accroître la présence en Asie (fluorés au Japon, eau oxygénée en Chine, acide acrylique en Inde), développer l'innovation (matériaux nanostructurés, chimie verte avec les matières premières renouvelables où la recherche se consacre sur les produits à base d'huile de ricin, nouvelles applications dans les domaines de l'énergie et de l'environnement).

Après la consolidation du groupe, « Arkema sera un groupe performant en 2010 » a affirmé Thierry Le Hénaff.

Roselyne Messal

(1) voir *L'Act. Chim.*, 2006, 301-302, p. 152.

### Connaissez-vous la Chimiothèque Nationale ?



© CNRS Photothèque/ROBIN Laurent.

La Chimiothèque Nationale a été créée en juillet 2003 par une convention entre le CNRS et 17 organismes d'enseignement supérieur et de recherche. Sa mission principale est de fédérer les collections de produits de synthèse et d'extraits naturels existant dans les laboratoires publics français et d'en promouvoir la valorisation scientifique et industrielle. Pour cela, elle met ces collections à la disposition des laboratoires de biologie publics ou privés dans le cadre de partenariats scientifiques ou de prestations de services.

Les informations concernant les molécules et extraits disponibles sont regroupées dans deux bases de données nationales (produits de synthèse et extraits naturels), accessibles sur le site. Ces produits sont conditionnés soit en vrac, soit en microplaques à 96 puits, afin de permettre leur évaluation biologique ciblée ou systématique, respectivement.

L'enregistrement à la Chimiothèque Nationale, gratuit mais soumis à approbation, donne accès à ces deux bases de données. A l'heure actuelle, un utilisateur enregistré peut télécharger l'ensemble des structures de la base de produits de synthèse (sous forme d'un fichier au format « SDFfile »), consulter en ligne les deux bases et faire une demande de produits en ligne.

La chimiothèque compte actuellement plus de 32 000 molécules de synthèse et plus de 9 000 extraits naturels. Elle s'élargit chaque jour et fédère aujourd'hui près d'une trentaine de laboratoires publics français. Son souhait est de fédérer d'autres chimiothèques en Europe et de créer une « European Chemical Library » dans le cadre du 7<sup>e</sup> PCRD.

Chaque année, ses membres se réunissent à Caen. Cette année, les **4<sup>e</sup> journées scientifiques de la Chimiothèque Nationale** se dérouleront les **26 et 27 juin**.

• <http://chimiotheque-nationale.enscm.fr>

## Livres

**Exercices de chimie des solides**

J.-F. Marucco

241 p., 25 €

EDP Sciences, 2006

Si l'on excepte le livre d'Edgar Wendling (1970), qui commence à dater, il y avait jusqu'à présent peu d'ouvrages d'exercices de chimie des solides sur le marché. Le livre d'Anthony West, *Solid state chemistry and its applications* par exemple, un classique en matière d'enseignement de cette discipline, comporte bien des questions à la fin de chaque chapitre, mais pas les solutions. Le lecteur est donc dans l'impossibilité de vérifier la bonne assimilation du cours. D'autres auteurs ne donnent que des solutions partielles ; ce n'est pas non plus très satisfaisant car la concision des réponses peut gêner le lecteur. De plus, lorsqu'elle est disponible dans le livre, les étudiants se précipitent en général directement sur la solution avant de l'avoir cherchée par eux-mêmes, ce qui diminue beaucoup le bénéfice qu'ils tirent de l'exercice.

Il faut donc saluer l'idée de Jean-François Marucco, auteur du récent ouvrage *Chimie des solides* (EDP sciences, 2004), de poser des exercices dans le livre de cours et d'en donner les solutions détaillées dans le présent ouvrage. Mais cette façon de faire oblige pratiquement l'utilisateur du livre d'exercices à lire le chapitre correspondant du livre de cours, auquel d'ailleurs l'auteur renvoie souvent dans les corrigés des problèmes.

Si l'on excepte les deux exercices du chapitre 10, portant sur des notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles, qui n'étaient pas posés dans le livre de cours et dont on peut se demander s'ils présentent véritablement un intérêt dans cet ouvrage, ce sont 76 problèmes qui nous sont proposés. Les chapitres 1, 3 et 4, qui portent sur la structure électronique des solides, peuvent susciter quelques critiques ponctuelles. Ainsi par exemple, dans le problème 1.4 sur l'effet Jahn-Teller, l'auteur semble laisser croire que la déformation d'aplatissement de

l'octaèdre est aussi fréquente que son élongation. En réalité, ce que ne mentionne pas l'auteur, l'hybridation entre les orbitales  $nd_{z^2}$  et  $(n+1)s$ , permise en symétrie  $D_{4h}$ , apporte une stabilisation supplémentaire de l'orbitale  $nd_{z^2}$ , ce qui favorise l'élongation de l'octaèdre, très généralement observée. On peut également être un peu désorienté par l'approche très « moléculaire » de l'auteur dans les diagrammes de structure de bandes d'énergie des oxydes du chapitre, par le choix des orbitales atomiques à combiner, dans certains cas sans référence explicite à la symétrie de l'environnement cationique, etc.

Le chapitre 2, « Structures cristallines et énergie réticulaire », est classique. Le cinquième, « Thermodynamique de l'état solide », comporte quelques exercices intéressants, par exemple sur les diagrammes d'Ellingham de systèmes d'oxydes et sur la carburation-décarburation de l'acier.

Ce sont les chapitres 6 à 14 qui font toute l'originalité de l'ouvrage. L'auteur est un spécialiste de thermodynamique des défauts dans les solides, ce qui transparaît dans bon nombre de problèmes de cette partie. D'ailleurs, certains d'entre eux sont des adaptations des travaux de recherche de l'auteur. Le lecteur non spécialiste de ces questions pourra être gêné par la notation de Kröger-Vink utilisée extensivement ici, mais elle s'avère très utile dès que les problèmes de défauts deviennent un peu complexes.

