

l'actualité chimique

Mensuel - Août-Septembre 2008 - N° 322

Dossier : Mieux comprendre l'uranium À la découverte de sa chimie moléculaire

**Médillés de bronze du CNRS
Nouvelles communications**





20 - 23 November 2008



Exhibition Centre

**GRIMALDI
FORUM** MONACO
Principauté De Monaco

World CIA Chimica

Industria & Ambiente Chemicals for industry

Contact:

www.ciachimica.com

info@ciachimica.com

FINE CHEMISTRY AND SPECIALITIES
BASIC CHEMICAL PRODUCTS
ORGANIC AND INORGANIC CHEMICAL PRODUCTS
GAS
SYNTHETIC FIBRES
PLASTIC MATERIALS
RUBBER
OILCHEMISTRY
RAW MATERIAL AND AUXILIARES FOR CERAMICAL INDUSTRY
AGRICULTURE AND PLANT GROWTH PROMOTERS
BASIC AND DETAILED ENGINEERING
PLANTS CONSTRUCTION
TRANSPORTS: TANKS AND TRUCKS
TRADE ASSOCIATIONS AND RESEARCH LABORATORIES
TESTING AND CERTIFICATION STANDARDS INSTITUTES
TECHNICAL PRESS
SYSTEM AND TECHNOLOGY FOR ENVIRONMENT
PHYSICS AND CHEMISTRY OF MATERIALS
INDUSTRIAL BIOCHEMISTRY
ELECTROCHEMISTRY

Le rendez-vous avec la chimie
A great meeting with chemistry

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

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 : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de

la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça

marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des

aliments et du goût : Hervé This, À propos de :

Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel,

Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda :

Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-

Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, N. Capron-

Joubert, C. Cartier dit Moulin, J.-C. Daniel,

R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier,

F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, N. Moreau,

A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton,

E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin,

D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION

Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

redaction@lactualitechimique.org

http://www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

http://www.magdesign.info

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, http://www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 1

© SCF 2008 - Tous droits réservés

Dépôt légal : septembre 2008

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2008 - 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 SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

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

Le dossier

I à XVI

Les progrès de la chimie moléculaire de l'uranium, par **M. Ephritikhine**

Éditorial

2

La Société Chimique de France : un nouvel essor, par le **Bureau de la SCF** **2**

Chroniques

3

Communication de la chimie

Comment je suis devenu chimiste..., par **R.-E. Eastes** **3**

À propos de

4

SFC 07 Paris-WF Ulm, par **G. Schorsch** **4**

Rencontre avec Thomas Zemb, directeur de l'ICSM **8**

Chimie des aliments et du goût

11

Descriptions formelles pour penser... et pour la formulation, par **H. This** **11**

Recherche et développement

15

Médaillés de bronze du CNRS : nouvelles communications

Des solides hybrides poreux à flexibilité géante, par **C. Serre** **15**

Synthèse de produits naturels : des acides aminés et du cuivre(II) pour

la synthèse d'alcaloïdes cyclopeptidiques, par **G. Evano** **20**

Synthèses de matériaux remarquables sous conditions extrêmes :

études *in situ* en diffraction synchrotron, par **Y. Le Godec, V. Solozhenko,**

S. Klotz et M. Mezouar **27**

Des techniques électrochimiques locales pour mieux comprendre

la corrosion, par **V. Vivier** **35**

L'IRCELYON, un espace d'innovation en catalyse **41**

Sécurité et environnement

45

La pollution de l'air dans les espaces clos préoccupe,

par **M.-T. Dinh-Audouin** **45**

En bref

47

Livres et médias

49

Actualités de la SCF

50

Agenda

52

Index des annonceurs

Alfa Aesar	3 ^e de couv.	IRCELYON	p. 41
BASF	4 ^e de couv.	Johnson & Johnson	p. 35
Galderma	p. 7	World CIA Chimica	2 ^e de couv.
IPSEN	3 ^e de couv.		



Couverture :

Au sortir de la mine, le minerai est concassé et broyé, avant d'être traité par lixiviation pour être concentré. On obtient alors une pâte jaune appelée « yellow cake », d'une teneur de l'ordre de 80 % en poids d'uranium, principalement sous forme de trioxyde U₃O₈.

Photo : © AREVA/P. Lesage.

Prochain numéro :

Chimie et cosmétique

Un numéro double thématique

La Société Chimique de France : un nouvel essor

Photo : S. Bléneau-Serdél



Il est impossible de se résigner à accepter que la société savante qui représente la chimie française ne fasse état que d'un si faible nombre d'adhérents (environ 4 000 à l'heure actuelle). Il y a trop de décalage entre ce nombre complètement disproportionné et la réalité des chiffres de la chimie française. C'est ignorer l'importance de sa mission : faire connaître la place centrale de la chimie et les enjeux qu'elle conditionne dans la société d'aujourd'hui en matière d'économie, d'environnement et de santé, expliquer et mettre en avant les sciences chimiques et l'industrie chimique, représenter et valoriser la communauté des chimistes français, actions trop souvent victimes du désintéressement, ou pire, de la méfiance du grand public.

Dès son élection, en novembre 2007, le nouveau Bureau, emmené par Olivier Homolle, a décidé de se saisir énergiquement de cette question. Les consultations conduites en conséquence ont tout de suite fait ressortir un paradoxe regrettable qu'il faut s'efforcer de comprendre pour pouvoir ensuite y remédier : les collègues consultés au cours de réunions spécifiques – présidents de divisions, de groupes régionaux, de groupes thématiques, la Fédération Gay-Lussac (FGL), la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) – montrent tous un profond attachement à la Société Chimique de France, une estime et une attente envers elle, et le manifestent par d'importants efforts pour animer la vie scientifique. Mais tous éprouvent la difficulté de mobiliser les laboratoires et les entreprises industrielles et s'efforcent de contourner cette inertie – avec un succès qui pourrait décourager,

n'était l'importance des enjeux pour la chimie et plus généralement pour la vie et les vocations scientifiques.

Les consultations et réflexions en cours depuis le début de l'année ont ainsi permis d'identifier un certain nombre de points à améliorer au sein de la Société Chimique de France et ont conduit à l'adoption d'un plan d'actions, approuvé par le Conseil d'administration du 23 juin 2008, qui distingue dix « chantiers » (voir *tableau* ci-après) pour chacun desquels un ou plusieurs animateurs sont prévus. Il s'agit en fait d'un appel à la mobilisation de la communauté, car derrière chaque chantier, c'est la participation de chacun qui est sollicitée. À travers ces groupes de travail spécialisés, ce sont des décisions concrètes qui sont visées : lancement de nouvelles actions, changements organisationnels, etc. La « communication », dans tous les sens de ce terme – mais principalement peut-être, la communication entre tous les membres. C'est dire que tous doivent se sentir invités à « participer » aux réflexions, aux suggestions, aux mises en œuvre – en d'autres termes : à participer à la redynamisation de leur société savante.

Le changement de nom de « Société Française de Chimie » en celui de « Société Chimique de France » qui positionne mieux le rôle institutionnel (changement effectif depuis juillet 2008), l'implantation de la Société au sein de la Maison de la Chimie, lieu de stature nationale, qui doit intervenir dès le début de l'année 2009, sont des symboles qui marquent une nouvelle naissance. Un colloque sur la « refondation de la Société Chimique de France » sera organisé dans les prochains mois. Que chacun comprenne que tous ces efforts, toutes ces manifestations construisent un événement : la création d'une association renouvelée, où il sera chez lui et où il pourra épanouir sa personnalité de professionnel de la chimie selon son goût et son talent, en parfaite interaction avec tous ceux qui apprécient les sciences chimiques et leurs applications et ont foi en leur importance pour la société !

Le Bureau de la SCF

Fonctionnement interne de la SCF

1 - Relations entre l'échelon central de la SCF, les divisions, sections régionales, groupes thématiques

Consolider le rôle national de la SCF

2 - Relations entre la SCF et les jeunes
3 - Relations entre la SCF et les industriels de la chimie
4 - Liens avec les autres sociétés et groupes liés à la chimie
5 - Valorisation de l'expertise scientifique des chimistes français
6 - Relations (notamment institutionnelles) avec les institutions gouvernementales, les autres sociétés savantes françaises et les organismes de recherche et l'enseignement

Consolider la place internationale de la SCF

7 - Relations avec les sociétés chimiques et les autres institutions européennes

Communication

8 - Communication vis-à-vis des adhérents (actuels et potentiels)
9 - Communication vis-à-vis du grand public
10 - Communication stratégique et politique

Les dix chantiers du plan d'actions.

Communication de la chimie

Comment je suis devenu chimiste...

Dans deux publications récentes⁽¹⁾, nous montrions que si la chimie ludique et spectaculaire était très certainement utile pour sensibiliser les plus jeunes à l'attrait de notre discipline, elle était tout aussi sûrement inutile, voire trompeuse, pour susciter chez eux de véritables vocations. Non seulement parce qu'elle est insuffisante pour faire oublier la pénibilité des apprentissages fondamentaux (que nous comparions alors à l'acquisition du solfège), mais aussi et surtout parce qu'elle n'aborde pas la réflexion fondamentale sur la place et la responsabilité sociale de la chimie, pas plus qu'elle ne s'adresse à ce que nous nommons la « dynamique personnelle » de l'étudiant.

Car personne, avant de s'engager dans un métier, ne prendrait la précaution de savoir de quoi le quotidien sera fait, en termes de relations humaines, d'organisation du temps de travail, de portée philosophique ou sociale, de salaire, de voyages... En la matière, foin de descriptifs attractifs et de fiches métiers exhaustives, fondamentales pour s'orienter une fois qu'on a choisi sa voie, mais insuffisantes pour se

convaincre que cette voie-là est la nôtre. Le meilleur outil de communication semble en effet tout simplement être le témoignage. Témoignage de ceux et celles qui sont déjà dans la place, qui parlent d'eux (d'elles), de leurs vies de chimistes, de leurs difficultés et de leurs doutes, de leurs satisfactions et de leurs espoirs. Car ces actions de communication-là sont les plus crédibles.

C'est dans cet esprit que paraît, en cette rentrée de septembre, un ouvrage inédit aux éditions Le Cavalier Bleu. Intitulé *Comment je suis devenu chimiste*, il retrace les parcours de vie de douze personnalités contemporaines de la chimie française⁽²⁾, sous la forme d'interviews menés et retranscrits par Edouard Kleinpeter et Richard-Emmanuel Eastes, qui abordent tour à tour les circonstances qui ont présidé à la vocation du spécialiste, son cursus et les circonstances qui l'ont influencé, les figures qui l'ont marqué, son apport personnel à la discipline et enfin, le regard qu'il pose sur l'état actuel de la chimie et ses perspectives de développement. Chaque entretien est enrichi

d'encadrés, dont l'un est consacré à une œuvre artistique qu'il considère comme significative au regard de la chimie. Le tout est complété d'une introduction analysant les évolutions du métier et d'un cahier pratique présentant les principales filières de formation.

C'est dans le même esprit, mais dans une perspective historique et artistique cette fois, que Les Atomes Crochus⁽³⁾ et Les Attracteurs Étranges ont mis en scène cette année, grâce au soutien de la Fondation de la Maison de la Chimie et de la Mairie de Paris, le célèbre texte de Primo Levi intitulé *Le Système Périodique*⁽⁴⁾. Un témoignage historique et scientifique poignant, décrit par l'auteur en ces termes : « *Ce livre n'est pas un manuel de chimie [...]. Ce n'est même pas une autobiographie, sinon dans les limites partielles et symboliques où tout écrit, plus, toute œuvre humaine, est autobiographique, mais, d'une certaine façon, c'est bien une histoire. C'est, ou cela aurait voulu être, une micro-histoire, l'histoire d'un métier et de ses défaites, victoires et misères, telle que chacun désire la raconter lorsqu'il sent près de se terminer le cours de sa propre carrière, et que l'art cesse d'être long* ». Ce texte n'avait pas besoin d'être mis en scène et en musique pour susciter des vocations de chimistes. Mais grâce à l'adaptation que nous en avons faite et au talent des comédiens qui se sont prêtés au jeu, il est doucement rappelé à notre souvenir qu'en matière de communication, rien ne vaut le témoignage.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 15 juillet 2008

- (1) a) Eastes R.-E., La chimie : du solfège à la mélomanie. L'influence de l'enseignement de la chimie sur son image publique, *L'Act. Chim.*, mai 2006, 297, p. 38 ; b) Eastes R.-E., Comment enseigner la musique de la chimie ?, *Pour la Science*, janvier 2007, 351.
- (2) À lire également : Lestel L., *Itinéraires de chimistes : 1857-2007, 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, EDP Sciences, 2008.
- (3) www.atomes-crochus.org
- (4) Levi P., *Le Système périodique*, Albin Michel, 1989 (édition originale : *Il Sistema Periodico*, 1975).



Le Système Périodique, d'après Primo Levi, avec Les Atomes Crochus et Les Attracteurs Étranges. Mise en scène : Bérénice Collet. Direction scientifique : Richard-Emmanuel Eastes. Photos : Stéphane Querbes.



Photo : S. Querbes

Richard-Emmanuel Eastes est agrégé de chimie, responsable du programme Communication-Éducation-Valorisation-Éthique du Département d'Études cognitives à l'École normale supérieure, Président de l'association Les Atomes Crochus et membre du Bureau de la Commission Chimie et Société.

**Retrouvez
cette chronique
sur le blog
Parlez-vous chimie ?
www.sfc.fr/blogs.php**

SFC 07 Paris-WF Ulm

Retour sur une confrontation instructive

Gilbert Schorsch

La confrontation

L'enjeu

SFC n'est pas l'abréviation de « Sport et Football Club », ni WF celle de « Wonder-team Football ». Ce commentaire ne concerne donc pas une rencontre de football franco-allemande, mais deux conférences organisées par les deux sociétés chimiques de part et d'autre du Rhin : la Société Française de Chimie (SFC) et la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh). Il s'agissait de réfléchir, pour faire court, aux défis que poseront aux générations futures la raréfaction des matières premières fossiles, le changement climatique et l'approvisionnement énergétique.

Pour célébrer le cent-cinquantième de sa fondation, la SFC avait fixé un objectif ambitieux et intéressant : « Chimie du futur, Futur de la chimie ». Malgré la période estivale – du 16 au 18 juillet 2007 –, ce titre alléchant avait attiré à la Maison de la Chimie à Paris environ 615 participants, moitié d'origine française et moitié en provenance de pays francophones, africains essentiellement.

L'affiche de la réunion bisannuelle de la GDCh était plus conventionnelle : « Forum scientifique », tout simplement. Son sous-titre « Énergie, Matériaux, Synthèse » en fixait le cadre. Environ 1 300 participants, d'origine allemande essentiellement, s'étaient donné rendez-vous après les congés d'été – du 16 au 19 septembre 2007 – sur le campus de l'Université d'Ulm, à la périphérie de la ville.

À ce jour, curieusement, ni *L'Actualité Chimique*, ni les *Nachrichten aus der Chemie* – à l'exception d'un bref reportage photo [1] et d'une interview circonstanciée du Prof. G. Whiteside [2] – n'ont rendu compte des manifestations de leurs sociétés mères. À deux mois d'intervalle, la confrontation permettait pourtant un diagnostic sur l'engagement futur des deux communautés.

Volontairement tardif et forcément subjectif, ce témoignage retient ce qui reste quand on a tout oublié. Il insiste davantage sur la manifestation d'Ulm, plus inédite pour les lecteurs de l'AC.

Les équipes en présence

Paris : Des conférenciers prestigieux pour un hommage solennel « aux chimistes français, d'hier à aujourd'hui »

Les organisateurs parisiens avaient conçu l'hommage à leur discipline à la manière d'une « pièce du répertoire classique », avec unité de lieu – la *Maison de la Chimie* –, de temps – la *Fête nationale*, pour attirer les participants étrangers – et d'action – la *contribution de la chimie aux défis à venir*.

Tout naturellement, SFC 07 a été introduit par le président Armand Lattes avec un retour sur les 150 années écoulées de la chimie française. Il tenait à remémorer les personnages marquants de la chimie française depuis 1857. Le défilé des délégations étrangères, venues présenter leurs

vœux et recevoir la Médaille de la SFC, a contrebalancé la vision franco-française de cette partie historique. Dans l'après-midi, une table ronde, « Chimie et attentes de la société », abordait deux problèmes existentiels de la chimie en France : la contribution de la chimie au développement industriel et à l'emploi, ainsi que l'image de la chimie dans la société moderne.

Pour le colloque proprement dit, les divisions de la SFC s'étaient mises d'accord sur six thèmes d'intérêt général, plus conceptuels que pratiques (voir *Tableau I*). Des conférenciers prestigieux avaient répondu à l'invitation des organisateurs. Des prix Nobel – Jean-Marie Lehn bien sûr, et sa chimie supramoléculaire, Ahmed Zewail et le microscope à électrons pulsés du Caltech pour accroître la résolution –, un futur prix Nobel de physique – Albert Fert, dont les explications sur la magnéto-résistance géante ont eu du mal à passer auprès d'un auditoire de chimistes –, des précurseurs de la chimie du solide et de la chimie douce – respectivement John Goodenough et Jacques Livage –, voire des candidats à de futures distinctions prestigieuses – S.V. Ley sur la robotisation des techniques en chimie organique, Jean Fréchet sur les assemblages macromoléculaires en thérapie, ou Gérard Férey sur les solides mésoporeux...



La remise de la Médaille de la SFC à Ahmed Zewail à Paris par Armand Lattes.

Ulm : des conférenciers nationaux et de nombreuses sessions parallèles pour le « rassemblement des chimistes allemands »

L'approche et l'organisation du Forum bisannuel d'Ulm étaient différentes. Pour leurs deux conférences plénières scientifiques, les organisateurs d'Ulm avaient fait appel à deux conférenciers ayant fait leurs études supérieures en Allemagne : le Prof. Peter Vollhardt de Berkeley, spécialiste de la catalyse par métaux de transition, et le Prof. Martin Jansen, un spécialiste des céramiques pour centrales thermiques.

Pour leurs sessions thématiques, les organisateurs avaient retenu une double approche. Tantôt elles se substituaient purement et simplement aux traditionnelles

Tableau I - Les six thématiques scientifiques de SFC 07

Session	Conférence plénière
Au-delà de la chimie supramoléculaire	Jean-Marie Lehn (Université Louis Pasteur à Strasbourg et Collège de France)
Chimie et matériaux	Albert Fert
Chimie et temps	Ahmed H. Zewail (California Institute of Technology)
L'essor de la chimie du solide	John Goodenough (Université du Texas, Austin)
Chimie, énergie et environnement	Jean-Marie Gires (Total)
Chimie et synthèse de médicaments	Steven V. Ley (Université de Cambridge)

réunions annuelles des Divisions – celles-ci sont soit disciplinaires (chimie organique, minérale, nucléaire...), soit applicatives (peintures et vernis, détergents, matériaux de construction...), tantôt elles étaient destinées à répondre directement à des préoccupations actuelles, soit d'ordre scientifique (liquides ioniques, nanoparticules...), soit d'ordre pratique (piles à combustible, toxicité des poussières...). Cette organisation duale permet d'aborder l'impact de la chimie dans notre vie quotidienne. Elle force aussi les intervenants à adopter un langage compréhensible, à la portée de tous les participants.

Deux initiatives ont contribué à transformer l'Institut de Chimie d'Ulm en véritable ruche :

- La présence permanente des représentants de la Division Enseignement. Leurs membres, en majorité de jeunes enseignants, profitaient des conférences plénières avant d'aller échanger leurs expériences en séance. Comme si les JIREC de La Rochelle coïncidaient avec SFC 07 !
- La tenue aussi d'une bourse de l'emploi, un Forum de la Chimie à l'échelle nationale, qui avait attiré simultanément jeunes, tirant profit des exposés, et industriels, côtoyant ainsi enseignants et chercheurs.

En associant formation et emploi à la présentation de travaux de recherche, ces deux initiatives donnaient une image plus globale de la communauté. Le « Village de la Chimie », organisé depuis quatre ans par l'UIC Île-de-France, en constitue une réplique régionale, dont le succès se confirme d'année en année.

Bref, un rassemblement de chimistes allemands, ouvert sur les jeunes et leur formation, sur l'industrie et l'emploi. Et pas seulement sur la recherche, comme le choix en avait été fait à Paris.

Commentaires

Une plus grande ouverture sur l'extérieur à Ulm

Cette ouverture vers le monde extérieur a été affichée à Ulm dès le premier jour. Dans le Palais des Congrès de Neu-Ulm, en Bavière, à quelques kilomètres de l'Université, située en Bade-Wurtemberg, le Dr. Annette Schavan, ministre fédérale de l'Enseignement et de la Recherche, et le Prof. Peter Frankenberg, ministre de la Science, de la Recherche du Bade-Wurtemberg, ont assuré successivement le Prof. Dr. Dieter Jahn, président en exercice de la GDCh, de l'engagement de leurs gouvernements respectifs pour la formation scientifique et exprimé leur confiance dans la chimie pour le développement des Länder, de l'Allemagne et de l'Europe ! À égale distance de Munich et de Stuttgart, à la jonction de deux Länder particulièrement renommés pour leur politique d'innovation et d'exportation, Ulm, la ville natale d'Albert Einstein, incarnait parfaitement cette confiance dans la science.

Cette ouverture au monde politique et à la société civile contrastait avec la célébration parisienne.

C'est au Prof. George Whiteside de l'Université Harvard qu'était proposée la conférence scientifique inaugurale. Contrairement aux autres conférenciers pléniers, à Paris ainsi qu'à Ulm, il ne s'est pas contenté de parler de ses propres travaux. Il s'est livré à une réflexion prospective risquée, assortie d'une critique de l'enseignement de la chimie et des objectifs essentiellement financiers de l'industrie, américaine s'est-il empressé d'ajouter pour ne pas choquer les représentants de l'industrie allemande ! Il réclame davantage de curiosité : « *la chimie attend toujours ses Einstein, Crick et Watson qui ont fait faire, respectivement à la physique et à la biologie, des percées conceptuelles fabuleuses qui manquent à la chimie actuelle.* » Des conférences « *sur ce qui n'est pas connu* » seraient plus utiles que celles « *sur ce qui est déjà connu.* » Venant d'un scientifique, leader mondial à l'indice Hirsch de l'impact de ses publications, récipiendaire du prestigieux prix Priestley en 2006, la critique ne peut pas être mise simplement au crédit de son impertinence assumée.