Parmi les problèmes des chapitres 6 et 7, « Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques et non stœchiométriques », signalons l'étude du spinelle avec excès d'alumine et des défauts dans les oxydes déficitaires en oxygène ( $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ), excédentaires en oxygène ( $NbO_{2+x}$ ) ou mixtes ( $ZrO_2$ ). Il faut mentionner également l'exercice sur  $YBaCuO$ , l'un des principaux matériaux supraconducteurs à haute température critique. Le chapitre 8, dévolu aux substitutions et dopages dans les solides, comporte plusieurs problèmes originaux, tel celui consacré aux PZT (titano-zirconates de plomb), importants pour leurs applications comme matériaux piézoélectriques. Les problèmes du chapitre 9, « Énergies de formation et d'ionisation des défauts », établissent le lien entre la concentration de défauts à l'équilibre thermodynamique et leur enthalpie de formation. Le chapitre 11 aborde les questions de transport de matière et de diffusion chimique qui gouvernent la cinétique de réaction entre solides. Il comporte notamment un exercice sur la cinétique de carburation de l'acier et un autre sur

la diffusion de l'oxygène dans  $Nb_2O_5$ . Le chapitre 12, « Conductivité électrique des oxydes », évoque une propriété essentielle des solides, tant pour les applications que pour l'étude des défauts qu'ils contiennent. Plusieurs problèmes intéressants sont proposés ici sur des solides non stœchiométriques comme  $TiO_{2-x}$  ou stœchiométriques (spinelles, pérovskites). Le chapitre 13 porte sur l'électrochimie du solide, conducteurs ioniques et piles. Il évoque par exemple le principe des accumulateurs au lithium et la détermination de l'enthalpie de formation de divers composés. Reste le chapitre 14, dernier de l'ouvrage, qui traite du pouvoir thermoélectrique des oxydes simples ou mixtes. C'est une approche intéressante pour déterminer notamment le signe des porteurs majoritaires dans un solide.

Cet ouvrage est à recommander principalement pour les chapitres traitant des défauts dans les solides et des conséquences de ces défauts (diffusion, conductivité ionique...). C'est un intéressant complément du livre de cours du même auteur.

Daniel Vivien

**Spectroscopies infrarouge et Raman**

R. Poilblanc et F. Crasnier

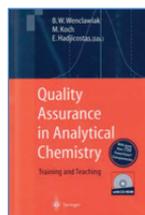
674 p., 59 €

EDP Sciences, 2006

Un ouvrage en langue française sur la spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman est enfin disponible pour les étudiants en master chimie, chimie physique ou biochimie, les enseignants et les divers professionnels concernés par ces techniques analytiques qui ont évolué rapidement. Si les ouvrages fondamentaux en langue anglaise sont nombreux dans ce domaine, depuis les livres de Barchewitz ou de Schonland des années 60, on observait une pénurie de nouveaux ouvrages en français. Dans ce livre, les thèmes fondamentaux comme le concept de vibrateur, la mécanique vibrationnelle... sont abordés de manière progressive par ordre de complexité croissante. De plus, des guides de lecture en tête de chapitre ou groupe de chapitres sont une aide précieuse pour le lecteur et permettent

de situer les objectifs. Puis après avoir présenté la notion de mode normal, l'accent est mis sur la détermination du nombre et des types de symétrie des mouvements de vibration d'une molécule et sur l'activité des modes de vibration. La méthode de détermination des champs de force est introduite à partir d'un exemple. Les différentes facettes de la spectroscopie Raman sont exposées. La notion de corrélation de symétrie est ensuite discutée et se révèle particulièrement utile dans l'étude d'assez grosses molécules de haute symétrie et des solides cristallins. Le dernier chapitre aborde les principes de l'analyse des vibrations des cristaux et s'efforce de démystifier les concepts de vecteur d'onde, de branches optiques ou acoustiques, de phonon... C'est donc un ouvrage assez théorique, même si des exemples concrets sont présentés pour faciliter la compréhension. Certains aspects pratiques ou instrumentaux sont néanmoins décrits dans les annexes, on trouvera en particulier les spectromètres à transformée de Fourier, l'instrumentation Raman et les lasers. Une intéressante annexe sur la diffusion inélastique des neutrons est aussi disponible. Des annexes plus théoriques complètent les différents chapitres. De nombreuses figures avec un graphisme soigné illustrent le livre. Un petit regret tout de même, bien que l'on introduise les bandes harmoniques à partir du concept d'anharmonicité et que l'on parle de correction d'anharmonicité et des modes locaux, il n'y a qu'une note en bas de page pour présenter la spectroscopie proche infrarouge dont les applications sont de plus en plus nombreuses. De nombreux exercices avec leurs corrigés ainsi que des études de cas sont proposés à la fin des chapitres. Un index très complet se trouve à la fin du livre pour faciliter la recherche d'un point précis et des tables utiles à l'analyse vibrationnelle sont regroupées en fin d'ouvrage. Afin d'approfondir un domaine particulier, le lecteur trouvera plusieurs références dans les notes de bas de page, ainsi qu'une bibliographie d'ouvrages fondamentaux classés par thèmes. C'est un livre très bien conçu, couvrant de très nombreux domaines de la spectroscopie infrarouge et Raman, que je ne peux que conseiller fortement à tous ceux qui s'intéressent à la spectroscopie vibrationnelle.