La ministre Annette Schavan pendant son discours à Ulm.

La moitié des conférences plénières d'Ulm étaient aussi réservées à des préoccupations non purement scientifiques. Elles ont amplifié cette volonté d'ouverture. Consacrée au développement industriel des cristaux liquides pour les écrans plats, la conférence du Dr. Michael Römer de Merck a permis d'illustrer une application réussie d'une recherche scientifique. Peut-on imaginer conférence plus stimulante pour des jeunes, « accros » des multimédias ?

Les conditions de l'ouverture de la science en général, de la chimie en particulier, vers le grand public étaient ensuite présentées par le Dr. Wolfgang Heckl, directeur du Deutsches Museum de Munich, l'équivalent de notre Palais de la découverte. Les difficultés de communication étaient analysées sur la base d'une préoccupation bien réelle et d'un avenir encore mystérieux pour le profane : les nanoparticules.

L'analyse de l'approvisionnement énergétique fut traitée dans une magistrale conférence par le Prof. A. Voss, un économiste de l'Université de Stuttgart. Elle concluait de manière non équivoque à la prééminence de l'énergie

Tableau II - Les prix scientifiques remis à l'occasion du WF d'Ulm.

Remarque : autres prix de la GDCh : Emil Fischer, Hermann Staudinger, Justus Liebig, Otto Hahn...

Prix (par ordre chronologique de naissance)	Distinction	Travaux majeurs	Réципиendaire
Friedrich Wöhler (1800-1882)	Prix Nobel de chimie (1905)	Première synthèse de l'urée	Prof. Jürgen Metzger (Université d'Oldenburg)
Remigius Fresenius (1818-1897)		Chimie analytique, qualitative et quantitative	Dr Detlef Günther (ETH Zürich)
Adolf von Baeyer (1835-1910)		Travaux sur les colorants de synthèse (indigo, alizarine, phtaléines...)	Dr Wolfram Sander (Université de Bochum)
Wilhelm Klemm (1896-1985)		Chimie minérale	Prof. Wolfgang Schnick (LMU München)
Karl W. Ziegler (1898-1973)	Prix Nobel de chimie (1963) (avec Giulio Natta)	Catalyseurs organo-métalliques pour la polymérisation anionique des oléfines	Prof. Martin Jansen (Max Planck Inst., Stuttgart)

nucléaire comme source énergétique du futur. Cette conclusion du groupe de travail présidée par le conférencier jeta un trouble parmi les membres de la GDCh, dont la division de chimie nucléaire tenait pourtant sa réunion annuelle sous le même toit. Opposition frontale entre volonté politique et conclusions technico-économiques d'un groupe d'experts ! En comparaison, la perspective parisienne de l'approvisionnement énergétique futur, examinée à travers la boule de cristal d'un pétrolier, paraissait bien terne.

Des prix à Ulm, des médailles à Paris

Une pratique, courante lors des conférences bisannuelles de la GDCh, a jalonné la manifestation d'Ulm : les remises de prix (*Tableau II*). Elles témoignent de la vitalité de la communauté. Chaque prix fournit à son « parrain » l'occasion de rappeler la contribution éminente de celui qui confère son nom au prix, ainsi que le parcours du réципиendaire. Mémoire des fondateurs de la chimie allemande et itinéraires de nouveaux talents s'entremêlent. Un peu protocolaires, elles constituent pourtant un moyen de motivation puissant pour les jeunes. Elles leur fixent un avenir, une feuille de route. On prend conscience de la richesse du potentiel allemand quand on réalise que le futur prix Nobel 2007 de chimie, le Prof. Gerhard Ertl, n'était pas à Ulm. Une cérémonie spéciale de remise du prix Otto-Hahn lui avait été réservée à Francfort, peu de temps avant la cérémonie officielle à Stockholm !

Les organisateurs de Paris n'avaient pas retenu de cérémonies équivalentes à la Maison de la Chimie. Ils avaient préféré remémorer les « gloires passées », plutôt que de mettre en lumière les « étoiles montantes ». Les distributions des médailles de la SFC n'avaient pas la même portée, elles ne véhiculaient pas la même charge émotionnelle.

Des ambiances contrastées

L'ambiance à Ulm était conviviale, amicale, bruyante parfois, car organisée localement par le groupe des jeunes de la GDCh. Elle portait la marque de véritables retrouvailles, entre sociétaires qui se connaissaient et avaient plaisir à se retrouver. À Paris, l'atmosphère était plus formelle et plus convenue, cérémonie de prestige oblige. Une certaine mélancolie y était aussi perceptible. Celle-ci était compréhensible : en l'espace des dix-huit derniers mois, Pierre Potier, Guy Ourisson et Pierre-Gilles de Gennes

avaient quitté la communauté. Ils avaient donné lumière et éclat à maintes manifestations à la Maison de la Chimie. Incontestablement, leur absence a pesé sur la cérémonie parisienne. Elle s'ajoute à la défection d'un certain nombre de directeurs de laboratoires universitaires et du CNRS. C'est dommage car ces derniers représentent les forces vives, de la génération de celles qui ont récolté les prix à Ulm. Ils établissent le lien générationnel qui participe à la motivation des jeunes pour les sciences. Dans ces conditions, l'intégration entre jeunes, étrangers et retraités, qui constituaient l'essentiel des bataillons de participants parisiens, a eu du mal à s'opérer.

À l'Université d'Ulm, à l'heure des repas, les salles de conférence se vidaient. Les participants se déversaient dans des couloirs tapissés des posters, provoquant encombrements, rencontres et discussions. À Paris, à l'heure des repas, « les autorités » se retiraient pour déjeuner tranquillement entre elles. Les jeunes et les étrangers se ruaient à l'assaut des curiosités touristiques de la capitale, laissant les couloirs de la Maison de la Chimie désespérément vides !

À Ulm, un spectacle original sur les quatre éléments – air, eau, terre et feu – agrémentait le banquet final. Pour cause de rigueur budgétaire, le banquet traditionnel n'était pas au programme de SFC 07 ! Au grand désespoir des participants. Un comble pour un pays dont les organismes professionnels ne cessent d'appeler au secours la gastronomie moléculaire pour défendre la chimie auprès du grand public ! Après la Galerie des Glaces de Versailles pour le banquet du cinquantenaire, la Sorbonne comme amphithéâtre pour le centenaire, la Maison de la Chimie n'offrait plus que son toit.

Conclusion : les deux faces complémentaires de la chimie

Si l'on se réfère à la seule audience – nombre de participants par rapport à celui de leurs membres, pourcentage de participants étrangers... –, c'est SFC 07 qui sort incontestablement vainqueur de la confrontation. À l'inverse, WF remporte la palme de la qualité des échanges entre les acteurs sur scène et les participants dans les salles. Mais l'esprit des deux rassemblements n'était-il pas trop différent pour autoriser une confrontation, encore moins pour désigner un vainqueur ?



Une conférence plénière à la Maison de la Chimie, en présence des dirigeants en exercice de l'ACS et de la GDCh.



La soirée conviviale à Ulm, animée par le Club des jeunes de la GDCh.

À l'image des deux faces de Janus, chacune des deux manifestations illustre, à sa façon, le visage contrasté de la chimie :

Du côté français, le projecteur était mis sur la discipline scientifique, avec ses connaissances et ses avancées les plus

récentes. Mais cette recherche d'excellence et d'actualité porte en elle ses limites : de moins en moins de participants sont capables d'apprécier les subtilités des avancées. Une succession de monologues, si brillants soient-ils, ne favorise pas l'échange et ne construit guère de passerelles entre les diverses branches de la communauté. Celles-ci ont de plus en plus de mal à se comprendre entre elles !

À l'opposé, les organisateurs allemands ont privilégié les applications pratiques de la chimie dans notre vie quotidienne, avec ses apports positifs, sans en esquisser les risques. Tous les acteurs de la communauté ont ainsi été conviés à l'échange et y ont participé sans réserve.

Concluons cette tentative de comparaison en observant qu'elle a eu au moins le mérite de nous faire toucher du doigt une des raisons de la meilleure « image de la chimie » en Allemagne : elle y est forcément moins suspecte, car moins mystérieuse qu'en France !

Références

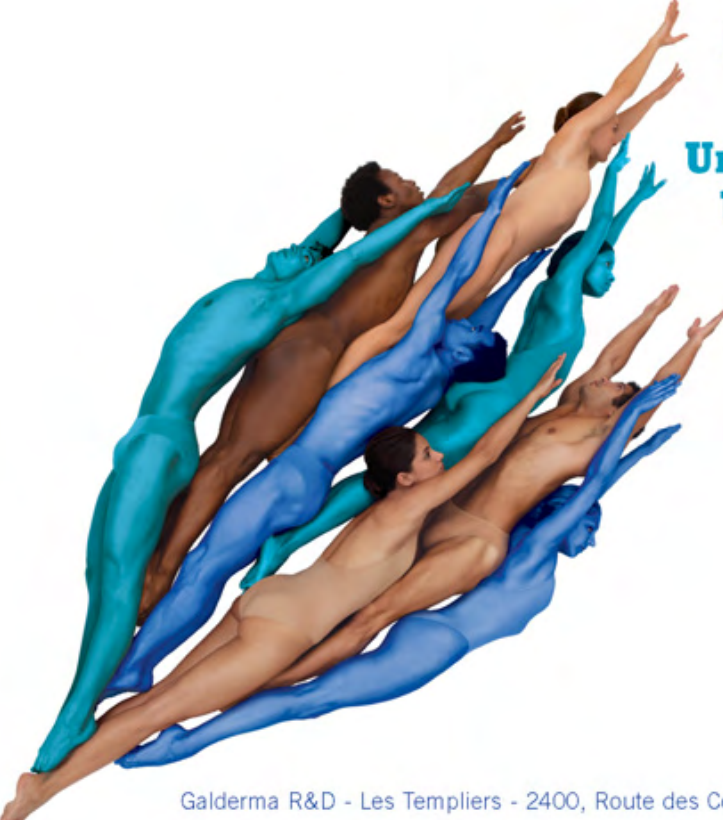
- [1] Attraktiv, spannend, aktuell, *Nachrichten aus der Chemie*, oct. 2007, p. 988.
- [2] Whiteside G., We need more curiosity, *Nachrichten aus der Chemie*, janv. 2008, p. 20.



Gilbert Schorsch

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

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



Imaginatif. Innovant.

Un laboratoire de dermatologie unique en son genre.

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

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

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

GALDERMA

Committed to the future of dermatology

www.galderma.com

Rencontre avec Thomas Zemb, directeur de l'ICSM



Thomas Zemb dirige l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), Institut dont l'installation à Marcoule sera inaugurée en novembre 2008. Il s'agit d'une opération originale par beaucoup d'aspects et L'Actualité Chimique a souhaité mieux la connaître en questionnant directement son directeur.

L'Actualité Chimique : L'ICSM a été créé au début de 2007 et doit entrer en novembre prochain dans un bâtiment en cours d'achèvement à côté du Centre d'Études Nucléaires de Marcoule. C'est un élément d'une opération menée dans le cadre d'un large partenariat. Pourriez-vous nous présenter cette opération ?

Thomas Zemb : Les partenariats entre le CEA et le monde académique sont bien connus depuis les origines du CEA. Ils portaient d'abord sur les grands instruments de la physique ou sur les sciences du vivant ; thématiquement, ils ne concernaient pas le domaine de la chimie – à l'exception de l'association sous forme d'URA du CEA et du CNRS en 1982 sur ce qui constitue actuellement le laboratoire Claude Fréjaques. Les partenariats se sont développés principalement autour des Centres d'Études Nucléaires de Saclay et de Grenoble, mais les centres à vocation de recherche appliquée et de développement industriel n'étaient pas partie prenante à cette politique.

Ceci est bien naturel compte tenu de leur mission principale de soutien à l'industrie, qu'on ne peut réduire à la seule recherche cognitive. L'ICSM serait donc une création du Centre de Marcoule ?

Non, c'est le fruit d'un partenariat important, où les acteurs régionaux de la recherche s'impliquent fortement. En sus de la



État du chantier ICSM/INSTN de Marcoule au 12 juillet 2008. Les laboratoires se trouvent à gauche et les salles de cours à droite. Le bâtiment central d'accueil comprend la bibliothèque, ainsi qu'un amphithéâtre et des salles de réunion. L'ensemble est à 25 km au nord d'Avignon, sur la rive droite du Rhône, et situé à 110 km de Montpellier.

Région Languedoc-Roussillon, majoritaire dans l'investissement initial, ce sont principalement l'université de Montpellier II et l'École de Chimie de Montpellier (ENSCM) – qui incluent l'ICSM dans la partie « recherche académique » du Pôle de chimie du Languedoc-Roussillon qu'elles ont créé en leur sein. Dans la partie « formation » de ce pôle, il faut aussi citer que l'antenne de Marcoule de l'INSTN (ndlr : l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires

L'ICSM recrute des chercheurs

L'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), UMR 5257, créé au 1^{er} janvier 2007, va emménager fin 2008 dans des locaux construits spécialement pour lui au sein du centre de Marcoule, à 25 km au Nord-Ouest d'Avignon. L'ICSM recrute pour 2009 des chercheurs reconnus internationalement, souhaitant effectuer une mutation. Ils pourront y diriger des équipes dans le domaine de la modélisation mésoscopique, de l'étude des ions aux interfaces, du tri ionique par des systèmes moléculaires complexes et la chimie isotopique.

Cet institut est également une affectation idéale pour des candidats souhaitant intégrer en tant que chercheurs le CNRS, le CEA ou les établissements d'enseignement associés à l'ICSM. Les candidatures soutenues par l'Institut* seront celles de jeunes chercheurs ayant accompli une thèse et un stage post-doctoral dans deux domaines thématiques distincts, et pouvant faire état de publications importantes en chimie et en physico-chimie.

Enfin, l'Institut est en mesure de proposer des stages post-doctoraux disponibles fin 2008 ou début 2009 pour des docteurs chimistes, physico-chimistes ou physiciens des systèmes moléculaires complexes, ayant une expérience en nanosciences ou en chimie en milieu actif dans les domaines suivants : tri ionique, chimie et physico-chimie des actinides, ions aux interfaces, tri ionique par des systèmes auto-organisés, sonochimie, nanomatériaux autoréparants, surfaces de solides en évolution et chimie isotopique. Envoyer CV et candidatures après consultation des sujets disponibles sur le site de l'ICSM.

Le projet scientifique détaillé de l'ICSM est disponible sur demande en français ou en anglais⁽¹⁾. Les diverses réunions scientifiques organisées à Marcoule – Galerne 2008 (12-16 octobre), Journées scientifiques de Marcoule (3-5 novembre) – permettent également de découvrir les domaines d'expertises de l'ICSM. Pour tout renseignement complémentaire, contacter par courriel Thomas Zemb⁽²⁾. En cas de candidature à la mutation, contacter Francis Sécherresse pour une mutation CNRS ou Christian Guérin dans le cas d'une mutation entre Universités.

*Les candidatures pour des postes permanents correspondant au projet scientifique se verront proposer une audition devant un comité de présélection commun au CEA, au CNRS, à l'Université de Montpellier 2 et à l'École nationale supérieure de chimie de Montpellier. Pour participer à la prochaine session d'audition qui aura lieu début novembre, envoyer par courriel un CV détaillé comprenant une liste de publications ainsi qu'un projet de recherches en deux pages sous forme d'un seul fichier pdf, **avant le vendredi 24 octobre 2008**.

⁽¹⁾helene.martin@cea.fr, ⁽²⁾thomas.zemb@icsm.fr
icsm@icsm.fr, www.icsm.fr.

L'ICSM, chiffres-clés

Surface utile : 3 800 m² (hors locaux techniques) sur deux niveaux :

- 700 m² de laboratoires et 750 m² de bureaux pour l'ICSM,
- une bibliothèque de 300 m² et un amphithéâtre de 250 places (en commun avec l'INSTN Marcoule qui occupera la 2^{nde} aile du Bâtiment).

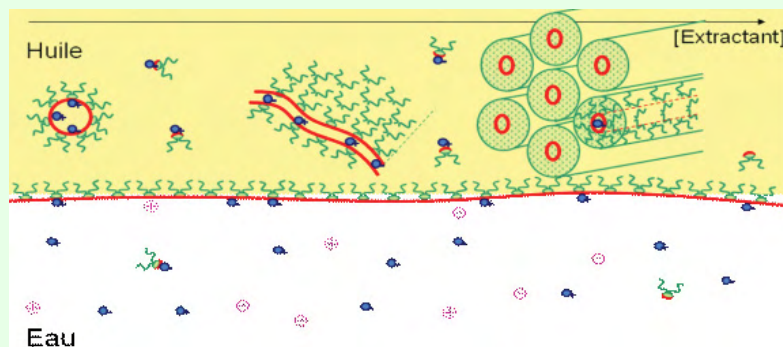
Effectif (chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs, techniciens et personnel administratif, pour moitié sous statut CEA, CNRS et Université et pour moitié personnels en thèse ou en post-doctorat) :

- fin 2007 : 17 (actuellement accueillis dans des laboratoires du CEA, du CNRS et de l'Université).
- fin 2008 : 27.
- fin 2010 : 80 à 100.



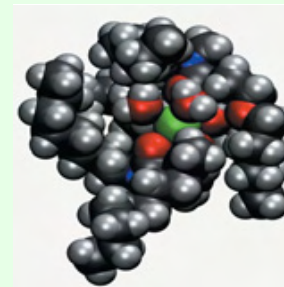
La séparation par « extraction » liquide-liquide

Cette séparation, actuellement la plus utilisée dans le monde pour le retraitement, est fondée sur la mise en contact d'une phase aqueuse concentrée d'ions contenant les cations métalliques à séparer et d'une phase solvant ou huileuse contenant la « surface utile », qui est l'ensemble des têtes complexantes des molécules « extractantes ». Ces molécules sont des tensioactifs hydrophobes présentant une tendance à l'auto-association. L'énergie libre de formation de micelles inverses est plus faible qu'avec des tensioactifs classiques. Alors que des tensioactifs tricaténaires sont à la base de procédés d'extraction sélective des actinides depuis le projet Manhattan, la mesure directe de la nature « micelle inverse » des agrégats efficaces en sélectivité n'a été effectuée qu'en 1988 par diffusion aux petits angles. La plupart des procédés de séparation efficaces connus impliquent une co-extraction d'eau et se trouvent dans un régime dit de « Winsor II » de micro-émulsions plus classique : lorsque des extractants sont assemblés, la densité locale de sites complexants est très grande ; les interactions entre le métal à extraire et son environnement s'étendent au-delà des premiers voisins et la surface utile pour l'extraction est en fait la surface totale développée dans la phase « huile » par l'ensemble des têtes d'extractant. Le développement de théories générales prédictives de l'extraction sélective implique en préalable l'établissement d'un isotherme d'adsorption d'un ion polarisable sur une surface courbée. La particularité qui a empêché jusqu'à présent une approche plus générale des abaques de constantes « effectives » est que la présence des ions extraits dans les micelles joue non seulement sur la courbure de l'interface, mais aussi sur les équilibres entre micelles inverses, donc la stabilité de l'ensemble de la phase, dont la connaissance est cruciale dans les évaluations de criticité.



Regard de scientifique sur une technologie éprouvée : schéma des phases en présence dans l'extraction liquide-liquide.

On peut y voir la surface divisée qui sélectionne les ions à séparer, et l'interface macroscopique eau-huile qui est le siège des phénomènes de surfaces limitant les cinétiques d'extraction.



Un agrégat inverse eau/huile, formé à partir de six molécules d'un extractant de référence qui est une molécule amphiphile tricaténaire : les propriétés d'extraction et de dés-extraction dépendent fortement de l'état d'organisation de cette « micelle inverse. »
(Modélisation : Ph. Guilbaud).

(INSTN) est un établissement public entre le CEA et l'Éducation nationale) est fortement couplée à cet ensemble pour les activités d'enseignement et d'animation scientifique : le bâtiment est commun à l'ICSM et à l'INSTN.

Le CNRS n'est probablement pas absent de cette opération ?

Certainement pas, il en a même été le moteur dès les origines, dans la définition et le montage du projet, et le département Sciences chimiques du CNRS s'est engagé dès l'émergence du projet ICSM. L'Institut a maintenant le statut d'unité mixte de recherche (UMR CNRS), avec une égalité des moyens de fonctionnement prévus par la convention signée des quatre partenaires : ceci à hauteur de 40 % du tour de table pour les deux partenaires principaux de l'opération

Les matériaux autoréparants

Les matériaux autoréparants sont la classe de matériaux qui se transforment non par cinétique incontournable de vieillissement (corrosion, recristallisation, métamictisation), mais qui se transforment au moment opportun. Pas exemple, sous l'effet de la corrosion, un réactif est émis : ce réactif intervient dans la production d'un matériau secondaire. Cette approche, très utilisée lors de la modélisation géochimique, a été élargie aux nanomatériaux : caoutchoucs autoréparants mis au point à l'ESPCI, microcapsules autoréparantes mises au point au Max Planck de Potsdam, en cours de test réels sur des ailes d'avion. Dans le cas des matériaux d'intérêt pour le nucléaire du futur, on peut imaginer que les produits complexes de la radiolyse, comme des polymères inorganiques, interviennent dans des échanges d'ions avec des solides ioniques, et que les performances du matériau, par exemple vis-à-vis de la lixiviation ou de la résistance à la fissuration, augmentent au cours du temps, sous l'effet de la dégradation radiolytique d'un matériau primaire produisant les réactifs d'une transformation secondaire ayant de meilleures propriétés d'usage que le matériau primaire.

que sont le CNRS et le CEA. Le logo associe d'ailleurs le bleu CNRS et le jaune CEA, sans séparation, mais avec transformation des teintes.

Quelle est la mission scientifique que ces partenaires aussi divers se sont entendus à confier à l'ICSM ?

Il fallait sélectionner un champ scientifique dont les possibles retombées puissent concerner les programmes de R & D appliqués du CEA (en l'occurrence dans le domaine du cycle du combustible nucléaire), mais aussi que les recherches scientifiques cognitives menées se placent dans des problématiques de niveau international. Depuis les propositions initiales de Jean Rouxel et Maurice Leroy en 1992, en passant par une commission Guillaume-Blanzat en 2003, il a été constaté que le domaine des procédés de la chimie séparative répond tout à fait à ce cahier des charges. Ces procédés sont au cœur des transformations du cycle du combustible des réacteurs nucléaires : dans les nombreuses étapes qui conduisent du minerai au combustible, ainsi bien sûr que dans le retraitement des combustibles irradiés. Les opérations de séparation mettent par nature en interaction des phases nanostructurées, présentant de multiples et complexes interfaces où précisément les phénomènes de transfert interviennent. Or on sait qu'un grand mouvement de la physico-chimie, depuis plusieurs décennies, s'est fait sur la connaissance des systèmes complexes : mélanges, émulsions, matériaux hybrides, interfaces, organisation supramoléculaire, structures à l'échelle mésoscopique, etc. Ce mouvement, illustré en France par les écoles de Pierre-Gilles De Gennes ou Jean-Marie Lehn, permet maintenant aux scientifiques de s'intéresser à des systèmes autrefois réservés aux approches globales du génie chimique, mais laissés de côté par la physique ou la physico-chimie comme trop mal définis. C'est dans cette direction que sous l'impulsion du Haut-commissaire à l'Énergie atomique, Bernard Bigot, la décision de créer cet Institut, « hors clôture », mais à proximité d'Atalante pour le soutien aux recherches fondamentales liées au nucléaire du futur et à la chimie du développement durable, a été prise en juin 2004.

Comment cette mission se traduit-elle sur la définition des équipes de l'ICSM ?

Les ouvertures scientifiques que nous venons de rappeler doivent beaucoup à certains développements techniques : nouvelles instrumentations de diffusion des rayons X aux petits angles en X « durs », modélisation de systèmes moléculaires organisés à l'échelle nanométrique, microscopie électronique environnementale et microscopie à rayons X mous accessibles sur grands instruments. Ces compétences sont présentes au sein de l'Institut et en forment un socle en quelque sorte « horizontal ». Des équipes (aujourd'hui au nombre de six, spécialisées sur des « systèmes », poursuivent leur démarche en fonction d'abord de l'intérêt scientifique. Sans vouloir faire une description exhaustive, citons deux équipes, une à Potsdam depuis janvier 2008 et une bientôt dans les locaux de Marcoule qui travaillent sur la « sonochimie* », et une autre sur les « matériaux autoréparants » (voir *Encadré*). Ces deux concepts, qui ne parlent pas forcément très bien à vos lecteurs, correspondent à deux évolutions étonnantes de la chimie dont les mécanismes sont encore mal compris, mais les perspectives appliquées très prometteuses.

Comment le caractère « nucléaire » des perspectives de retombées de ces équipes est-il assuré ?

Parmi les équipes présentes à l'ICSM, l'une s'intéresse à la chimie et à la physico-chimie des actinides. Elle bénéficie de la proximité du remarquable équipement que représente le Laboratoire « Atalante » installé au centre de Marcoule, équipement unique au monde pour permettre l'étude et la caractérisation des procédés de séparation et des matériaux radioactifs. Par ailleurs, on peut mettre en face des sujets de recherche de nos équipes, les différents phénomènes intervenant lors des opérations de séparation : permettre la séparation en sélectionnant les composants des systèmes pour optimiser leurs interfaces en fonction de critères définis, effectuer la séparation par exemple en utilisant des transformations de phases spécifiques (formation de cristaux liquides lyotropes et de micro-émulsions), puis maintenir la séparation en agissant sur les mécanismes du vieillissement (par exemple en jouant à l'avance, par introduction préalable des réactifs, sur les réactions de l'environnement potentiellement destructrices des conditionnements finaux).

Dans le contexte scientifique d'aujourd'hui, les autres tutelles de l'ICSM, à côté du CEA, ne sont probablement pas indifférentes aux retombées appliquées. Quel est leur point de vue ?

Les améliorations que nous pouvons aider à apporter aux techniques séparatives sont de nature à optimiser les performances (rendements en matière et en énergie) des différentes étapes. Ceci répond fondamentalement aux objectifs du développement durable sur la gestion des matières premières, de l'énergie et des déchets, et rencontre un programme prioritaire affiché par le CNRS, ainsi que par le Pôle de chimie du Languedoc-Roussillon qui comprend un fort volet « valorisation » dans lequel les équipes de R & D de Marcoule sont très actives, notamment via les procédés s'appuyant sur les fluides supercritiques.

Pourriez-vous nous dire un mot de la gouvernance de l'ICSM ? Compte tenu de la multiplicité des approches et des thématiques scientifiques, il ne doit pas être simple de satisfaire le besoin de transparence des organismes-tutelles.

L'ICSM est régi par une convention entre le CNRS (40 %), le CEA (40 %) et l'ensemble Université Montpellier II/ENSCM pour 20 %. Cette convention institue un Comité de pilotage – chargé entre autres de la nomination d'un directeur et d'un directeur adjoint (provenant d'organismes différents) – et un Conseil scientifique chargé, à côté de l'examen annuel de l'activité scientifique, de se prononcer sur le « recrutement » et l'affectation des chercheurs à l'ICSM. L'Institut présente annuellement un rapport d'activité, participe aux « Journées scientifiques de Marcoule » et organise, avec l'INSTN, une École pratique d'été annuelle de chimie séparative – école labellisée École

européenne par le Ministère car unique en Europe dans ce domaine – qui en est à sa troisième édition.

Quelles remarques finales souhaiteriez-vous faire ?

Le partenariat à la base de l'ICSM a été difficile à mettre au point et a exigé les efforts de tous : à terme en 2011, une centaine de chercheurs en chimie seront actifs dans un laboratoire magnifiquement équipé, sorti de terre en moins de quatre ans ; le bâtiment sera mis en service cet automne et inauguré en novembre prochain. C'est une satisfaction de voir qu'à proximité va s'aménager le « Parc scientifique et technologique de la Cèze », qui a vocation à développer hôtel d'entreprises et plates-formes. Ce parc d'activités comprend aussi le musée « Visiatome » et l'INSTN, où se nouent des liens avec le pôle de compétitivité TRIMATEC, ainsi que les locaux de CISBIO et de la Direction des Sciences du vivant (qui ont accueilli naguère le premier chercheur de l'ICSM). Tout ceci sans compter des liaisons internationales fortes, déjà importantes avec l'Australie dans le domaine des nanomatériaux autoréparants, avec l'Université de Regensburg sur les liquides ioniques et les hydrotopes, et avec la Max Planck Gesellschaft de Potsdam sur la sonochimie.

L'ICSM ressemble à un « pari » par le caractère peu conventionnel de ses partenaires et de ses méthodes. Ce pari semble justifié essentiellement par l'originalité et le caractère innovant du programme scientifique. Diriez-vous que sa réussite se mesurera d'abord à son rayonnement scientifique évalué par les critères de la recherche fondamentale, les fruits appliqués ne pouvant arriver à maturité que dans un avenir lointain ?

C'est effectivement le « pari » associé à la convergence des nanosciences. De grands champs de connaissances sont aussi ouverts dans le domaine de la radiochimie. Des ruptures technologiques en chimie séparative, notamment impliquant des actinides s'offrent au physico-chimiste à échelle d'une vingtaine d'années. Je pense non seulement à de nouveaux procédés liquide-solide sous excitation mécanique modélisables de façon prédictive à partir de l'échelle nanométrique, mais aussi à utiliser ce que « l'ingénieur » appelle de l'énergie dégradée des tours de refroidissement et que d'autres appellent plutôt la chaleur à chauffer les nuages. Cette énergie pourrait servir pour la valorisation de la lignine transformée et hydrogénée en carburant via de nouveaux types de co-génération, si la catalyse basse température en fluide complexe était mieux maîtrisée. C'est sur cette ambition qu'une douzaine de chercheurs ont déjà rejoint l'Institut et nous en accueillerons encore deux fois autant d'ici trois ans.

Professeur Thomas Zemb, nous vous remercions de cette conversation.

Note

- * La sonochimie est un ensemble de réactions chimiques provoquées par cavitation, elle-même induite par nucléation et implosion de bulles sous excitation acoustique dans le domaine des ultrasons. Les réactions sonochimiques produisent peu de déchets secondaires : en effet, tout comme le photon, le phonon ne produit pas de déchets secondaires. Par conséquent, les procédés à base de sonochimie sont des procédés de « chimie verte ».



Thomas Zemb est professeur de Chimie à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires et directeur de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 (CEA/CNRS/UM2/ENSCM) créé en 2007.*

* CEA-Marcoule BP 17171,
F30207 Bagnols-sur-Cèze
Courriel : thomas.zemb@icsm.fr

Descriptions formelles pour penser... et pour la formulation

Hervé This

Les aliments ? Il est temps de reconnaître que le mot est ambigu, parce que nous ne mangeons pas des « aliments », mais des plats ; pas des ingrédients alimentaires qui, pourtant, sont regroupés avec eux dans la terminologie « aliment », mais des mets. Pour prendre un exemple, nous ne mangeons pas des carottes, mais des carottes râpées, ou des carottes à la Vichy, ou des carottes à l'anglaise, etc.

La gastronomie moléculaire étudie ce que nous mangeons : des mets. Et, de même que la chimie n'est pas une collection de papillons-molécules, mais la recherche des chemins-réactions qui y conduisent, la gastronomie moléculaire s'intéresse aux phénomènes qui surviennent lors de la production de ces mets. Elle ne s'intéresse pas au procédé, sous peine de faire un travail de technologie ou d'ingénierie qui n'est pas le sien (et qui est évidemment passionnant, mais il ne faut pas tout confondre), mais aux phénomènes, qu'elle rêve inédits, associés à des mécanismes également inconnus... ce qui est, on le voit, l'ambition de toute science. Revenons aux plats, aux mets. Comme les autres produits formulés que sont les médicaments, les cosmétiques ou les peintures, ce sont souvent des « colloïdes » [1], terminologie que l'on confond fréquemment – très illégitimement – avec celle de « systèmes dispersés complexes » ou de « matière molle » [2] : ils sont composés de plusieurs parties, chacune faite de plusieurs phases, que les physico-chimistes nomment « eau » (en réalité, solution aqueuse), « huile » (des lipides à l'état liquide), gaz, solides. Leurs propriétés résultent notamment de l'arrangement de leurs molécules dans ces phases, et de l'arrangement des phases entre elles [3].

Comment décrire ces systèmes ? Et leur élaboration ? Dans cette série d'articles consacrée à la chimie des aliments et du goût, il semble bien étranger d'évoquer des cosmétiques ou des peintures, mais les deux formalismes que nous avons introduits ces dernières années pour décrire, d'une part la matière dont les diverses parties d'un aliment sont composées, et d'autre part l'organisation des parties dans le produit complet, sont transposables dans les autres champs de la formulation et, donc, dans les sciences qui font le pendant de ces activités technologiques de formulation. Ici, nous présenterons le premier des deux formalismes, que la communauté scientifique commence à utiliser. Nous examinerons le second formalisme dans un prochain numéro, et verrons comment il peut être réuni au premier.

La description des systèmes dispersés

Colloïdes, systèmes dispersés, matière molle... Commençons par faire un peu de ménage. En 1861, le chimiste écossais Thomas Graham (Glasgow, 1805-Londres, 1869) introduit le terme « colloïde » (de *kolla*, la colle en grec) pour décrire des « pseudo-solutions de Sclm » : le terme est alors associé à de faibles vitesses de diffusion et à l'absence de cristallinité [4-5]. Graham déduit que la vitesse de diffusion

permet de supposer la présence de particules de diamètre supérieur à 1 nm. Toutefois, les calculs de sédimentation montrent que ces mêmes particules ont un rayon inférieur à 1 μm .

Depuis Graham, l'IUPAC est passée par là : le terme « colloïdes » s'applique aujourd'hui aux milieux qui contiennent des molécules ou des associations moléculaires dont une dimension est de l'ordre de 1 nm à 1 μm , ou bien à des systèmes qui comportent des discontinuités séparées par des distances de cet ordre. Il n'est pas nécessaire que toutes les dimensions soient de cet ordre de grandeur : des fibres ont seulement deux directions de cet ordre, et des films minces une seule direction. Il n'est pas non plus nécessaire que les unités d'un système colloïdal soient séparées : des structures continues avec des sous-unités de dimensions colloïdales (solides poreux, gels et mousses) sont également considérées comme des systèmes colloïdaux [6-12].

Ces systèmes sont fréquents dans le domaine alimentaire, notamment parce que les tissus végétaux et animaux, faits de cellules, dont la taille est de l'ordre du μm , sont « colloïdaux » selon la définition de l'IUPAC : les assemblages de cellules sont formellement des gels « non connectés », par opposition aux gels connectés tels que ceux de gélatine, où l'eau forme une phase continue liquide mêlée à une phase solide, le réseau de protéines collagéniques associées par leurs extrémités en segments de triples hélices. Les « émulsions », également très fréquentes en cuisine (pensons à la sauce mayonnaise (Figure 1), à l'aïoli, aux sauces au vin montées au beurre...), furent identifiées dès 1560 par le père de la chirurgie moderne, Ambroise Paré (Bourg-Hersent, 1509-Paris, 1590), qui avait compris que les liquides analogues au lait étaient composés de matière grasse dispersée dans de l'eau, d'où le nom, forgé sur le mot latin *emulgere*, qui signifie « traire » [13].

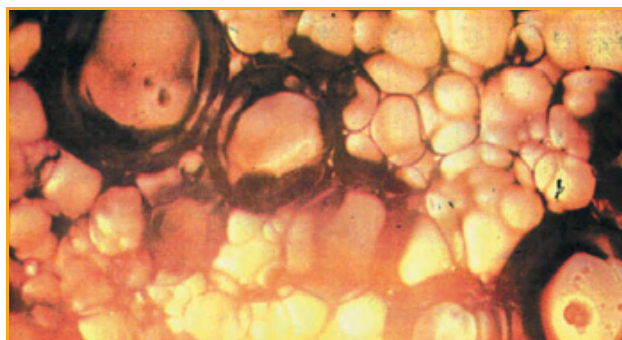


Figure 1 - Mayonnaise au blanc d'œuf.

Et puisque nous en sommes à évoquer de grands anciens, n'oublions pas de signaler que des physiciens célèbres, comme Michael Faraday ou Albert Einstein, ont contribué à l'étude des systèmes dispersés [14-15]. Du premier, on se souvient des études de l'or colloïdal, en 1857 (en avez-vous déjà préparé ?) ; du second, les descriptions

de la viscosité de suspensions, et notamment la formule : $\bar{x}^2 = 2Dt$, où $\bar{x}$ est la distance moyenne dont une particule s'est déplacée pendant la durée t , et D le coefficient de diffusion qui détermine la viscosité du milieu.

Quand les systèmes considérés ont plus de deux phases, soit la physique explore le comportement macroscopique (viscoélasticité par exemple), soit elle se focalise sur les interfaces, perdant la description globale du système [16-17]. Pourtant, le comportement global doit souvent tenir compte de la structure complète, sous peine d'être une description inutile ! Par exemple, la cuisson d'une pomme de terre, au premier ordre, n'est pas réductible à celle d'un gel, car les cellules contiennent des amyloplastes, c'est-à-dire des grains d'amidon de taille inférieure à 20 μm , mais du même ordre de grandeur que les cellules [18] ; lors des traitements thermiques, tels ceux rencontrés pendant des transformations culinaires, deux phénomènes essentiels ont lieu : un affaiblissement du ciment intercellulaire (pectines essentiellement) par hydrolyse (β -élimination) et un empesage des amyloplastes, qui en viennent à occuper tout l'espace intercellulaire, formant un gel dans la phase liquide du gel initial.

C'est notamment pour conserver une description aux diverses échelles que nous avons proposé le « formalisme CDS » (« complex disperse systems ») en 2002, lors de l'European Congress on Interface Science [19]. La description complémentaire qui a été publiée ensuite, pour décrire les assemblages macroscopiques, non périodiques, de parties colloïdales, sera présentée dans un prochain numéro, comme nous l'avons dit plus haut.

L'idée de base du formalisme CDS est celle qui présida à l'introduction du formalisme de la chimie par Antoine Laurent de Lavoisier (Paris, 1743-id., 1794) : le père de la chimie moderne introduisit le formalisme de la chimie parce qu'il cherchait une description concise des réactions chimiques [20]. Lisons-le brièvement : « *Pour mieux faire sentir [...] l'état de la question, et pour présenter aux yeux, sous un même coup d'œil, le résultat de ce qui se passe dans les dissolutions métalliques, j'ai construit des espèces de formules, qu'on pourrait prendre d'abord pour des formules algébriques, mais qui ne dérivent point des mêmes principes ; nous sommes encore bien loin de pouvoir porter dans la chimie la précision mathématique, et je prie en conséquence, de ne considérer les formules que je*

vais donner que comme de simples annotations, dont l'objet est de soulager les opérations de l'esprit. »

Avec le formalisme CDS, les mêmes questions se posent : l'exemple de la pomme de terre qui cuit montre que l'on en vient à évoquer des systèmes tels que « gel dispersé dans la phase aqueuse d'un gel non connecté », ou bien « suspension dispersée dans un gel »... La réponse de Lavoisier était si bonne que l'on a cherché à l'adapter pour décrire la microstructure (et plus généralement, comme on le verra, la structure à n'importe quelle échelle). Les « objets » du formalisme sont de deux types. D'abord, certaines lettres décrivent les phases (W : eau ; O : huile ; G : gaz ; S : solide). Comme en physico-chimie des systèmes colloïdaux, on nomme « eau » toute solution aqueuse, et « huile » toute matière grasse à l'état liquide (avec plein de guillemets autour de « matière grasse », puisqu'il s'agit d'une classe chimique hétérogène, incluant tout aussi bien les phospholipides que les triglycérides, ou encore des pigments caroténoïdes). Naturellement, d'autres symboles peuvent être introduits en cas de besoin, tel E pour l'éthanol, etc.

Comment décrire l'organisation des diverses phases ? Déjà, la physico-chimie utilisait l'opérateur « / » pour décrire l'opération de dispersion aléatoire : W/O et O/W désignent respectivement, classiquement, des émulsions de type eau dans huile ou huile dans eau, où la première des deux phases est sous la forme de gouttelettes dispersées dans la seconde phase, continue [7]. Le formalisme CDS s'enrichit du symbole @, recommandé par l'IUPAC pour désigner une inclusion, et aussi d'autres opérateurs, tel « + » pour désigner des mélanges, ou « σ » pour noter des superpositions (éventuellement, des indices repèrent les directions dans lesquelles se font ces superpositions). À l'aide de ces objets et de ces opérateurs, on peut décrire simplement des systèmes aussi complexes qu'un sabayon, fait, au premier ordre, d'une solution aqueuse où sont dispersés des bulles d'air et des agrégats de protéines : (G+S)/W.

Évidemment, quelques règles s'appliquent, notamment afin qu'un système soit décrit par une formule et une seule. Tout d'abord, les termes d'une somme (opérateur +) s'écrivent dans l'ordre alphabétique. Par exemple, pour une crème anglaise (Figure 2), qui n'est pas une émulsion contrairement à ce qui avait été publié dans la revue *Nature* [21], mais une suspension émulsionnée et foisonnée, la formule est (G + O + S)/W, où G représente les bulles de gaz introduites par le fouet lors du mélange initial de l'œuf et du sucre (on « fait le ruban »), O la matière grasse apportée par le lait, S les agrégats solides dus à la coagulation de certaines des protéines de l'œuf lors du traitement thermique nommé cuisson par les cuisiniers, et W la phase aqueuse. Cette règle est essentielle pour assurer l'univocité des formules.

D'autre part, les répétitions sont figurées par des exposants, à côté de l'opérateur répété. Par exemple, le jaune d'œuf, qui est composé de couches concentriques de « jaune clair » et de « jaune profond » déposées pendant le jour et pendant la nuit [22], sont au nombre de neuf ; chaque couche est formée de granules (S) dispersés dans un plasma (W). D'où la formule (S/W)^{@9} [20]. En cas de besoin, les formules peuvent être complétées par des indices qui montrent les quantités. Par exemple, la formule O₉₅/W₅ décrit une émulsion à la limite de la rupture, faite de 95 g d'huile et de 5 g d'eau. On voit, d'ailleurs, que des lois de conservation peuvent être écrites. Par exemple, la constitution d'une mayonnaise pourrait se noter :

$$O_{95} + W_5 \rightarrow O_{95}/W_5 \quad (1)$$



Figure 2 - L'île flottante sur sa crème anglaise, une délicieuse formulation.

© Bergamote - www.sucrissime.com

Comme la taille des structures est importante, une caractéristique utile du formalisme est l'indication de tailles, mises entre crochets. Par exemple, le crochet après l'indication de l'huile, dans la formule $O_{95}[10^{-6}-10^{-5}]/W_5$, indique que la taille des structures dispersées est comprise entre 10^{-6} et 10^{-5} m.

Enfin, on peut si nécessaire stipuler la taille des structures considérées pour les formules. Cette particularité est importante car elle évite des ambiguïtés. Par exemple, pour une sauce mayonnaise où de l'huile est dispersée dans une phase aqueuse faite à partir de vinaigre et de jaune d'œuf, l'exemple ci-dessus fait comprendre que, *stricto sensu*, les gouttes d'huile ne sont pas dispersées dans une solution aqueuse W, mais dans un système de formule S/W, où S représente les granules et W la phase aqueuse, provenant de l'œuf et du vinaigre. La dispersion d'huile dans cette phase conduit à la formule « complète » $(O + S)/W$. Toutefois, les granules sont bien plus petits (taille entre 0,3 et 2 μ m) [23] que les gouttes d'huile, et on peut, dans certains cas, avoir besoin d'une description qui fasse abstraction des granules, pour simplifier la formule en O/W. On indique alors cette « coupure » de la façon suivante : $O/W [d > 10^{-5}]$, où l'on ne considère plus que les structures de taille supérieure à 10^{-5} m.