**Gilbert Lachenal**



**Quality assurance in analytical chemistry Training and teaching**

B.W. Wenclawiak, M. Koch, E. Hadjicostas (eds)  
280 p., 49,95 €  
Springer Verlag, 2004

Comme son sous-titre le précise, cet ouvrage est principalement destiné aux enseignants universitaires désireux d'aborder le problème de la validation des méthodes avec leurs étudiants. Sa forme est très originale puisqu'il présente environ 800 transparents, réalisés avec le logiciel PowerPoint. La forme est simple : chaque page contient trois transparents et les commentaires qui les accompagnent, et un CD rassemblant tous les fichiers PowerPoint de l'ouvrage est fourni.

Ce mode d'édition, *a priori* intéressant car très souple et tentant pour des auteurs, montre cependant rapidement ses limites. D'abord, la logique pédagogique est parfois difficile à s'approprier. Ensuite, la charte graphique n'est pas très attirante mais peut être modifiée sans que l'on sache très bien jusqu'où s'étend le copyright. Enfin, si on considère les nouveaux outils de télé-enseignement qui ont vu le jour depuis trois à quatre ans, PowerPoint apparaît bien pauvre et mal adapté : il reste définitivement un logiciel classique de présentation de conférences magistrales. Ceci explique peut-être la raison pour laquelle l'éditeur Springer a abandonné ce mode d'édition qu'il avait aussi essayé pour quelques numéros de son journal *Accreditation and Quality Assurance*.

Du côté du contenu, les auteurs s'inspirent largement des travaux du groupe Eurachem. Certes, cette association a produit des textes intéressants, mais déjà un peu anciens. Les chapitres traités sont les suivants : Terminologie ; L'adaptation aux objectifs : le point de vue du client ; Accréditation et ISO/IEC 17025 ; ISO 9000:2000 et le système de gestion de la qualité ; Accréditation ou certification des laboratoires ? ; Bonnes pratiques de laboratoire ; La gestion de la qualité totale et le coût de la qualité ; Manuel Qualité ; Statistiques de base ; Étalonnage et limites de détection ; Métrologie en chimie et traçabilité des mesures ; Cartes de

contrôle ; Matériaux de référence (certifiés) ; Essais inter-laboratoires. Cette table des matières donne une idée assez claire de ce que l'on peut trouver dans ce livre. Les chapitres les plus importants, selon moi, à savoir ceux qui parlent de la validation des méthodes d'analyse, de l'incertitude de mesure et des cartes de contrôle sont traités très rapidement et peu détaillés. Deux fichiers Excel complémentaires proposent des outils pour l'étalonnage et les cartes de contrôle mais, s'ils sont très sophistiqués, ne permettent pas une véritable prise en main de ce logiciel. Ce livre, pour original et didactique qu'il soit, ne semble pas encore être l'outil pratique et complet dont les analystes ont besoin. Cependant, pour un enseignant, il fournira bon nombre de transparents pour construire une formation de base.

**Max Feinberg**



**La chimie au quotidien**

M. Defranceschi  
239 p., 18 €  
Ellipses, 2006

En onze chapitres, cet ouvrage s'intéresse à la chimie que les étudiants utilisent tous les jours, souvent sans établir de lien entre les objets de leur environnement ordinaire et la science qui a permis de les concevoir : cosmétiques, textiles d'habillement, articles culinaires, produits d'entretien, emballages. Deux chapitres portent sur une activité : la production de l'énergie domestique et le bricolage ; trois autres sont plus environnementaux : la pollution, l'eau et les déchets. Le dernier, auquel on a attribué le titre trop général de « physico-chimie », est un composé d'informations sur les matériaux précédemment rencontrés : histoire, fabrication, propriétés, traitements, usages, dangerosité. Le texte n'est accompagné ni d'exercices, ni de protocoles expérimentaux, ni d'index, ni de références bibliographiques. L'auteur annonce un complément, *La chimie des loisirs*, dans lequel seront développées certaines notions.

Chaque chapitre porte en exergue une citation de chimiste ou de littérateur. Celle de G. Bernanos, « *La société moderne est désormais un ensemble de problèmes techniques à résoudre* »

(chap. 7), n'est-elle pas précisément une conception du monde que l'on reproche à la chimie de favoriser ? On retire de cet ouvrage l'impression d'une série d'éclairs sur le bric-à-brac quotidien plutôt qu'un fil conducteur, un clin d'œil à la mode (développement durable) plutôt qu'un véritable instrument éducatif pour faire comprendre le lien entre une structure et ses propriétés physiques ou toxicologiques.

Certes, depuis des décennies, les chimistes cherchent à convaincre que la chimie est partout et qu'elle est « bonne » ; la démarche n'est donc pas nouvelle. Si l'on peut, hélas, craindre qu'elle ne modifie guère l'inquiétude de nos contemporains, elle sera néanmoins utile aux enseignants en quête d'exemples, d'informations, de formules et de définitions pour leurs cours. On regrettera à cet égard que les formules ne soient pas données dans le respect des règles d'écriture de la nomenclature – pour certaines, les conventions stéréochimiques s'imposaient (cholestérol). Les figures ne sont pas non plus toujours explicites (p. 11, par ex.). L'écriture contient des obscurités ; on est surpris par exemple de trouver dans les « huiles et graisses animales » les huiles de coprah, de palme et de coco, les graisses de bœuf, de mouton et de chèvre, même si l'on rétablit vite qu'il s'agit d'huiles végétales et de graisses animales. Les mécanismes ne sont ni « vagues » ni « obscurs », seulement mal connus. Dans la définition d'une céramique comme « matériau solide à température ambiante, qui n'est ni métallique ni organique », le mot-clé manque (manufacturé). Dire aujourd'hui qu'une énergie est « non polluante » (c'est-à-dire n'émettant que du CO<sub>2</sub>) est une maladresse. Un grand nombre de mots auraient mérité d'être définis : préparation, formulation, viscosité, émoullit, hydratant, apaisant, émulsionnant, décapant, lavant... Certains sont relatifs à des grandeurs mesurables ; on apprécie lorsqu'une définition quantitative est donnée (gonflement, indice de protection, pouvoir calorifique). L'ouvrage contient peu de données économiques.