À ce jour, tous les systèmes alimentaires considérés ont été décrits sans difficulté par le formalisme CDS. En revanche, toute formule peut-elle être associée à un système physico-chimique ? La question est intéressante, parce que de nombreux systèmes colloïdaux sont métastables (thermodynamiquement instables). Les réaliser est donc une question d'astuce, d'intelligence, d'ingéniosité, mais pas de possibilité.

Les « réactions culinaires »

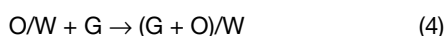
La critique que nous avons faite d'une « entomologie moléculaire » fait comprendre que si la description des systèmes est utile, c'est celle des transformations qui nous intéresse davantage. Par exemple, le foisonnement d'une émulsion peut s'écrire :



Ou encore, si l'on utilise une paramétrisation des quantités des diverses phases :

$$(G_t = 0...50 + O_{30}(100 - t)/100)/W_{70}(100 - t)/100 \quad (3)$$

À quoi bon ? D'une part, à mieux manier les systèmes dispersés afin de contribuer à leur étude. Par exemple, existe-t-il une relation entre la formule d'un système et ses propriétés (rhéologiques, libération de molécules odorantes, optiques...) ? D'autre part, l'utilisation du formalisme CDS est importante pour l'innovation. Ainsi, le « chocolat Chantilly », examiné dans un précédent article [24], est le fruit d'une généralisation que l'on obtient quand on décrit la préparation de la crème Chantilly. La crème du lait est faite de globules de matière grasse dispersée dans une phase aqueuse (avec une fréquence de coupure appropriée, il n'est pas nécessaire de tenir compte des micelles de caséine, qui dispersent la matière grasse dans l'eau [25]). Si la température est supérieure à 50 °C, toute la matière grasse est à l'état liquide [26], d'où la formule O/W. Introduire des bulles d'air dans de la crème correspond alors à l'équation :

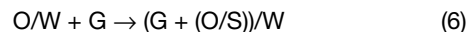


Toutefois, le refroidissement nécessaire pour piéger les bulles d'air de façon stable correspond à la cristallisation

d'une partie de la matière grasse, d'où l'équation :



Et si l'on veut décrire seulement les étapes initiale et finale :



Ici, l'écriture permet d'imaginer des remplacements : O, on l'a dit, peut correspondre à n'importe quelle matière grasse à l'état liquide, W à n'importe quelle solution aqueuse, G à n'importe quel gaz. Et voilà pourquoi l'on obtient du chocolat Chantilly si, partant d'une émulsion de chocolat, on la fouette en la refroidissant à une température inférieure à 34 °C. Voilà aussi pourquoi on peut obtenir de l'huile d'olive Chantilly si l'on refroidit suffisamment !

Un autre exemple montre comment ces formules conduisent à des systèmes nouveaux, ayant un intérêt scientifique et culinaire. Par exemple, la formule O/W peut se matérialiser à partir d'huile dispersée dans de l'eau, à l'aide de tensioactifs. Notamment, si l'on fouette de l'huile dans une solution aqueuse de gélatine, on obtient une émulsion... qui gélifie progressivement : une émulsion gélifiée, que j'ai nommée « liebig » en l'honneur du chimiste allemand Justus von Liebig (Darmstadt, 1803-Munich, 1873). La gélification correspond à l'équation :



Cette gélification étonnante, qui s'accompagne d'une coalescence partielle des gouttes d'huiles dispersées (si l'on est dans certaines gammes de concentrations) est réversible, « physique ». Pourrait-on obtenir l'équivalent, mais chimique ? Il suffit que les molécules qui font le réseau du gel se lient par des liaisons covalentes, ce qui est le cas des protéines du blanc d'œuf qui, on le sait, se lient par des ponts disulfure. On obtient cette fois, d'abord une émulsion qui a été nommée « geoffroy », en l'honneur de la dynastie de pharmaciens français de ce nom, puis une émulsion gélifiée qui a été nommée un « gibbs », en l'honneur du père de l'enthalpie libre G.

Un nombre infini de mets nouveaux, notamment des sauces

Nous avons déjà considéré la question de la réalisation de systèmes physico-chimiques décrits par des formules. En pratique, nous avons ainsi réalisé de nombreux systèmes que nous n'envisagions pas auparavant, faute de la possibilité de les penser. C'est ainsi qu'a été nommée « faraday » une préparation de formule $((G + O + S_1)/W)/S_2$. Le nombre infini de formules montre que les possibilités sont considérables (pour rester dans des limites finies, on calcule facilement que si l'on utilise quatre phases et quatre connecteurs, le nombre de formules possibles est 114 688, et bien supérieur à 10^6 avec six phases !).

À quoi bon, toutefois, ce formalisme en science ? Dans la discipline scientifique qui a été nommée gastronomie moléculaire, une application a été trouvée pour l'étude des sauces classiques françaises. L'étude a porté sur 451 sauces recueillies dans des livres classiques [27-29], qui ont été réalisées et étudiées au microscope optique (fréquence de coupure : $d > 10^{-5}$).

Les pratiques, insuffisamment décrites par les livres de cuisine, ont fait l'objet d'hypothèses. Par exemple, on a supposé, en l'absence d'indications, que les tissus végétaux traités thermiquement n'étaient pas complètement dissociés

en cellules individuelles, de sorte que des agrégats cellulaires (W/S) coexistaient avec des cellules individuelles (W@S). D'autre part, on a considéré, après des tests, que les filtrations culinaires ne séparaient pas les agrégats cellulaires, contrairement aux broyages au mortier et au pilon. Selon les temps de traitements thermiques des farines, on a considéré des états différents des granules d'amidon, entre les granules complètement gélatinisés (W/S) ou les granules dont seule la partie périphérique était gélatinisée (S@W/S).

Au total, 23 catégories physico-chimiques ont été trouvées. Par ordre de complexité croissante, leurs formules sont : W, O, W/S, O/W, S/W, (O + S)/W, (W/S)/W, O + (W/S), (G + O)/W, (G + O + S)/W, (O + (W/S))/W, (S + (W/S))/W, ((W + S)/O)/S, (O + S + (W/S))/W, ((W/S) + (W@S))/W, (O + (W/S)/W)/S, ((O + (W/S))/W)/S, (O/W) + ((G+O)/W), (O + (W/S) + (W@S))/W, (S + (W/S) + (W@S))/W, (((W/S) + (W@S))/W)/S, (O + S + (W/S) + (W@S))/W, (O + S + ((G + O)/W))/W.

Il est étonnant que quelques types simples manquent dans la liste. En particulier, on ne trouve pas de « veloutés mousseux », de formule ((G + (W/S))/W). Pourtant, de telles sauces ne sont pas difficiles à produire, et l'on peut donc se demander pourquoi ce type n'est pas apparu. Une étude complémentaire du nombre de types de sauces en fonction de l'époque a montré que le nombre de sauces a augmenté au cours des siècles, depuis la publication du *Viandier*, au XIV^e siècle : manifestement, l'empirisme n'a pas eu assez de temps pour inventer toutes les sauces... lesquelles sont maintenant potentiellement découvertes : il suffit d'écrire leurs formules.

Références

- [1] http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node33.html
- [2] Dickinson E., *Food Hydrocolloids, Structure, Properties and Functions*, K. Nishinari, E. Doi (eds), Plenum Press, **1994**.
- [3] Belitz H.D., Grosch W., *Food Chemistry*, Springer-Verlag, **1999**, p. 360.
- [4] Djabourov M., Architecture of gels, *Contemp. Phys.*, **1988**, 29(3), p. 273.
- [5] Lehn J.-M., *Chimie supramoléculaire*, De Boeck, **1999**.
- [6] www.mpihg-golm.mpg.de/kc/what_is_a_colloid
- [7] Hunter R.J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, **1986**.
- [8] Everett D.H., *Basic Principles in Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, Londres, **1988**.
- [9] Lyklema J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press, **1991**.
- [10] Hiemenz P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, **1986**.
- [11] De Gennes P.G., *Soft Interfaces, The 1994 Dirac Memorial Lecture*, Cambridge University Press, **1997**.
- [12] Jones R.A.L., *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, **2002**.
- [13] Trésor de la langue française, **2006**, <http://atilf.atilf.fr/tlf.htm>
- [14] Atkins P.W., *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Co, **1998**.
- [15] De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin, **2002**.
- [16] Israelachvili J., *Intermolecular & Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, **1992**.
- [17] Dickinson E., Colloid science of mixed ingredients, *Soft Matter*, **2006**, 2, p. 642.
- [18] Bowes B.G., *Structure des Plantes*, INRA Éditions, **1998**.
- [19] This H., La gastronomie moléculaire, *Sciences des Aliments*, **2003**, 23(2), p. 187.
- [20] Lavoisier A.L., Considérations générales sur la dissolution des métaux dans les acides, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, **1782**, p. 492 (repris dans les *Œuvres*, t. III).
- [21] Nicolau C., Perram M., *Nature*, **1964**.
- [22] Anton M., Structure and functional properties of hen egg yolk constituents, *Recent Res. Devel., Agricultural & Food Chem.*, **1998**, 2, p. 839.
- [23] Causeret D., Matringe E., Lorient D., Ionic strength and pH effects on composition and microstructure of yolk granules, *J. of Food Science*, **1991**, 56, p. 1532.
- [24] This H., Dans la famille « mousses au chocolat », *L'Act. Chim.*, **2008**, 319, p. 10.
- [25] Burckheim W., Djemek P., *Food Emulsions*, 2nd ed., K. Larsson, S.E. Friberg (eds), Marcel Dekker, **1990**, p. 203.
- [26] Michalski M.C., Ollivon M., Briard V., Leconte N., Lopez C., Native fat globules of different sizes selected from raw milk: thermal and structural behavior, *Chemistry and Physics of Lipids*, **2004**, 132(2/47), p. 261.
- [27] Gringoire L., Saulnier T., *Répertoire général de Cuisine*, Larousse, **1901**.
- [28] Carême M.-A., *L'art de la Cuisine française au XIX^e siècle*, Kerangue et Pollès, Paris, **1847**.
- [29] Escoffier A., *Guide culinaire*, Flammarion, **1901**.



Photo : L. Monier

Hervé This

est physico-chimiste INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science et culture alimentaire » de l'Académie des sciences.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.

Courriel : hervé.this@paris.inra.fr

www.inra.fr/la_sciences_et_vous/apprendre_experimenter/gastronomie_moleculaire
www.inra.fr/fondation_sciences_culture_alimentaire

Concours de cuisine moléculaire

Parrainé par Hervé This, le concours 2009 est ouvert !
 AU MENU :

« Modernisons nos traditions »
 et Cap sur l'innovation avec la méthylcellulose !



Oeuf de kiwi (1 % d'alginate).
 © Tiphane Campet
www.artetcuisine.fr



Boule de soupe de poisson
 (alginate à 1%) sur un lit de
 fettuccine palourde et coriande
 à l'agar-agar à 1%.
 © Paulina Mata. Cookinglab.net

Curieux de sciences et de cuisine, amateurs ou experts, petits ou
 grands gourmands, inscrivez-vous vite aux 4^e Rencontres Sciences,
 Art & Cuisine. Présentation et remise des prix à Paris le 27 mars.

redaction@sciencesetgastronomie.com, www.sciencesetgastronomie.com

Médailles de bronze du CNRS : nouvelles communications

Il est toujours instructif et enrichissant de se pencher sur les travaux de recherche les plus récents, produits par des chercheurs animés du frais enthousiasme de la découverte. C'est pourquoi *L'Actualité Chimique* est heureuse de publier, comme elle le fait chaque année, les travaux de médaillés de bronze du CNRS – ici trois médaillés 2007 (trois autres les rejoindront en janvier prochain) et un médaillé 2006. On peut saluer une présentation très pédagogique de travaux de chimie organique, ici de synthèse totale, une activité dont la difficulté et l'exigence scientifique sont si rarement appréciées par les non-spécialistes. Les matériaux sont brillamment représentés par de nouveaux progrès sur l'invention de nouveaux solides poreux, un domaine où l'excellente française est bien reconnue, et par l'exposé d'études *in situ* en conditions extrêmes qu'autorise l'utilisation du rayonnement synchrotron. Une nouvelle microscopie, basée sur les propriétés électrochimiques, est aussi présentée avec des perspectives d'applications à l'étude de cet irritant, mais universel, phénomène qu'est la corrosion.

Paul Rigny, rédacteur en chef

Des solides hybrides poreux à flexibilité géante

Christian Serre

Résumé

Les solides poreux constituent une importante famille de matériaux avec de nombreuses applications dans des domaines stratégiques tels que la catalyse ou la séparation des gaz et des liquides. Parmi eux, les solides hybrides constitués d'entités inorganiques (métaux de transition, terres rares...) et d'espaceurs organiques de type carboxylates, phosphonates... forment une nouvelle famille. En particulier émergent les composés hybrides flexibles dont l'ouverture des pores varie considérablement en présence de solvants, entre 40 et 230 % en volume selon la nature des interactions entre les espèces insérées et la charpente. Cela ouvre des perspectives considérables dans des domaines d'applications aussi variés que l'adsorption, la séparation ou la libération contrôlée de médicaments.

Mots-clés

Solides poreux, flexibilité, adsorption, libération contrôlée de médicaments.

Abstract

Hybrid porous solids with high flexibility

Porous solids constitute an important class of materials with numerous applications in strategic domains such as catalysis or separation of gases and liquids. Among them, hybrid phases are a new class of solids built up from inorganic subunits (transition metals, lanthanides...) and organic linkers (carboxylates, phosphonates...). Particularly are emerging the hybrid flexible compounds whose cell volume vary considerably in the presence of solvents, between 40 and 230 % in volume, depending on the nature of interactions between the guest species and the framework. This paves the way for various applications such as adsorption and separation as well as the controlled delivery of drugs.

Keywords

Porous solids, flexibility, adsorption, controlled drug delivery.

Les solides poreux sont des matériaux très importants sur le plan économique. Le chiffre d'affaires provenant de leurs applications directes (pétrochimie, chimie fine, catalyse, séparation...) ou indirectes représente près de 20 % du PNB des pays industrialisés [1]. Ces solides sont caractérisés à la fois par une charpente tridimensionnelle et par la présence de pores (cages ou tunnels) de dimensions à l'échelle nanométrique. Les cations métalliques de la charpente peuvent être substitués, en particulier par des métaux de transition. Cela modifie les propriétés acido-basiques, et parfois également les propriétés physiques (conductivité, magnétisme, optique) observées habituellement dans les phases inorganiques denses.

Si l'essentiel des applications actuelles concerne les charbons actifs ou les zéolithes, des aluminosilicates naturels ou synthétiques, la recherche s'est progressivement étendue aux métallophosphates, solides purement inorganiques, puis aux composés poreux hybrides. Leur structure est constituée d'entités inorganiques

(dimères, trimères, tétramères...) reliées par des liaisons fortes avec des groupements organiques possédant des fonctions complexantes de type carboxylates (ou phosphonates) (figure 1) [2-5]. Ainsi, la charpente de ces solides possède à

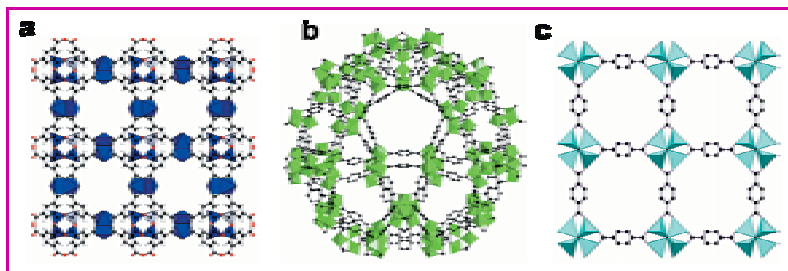


Figure 1 - Exemples de structures cristallographiques de solides poreux hybrides à base de dimères (a : HKUST-1), de trimères (b : MIL-101) et de tétramères métalliques (c : MOF-5).

Les polyèdres métalliques sont en bleu ou en vert, les atomes de carbones en noir (HKUST : Hong Kong University ; MIL : Matériau Institut Lavoisier ; MOF : Metal Organic Framework).

la fois des parties inorganiques et organiques dont les cavités sont occupées par des molécules d'eau et/ou de solvants faciles à extraire sans détérioration du squelette [6]. Cela se traduit par une stabilité thermique inférieure à celle des solides poreux inorganiques (typiquement 300 °C). En contrepartie, la densité des phases hybrides s'en trouve fortement diminuée, typiquement entre 0,2 et 1 g.cm⁻³, avec pour conséquence des surfaces spécifiques allant jusqu'à 4 500 m².g⁻¹ et des volumes poreux considérablement augmentés (< 2 cm³.g⁻¹).

Une autre particularité de certains solides hybrides est l'existence d'une flexibilité du réseau supérieure à celles rencontrées pour les phases purement inorganiques. Cela est dû généralement à l'utilisation de ligands organiques flexibles (chaînes aliphatiques), ou à la contraction des pores liée au départ de l'eau coordonnée au centre métallique, ce qui est courant dans les composés hybrides. Néanmoins, l'amplitude de la flexibilité mise en évidence est généralement limitée (typiquement 5 à 25 % en volume). Dans notre groupe, nous avons étendu ce concept de flexibilité par la synthèse et la caractérisation de phases hybrides avec une amplitude de gonflement d'une autre échelle, entre 40 et 230 %.

Synthèse et structure des phases hybrides flexibles MIL-53

Le premier exemple de solide hybride à grande flexibilité est le carboxylate métallique poreux nommé MIL-53, obtenu en conditions hydrothermales, ayant pour formule $M(OH)[O_2C-C_6H_4-CO_2]$ (M = Al, Cr, Fe...). Sa structure est constituée de chaînes d'octaèdres reliées par des fonctions téréphtalates, conduisant à un réseau poreux mono-dimensionnel [7-8].

À température ambiante, le solide est hydraté et les pores sont fermés ; lorsque l'on déshydrate le matériau, les pores s'ouvrent et une porosité importante (~ 8 Å) devient accessible. La surface spécifique résultante est proche de 1 400 m².g⁻¹. La variation de volume de maille entre la forme hydratée et la forme sèche est de l'ordre de 40 %. Cette transition s'effectue de manière remarquable, avec des mouvements atomiques supérieurs à 5 Å. L'étude de cette transition par thermodiffraction RX a permis de montrer qu'elle est totalement réversible (*figure 2*), avec un phénomène d'hystérésis lors de la désorption typique des phases flexibles. Par ailleurs, nous avons montré que l'ouverture des pores des composés MIL-53, en phase liquide ou vapeur, est fonction de la nature du solvant. Cela traduit bien sûr une adaptation géométrique de la structure à la taille de l'adsorbant, mais également une optimisation des interactions entre les molécules adsorbées et la charpente.

En présence d'eau, la contraction des pores s'explique principalement par la présence d'interactions par liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et les groupements OH constitutifs des chaînes [8]. Nous verrons plus loin que ce phénomène n'est pas unique à l'eau et peut se manifester avec d'autres molécules polaires.

Synthèse et structure des phases hybrides flexibles MIL-88

Dans un second temps, nous avons isolé une nouvelle famille de solides hybrides flexibles nommée MIL-88. Si la synthèse des phases MIL-53 s'effectue en conditions hydrothermales classiques, il n'en est pas de même pour les

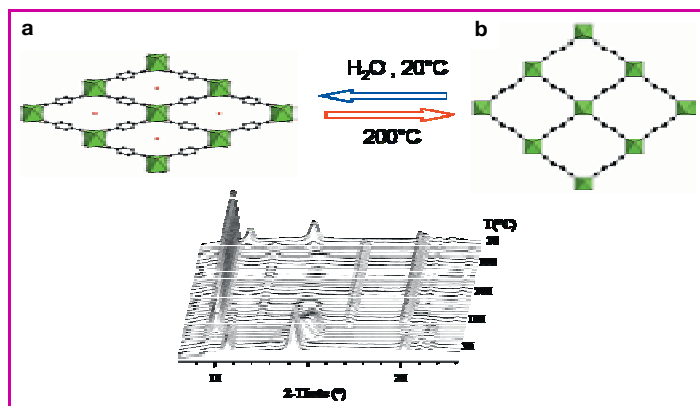


Figure 2 - En haut : respiration du composé MIL-53(Al, Cr) (a : forme hydratée ; b : forme sèche). En bas : thermodiffraction RX ($\lambda \sim 1,79 \text{ \AA}$) du solide MIL-53(Cr) montrant la réversibilité de la respiration.

Les polyèdres métalliques sont en vert, les atomes de carbone en noir. Les formes sèches ou hydratées se caractérisent chacune par un ensemble de raies de diffraction qui lui est propre.

composés MIL-88. Notre objectif était de réaliser des phases hybrides à base de fer(III), élément peu coûteux et non toxique. Compte tenu de la tendance du fer(III) à former de l'oxyde en conditions hydrothermales, même en présence d'acide carboxylique, l'idée était d'utiliser des conditions douces avec des unités de construction à base de fer prédéfinies, et de les connecter par des fonctions dicarboxylates au cours de la synthèse pour former ainsi des phases hybrides poreuses à base de fer [9].

Nous avons porté notre choix sur l'acétate de fer(III). Ce dernier existe sous forme de trimères d'octaèdres, c'est-à-dire trois atomes de fer connectés par un oxygène central et par six fonctions carboxylates connectant deux à deux les atomes de fer (*figure 3*) ; une molécule d'eau terminale coordonnée à chaque atome de fer vient ensuite compléter la coordination octaédrique du métal. Afin de préserver l'intégrité des trimères au cours de la synthèse, nous avons utilisé des solvants organiques polaires (alcools, diméthylformamide, acétonitrile) à basse température. Cela nous a permis d'isoler les solides hybrides MIL-88A, B, C, D et MIL-89 à partir d'acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques (-A pour acide fumarique, -B pour acide téréphtalique, -C pour acide 2,6 naphtalènedicarboxylique, -D pour acide 4,4' biphenyldicarboxylique et MIL-89 pour l'acide trans,transmuconique) dont la charpente est construite à partir de cette entité trimère (*figure 4*) [10].

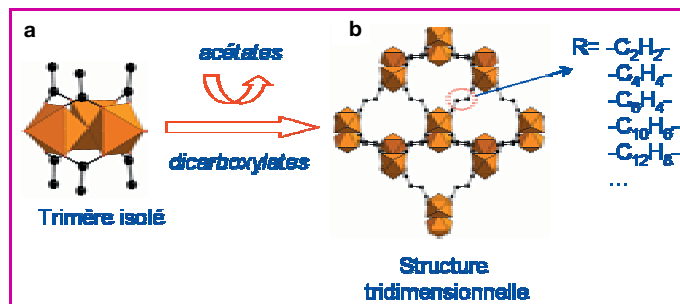


Figure 3 - Synthèse des phases hybrides MIL-88 et MIL-89.

a : Trimère dans l'acétate de fer ; b : Structure tridimensionnelle à base de trimères d'octaèdres avec un espaceur organique modulable. Les polyèdres métalliques sont en orange, les atomes de carbone en noir.

L'étude du comportement thermique de ces solides par diffraction RX a permis d'établir, avec l'aide de la simulation numérique, que ces composés sont flexibles avec des amplitudes de « respiration » considérables entre leur forme sèche et leur forme solvatée. Il en résulte des variations de volume de maille entre 85 et 230 % selon la nature de l'espaceur organique et le solvant choisi [11]. Il est paradoxal de constater que les formes sèches ne sont pas poreuses avec une taille de pores (tunnels) à peu près identique, quel que soit le ligand carboxylique utilisé. Par contre, le gonflement du solide hybride en phase liquide est fonction de la longueur de l'espaceur organique. Ainsi, la distance entre trimères dans la forme gonflée passe de 13,8 Å avec l'acide fumarique (MIL-88A) à 20,5 Å avec le ligand biphenyle (MIL-88D). La taille des pores des formes gonflées varie entre 7 Å pour le solide MIL-88A et 16 Å pour le composé MIL-88D. La réversibilité du gonflement a été étudiée par thermodiffraction RX (figure 4). Elle s'effectue de manière continue, sans rupture apparente de liaisons durant la respiration. Par ailleurs, de retour à température ambiante, le solide gonfle à nouveau par resolvatation, confirmant le caractère réversible de la respiration.

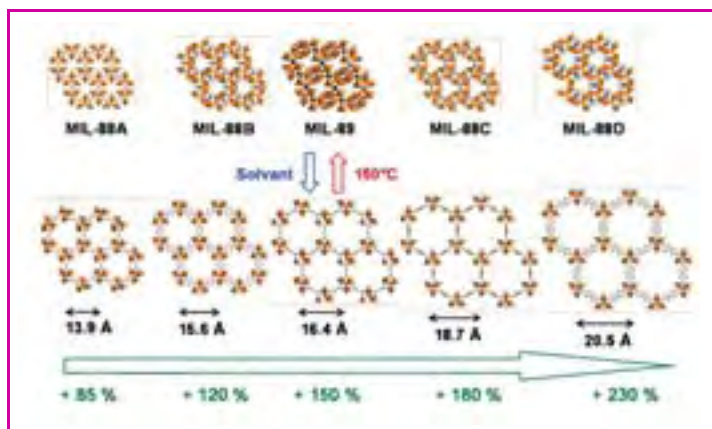


Figure 4 - Respiration des solides MIL-88A, B, C, D et MIL-89. L'amplitude de gonflement entre formes sèches (haut) et formes ouvertes (bas) est représentée en % en bas de la figure.

Origine de la flexibilité

Comment expliquer une telle amplitude de gonflement sans qu'il y ait de cassure apparente de liaisons ? Prenons tout d'abord le cas des solides MIL-53. Ces derniers sont constitués de chaînes d'octaèdres reliées par des ponts dicarboxylates (figure 5a) ; l'examen des angles entre les fonctions carboxylates connectées aux centres métalliques et l'axe des chaînes inorganiques est très révélateur. Si le ligand carboxylate reste plan au cours de la respiration, ce dernier tourne de plusieurs degrés autour de l'axe des chaînes, permettant ainsi à la structure de changer l'ouverture de ses pores. Tout se passe comme si l'axe O-O des fonctions carboxylates jouait le rôle d'une rotule avec une rotation de la liaison C-C du carboxylate autour du cycle aromatique pour relaxer les contraintes dues à la contraction.

En ce qui concerne les composés MIL-88 et MIL-89, la situation est différente (figures 5b-c). En effet, si l'on regarde de près l'arrangement entre les trimères constitutifs de la structure, chaque trimère est relié à six autres trimères (trois en dessous et trois au-dessus) par les dicarboxylates, ce qui

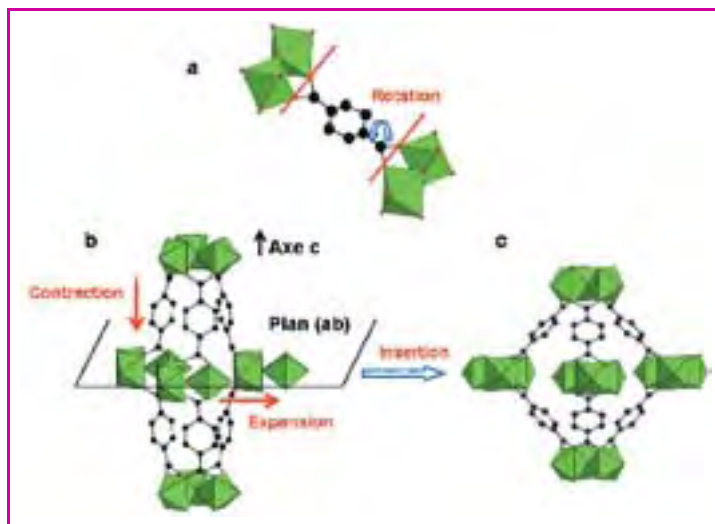


Figure 5 - Schéma explicatif de la flexibilité dans les phases hybrides MIL-53 (a) et MIL-88B (b et c).

conduit à la formation de cages bipyramidales de trimères. Au sein de ces cages, la connexion entre trimères s'effectue uniquement selon l'axe c et l'absence de tout lien dans le plan (ab) est à l'origine de la flexibilité. En effet, lorsque l'on insère un solvant dans le matériau, la cage se déforme avec un rapprochement des trimères selon l'axe c et un éloignement dans les directions a et b, ce qui provoque une augmentation globale du volume de la cage (figure 3).

Finalement, la flexibilité de ces solides hybrides est remarquable mais cependant comparable à celle de certains polymères. La principale différence concerne la cristallinité des solides hybrides, les polymères étant amorphes. Enfin, contrairement aux polymères, le gonflement se produit dans les solides hybrides de manière anisotrope.

Adsorption et flexibilité

Regardons maintenant l'effet de la flexibilité de ces composés sur l'adsorption de gaz, de vapeurs ou de liquides. Les solides MIL-53(Cr, Al) présentent une adsorption de dioxyde de carbone avec une marche vers 6 bars à température ambiante (figure 6) [12]. Signalons qu'un solide microporeux rigide adsorbe normalement un gaz avec un isotherme de type I, selon la classification de l'IUPAC [13]. La présence d'une marche d'adsorption est donc inhabituelle pour un adsorbant microporeux. Une étude

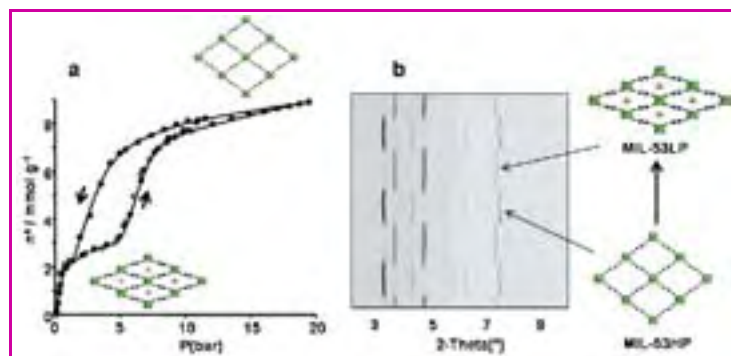


Figure 6 - (a) Isothermes d'adsorption-désorption de CO₂ à 303 K du composé MIL-53(Cr) ; (b) : Cyclabilité du MIL-53(Cr) par diffraction RX *in situ* sous pression de CO₂ à 298 K.

in situ par diffraction RX et spectroscopie infrarouge de l'adsorption de CO₂ dans le solide MIL-53 a montré que cette marche est liée à une respiration du matériau, qui se contracte à basse pression avant de s'ouvrir à nouveau à plus haute pression de gaz. La cyclabilité de ce phénomène est par ailleurs excellente, ce qui est une condition préalable à toute application. Enfin, nous avons démontré que ce phénomène est dû à une interaction forte entre le carbone du CO₂ et l'oxygène des groupements -OH des chaînes métalliques, montrant, comme dans le cas de l'eau, le rôle clé des interactions entre les molécules adsorbées et la charpente dans la respiration [14].

Dans un second temps, des mesures d'adsorption de vapeur d'eau ont été conduites au sein du laboratoire MADIREL (Marseille) sur les solides MIL-88A, MIL-88B et MIL-53 [15]. Si le composé MIL-88A est un fumarate de fer hydrophile, les phases MIL-88B et MIL-53 sont à la fois hydrophiles et hydrophobes car contenant une partie polaire (trimère, chaîne métallique) et un espaceur aromatique. Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sont complexes et montrent une adsorption très différente pour ces trois solides (figure 7). Si à basse pression, ces composés adsorbent tous progressivement une petite quantité d'eau (< 100 mg/g), correspondant à la prise en eau dans la partie polaire des composés (trimère ou chaîne métallique), une adsorption plus importante se produit à des pressions plus élevées, mais variables d'un composé à l'autre. Ainsi, le solide le plus hydrophile (MIL-88A) adsorbe une grande quantité d'eau (400 mg/g) à partir d'une pression intermédiaire ($P/P_0 = 0,5$) ; pour les solides plus hydrophobes MIL-88B et MIL-53, la deuxième prise en eau se produit à haute pression, proche de la liquéfaction de l'eau. Dans tous les cas, un phénomène d'hystérésis est observé en désorption, ce qui est une caractéristique des phases flexibles. Nous observons, en particulier pour le solide MIL-88A, des marches supplémentaires en désorption, correspondant à des états de gonflement intermédiaires. Pour les deux solides MIL-88, il reste une proportion importante d'eau adsorbée de retour à basse pression ; cela correspond à de l'eau en forte interaction avec les trimères de fer. Dans tous les cas, des expériences d'adsorption couplées à la diffraction RX et/ou à la spectroscopie infrarouge sont prévues pour comprendre le comportement complexe de ces phases en présence de vapeurs.

En dernier lieu, nous avons étudié le comportement des phases flexibles en présence de liquides. Une étude par diffraction RX a été effectuée, en dispersant le solide dans

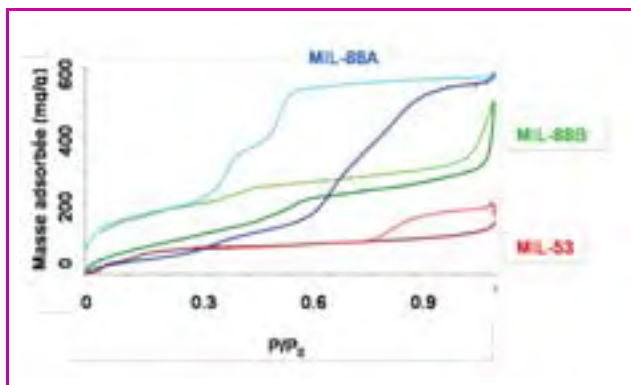


Figure 7 - Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau à 303 K avec le MIL-88A (bleu foncé, bleu clair), MIL-88B (vert foncé, vert clair) et MIL-53(Cr) (marron, rouge).
 P_0 : pression de vapeur saturante.

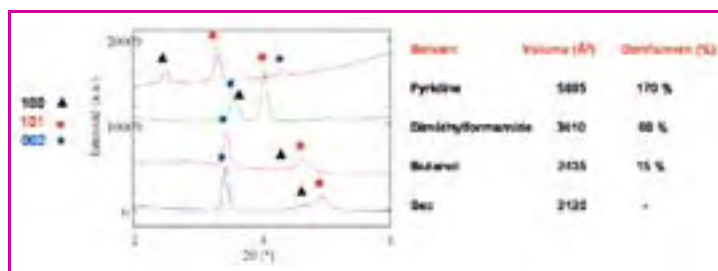


Figure 8 - Diffractogrammes RX ($\lambda \sim 0,71 \text{ \AA}$) du composé MIL-88C dans différents liquides ; les indices de Miller sont représentés ainsi que les volumes de maille et % de gonflements.

des solvants. S'il s'avère que le solide MIL-53 gonfle dans à peu près tous les liquides polaires ou apolaires usuels [16], avec certes des différences en termes de volume de gonflement, le comportement en phase liquide des solides MIL-88 est différent [11]. En effet, si les solides les plus hydrophiles MIL-88A et MIL-88B gonflent systématiquement en présence de liquides polaires, les solides les plus hydrophobes (MIL-88C et MIL-88D) gonflent de manière beaucoup plus sélective avec ces mêmes solvants. Ainsi, le composé MIL-88C « respire » avec une amplitude de gonflement de + 15 % pour les alcools, + 60 % avec le diméthylformamide et près de + 170 % pour la pyridine ou le diéthylformamide (figure 8). Cela se traduit expérimentalement (RX) par un déplacement vers les bas angles des raies homologues 100 et 101, en accord avec une augmentation du volume poreux. De telles différences s'expliquent par la multiplicité des interactions mises en jeu ici : interactions à la fois avec la partie polaire (coordination sur le métal, liaisons hydrogène) et la partie hydrophobe (Van der Waals, interactions avec le centre aromatique (CH- π , π - π). Certains liquides ne vont interagir qu'avec la partie polaire de la structure tandis que d'autres vont le faire avec l'ensemble des composantes du solide.

Finalement, la composition et la structure de la phase hybride flexible, au travers de la nature de l'espaceur organique et de l'entité inorganique constituant la charpente, vont permettre de moduler de manière considérable les propriétés d'adsorption, avec la présence de marches d'adsorption de gaz, vapeurs ou de liquides dont la position et l'amplitude vont varier. Cela présente un grand intérêt puisque l'on peut envisager de séparer des fluides avec une quantité adsorbée maximale dans un minimum de variation de pression et donc un coût énergétique moindre. Des procédés de ce type existent pour la récupération des gaz, tels que les PSA (« pressure swing adsorption »). Leur extension à des solides hybrides flexibles pourra représenter un avantage considérable, avec la possibilité de définir une composition de phase flexible adaptée à chaque procédé de séparation. Enfin, un autre avantage des phases hybrides poreuses flexibles par rapport aux solides poreux traditionnels réside dans la possibilité de fonctionnaliser l'espaceur organique par le greffage direct d'un groupement organique supplémentaire, afin d'optimiser les interactions pour une adsorption ou une séparation souhaitée.

La flexibilité et la libération contrôlée de médicaments

Si l'intérêt des solides hybrides flexibles dans le domaine de l'adsorption est clair, nous avons néanmoins testé ces derniers pour d'autres applications, par exemple l'utilisation de solides hybrides poreux pour la libération de molécules

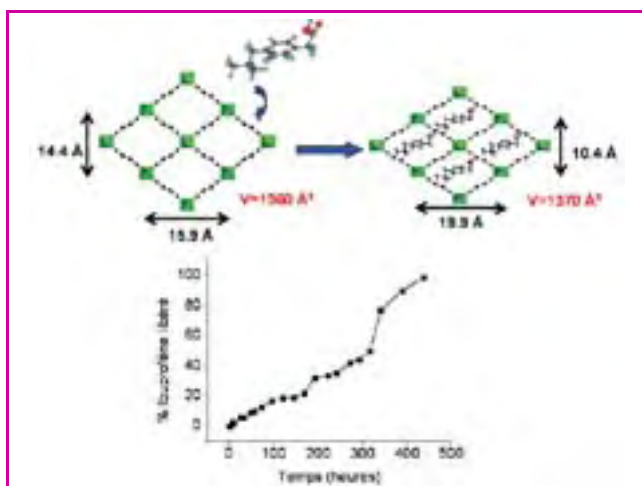


Figure 9 - En haut : insertion d'ibuprofène dans le solide MIL-53(Cr) ; en bas : courbe de relargage d'ibuprofène en milieu physiologique simulé à 37 °C.

d'intérêt pharmaceutique. Rappelons brièvement que la libération contrôlée de principes actifs consiste à encapsuler le médicament par une matrice organique (polymères...) ou inorganique (silices poreuses) de façon à augmenter la durée de vie de la molécule pharmaceutique dans le corps, conduisant à une meilleure biodisponibilité [17]. L'utilisation de solides hybrides poreux pour la libération contrôlée de principes actifs a été démontrée récemment, avec une adsorption record d'ibuprofène pour le solide MIL-101 de 1,4 gramme de médicament par gramme de solide sec [18]. Le relargage de principe actif est total avec une libération en milieu physiologique en six jours. La même approche a été appliquée avec les solides MIL-53(Cr, Fe) et l'ibuprofène (figure 9) [19]. Si le taux d'encapsulation est plus faible (0,21 g/g), en accord avec un volume poreux réduit ($\sim 0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le MIL-53 au lieu de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le MIL-101), il apparaît que l'ouverture des pores du composé MIL-53 chargé en ibuprofène est intermédiaire entre la forme totalement gonflée et la forme fermée. La charpente flexible optimise donc l'ouverture des pores pour obtenir une interaction maximale avec le principe actif. Cela se traduit par un relargage très lent et sans précédent de près de trois semaines en milieu physiologique. La phase flexible conserve la même ouverture de pores tout au long de la libération, expliquant ainsi la conservation d'un régime de relargage inchangé, indépendant de la quantité de médicament présent dans le solide.

L'utilisation de phases hybrides flexibles à base de métaux biocompatibles (Fe, Zn, Ti...) laisse entrevoir des perspectives très séduisantes pour la libération contrôlée de molécules pharmaceutiques. Cela permettrait d'obtenir une libération de longue durée avec une seule administration, assurant à la fois un meilleur confort des patients et une réduction des effets secondaires dus à de fortes variations des niveaux plasmatiques consécutifs à des administrations répétées. De plus, la libération lente du principe actif limiterait son processus de biodégradation *in vivo* et augmenterait ainsi son temps de demi-vie plasmatique, sa biodisponibilité et donc son efficacité.

Conclusion

Les solides hybrides poreux à flexibilité géante sont construits à partir de chaînes ou de trimères métalliques et de

ligands organiques dicarboxylates. La taille de leurs pores change de manière réversible et sans cassure de liaisons, avec des variations de volume entre 40 et 230 %, lors de l'insertion de molécules de solvants, de gaz, de vapeurs ou de molécules pharmaceutiques, selon des critères à la fois géométriques et énergétiques. La grande diversité des motifs organiques constitutifs de la charpente de ces solides conduit à une modulation de la balance hydrophile/hydrophobe des pores, ce qui modifie considérablement les propriétés d'insertion, de séparation ou de relargage des espèces adsorbées. Cela ouvre des perspectives importantes dans de nombreux domaines d'applications tels que l'adsorption de gaz, la séparation ou la libération contrôlée de médicaments.

Remerciements

L'auteur tient à associer à ces résultats ses collègues qui ont participé à ce travail : le groupe Solides poreux de l'Institut Lavoisier dirigé par le professeur Gérard Férey, ses collègues du Laboratoire MADIREL (Marseille), du Laboratoire de catalyse et spectrochimie (Caen), de l'Institut Gerhardt (Montpellier), des Synchrotron Daresbury Laboratories (R.-U.) et ESRF (Grenoble) et de la Faculté de Pharmacie de l'Université Complutense de Madrid.

Références

- [1] Davis M., Maxwell I.E., *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.*, **1996**, 1, p. 35.
- [2] Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, p. 217.
- [3] Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, p. 319.
- [4] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.-H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 2334.
- [5] Férey G., *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 1.
- [6] Férey G., *C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc*, **1998**, 1, p. 1.
- [7] Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Loüer D., Férey G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 13519.
- [8] Loiseau T., Serre C., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Férey G., *Chemistry, a European Journal*, **2004**, 10, p. 1.
- [9] Serre C., Millange F., Surblé S., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6286.
- [10] Surblé S., Serre C., Mellot-Draznieks C., Millange F., Férey G., *Chem. Comm.*, **2006**, p. 284.
- [11] Serre C., Mellot-Draznieks C., Surblé S., Audebrand N., Fillinchuk Y., Férey G., *Science*, **2007**, 315, p. 1828.
- [12] Bourrelly S., Llewellyn P.L., Serre C., Millange F., Loiseau T., Férey G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(39), p. 13519.
- [13] Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres, **1982**.
- [14] Serre C., Bourrelly S., Vimont A., Ramsahye N., Maurin G., Llewellyn P.L., Daturi M., Fillinchuk Y., Leynaud O., Barnes P., Férey G., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, p. 2246.
- [15] Bourrelly S., Llewellyn P.L., Denoyel R., Serre C., Horcajada P., Devic T., Fillinchuk Y., Férey G., à soumettre.
- [16] Millange F., Serre C., Guillo N., Férey G., Walton R.I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 4100.
- [17] Freiberg S., Zhu X.X., *Internat. J. Pharmac.*, **2004**, 282, p. 1.
- [18] Horcajada P., Serre C., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 5974.
- [19] Horcajada P., Serre C., Maurin G., Ramsahye N.A., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 6774.