Son intérêt et son mérite sont de rassembler des informations utiles et nombreuses, mais les enseignants doivent savoir que l'interprétation chimique n'est pas toujours au rendez-vous et que l'ensemble reste alors dogmatique et descriptif. On peut lui reconnaître des analogies avec l'esprit des Olympiades nationales de la chimie, et une organisation encyclopédique autour de thèmes plutôt qu'une progression. Pour

cette ouverture sur les transformations de notre quotidien par la chimie, cet ouvrage figurera avantagement dans la documentation des professeurs.

**Josette Fournier**



### Risques et accidents industriels majeurs

**Caractéristiques, réglementation, prévention**

N. Margossian

268 p., 55 €

Dunod, 2006

Ce livre est le troisième de Nichan Margossian qui traite de la sécurité. En 268 pages (bibliographie comprise), l'auteur cherche à couvrir tous les aspects de la sécurité : il décrit tout d'abord les causes des accidents et en cite un nombre important d'origines naturelle et industrielle.

Le deuxième chapitre est consacré aux définitions des termes danger et risques. Des termes plus modernes comme vulnérabilité, aléa ou cinétique des phénomènes ne sont cependant pas cités. On y trouve aussi la description d'accidents majeurs comme l'explosion de la raffinerie de Feyzin en 1966, celle de Flixborough en 1974 et les catastrophes de Seveso en 1976 et de Bhopal en 1984. On peut regretter que la cause de ces accidents soit imparfaitement décrite et même prête à confusion alors qu'ils ont été étudiés en profondeur. Le lecteur ne peut pas en tirer un « REX » (Retour d'EXpérience) valable ; on s'étonne d'une telle faiblesse.

Le chapitre 3 est consacré aux incendies et explosions : sont décrites les notions chimiques de base et celles de cinétique et d'énergie mises en jeu. Le chapitre 4, « Les substances toxiques et écotoxiques », donne une bonne définition des termes utilisés pour cerner l'impact des produits sur l'Homme et l'environnement, avec une liste des maladies professionnelles.

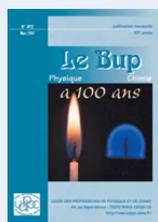
Le chapitre 5 traite de la législation en 49 pages. Un extrait du Code de l'environnement est donné dans les 41 pages de l'annexe : 90 pages sont donc consacrées aux aspects réglementaires, soit un tiers du livre.

Le chapitre 6, « Prévention des risques industriels majeurs avant l'accident », et le 7<sup>e</sup> « Les interventions après un accident industriel majeur », reflètent l'expérience professionnelle de l'auteur. L'ingénieur de bureau d'étude, de procédé ou de fabrication, les responsables en général y trouveront quantité de conseils d'ordre pratique. Il faut néanmoins regretter que les méthodes d'analyse des risques n'aient été que survolées : l'analyse préliminaire des risques n'est pas citée et la « méthode HAZOP » est incorrectement décrite.

L'ouvrage aurait mérité une relecture externe qui aurait permis d'éliminer un certain nombre d'erreurs regrettables pour un ouvrage de cette qualité, et également de préciser et d'approfondir un certain nombre de notions pour apporter un message plus clair et plus scientifique. On appréciera cependant ce livre convivial qui couvre toutes les facettes de la sécurité, des données de base à la réglementation, en passant par tous les aspects pratiques nécessaires à la conception et à l'exploitation des installations et de ce qu'il faut mettre en œuvre après un accident.

**Jean-Pierre Dal Pont**

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



#### 1907-2007 : l'Union des professeurs de physique et de chimie célèbre le centenaire de son bulletin « Le Bup physique-chimie »

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

#### N° 892 (mars 2007)

- 2007, les heures des laboratoires existent toujours ! A nous de le faire comprendre, par J.-C. Jacquemin.
- Le Bup en 1950 et 1951, par A. Gilles.
- Évaluation d'un dispositif destiné à redonner du sens aux savoirs scientifiques, par C. Ducamp, V. Albe.
- Évaluation de la maîtrise de l'outil avancement de réaction pour des élèves de première scientifique, par C. Ducamp, A. Rabier.
- Le titrage conductimétrique des ions sulfate dans l'eau minérale de Contrexéville : pas si simple !, par S. Lampert.
- L'art de manipuler les données (ou de se faire manipuler par elles), par J.-L. Balas.

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

**7-9 juin 2007**  
**Salon européen  
 de la recherche  
 et de l'innovation**

Paris

Parmi les nombreux thèmes au programme de cette 3<sup>e</sup> édition : l'Europe et le 7<sup>e</sup> PCRD, le développement durable, la protection de l'environnement et la maîtrise de l'énergie (biocarburants), les matériaux (textiles, matières plastiques sans pétrole), la santé (diagnostics, nouveaux médicaments) et l'emploi, avec cette année un pays à l'honneur : l'Espagne.