Christian Serre

est chargé de recherche à l'Institut Lavoisier, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines*. Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2006.

* Institut Lavoisier, UMR CNRS 8637, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex.
Courriel : serre@chimie.uvsq.fr

Synthèse de produits naturels

Des acides aminés et du cuivre(I) pour la synthèse d'alkaloïdes cyclopeptidiques

Gwilherm Evano

Résumé Les produits naturels et la synthèse totale ont été depuis longtemps une source d'inspiration, de motivation et d'innovation considérable et ont débouché sur un nombre impressionnant d'applications dans des domaines variés allant de la synthèse organique au développement de nouveaux composés pharmaceutiques. Cet article décrit une contribution à la synthèse d'alkaloïdes cyclopeptidiques, une vaste famille de produits naturels aux nombreuses activités biologiques, à partir d'acides aminés comme briques élémentaires, et utilisant la catalyse au cuivre(I) comme moyen d'assemblage. Des problèmes généraux soulevés par ces synthèses ont pu conduire au développement de nouveaux procédés tels que la synthèse d'hétérocycles azotés ou des réactions en cascade pour la préparation d'éthers biaryliques.

Mots-clés Synthèse totale, produits naturels, cyclopeptides, catalyse au cuivre, acides aminés.

Abstract **Amino acids and copper(I): application to the synthesis of cyclopeptide alkaloids** Natural products and total synthesis have long been an inexhaustible source of inspiration, motivation and considerable innovation and lead to an impressive number of applications in numerous and diverse fields going from organic synthesis to drug development. This article describes one contribution to the synthesis of cyclopeptide alkaloids, a huge family of natural products displaying a wide range of biological activities, starting from amino acids as building blocks and using copper(I) catalysis to install the key structural elements. These syntheses raised general synthetic problems which lead to the development of new procedures and synthetic tools such as preparation of nitrogen heterocycles or cascade reactions for the synthesis of biphenyl ethers.

Keywords Total synthesis, natural products, cyclopeptides, copper catalysis, aminoacids.

Depuis près de deux siècles, loin des phénomènes de mode, les produits naturels ont été une source de fascination, d'inspiration et d'innovation pour des générations de chimistes, et la synthèse totale⁽¹⁾ demeure l'un des exercices les plus difficiles et passionnants en chimie organique [1]. Si des avancées considérables ont été faites pour et autour de la synthèse de molécules isolées de sources naturelles et si les cibles d'aujourd'hui ont atteint des complexités remarquables, on peut se demander s'il est encore raisonnable, tout du moins en termes de productivité et de rentabilité, de continuer à construire des projets de recherche en synthèse totale, une discipline parfois présentée, injustement ou par ignorance, comme un exercice académique stérile et sans débouchés. La question n'est pas nouvelle et semble réapparaître à chaque fois que les limites de la synthèse sont repoussées encore plus loin.

Et pourtant, il suffit simplement de regarder rétrospectivement les avancées faites en chimie en partant des synthèses de molécules aujourd'hui considérées « simples », comme l'urée par Wöhler en 1828 [2], l'acide acétique par Kolbe en 1845 [3] ou le glucose par Fischer en 1890 [4], jusqu'aux synthèses contemporaines de molécules hautement complexes telles que la brevétoxine B [5], le taxol [6] ou la palytoxine [7] (figure 1). Pour ne citer que trois exemples et pour schématiser de façon extrêmement grossière : les travaux spectaculaires de Woodward ont indéniablement démocratisé la synthèse totale et ont conduit à une nouvelle approche des mécanismes réactionnels et de leurs stéréochimies, ainsi qu'au développement de nouvelles techniques

spectroscopiques ; les centaines de synthèses réalisées par Corey ont permis d'introduire des notions aussi fondamentales que la théorie de l'analyse rétrosynthétique ; et les travaux d'Eschenmoser, Stork ou Barton ont contribué de façon extraordinaire au développement de l'analyse conformationnelle et des réactions biomimétiques, tout en développant de nouvelles réactions encore utilisées de façon quotidienne à notre époque.

La synthèse totale de produits naturels n'a donc pas à rougir et n'est certainement pas en train de mourir de sa belle mort ou étouffée par ses derniers succès éclatants : elle est et restera une force motrice sans équivalent pour le développement de la synthèse organique puisqu'elle offre des opportunités uniques de découvertes et d'inventions, tout en étant un domaine de formation particulièrement rigoureux pour les jeunes chimistes qui se voient ainsi exposés à la chimie organique dans ce qu'elle a de plus vaste et dont l'expertise ainsi acquise nourrit continuellement bon nombre d'autres domaines.

De l'intérêt des produits naturels

Produits naturels et agents thérapeutiques

Les produits naturels ont de plus joué un rôle déterminant dans la découverte et le développement de bon nombre de composés pharmaceutiques [8]. Si le développement de nouveaux agents thérapeutiques à partir de produits naturels a été délaissé pendant de nombreuses années, on assiste

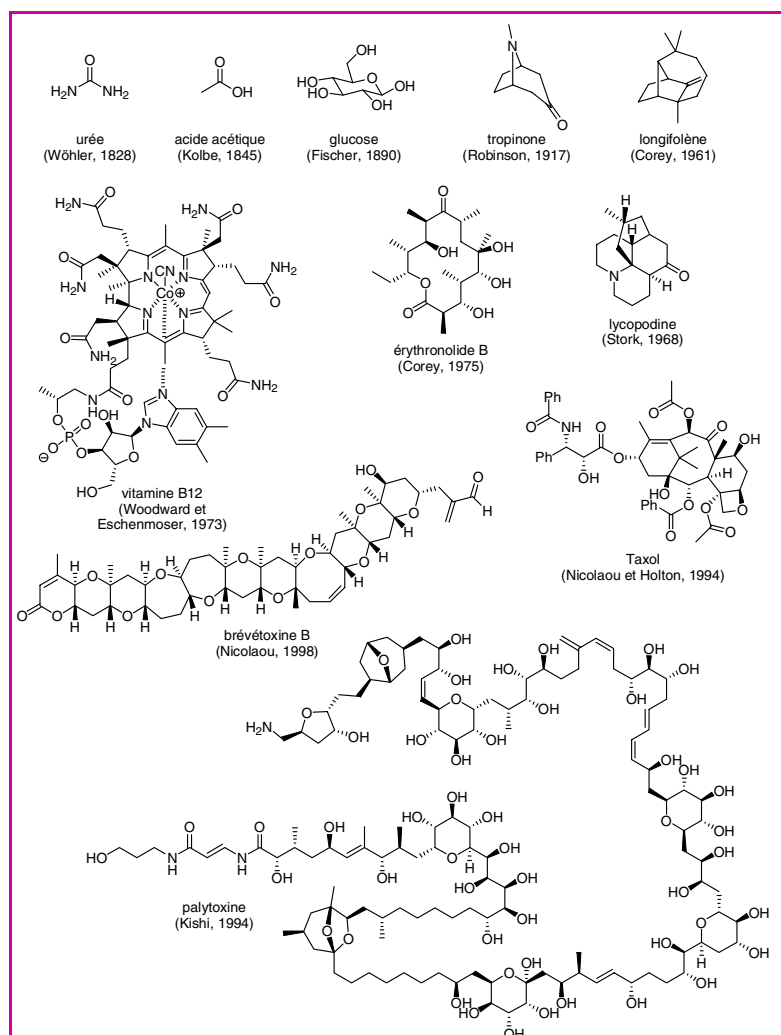


Figure 1 - Quelques jalons de l'histoire de la synthèse totale.

dernièrement au retour en force de ce domaine, et ce pour trois raisons [9]. Tout d'abord, l'engouement pour la chimie combinatoire, qui promettait il y a quelques années d'abreuver la chimie médicinale avec une multitude de nouvelles petites molécules de synthèse, a nettement diminué et son utilisation est aujourd'hui plus raisonnée. D'autre part, les difficultés techniques liées au développement de nouveaux produits naturels en tant qu'agents thérapeutiques sont à l'heure actuelle résolues, tout du moins en partie, par les avancées récentes en matière de techniques de séparation et d'analyse [10]. Enfin, l'utilité intrinsèque des produits naturels pour la conception et le développement de nouveaux médicaments n'est clairement plus à démontrer : selon une étude récente [11], 67 % des 974 nouvelles molécules commercialisées en tant que médicaments pendant les vingt-cinq dernières années sont dérivées ou inspirées de produits naturels, et ce chiffre s'élève jusqu'à 76 % pour les composés anticancéreux.

Ceci n'a rien d'étonnant puisqu'il existe dans la nature une source de diversité moléculaire sans équivalent [12] : les produits naturels sont devenus la source d'inspiration principale pour le développement de principes actifs, et ce développement, commun dans l'industrie pharmaceutique, a également connu dernièrement de nombreux succès en milieu universitaire [13]. Cette influence qu'ont eu et continuent à avoir les produits naturels en chimie médicinale a été parfaitement résumée par Barry Berkowitz, ancien

vice-président d'Albany Molecular Research : « *Imagine if we eliminated natural products from drug discovery in the past, we would not have the top-selling drug class today, the statins; the whole field of angiotensin antagonists and angiotensin-converting-enzyme inhibitors; the whole area of immunosuppressives; nor most of the anticancer and antibacterial drugs. Imagine all of those drugs not being available to physicians or patients today* ». Ainsi, les exemples de molécules allant directement de la nature au patient sont légion, le plus célèbre étant probablement le Taxol, l'un des anticancéreux les plus efficaces, administré à plus d'un million de patients, initialement isolé d'ifs et produit aujourd'hui par hémisynthèse⁽²⁾ à partir de la baccatine III. C'est également le cas de la lovastatine, un hypocholestérolémiant isolé d'un champignon, ou de la vancomycine, un puissant antibiotique provenant d'un micro-organisme (figure 2).

Enfin, quand il ne s'agit pas de synthétiser des produits trop faiblement disponibles à partir de sources naturelles, la structure du produit naturel sert souvent de point de départ pour la préparation d'agents thérapeutiques, soit par transformations chimiques ou par préparation de molécules analogues, et l'intervention de la synthèse organique prend alors toute son importance [14].

Produits naturels et développement de nouvelles méthodes et procédés

Il y a d'autre part dans l'exercice de la synthèse totale une source de renouveau constant pour la chimie organique, et ce n'est clairement pas un hasard si la majorité des publications décrivant le

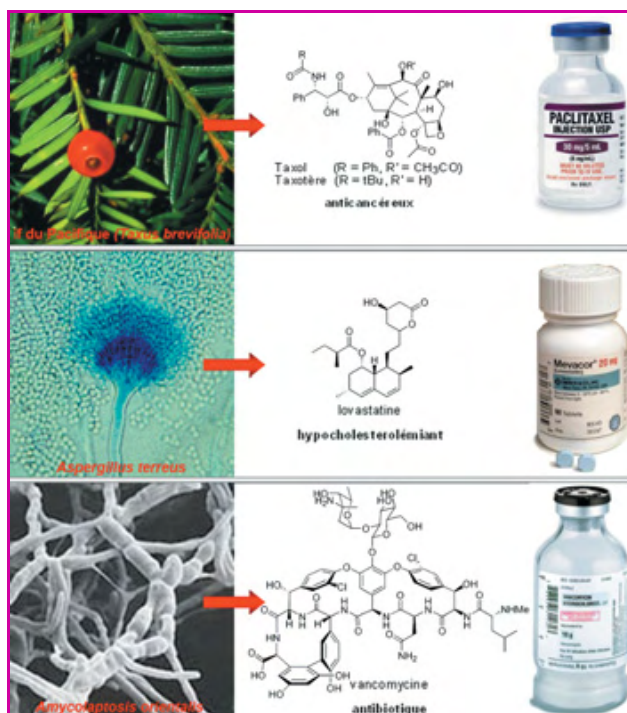


Figure 2 - De la nature au patient : quelques exemples de médicaments développés à partir de produits naturels.

développement de nouvelles méthodes de synthèses ou réactions permettant d'avoir accès à différents motifs ou fonctions organiques commencent généralement par justifier le travail rapporté en argumentant, à juste titre, que le motif en question se retrouve dans tel ou tel produit naturel. Cette justification n'est pas sans fondements puisque la synthèse totale constitue un excellent moyen de mettre à l'épreuve de nouvelles réactions sur des substrats complexes et hautement fonctionnalisés, et de nombreuses méthodes, telles que les couplages métallo-catalysés, la métathèse des oléfines, l'hydrogénation, l'aldolisation et les oxydations asymétriques, y ont gagné leurs lettres de noblesse.

Mais au-delà de cet aspect, c'est la nature même de l'exercice intellectuel que constitue la synthèse de produits naturels que l'on retrouve à l'origine du développement de nouvelles méthodes, et ce pour au moins deux raisons. D'une part, la structure de certains composés nécessite le développement de nouveaux outils permettant d'avoir accès à leurs squelettes et fonctionnalités. D'autre part, des obstacles ou résultats inattendus rencontrés en cours de chemin aboutissent bien souvent, pour peu que l'on s'affranchisse de ses œillères et que l'on affûte sa curiosité, au développement de nouveaux outils synthétiques qui dépassent, dans bien des cas, le cadre du travail initial. Ainsi, les leçons apprises pendant une synthèse totale transcendent en général le cadre de départ et peuvent conduire à de nouvelles perspectives en chimie organique ou à de nouveaux procédés (figure 3). En fin de compte, ce n'est pas tant le but ultime qui compte, mais plutôt la motivation et la stimulation qu'il génère et tous les développements parallèles établis en cours de route.

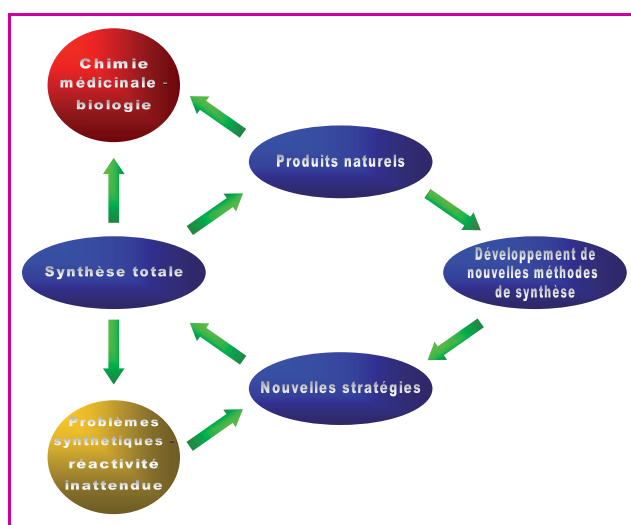


Figure 3 - De la synthèse totale au développement de nouvelles méthodes.

Au-delà de la beauté de l'exercice, la synthèse de produits naturels est donc un domaine en pleine vitalité, bien ancré au cœur de la synthèse organique. Ses applications et implications sont multiples, aussi bien en recherche fondamentale qu'appliquée, et aboutissent à de nombreux débouchés dans des domaines variés.

Synthèses totales d'alcaloïdes cyclopeptidiques

C'est dans le cadre de la synthèse de produits naturels, et des développements méthodologiques qui gravitent

autour, que nous avons entrepris au sein du groupe d'établir une voie de synthèse générale qui permettrait d'avoir accès à une famille sous-étudiée de produits naturels : les alcaloïdes cyclopeptidiques.

Cibles : les alcaloïdes cyclopeptidiques

Plusieurs raisons ont motivé le choix de cette importante famille de produits naturels (plus de 200 représentants répartis en trois classes selon la taille du macrocycle [15]), à commencer par leurs structures. D'une apparence modérément compliquée au premier regard, ces structures macrocycliques, composées d'un noyau aromatique et d'un squelette peptidique reliés par des fonctions énamide et éther (ou méthylène) (figure 4), constituent en fait un défi synthétique important et particulièrement motivant comme le montrent les travaux précédents dans ce domaine [16]. Ces produits naturels font de plus partie des principes actifs isolés d'une cinquantaine de plantes à travers le monde, plantes largement utilisées en médecines traditionnelles asiatique et sud-américaine, et possèdent des activités biologiques variées (antibactériens, antimalariens, sédatifs...), malheureusement sous-exploitées. Compte tenu du très faible rendement d'extraction de ces produits naturels (de l'ordre de 0,0002 à 1 % à partir de plantes préalablement séchées), il est impossible d'envisager une étude plus systématique de leurs propriétés biologiques à partir des sources naturelles : une voie de synthèse générale et efficace permettrait donc de contourner ce problème tout en développant des outils synthétiques efficaces.

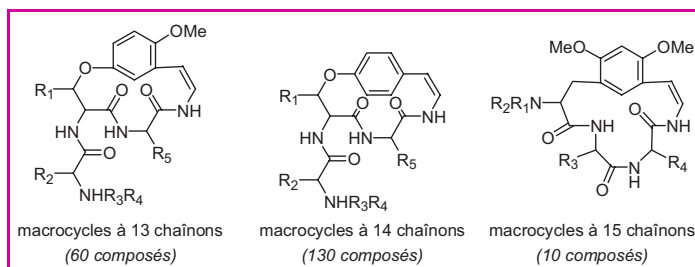


Figure 4 - Les alcaloïdes cyclopeptidiques : 200 composés pour trois sous-familles.

La voie de synthèse : assemblage des fragments par catalyse au cuivre

Dans ce contexte, nous avons tout d'abord choisi une cible particulière parmi ces 200 alcaloïdes, la paliurine F (figure 5), afin de valider notre stratégie d'accès à cette classe de composés. Cette voie de synthèse devant être la plus efficace, générale et convergente possible, tout en fournissant une excellente opportunité de mettre en œuvre des procédés nouveaux reposant sur la catalyse au cuivre (voir encadré p. 24), nous avons choisi la stratégie schématisée à la figure 5. Ainsi, la liaison éther serait mise en place par arylation cuprocatalysée à partir de l'alcool libre (déconnection 1), la liaison peptidique du macrocycle serait installée par couplage entre les deux acides aminés correspondants (déconnection 2), le macrocycle et la fonction énamide, les deux éléments les plus délicats de la cible, seraient simultanément mis en place par amidation intramoléculaire cuprocatalysée afin de minimiser le nombre d'étapes (déconnection 3), et enfin, la chaîne latérale constituée de deux acides aminés serait introduite en fin de

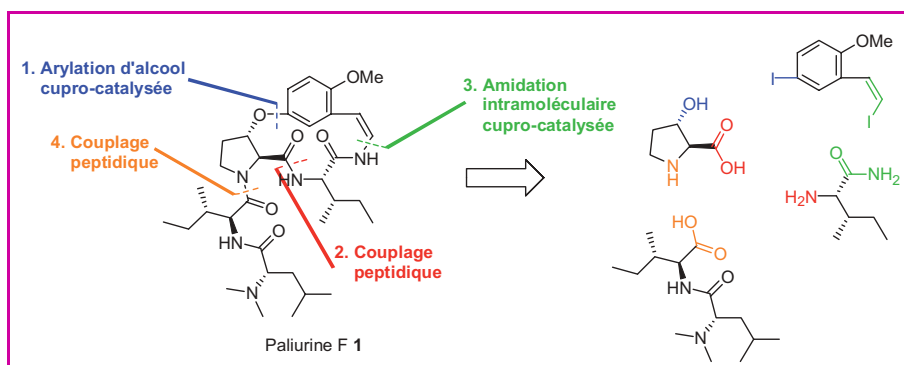


Figure 5 - Stratégie de synthèse de la paliurine F.

synthèse (déconnection 4). La paliurine F ainsi disséquée, on identifie alors aisément les différents fragments (ou équivalents synthétiques) dont il faudra disposer.

Synthèses totales de la paliurine F et de l'abyssénine A

Une fois la molécule cible choisie et la stratégie bien établie, nous avons pu mettre à l'épreuve notre approche pour la préparation de la paliurine F : cette synthèse est résumée à la figure 6 et a pour point de départ un acide aminé peu onéreux, la D-sérine protégée **2**. Le fragment **3** est obtenu en 5 étapes à l'échelle du gramme à partir de cet acide aminé et est alors utilisé pour installer l'une des deux fonctionnalités les plus délicates de la cible : la liaison éther d'alkyle et d'aryle. Les méthodes classiques permettant de mettre en place ce type de motif reposent typiquement sur

l'utilisation d'une réaction de Mitsunobu ou d'une substitution nucléophile aromatique, ce qui implique respectivement d'avoir une inversion de configuration au pied de l'alcool, ou bien d'introduire des groupes désactivants sur l'aromatique afin qu'il puisse réagir en substitution nucléophile aromatique, groupes dont il est cependant nécessaire de se débarrasser en fin de synthèse.