• <http://www.salon-de-la-recherche.com>

**13-16 mai 2007**

**FJS 2007**

**French-Japanese symposium  
 on medicinal and fine chemistry**

Toyama (Japon)

• <http://www.pha.u-toyama.ac.jp/fjs2007/index.html>

**20-25 mai 2007**

**Gecom-Concoord 2007**

Plancoët

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

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

**21-24 mai 2007**

**Spectr'Atom 2007**

Pau

(voir *L'Act. Chim.*, 306, p. 64)

• <http://www.spectratom.com>

**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)

**27 mai-1<sup>er</sup> juin 2007**

**EUPOC 2007**

**Europolymer conference**

Gargnano (Italie)

• <http://www.dcci.unipi.it/eupoc2007/secretariat.html>

**7-8 juin 2007**

**XI<sup>e</sup> Symposium ICSN**

**Chimie et produits naturels**

Gif-sur-Yvette

**A la mémoire de Pierre Potier  
 et Guy Ourisson**

• <http://www.icsn.cnrs-gif.fr>

**17-20 juin 2007**

**Polymers in medicine  
 and biology**

Santa Rosa (CA, États-Unis)

• <http://www.polyacs.org/arcmeetings/biomed.607.shtml>

**17-22 juin 2007**

**Gordon conference  
 on carbohydrates**

Tilton (Royaume-Uni)

• <http://www.grc.org/programs/2007/carbo.htm>

**19-21 juin 2007**

**GEPAR Expo**

**Premier salon international**

**de la gestion des produits à risques**

Lyon

• <http://www.geparexpo.com>

**24-29 juin 2007**

**Physical organic chemistry**

**Gordon research conference**

Plymouth (NH, États-Unis)

• <http://www.grc.org>

**25-27 juin 2007**

**ISPO'07**

**5<sup>th</sup> International workshop  
 of silicon-based polymers**

Montpellier

(voir *L'Act. Chim.*, 306, p. 64)

• <http://www.enscm.fr/ispo2007.htm>

**4-7 juillet 2007**

**9<sup>th</sup> FIGIPAS**

**Meeting in inorganic chemistry**

Vienne (Autriche)

• <http://figipas.tuwien.ac.at>

**4-8 juillet 2007**

**Catalysis: fundamentals  
 and application**

**3<sup>rd</sup> International conference**

Novosibirsk (Russie)

• <http://www.sbras.nsc.ru/ws/boreskov/index.en.html>

**8-13 juillet 2007**

**ESOC 2007**

**15<sup>th</sup> European symposium**

**on organic chemistry**

Dublin (Irlande)

• <http://www.esoc2007.com>

**9-12 juillet 2007**

**Particule separation 2007**

Toulouse

• <http://particle-separation.inp-toulouse.fr>

**15-20 juillet 2007**

**ICBIC XIII**

**13<sup>th</sup> International congress**

**on biological inorganic chemistry**

Vienne (Autriche)

• <http://www.icbic13.ac.at>

**16-18 juillet 2007**

**SFC07**

« **Chimie du futur, futur de la chimie** »

Paris

(voir aussi p. 3)

• <http://www.sfc07.fr>

**26-31 août 2007**

**Europacat VIII**

Turku-Abo (Finlande)

• <http://www.abo.fi/fak/ktf/tek/europacat8/importantdates.html>

**29-31 août 2007**

**Euro Food Chem XIV**

« **Chemistry of food,  
 molecular gastronomy  
 and chemistry of food processing** »

Paris

(voir *L'Act. Chim.*, 306, p. 64)

• <http://www.eurofoodchem14.info>

**5-7 septembre 2007**

**Nanocomposites 2007**

Las Vegas (États-Unis)

• <http://www.executive-conference.com/conferences/nano07.html>

**12-14 septembre 2007**

**Future energy:**

**chemical solutions**

Nottingham (Royaume-Uni)

• <http://www.rsc.org/Energy07>

**16-19 septembre 2007**

**GDCh-Wissenschaftsforum**

**Chemie 2007**

**Énergie, matériaux, synthèse**

Ulm (Allemagne)

• <http://www.gdch.de>

**15-17 octobre 2007**

**SAJEC 2007**

**8<sup>e</sup> Symposium Sigma-Aldrich**

**jeunes chimistes**

La Brosse-Montceaux

**Date limite de soumission : 15 juin 2007**

• <http://www.sajec2007.jeunes-sfc-idf.com>

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

## Divisions

### Chimie organique

#### Nouveau bureau

Président : Michel Vaultier  
Vice-président : Jean-Marie Beau  
Secrétaire : Joëlle Vidal  
Trésorière : Joëlle Prunet

• [Michel.Vaultier@univ-rennes1.fr](mailto:Michel.Vaultier@univ-rennes1.fr)

17-19 septembre 2007

#### JCO 2007

#### Journées de chimie organique

Palaiseau

Cette manifestation, très attendue par la communauté des chimistes organiciens, a lieu traditionnellement tous les deux ans. Les domaines abordés cette année couvriront de nombreux thèmes, allant de la chimie-physique aux interfaces avec la biologie ou les matériaux, en passant par la synthèse et les méthodes : méthodes de synthèse sélectives, catalyses, synthèse totale de produits naturels et ou biologiquement actifs, synthèse sur supports solubles ou solides, chimie des sucres, utilisation de diverses méthodes d'activation, chimie pour le développement durable, méthodes d'analyse, matériaux moléculaires, chimie supramoléculaire, sondes pour l'imagerie, chimie thérapeutique...

De nombreux conférenciers de haut niveau présenteront leurs travaux : M. Alami (Châtenay-Malabry), H. Amri (Tunis), J. Bonjoch (Barcelone), F. Colobert (Strasbourg), J. Courtieu (Orsay), S. Florio (Bari), F. Glorius (Marburg), J. Hartwig (Urbana-Champaign), L. Kiessling (Madison), J. Martinez (Montpellier), S. Piettre (Rouen), F. Pilard (Amiens), M. Shibasaki (Tokyo), F. Toste (Berkeley).

Communications orales et par affiche sont bien sûr également au programme.