Dans notre cas, nous avons pu montrer que l'utilisation d'une quantité catalytique d'iodure de cuivre et de phénanthroline comme ligand [17] permettait d'avoir accès à l'éther hautement substitué **6** souhaité par couplage entre l'alcool **3** et le dérivé iodé aromatique **5**, obtenu en 2 étapes à partir d'aldéhyde salicylique **4**. Quelques étapes d'aménagements fonctionnels classiques permettent alors d'obtenir le composé acyclique **7** qui possède toutes les fonctionnalités nécessaires (amide et iodé vinylique de configuration Z préfigurant celle de l'énamide) pour former le macrocycle et mettre en place l'énamide en une seule étape. Ici encore, la catalyse au cuivre(I) s'est révélée être un outil synthétique exceptionnellement efficace puisque le composé macrocyclique souhaité est obtenu proprement par macrocyclisation induite par de l'iodure de cuivre et de la N,N'-diméthyléthylènediamine [18], et ce malgré le haut degré de fonctionnalisation du substrat de départ, ce qui n'est pas forcément le cas avec d'autres procédés de macrocyclisation, moins efficaces dans ce contexte, tels que la réaction de métathèse cyclisante [19]. Ce premier exemple de synthèse d'énamides macrocycliques par amidation

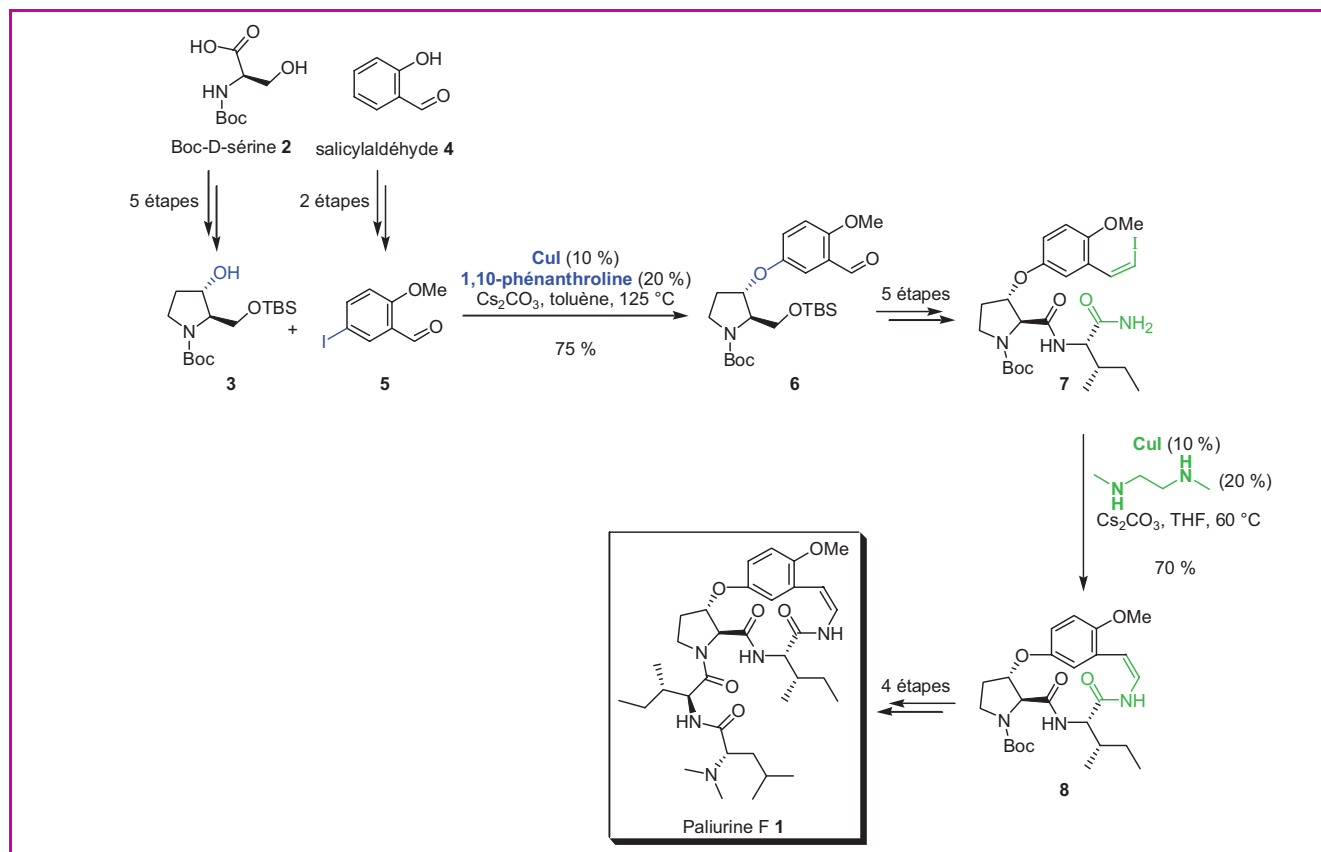
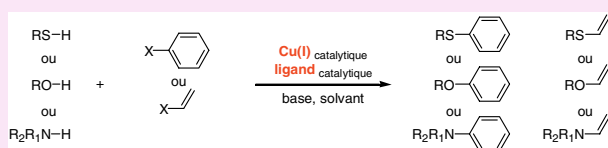


Figure 6 - Synthèse de la paliurine F.

Couplages cuprocatalysés pour la formation de liaisons C-hétéroatome



Ullmann et Goldberg ont rapporté au début des années 1900 l'utilisation de cuivre pour la formation de liaisons carbone-hétéroatome (diarylamines, arylamides et éthers diaryliques). Les conditions drastiques nécessaires à ce type de couplage ont nettement freiné ses applications et il a fallu attendre un siècle plus tard l'introduction de ligands du cuivre(I), notamment par les groupes de Buchwald, Ma et Taillefer/Cristau, pour que des conditions plus douces soient développées. Le champ d'application de cette méthode pour la formation de liaisons carbone-hétéroatome s'est depuis considérablement élargi, ce qui en fait un outil de choix de plus en plus utilisé, tant en milieu académique qu'industriel.

Ley S.V., Thomas A.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 5400.

intramoléculaire devrait de plus élargir le champ d'application de cette réaction et le protocole développé devrait pouvoir être appliqué sans trop de difficultés à d'autres composés naturels.

Enfin, quelques étapes de déprotection et de couplage peptidique permettent de mettre en place la chaîne latérale et d'avoir accès à la molécule cible, la paliurine F, avec un rendement global de 7 % sur les 16 étapes de la synthèse [20]. À titre de comparaison, le rendement d'extraction à partir de la source naturelle (extraits secs de racines de *Paliurus ramosissimus*) est de 0,00006 % [21] !

Nous avons ensuite décidé d'étendre la voie de synthèse utilisée pour la préparation de la paliurine F à une autre classe d'alcaloïdes cyclopeptidiques possédant un squelette macrocyclique à 15 chaînons et avons choisi comme cible l'abyssénine A (*figure 7*). La différence structurale majeure entre cet alcaloïde et le précédent réside dans la substitution de la liaison éther intracyclique par un bras carboné, ce qui peut sembler *a priori* problématique

pour la généralisation de notre approche qui reposait sur l'utilisation de cuivre(I) pour installer la liaison éther. Il est en fait possible de contourner assez facilement ce problème puisqu'une simple piroquette permet de retomber sur ses pieds : il suffit en effet de coupler le dériver iodé aromatique **9** avec l'alcool allylique et de chauffer l'éther intermédiaire **10** pendant quelques minutes à 240 °C. La séquence couplage/réarrangement de Claisen ainsi mise en œuvre permet alors de réaliser formellement une double substitution en positions *ortho* et *ipso* de l'aromatique de départ et conduit au squelette aromatique trisubstitué de l'abyssénine. Une suite d'étapes assez classique permet alors d'obtenir le composé acyclique **13** : sa cyclisation cuprocatalysée permet alors d'obtenir, sans épimérisation ni oligomérisation et après déprotection de l'atome d'azote exocyclique, l'abyssénine A, avec un rendement global de 35 % sur l'ensemble de la synthèse [22]. Ce deuxième exemple de synthèse illustre ici encore l'efficacité de la catalyse au cuivre(I) qui permet d'effectuer des couplages carbone-hétéroatome avec une efficacité remarquable, et ce aussi bien en version intermoléculaire qu'intramoléculaire.

Depuis ces travaux « préliminaires » et exploratoires, la voie de synthèse développée a été mise à profit pour la préparation d'une chimiothèque composée de cyclopeptides naturels [23] et d'analogues en vue de l'évaluation de leurs activités antibactériennes et antimalariennes. L'obtention de composés présentant une activité accrue par rapport aux produits naturels serait bien entendu un apport non négligeable pour valoriser le projet mais dans l'hypothèse contraire, ces deux exemples de synthèse totale auront au moins permis de démontrer assez clairement le potentiel synthétique de la catalyse au cuivre(I), tout en permettant de développer, en chemin, de nouvelles méthodes de synthèse.

Méthodes de synthèse développées en cours de route

Il n'y a en effet qu'une seule chose dont on peut être sûr lorsque l'on passe de la synthèse sur le papier à la paillasse, c'est que pratiquement rien ne se passera comme prévu ! Les obstacles sont en effet nombreux, mais si certains se résument à de petits problèmes minables (un groupe protecteur qui ne veut pas partir, un centre asymétrique qui s'épimérise...) dont la résolution n'apporte que peu de choses, il arrive que par chance et en gardant un œil ouvert, on arrive sur une problématique un peu plus générale dont l'étude peut parfois déboucher sur le développement de protocoles originaux.

Ainsi, après un certain nombre d'écueils lors de la préparation du composé de départ pour la synthèse de la paliurine F, nous avons pu développer un protocole permettant d'avoir efficacement accès à des hydroxypyridines, un motif que l'on rencontre dans beaucoup de produits naturels et/ou d'intérêt biologique. En quatre étapes, il est aisé d'obtenir les différents produits représentés *figure 8* à l'échelle du gramme et avec une chiralité amenée par le composé de départ, un acide aminé. Cette voie d'accès qui n'est pas, il faut bien l'avouer, particulièrement novatrice quant aux concepts qu'elle implique, possède

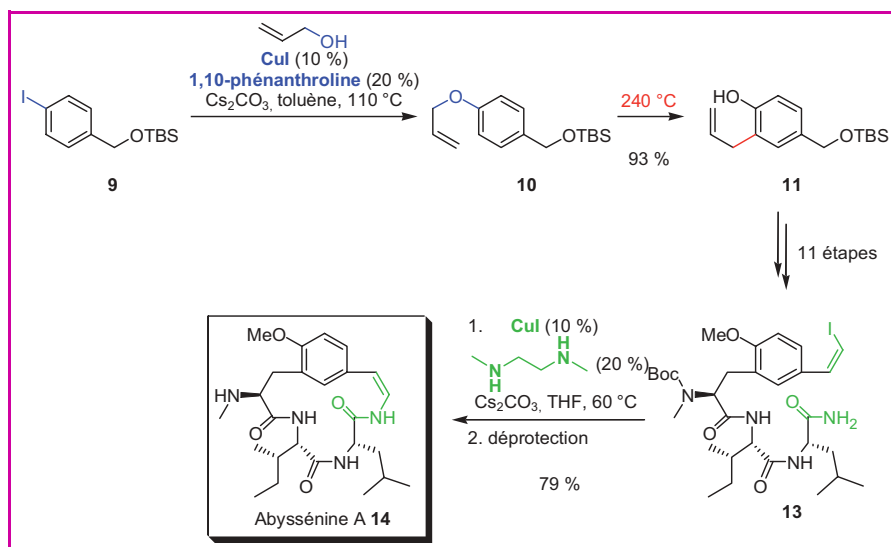


Figure 7 - Synthèse de l'abyssénine A.

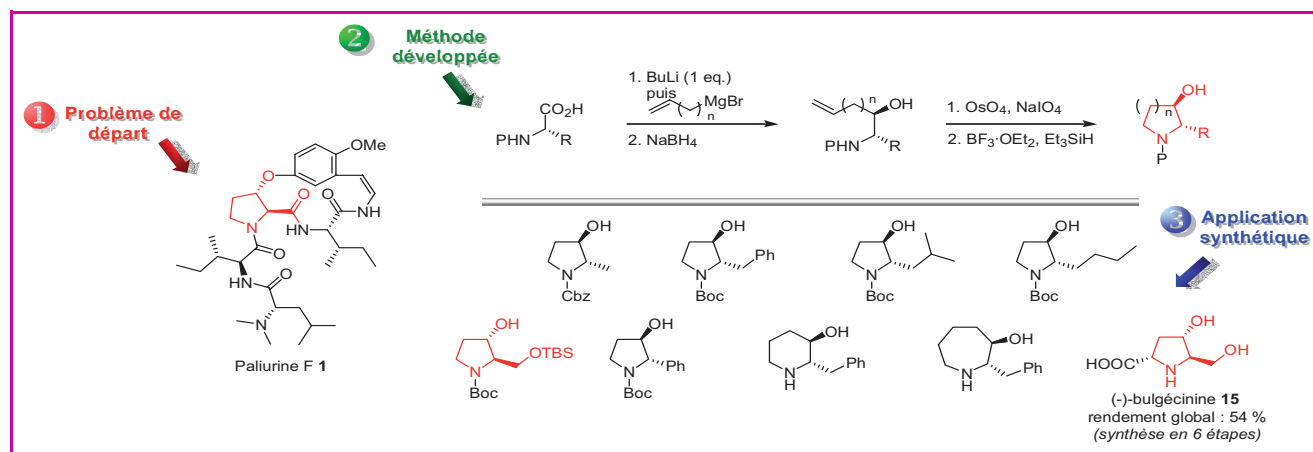


Figure 8 - De la synthèse à la méthodologie pour revenir à la synthèse : préparation d'hydroxypyrrolidines.

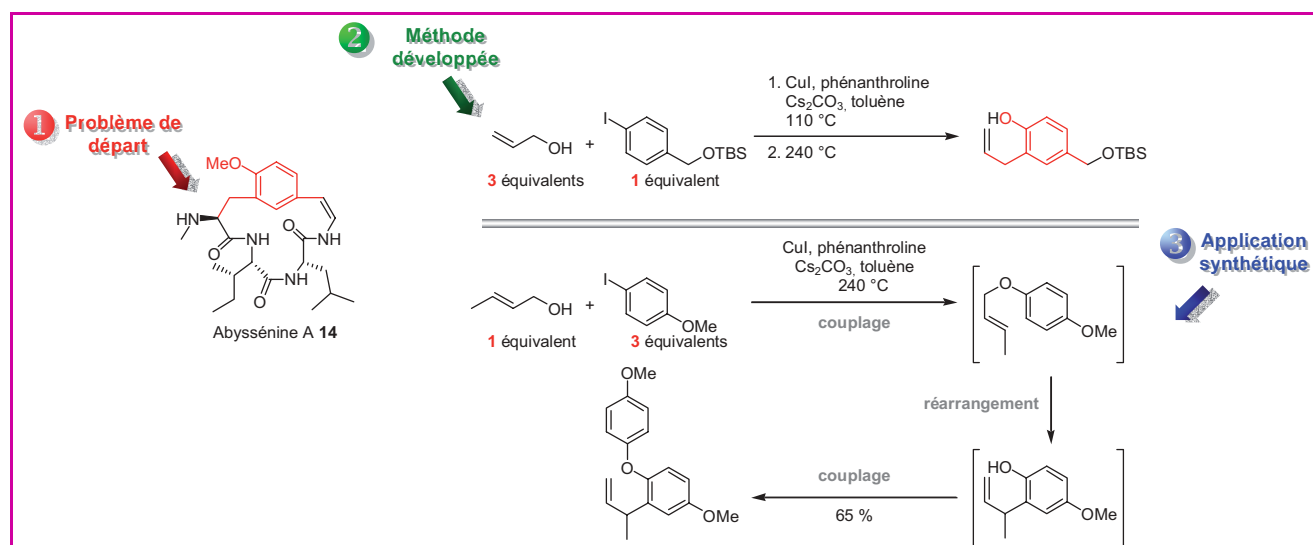


Figure 9 - De la synthèse à la méthodologie : réactions en séquence couplage/réarrangement/couplage.

néanmoins le mérite d'être pratique, peu onéreuse et facile à mettre en œuvre. Elle a permis d'obtenir un des fragments clés pour la préparation de la paliurine F, et a depuis été également mise en œuvre pour une synthèse particulièrement efficace d'un autre produit naturel : la bulgécinine 15 [24] (figure 8).

En suivant un mode de pensée similaire, il nous a fallu mettre au point une séquence couplage cuprocatalysé/réarrangement de Claisen dans le cadre de la synthèse de l'abyssénine A (figure 9) : le couplage entre trois équivalent d'alcool allylique et un dérivé aromatique suivi d'un chauffage rapide à 240 °C permet d'obtenir un dérivé aromatique trisubstitué utilisé pour la préparation de l'alcaloïde cible. Par extension de ce travail, nous avons pu montrer qu'en modifiant simplement la stoechiométrie (utilisation de trois équivalents d'iodé aromatique), il était possible d'effectuer trois étapes consécutives conduisant, après couplage/réarrangement/couplage, à des éthers biaryliques dont un exemple est représenté figure 9.

Conclusion et perspectives

En partant d'acides aminés comme briques élémentaires et en utilisant la catalyse au cuivre(I) comme moyen d'assemblage, nous avons pu développer une voie de synthèse

générale permettant un accès simple à des alcaloïdes cyclopeptidiques. Les différentes synthèses ont permis de mettre en évidence la grande efficacité des couplages cuprocatalysés pour la formation de liaisons carbone-hétéroatome, et ce même de manière intramoléculaire pour l'élaboration de composés macrocycliques : ces types de réactions constituent clairement des outils synthétiques de choix, facilement utilisables en synthèse multi-étapes et en chimie médicinale, et devraient continuer à trouver de nombreuses applications. Une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels impliqués devrait enfin permettre de développer des systèmes catalytiques à la fois plus robustes, efficaces et doux.

De plus, à travers les deux exemples de synthèse décrits dans cet article, nous avons pu illustrer à quel point, avec le concours de la curiosité et de la chance, la synthèse totale permet de soulever des problématiques générales dont la résolution peut conduire au développement de nouveaux procédés. Ce phénomène n'est pas nouveau et continuera très probablement – vu le nombre de produits naturels qui de par leurs structures ou leurs propriétés biologiques continuent à susciter de véritables défis synthétiques – d'être une source d'innovation particulièrement utile en chimie organique : la complexité des cibles nécessitera le développement d'outils synthétiques encore plus puissants et efficaces. Il sera dès lors intéressant de faire un bilan d'ici

quelques décennies : très certainement, la synthèse de et autour des produits naturels aura, encore une fois, contribué de façon stupéfiante au développement de la synthèse organique et de la chimie médicinale.

Remerciements

L'ensemble de ce travail résulte d'un environnement de travail exceptionnel à l'Institut Lavoisier de Versailles et de l'apport de nombreux collègues, à commencer par François Couty, un directeur de groupe extraordinaire, avec qui ce projet a été réalisé en étroite collaboration. La synthèse de produits naturels demande bien souvent une énergie considérable : sans le travail colossal, acharné, minutieux et enthousiaste réalisé par Mathieu Toumi pendant son doctorat et continué tout aussi brillamment par Alexis Coste, ces synthèses et leurs développements plus récents ne seraient restés qu'au stade de projets. Il serait enfin particulièrement injuste de ne pas associer mes collègues du laboratoire : Karen Wright, Jean-Paul Mazaleyrat, Bruno Drouillat et Michel Wakselman pour leur collaboration sur la thématique présentée dans cet article et les nombreuses discussions et encouragements qui ont littéralement porté ce travail et ont permis de l'orienter dans la bonne direction, ainsi que les directeurs successifs du SIRCOB et de l'Institut Lavoisier, François Terrier et Francis Sécheresse. Que tous trouvent ici l'expression de ma plus sincère et profonde reconnaissance.

Ce travail a été soutenu par le ministère de la Recherche, le CNRS et l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines.