**Date limite de soumission :**

**16 mai 2007**

**Inscription au tarif préférentiel :  
avant le 15 juin 2007**

• <http://www.colloquium.fr/jco>

## Sections régionales

### Auvergne

#### Nouveau bureau

Président : Daniel Gardette  
Vice-président : Patrice Malfreyt  
Secrétaire : Marie de Roy  
Trésorier : Olivier Chavignon

• [daniel.gardette@univ-bpclermont.fr](mailto:daniel.gardette@univ-bpclermont.fr)

### Midi-Pyrénées

#### Nouveau bureau

Président : Alain Igau  
Vice-présidente : Martine Urrutigoity  
Trésorière : Bénédicte Garreau de Bonneval  
Secrétaire : Christophe Coudret  
Communication : Éric Manoury  
Représentant de l'UIC : Loïc Lecomte  
Club de jeunes : Florence Gayet

• [igau@lcc-toulouse.fr](mailto:igau@lcc-toulouse.fr)

## Groupes

### Électrochimie

14 novembre 2007

#### Électrochimie et modélisation

Paris

Cet atelier, qui se tiendra au Carré des sciences du Ministère de la Recherche, réunira électrochimistes, chercheurs du domaine de modélisation, acteurs du développement des piles à combustible (PAC) et des générateurs électro-chimiques autour de discussions interdisciplinaires.

Quatre thèmes seront illustrés par des conférenciers invités : Modélisation des batteries et des PAC ; Prédiction de l'état de santé des batteries ; Logique floue utilisée pour la régulation des PAC ; Modélisation de l'écoulement biphasique dans les PAC.

Au programme :

- *Les apports de la modélisation pour la pile à combustible*, par X. Glipa (PSA).  
- *Modélisation de la gestion de l'eau et des phénomènes de dégradation dans les PEM*, par J. Pauchet (CEA).

- *Phénomènes de vieillissement dans les électrodes de PAC en fonctionnement intermittent*, par A. Rakotondrainibe (Hélion).

- *Modélisation pseudo-2D d'une PEMFC : analyse fluidique et électrochimique*, par S. Didierjean (LEMETA, Nancy).

- *Modélisation, contrôle et diagnostic par logique floue de systèmes PAC*, par D. Hissel (L2ES, Univ. de Franche-Comté).

- *Modélisation énergétique des piles à combustible PEM et paramétrisation associée*, par C. Turpin (Laplace-ENSEEIH-INPT).

- *Modélisation et gestion de batteries Li-ion*, par P. Desprez (SAFT).

• Pas de frais d'inscription (une participation de 30 € est demandée pour la pause café et le déjeuner pris sur place).  
[Anny.Jutand@ens.fr](mailto:Anny.Jutand@ens.fr)

### Club Histoire de la chimie

13 juin 2007

#### Réunion du club

Paris

La journée sera consacrée à des communications libres, l'occasion pour chacun de présenter ses recherches en cours. Les propositions de communications sont à adresser au plus tôt à André Marchand, secrétaire du club.

• [marchandandre@wanadoo.fr](mailto:marchandandre@wanadoo.fr)

26-27 septembre 2007

#### Journées du club

Nancy

Après le succès des journées de Marseille l'an passé, les prochaines journées d'histoire de la chimie en province se tiendront à l'Académie de Stanislas à Nancy. Le club lance un **appel à communications** sur l'« Histoire de la chimie théorique au XX<sup>e</sup> siècle » et les « Chimistes de Nancy ».

• [Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr](mailto:Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr)

## Parrainages

5-7 juin 2007

#### Congrès franco-ukrainien

Toulouse

Tous les deux ans, des rencontres ont lieu entre les chimistes de France et d'Ukraine. Elles permettent non seulement des échanges scientifiques fructueux, mais aussi d'établir des liens entre ces deux pays.

Au programme de cette 4<sup>e</sup> rencontre Toulouse-Kiev : six conférences plénières, vingt-six communications et trois séances de posters.

• [chauvin@lcc-toulouse.fr](mailto:chauvin@lcc-toulouse.fr)  
[mazieres@chimie.ups-tlse.fr](mailto:mazieres@chimie.ups-tlse.fr)

## Offre spéciale réservée aux membres de la SFC

La maison d'édition scientifique EDP Sciences offre **30 % de remise** sur les livres de son catalogue à tous les membres de la SFC.

Cette offre permet de commander autant de livres que vous le souhaitez et n'est pas limitée dans le temps.

• <http://livres.edpsciences.org>

## Al Cotton (1930-2007) Disparition d'un chimiste d'exception

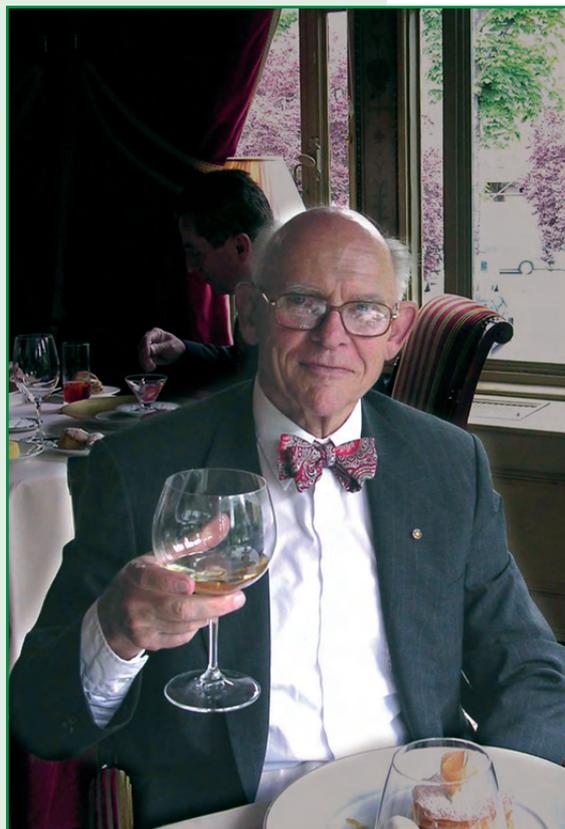
Le professeur Franck Albert Cotton, l'un des phares de la chimie inorganique mondiale, s'est éteint le 20 février 2007 à l'âge de 76 ans à Bryan, Texas, des suites d'une attaque. Il laisse son épouse Diane « Dee » Cotton et deux filles, Jennifer et Jane.

Al Cotton est né à Philadelphie en 1930. Après avoir reçu un grade de Bachelor à l'Université de Temple en 1951, il rejoint l'Université d'Harvard pour préparer une thèse sous la supervision du futur lauréat du prix Nobel de chimie, Sir Geoffrey Wilkinson. Là, Al Cotton s'immergea dans l'aventure si fructueuse de la chimie des métallocènes, alors en pleine création, et obtint son diplôme de doctorat en 1955. La fécondité de ces quelques années, leur importance dans l'essor de la chimie organométallique, leur implication dans la science moderne ont été décrites par F.A. Cotton lui-même lors de la commémoration des cinquante ans de la découverte du ferrocène en 1951 [1]. Aussitôt après sa thèse, il rejoignit le corps des enseignants-chercheurs du MIT dont il fut le plus jeune à atteindre le rang de professeur titulaire en 1961. Il faut dire que ses contributions scientifiques séminales furent légions dans ce bref laps de temps. On relèvera, *inter alia*, la démonstration du caractère fluctuant de certaines structures organométalliques, y compris des métaux carbonyle, la découverte et l'explication de la nature agostique de certains hydrogènes coordonnés [2]. En 1972, Al Cotton a accepté un poste à la Texas A. & M. University en tant que « Robert A. Welch Distinguished Professor ». Il y créa le « Laboratory for Molecular Structure and Bonding » en 1982, et détient depuis 1984 la chaire de « Distinguished Professor » de la Fondation W.T. Doherty-Welch.

Ses contributions scientifiques sont immenses, nombreuses et variées. Elles englobent des découvertes fondamentales en chimie inorganique, organométallique, biochimie, avec un fort accent sur les questions de structure électronique moléculaire. Ce scientifique a toujours reconnu l'importance des nouvelles techniques d'analyse, utilisant et promouvant les outils de la RMN dès leur apparition et exploitant à fond la cristallographie des rayons X pour la détermination de milliers de structures cristallines. Il était une encyclopédie vivante de la chimie descriptive des éléments aussi bien qu'un chimiste de synthèse talentueux. De plus, il avait un don certain pour combiner avec brio sa connaissance des faits chimiques avec une profondeur conceptuelle exceptionnelle comme l'attestent ses contributions originales dans le domaine de la théorie des groupes, des orbitales moléculaires et du magnétisme.

Il reste que la découverte la plus importante d'Al Cotton fut probablement celle de l'existence des liaisons multiples métal-métal. Il reconnut et caractérisa la première liaison quadruple entre atomes de rhénium en 1964 et creusa avec élégance, efficacité et facilité apparente un sillon unique qui lui permit la généralisation des concepts de liaisons métal-métal à travers pratiquement toute la série des éléments de transition du bloc d. Cette contribution remarquable se révéla une combinaison harmonieuse de son expertise dans la préparation de composés nouveaux, l'élucidation des structures cristallines et l'éclairage apporté par la spectroscopie et les calculs théoriques. Ce qui, au bilan, conduisit à la naissance et au développement de ce nouveau domaine de chimie de coordination non Wernerienne.

Le professeur Cotton, l'un des auteurs scientifiques les plus cités au monde, a publié plus de 1 500 articles originaux en collaboration avec plus de deux cents doctorants et chercheurs post-doctoraux. Cette fécondité mâtinée d'élégance et de pénétration se révèle aujourd'hui comme l'attestation de la valeur prééminente qu'il a toujours donnée à la formation et l'éducation. Son goût pour la valeur du travail bien fait, son enthousiasme toujours renouvelé, sa capacité à exciter, entraîner, stimuler son entourage, à manifester un



Al Cotton au fameux restaurant parisien Ledoyen en juin 2004.  
Photo : Anne Vessières-Jaouen.



La Sorbonne, salle Richelieu, en février 1997 : Al Cotton est nommé Docteur Honoris Causa de l'Université Paris 6.

À sa droite : Gérard Jaouen. Au fond : Michel Che et Yves Jeannin (UPMC).  
Photo : Anne Vessières-Jaouen.

plaisir sans retenue comme acteur de la science, sont devenus légendaires. Ses élèves et anciens collaborateurs, façonnés par un tel maître, occupent, pour nombre d'entre eux, des postes à la hauteur de l'enseignement reçu dans tous les coins du monde. Ceci atteste que l'exigence d'Al a toujours été soucieuse d'exalter les capacités créatrices de ses étudiants et non pas de les étouffer. Son impact dans l'éducation scientifique est aussi reflété par le nombre et la qualité des ouvrages d'enseignement et de recherche dont il fut l'auteur ou le co-auteur : le livre du niveau lycée *Chemistry: An Investigative Approach*, qui fait la part belle à une démarche expérimentale ; *Chemical Applications of Group Theory*, maintenant dans sa troisième édition, qui a révolutionné l'enseignement de la spectroscopie ; la bible de la chimie inorganique : *Advanced Inorganic Chemistry*, dans sa sixième édition à ce jour ; un texte majeur pour les étudiants, *Basic Inorganic Chemistry*, dans sa troisième édition ; et aussi *Multiple Bonds between Metal Atoms*, livre qui règle la question (seconde édition)...

L'implication du professeur Cotton dans la facette éducatrice de la profession fut telle qu'il a obtenu en 2006 le « George Pimentel Award in Chemical Education » décerné par l'American Chemical Society. A cette occasion, il remarqua : « *Je n'ai jamais eu de problème pour trouver le temps d'enseigner. J'ai toujours été un enseignant qui a trouvé le temps d'écrire et de faire de la recherche.* »

De fait, Al a reçu de nombreux prix académiques majeurs pour son travail et a été honoré du titre de Docteur Honoris Causa dans vingt-neuf institutions universitaires réparties sur tous les continents. Quelques-unes de ses récompenses scientifiques les plus prestigieuses ont pour nom : la Priestley Medal, le Prix Wolf, l'American National Medal of Science, le Prix Paracelse, parmi d'autres. En France, il a obtenu la médaille Lavoisier de la Société Française de Chimie en 2000 [3] et a été élu Membre étranger de l'Académie des sciences. Il était aussi membre de l'American Philosophical Society, et des Académies nationales des sciences des États-Unis, de l'Inde, de Russie, de Chine, du Royaume-Uni et du Danemark. Deux prix internationaux portent son nom : la médaille F. Albert Cotton, créée en 1995 par l'Université Texas A. & M., et le Prix F. Albert Cotton de l'ACS pour la chimie synthétique inorganique.

Al Cotton, homme de grande culture, était amoureux de la France, pays dont il avait eu à cœur de parler la langue et qu'il visitait chaque année. Il a passé des séjours sabbatiques à Strasbourg, Toulouse, Rennes et Paris, et avait avec beaucoup de générosité œuvré pour le succès de rencontres scientifiques en France telles que le Gecom-Concoord à Saint-Malo, et le symposium commémorant la découverte de ferrocène organisé à Paris. La profondeur, richesse, fidélité des liens tissés avec plusieurs équipes françaises a perduré jusqu'à ce jour. Dans ses contacts hexagonaux, il a toujours su associer une composante scientifique à une facette culturelle. Connaisseur en musique classique, sculpture animalière, collectionneur de cristaux, il était aussi amateur de gastronomie française. Là aussi, il suivait et encourageait les jeunes talents. Son décès est intervenu juste avant la troisième étoile au Michelin de Pascal Barbot de l'Astrance, jeune cuisinier dont il accompagnait les progrès depuis quelques années et avait prédit la consécration imminente. Comme anciens étudiants, collègues et amis, nous nous félicitons du fait d'avoir pu bénéficier de son éclat, de son jugement sûr, de sa passion pour la découverte, et de son attachement sans compromis à l'avancement de la science. Il nous manque déjà beaucoup.

Une cérémonie à sa mémoire animée par ses anciens élèves académiciens américains se tiendra à l'Université Texas A. & M. en liaison avec la présentation par Jacqueline Barton de la « F.A. Cotton Medal for Excellence in Chemical Research » du 25 au 26 avril 2007. A la place de fleurs et autres offrandes, sa famille a souhaité que les dons éventuels soient adressés au « F.A. Cotton Endowed Memorial Graduate Travel Award »\* pour le soutien des étudiants gradués du Département de Chimie.

**Gérard Jaouen et Elizabeth Hillard**  
ENSCP

\* « F.A. Cotton Endowed Memorial Graduate Travel Award », au bon soin de la Texas A. & M. Foundation, 401 George Bush (senior) Drive, College Station, Texas 77840-2811, USA.

[1] Cotton F.A., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637, p. 18 ; voir également Cotton F.A., Au temps de l'établissement de la structure du ferrocène, *L'Act. Chim.*, juillet **2002**, p. 28 (en libre accès sur le site de L'AC).

[2] Cotton F.A., A half-century of nonclassical organometallic chemistry: a personal perspective, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, p. 643.

[3] Le texte de l'allocation « La chimie aujourd'hui et demain », présentée par F.A. Cotton lorsqu'il reçut la médaille Lavoisier au congrès SFC 2000 à Rennes, a été publié dans le numéro de janvier **2001** de *L'Act. Chim.*, p. 3 (en libre accès sur le site de L'AC).

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

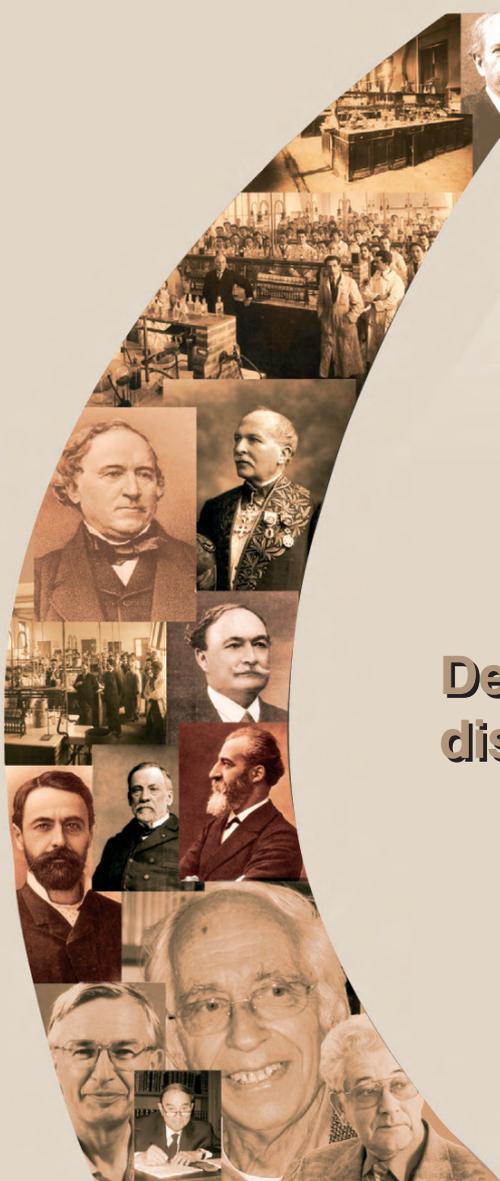


sfc07

## Chimie du Futur Futur de la Chimie

16 - 18 juillet 2007  
Paris, Maison de la Chimie

1857



Deuxième circulaire  
disponible sur le site

2007



### 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))