Note et références

- (1) La synthèse totale est la synthèse complète d'une molécule organique complexe à partir de composés de départ simples, le plus souvent disponibles commercialement. Elle implique une succession d'étapes chimiques.
- (2) L'hémisynthèse est la synthèse d'une molécule réalisée à partir de composés naturels possédant déjà une partie de la molécule visée.
- (1) a) Nicolaou K.C., Vourloumis D., Winssinger N., Baran P.S., The art and science of total synthesis at the dawn of the twenty-first century, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 44 ; b) Markó I.E., The art of total synthesis, *Science*, **2001**, 294, p. 1842.
- (2) Wöhler F., Ueber künstliche bildung des harnstoffs, *Ann. Phys. Chem.*, **1828**, 88, p. 253.
- (3) Kolbe H., Beiträge zur kenntnis der gepaarten verbindungen, *Ann. Chem. Pharm.*, **1845**, 54, p. 145.
- (4) Fischer E., Synthese des traubenzuckers, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1890**, 23, p. 799.
- (5) a) Nicolaou K.C., Theodorakis E.A., Rutjes F.P.J.T., Tiebes J., Sato M., Untersteller E., Xiao X.-Y., Total synthesis of brevetoxin B. 1. CDEFG framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 1171 ; b) Nicolaou K.C., Rutjes F.P.J.T., Theodorakis E.A., Tiebes J., Sato M., Untersteller E., Total synthesis of brevetoxin B. 2. Completion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 1173.
- (6) a) Nicolaou K.C., Yang Z., Liu J.-J., Ueno H., Nantermet P.G., Guy R.K., Claiborne C.F., Renaud J., Couladouros E.A., Paulvannan K., Sorensen E.J., Total synthesis of Taxol, *Nature*, **1994**, 367, p. 630 ; b) Holton R.A., Somoza C., Kim K.B., Liang F., Biediger R.J., Boatman P.D., Shindo M., Smith C.C., Kim S., Nadizadeh H., Suzuki Y., Tao C., Vu P., Tang S., Zhang P., Murthi K.K., Gentile L.N., Liu J.H., First total synthesis of Taxol. 1. Functionalization of the B ring, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 1597 ; c) Holton R.A., Kim K.B., Somoza C., Liang F., Biediger R.J., Boatman P.D., Shindo M., Smith C.C., Kim S., Nadizadeh H., Suzuki Y., Tao C., Vu P., Tang S., Zhang P., Murthi K.K., Gentile L.N., Liu J.H., First total synthesis of Taxol. 2. Completion of the C and D rings, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 1599.
- (7) a) Armstrong R.W., Beau J.-M., Cheon S.H., Christ W.J., Fujioka H., Ham W.-H., Hawkins L.D., Jin H., Kang S.H., Kishi Y., Martinelli M.J., McWhorter W.W. Jr., Mizuno M., Nakata M., Stutz A.E., Talamas F.X., Taniguchi M., Tino J.A., Ueda K., Uenishi J.-I., White J.B., Yonaga M., Total synthesis of a fully protected palytoxin carboxylic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 7525 ; b) Armstrong R.W., Beau J.-M., Cheon S.H., Christ W.J., Fujioka H., Ham W.-H., Hawkins L.D., Jin H., Kang S.H., Kishi Y., Martinelli M.J., McWhorter W.W. Jr., Mizuno M., Nakata M., Stutz A.E., Talamas F.X., Taniguchi M., Tino J.A., Ueda K., Uenishi J.-I., White J.B., Yonaga M., Total synthesis of palytoxin carboxylic acid and palytoxin amide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 7530 ; c) Suh E.M., Kishi Y., Synthesis of palytoxin from palytoxin carboxylic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 11205.
- (8) a) Shu Y.-Z., Recent natural products based drug development: a pharmaceutical industry perspective, *J. Nat. Prod.*, **1998**, 61, p. 1053 ; b) MacCoss M., Baillie T.A., Organic chemistry in drug discovery, *Science*, **2004**, 303, p. 1810 ; c) Lesney M.S., Nature's pharmaceuticals, *Today's Chemist at Work*, **2004**, p. 27 ; d) Butler M.S., Natural products to drugs: natural product derived compounds in clinical trials, *Nat. Prod. Rep.*, **2005**, 22, p. 162 ; e) Wilson R.M., Danishefsky S.J., Small molecules natural products in the discovery of therapeutic agents: the synthesis connection, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, p. 8329.
- (9) Rouhi A.M., Rediscovering natural products, *Chem. Eng. News*, **2003**, 81(41), p. 77-78, 82-83, 86, 88-91.
- (10) Rouhi A.M., Advanced technologies transform natural product drug discovery, *Chem. Eng. News*, **2003**, 81(41), p. 84.
- (11) Newman D.J., Cragg G.M., Natural products as sources of new drugs over the last 25 years, *J. Nat. Prod.*, **2007**, 70, p. 461.
- (12) Feher M., Schmidt J.M., Property distributions: differences between drugs, natural products, and molecules from combinatorial chemistry, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2003**, 43, p. 218.
- (13) Borman S., Drugs from academia, *Chem. Eng. News*, **2007**, 85(16), p. 42.
- (14) Rouhi A.M., Moving beyond natural products, *Chem. Eng. News*, **2003**, 81(41), p. 104.
- (15) a) Gournellif D.C., Laskaris G.G., Verpoorte R., Cyclopeptide alkaloids, *Nat. Prod. Rep.*, **1997**, 14, p. 75 ; b) Joullié M.M., Richard D.J., Cyclopeptide alkaloids: chemistry and biology, *Chem. Commun.*, **2004**, p. 2011 ; c) Tan N.H., Zhou J., Plant cyclopeptides, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, p. 840.
- (16) a) Schmidt U., Lieberknecht A., Bökens H., Griesser H., Total synthesis of zizyphine A, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, p. 2680 ; b) Heffner R.J., Jiang J., Joullié M.M., Total synthesis of (-)-nummularine F, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 10181 ; c) Temal-Laiß T., Chastanet J., Zhu J., A convergent approach to cyclopeptide alkaloids: total synthesis of sanjoinine G1, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 583.
- (17) Wolter M., Nordmann G., Job G.E., Buchwald S.L., Copper-catalyzed coupling of aryl iodides with aliphatic alcohols, *Org. Lett.*, **2002**, 4, p. 973.
- (18) Jiang L., Job G.E., Klapars A., Buchwald S.L., Copper-catalyzed coupling of amides and carbamates with vinyl halides, *Org. Lett.*, **2003**, 5, p. 3667.
- (19) Toumi M., Couty F., Evano G., Total synthesis of the cyclopeptide alkaloid paliurine E. Insights into macrocyclization by ene-enamide RCM, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, p. 1270.
- (20) Toumi M., Couty F., Evano G., Total synthesis of paliurine F, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 572.
- (21) Lin H.-Y., Chen C.H., You B.-J., Liu K.C.S.C., Lee S.-S., Cyclopeptide alkaloids from *Paliurus ramossissimus*, *J. Nat. Prod.*, **2000**, 63, p. 1338.
- (22) Toumi M., Couty F., Evano G., Total synthesis of the cyclopeptide alkaloid abyssenine A. Application of inter- and intramolecular copper-mediated coupling reactions in organic synthesis, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, p. 9003.
- (23) Toumi M., Couty F., Evano G., Eight-step total synthesis of the cyclopeptide alkaloid mucronine E, *Synlett*, **2008**, p. 29.
- (24) Toumi M., Couty F., Evano G., A practical route to enantiopure 3-hydroxypyrrolidines: application to a straightforward synthesis of (-)-bulgocine, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, p. 1175.



Gwilherm Evano

est chargé de recherche CNRS à l'Institut Lavoisier de Versailles*.

* Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180, Université de Versailles-Saint-Quentin, Bât. Lavoisier, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex.
Courriel : evano@chimie.uvsq.fr



Connaissez-vous bien le site de l'AC ?

www.lactualitechimique.org

Alors vite, à votre souris !



Synthèses de matériaux remarquables sous conditions extrêmes

Études *in situ* en diffraction synchrotron

Yann Le Godec, Vladimir Solozhenko, Stefan Klotz et Mohamed Mezouar

Résumé Les synthèses sous hautes pression et température sont aujourd'hui un domaine en très forte expansion car elles permettent d'obtenir des composés le plus souvent impossibles à synthétiser autrement. Elles constituent ainsi les seules méthodes d'élaboration pour une grande diversité de systèmes qui vont des matériaux ultra-durs à de nombreux minéraux du manteau terrestre, en passant par de nouveaux composés à propriétés électroniques ou magnétiques remarquables. Dans cette perspective, une approche féconde de ces dernières années a été l'émergence des études *in situ* de ces synthèses sous conditions extrêmes par diffraction X en rayonnement synchrotron. Cette nouvelle méthodologie, où les recherches sont étroitement liées aux progrès des techniques expérimentales et de leur nécessaire adaptation sur les grands instruments, permet d'appréhender la connaissance des mécanismes et de la cinétique de formation ou de transformation des phases. Cet article met en lumière les nouveaux dispositifs expérimentaux développés à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) pour ces recherches, ainsi que la mise en évidence des avancées considérables qu'ils ont permis dans la compréhension et l'optimisation de plusieurs systèmes de synthèse sous hautes pression et température.

Mots-clés Haute pression, haute température, synthèse, matériaux ultra-durs, diffraction X en dispersion angulaire.

Abstract **Synthesis of advanced materials under extreme conditions: *in situ* studies by X-ray diffraction with synchrotron radiation**

The high pressure and temperature synthesis is a topic of current interest since it allows obtaining a number of unique compounds ranging from ultra-hard materials to numerous minerals of the Earth's mantle and new oxides with unusual electronic and magnetic properties. Such compounds cannot be prepared by other methods. The fortunate combination of the diffraction of synchrotron radiation with high pressure high temperature techniques allows one to observe *in situ* the synthesis process under extreme conditions. This new approach is closely related to the progress in experimental techniques and their adaptation to large scale facilities, and allows understanding the mechanisms and kinetics of the high-pressure reactions and phase transformations. This article is devoted to the new experimental tools developed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), as well as to the progress in instrumentation which both have led to a better understanding and optimization of the synthesis of various advanced materials.

Keywords High pressure, high temperature, synthesis, ultra-hard materials, angle-dispersive X-ray diffraction.

Si le paramètre température est depuis le début de la chimie du solide le paramètre thermodynamique central dans le développement et la synthèse de nouveaux matériaux, son association aux hautes pressions (typiquement au-delà de 1 GPa, soit dix mille fois la pression atmosphérique) n'est apparue que très tardivement dans ce domaine. En effet, ce n'est que vers le milieu du XX^e siècle que des progrès importants dans la technologie des conditions extrêmes permirent la synthèse spectaculaire du diamant artificiel [1]. Il faut immédiatement ajouter que cette découverte, si elle eut un retentissement considérable, fut également accueillie par les sarcasmes et le scepticisme des milieux scientifiques de l'époque car on pensait, à tort, qu'une telle synthèse était plus une « curiosité de laboratoire » qu'une réelle avancée industrielle. Aujourd'hui, la production mondiale de diamants synthétiques est estimée à 650 millions de carats par le « Bureau of Mines » des États-Unis et représenterait une valeur dépassant le

milliard de dollars américains. D'autre part, il faut également signaler qu'il s'agit d'un marché en pleine expansion puisque la consommation mondiale de diamants synthétiques continue de croître à un taux très impressionnant (d'environ 12 % par an). Ce dernier point signifie surtout que les outils industriels existent et continuent à se développer pour les matériaux synthétisés sous conditions extrêmes. Ce développement encourage assurément les recherches sur la synthèse de nouveaux matériaux sous hautes pression et température.

D'un point de vue fondamental, le couplage haute pression et haute température (HP-HT) est utilisé afin d'abaisser considérablement le volume réactionnel (modifiant ainsi les liaisons chimiques, la structure électronique d'un ou de plusieurs des atomes constitutifs, etc.), ce qui permet d'accroître la réactivité chimique des composés (par la stabilisation de précurseurs thermiquement instables à pression ambiante par exemple), de renforcer les liaisons interatomiques

(évolution vers des liaisons covalentes pour les éléments légers, voir plus loin) ou encore de stabiliser des structures denses. Concernant les effets de la pression sur la liaison chimique, on consultera l'excellent article de Demazeau [2].

Des matériaux difficiles d'accès

Les techniques de synthèse sous hautes pression et température permettent donc d'obtenir des composés le plus souvent impossibles à réaliser par une autre méthode d'élaboration. D'une manière simplifiée, ces différents matériaux peuvent être divisés en trois grandes familles : les matériaux ultra-durs, les matériaux d'intérêt géophysique, et les matériaux à propriétés électroniques ou magnétiques remarquables.

Les matériaux ultra-durs

Traditionnellement, et à la suite de la synthèse historique du diamant [1] puis du nitrure de bore cubique [3], un intense programme de recherches industrielles et académiques a été développé pour la synthèse sous HP-HT de nouveaux matériaux ultra-durs. En effet, la nécessité d'une nouvelle génération de ce type de matériaux dans les industries de la construction et de l'usinage est toujours d'actualité et se justifie par le fait que les composés aujourd'hui disponibles (diamant et c-BN) sont clairement inadaptés pour certaines applications. Ainsi, malgré la dureté extrême du diamant, ses réelles performances comme super-abrasif sont quelque peu limitées. Il n'est pas stable en présence d'oxygène, même à température modérée (870 K, une valeur pouvant être aisément dépassée par friction), et n'est pas approprié pour l'usinage des aciers et autres matériaux ferreux (à cause de la formation de carbure de fer sous l'action des températures élevées atteintes lors des opérations d'usinage). Pour ces applications, on lui préfère le nitrure de bore cubique (c-BN) qui présente certes une plus grande stabilité thermique et chimique que le diamant mais avec une dureté moitié moindre. Il y a donc un réel besoin de synthétiser de nouveaux matériaux ultra-durs plus stables thermiquement et chimiquement que le diamant et plus durs que le c-BN afin d'offrir aux industries de coupe et d'usinage un matériau ultra-dur optimum, combinant ces deux qualités ainsi qu'une extrême capacité mécanique.

Un intense programme de recherche s'est ainsi développé dernièrement dans les milieux industriel et universitaire pour de telles synthèses HP-HT et plusieurs résultats spectaculaires ont été obtenus, telle la découverte de nouveaux matériaux ultra-durs, que ce soit dans le système B-C-N [4], dans les oxydes denses XO_2 ($X = Ti, Hf, Zr$) [5], ou encore dans certains nitrures à structure spinelle de type X_3N_4 ($X = Si, Ge, Sn$) [6-7]. La récente synthèse de nanodiamant polycristallin (diamant dont la taille des grains s'échelonne autour de 10 nm), à partir de différentes phases graphitiques, a permis, par l'effet Hall-Petch (un effet qui traduit l'influence de la taille des grains sur les propriétés mécaniques d'un composé polycristallin), d'obtenir le matériau le plus dur aujourd'hui connu [8].

Les géomatériaux

Plus de 99 % de la masse du globe terrestre se trouve à des pressions excédant 1 GPa. De plus, il est bien connu que la température augmente lorsque l'on s'enfonce sous la Terre, jusqu'à atteindre certainement autour de 5 000 K au

centre du noyau terrestre – principalement du fait de la chaleur libérée par les éléments radioactifs présents ainsi que par l'énergie cinétique initiale des planétoïdes qui se sont agrégées. Les variables pression et température sont donc particulièrement pertinentes en sciences de la Terre puisque les études de synthèses sous HP-HT permettent de produire et ensuite de déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux situés à l'intérieur du globe terrestre, où règnent donc des températures et des pressions très élevées (la figure 1 représente le géotherme « moyen » dans le manteau). Ainsi, de nombreux matériaux d'intérêt géophysique sont synthétisés dans les laboratoires des sciences de la Terre, soit pour mieux comprendre leurs conditions de formation et les mécanismes associés à leur synthèse à l'intérieur de la Terre (par exemple, la synthèse du méthane dans les conditions (P,T) du manteau supérieur terrestre est très étudiée pour en comprendre l'origine principale : organique ou, selon la théorie abiogénique⁽¹⁾, à partir de réactions sous conditions extrêmes de H_2O , FeC et CO_2 ?), soit pour étudier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux par de nombreuses techniques macroscopiques de caractérisation.

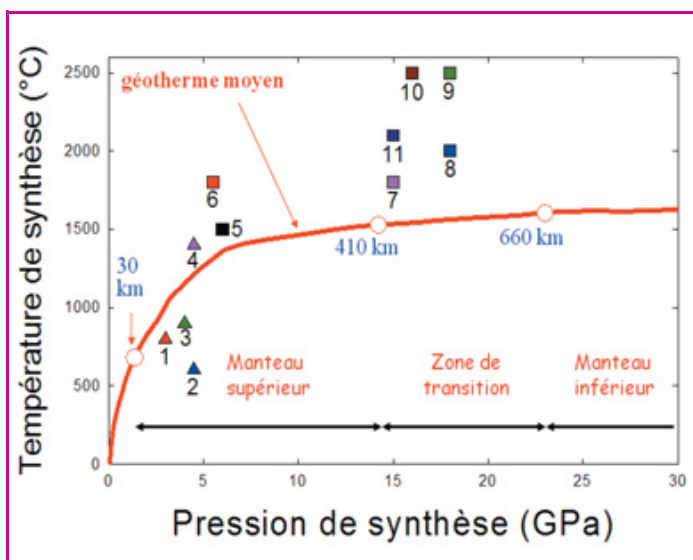


Figure 1 - Conditions (P,T) de synthèse pour plusieurs matériaux remarquables.

1 : cuprates de mercure supraconducteurs ; 2 : pérovskite $BiMnO_3$; 3 : pérovskite $CaFeO_3$; 4 : pérovskite $PrNiO_3$; 5 : diamant ; 6 : c-BN ; 7 : $c-Si_3N_4$; 8 : $c-BC_2N$; 9 : $c-Hf_3N_4$; 10 : $c-Zr_3N_4$; 11 : nanodiamant.

Parmi les nombreux exemples que l'on peut citer dans ce domaine, il suffit d'indiquer que le constituant majoritaire de la Terre a été synthétisé par les techniques HP-HT dès 1973 [9] et continue d'être très largement étudié depuis : il s'agit d'une pérovskite silicatée dont la formule la plus générale peut s'écrire $(Mg_{1-x-y}, Fe_x, Al_y)(Si_{1-y}Al_y)O_3$. Très récemment, les techniques de synthèse sous conditions extrêmes (120 GPa et 2 500 K) ont même conduit à une nouvelle phase appelée « post-pérovskite », qui fait actuellement l'objet de nombreuses études car elle pourrait expliquer la signature sismique de la couche D'' du manteau terrestre [10].

En conclusion, les résultats des synthèses de matériaux géophysiques sous conditions extrêmes sont utilisés pour contraindre les modèles de structure, de composition chimique et plus généralement les modèles dynamiques de formation et d'évolution de notre planète. Il faut ajouter que ces

considérations sont également valables pour la planétologie en général et les synthèses sous HP-HT revêtent donc une grande importance scientifique dans ce domaine.

Les matériaux à propriétés remarquables

Au-delà des domaines « naturels » des matériaux ultra-durs et des géomatériaux, il faut signaler que les synthèses sous conditions extrêmes permettent également d'accéder à de nombreux nouveaux matériaux dits « à propriétés remarquables ». Il est difficile d'en dresser ici un inventaire exhaustif tant la liste est riche et diversifiée. Citons les cuprates supraconducteurs à hautes températures critiques, largement étudiés. En effet, depuis plus de dix ans, de nombreux oxydes supraconducteurs ont été synthétisés sous hautes pression et température, soit qu'il s'agisse effectivement de phases hautes pressions (qui sont métastables⁽²⁾ et récupérables dans les conditions ambiantes : c'est le cas des cupro-carbonates, de $(\text{Sr,A})\text{CuO}_2$, de $(\text{Sr,K})\text{BiO}_3$, etc.), soit parce qu'il s'agit de la seule méthode permettant d'obtenir des échantillons de grande qualité (c'est le cas des cuprates de mercure [11]).

Récemment, la synthèse de nouveaux oxydes à structure pérovskite distordue (comme PrNiO_3 et CaFeO_3), a pu être obtenue en conditions extrêmes sous forme de monocristaux de grande qualité, permettant des mesures physico-chimiques très précises et donc une meilleure compréhension de ces composés potentiellement très intéressants [12]. Citons également certains nouveaux composés multiferroïques, c'est-à-dire des matériaux où coexistent un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique, comme par exemple BiMnO_3 qui s'obtient au-dessus de 4,5 GPa et 600 °C [12].

Dans le domaine des nouveaux matériaux énergétiques, il faut signaler qu'une nouvelle phase polymérique de CO vient d'être récemment synthétisée sous pression [13]. Des mesures calorimétriques ont démontré que ce nouveau matériau emmagasine une grande quantité d'énergie, ce qui le classe dans la catégorie très recherchée des matériaux à haute densité d'énergie (« high energy density materials », HEDM). Dans ce domaine, les composés que l'on cherche actuellement à synthétiser sous HP-HT sont constitués de systèmes moléculaires métastables alliant à la fois des liaisons chimiques très faibles, une forte densité et une faible masse atomique, ce qui permet d'emmagasiner une quantité maximale d'énergie dans une très faible masse. Les premières synthèses sont très encourageantes et démontrent la potentialité de plusieurs systèmes moléculaires simples sous hautes pression et température pour l'élaboration de ces nouveaux matériaux énergétiques.

Les méthodes expérimentales

La littérature propose une vaste gamme de moyens pour générer des conditions de hautes pressions statiques et de hautes températures : citons par exemple les « belts » – qui sont des dispositifs à joints compressibles extrudables et dont le nom provient justement de cette ceinture de différents matériaux entourant l'échantillon pour en optimiser la compression –, les systèmes multi-enclumes, ou encore les cellules à enclumes de diamant. Chacun de ces dispositifs se caractérise par un domaine de pression et de température qui lui est propre et par un large éventail de méthodes physiques d'investigation associées. Pour les études universitaires de synthèse sous HP-HT, les systèmes de génération de pres-

sion privilégiés sont la cellule à enclumes de diamant (CED) et les presses multi-enclumes. À ces techniques classiques s'ajoutent deux méthodes complémentaires de plus en plus utilisées : les ondes de chocs, qui soumettent les réactifs à des pressions dynamiques très élevées, et les « expériences numériques », qui simulent et prédisent les propriétés éventuelles de phases pouvant être synthétisées sous conditions extrêmes. L'annexe I* expose les principes de ces différentes méthodes.

Pourquoi étudier ces synthèses HP-HT *in situ* par diffraction X ?

La démarche classique des études de synthèses sous conditions extrêmes a longtemps consisté à porter les réactifs à un point précis du diagramme pression-température (P,T), en général selon un trajet bien établi (i.e. en augmentant d'abord la pression puis la température), à attendre un certain temps, de quelques minutes à plusieurs jours, à relâcher ensuite les contraintes pression et température selon le même trajet inverse, pour finalement récupérer l'échantillon à l'ambiante et le caractériser « post mortem ». Si une telle démarche scientifique a permis des avancées notables dans ce domaine, il est évident qu'elle présente de sérieux inconvénients et de sévères limitations. C'est pourquoi nous avons choisi de développer depuis dix ans une approche tout à fait originale et novatrice : étudier ces synthèses sous conditions extrêmes *in situ* par diffraction X sous rayonnement synchrotron. En effet, seules des études *in situ* permettent d'aborder les problèmes dans toute leur complexité et d'appréhender la connaissance des mécanismes et de la cinétique de formation ou de transformation des phases.

Étudier de telles synthèses signifie en pratique explorer l'espace des paramètres de synthèse à quatre dimensions (pression P, température T, composition des réactifs c, temps t). Or, les études *in situ* permettent pour chaque expérience de sonder trois dimensions de cette espace (i.e. P, T et t) tandis que les études « classiques », par trempe, n'explorent pour chaque expérience qu'un seul point de cet espace à quatre dimensions, avec l'hypothèse – souvent – contestable que l'échantillon récupéré ne subit pas de modification lors du retour à l'ambiante, ce qui est le plus souvent faux car nombre de phases HP-HT ne sont pas aisément récupérables. Ainsi, il n'est pas rare d'obtenir lors d'études classiques *ex situ* des mélanges de phases difficiles à interpréter, d'autant que l'application des hautes pressions et températures conduit souvent à de fortes orientations préférentielles des échantillons multiphasés produits.

À l'inverse, la méthode *in situ* par diffraction X présente de nombreux avantages. Elle permet ainsi de :

- suivre en temps réel l'évolution structurale des réactifs ;
- identifier les phases intermédiaires ;
- comprendre les mécanismes réactionnels (s'il s'agit d'une synthèse en solution ou d'une réaction solide-solide, martensitique⁽³⁾ ou reconstructive, etc.) ;
- déterminer des diagrammes de phases binaires très précisément sous hautes pressions ;
- parfois même étudier par diffraction X l'ordre local des solutions sous conditions extrêmes (lorsque la synthèse a lieu en solution) et l'évolution de la solubilité des réactifs dans un solvant donné ;
- évaluer les paramètres cinétiques (i.e. établir des taux de nucléation, de croissance, des énergies d'activation, etc.), et

comprendre, à partir d'eux, les facteurs limitatifs liés à une synthèse thermodynamiquement possible ;

- optimiser les voies thermodynamiques de synthèse (i.e. réduire les conditions (P,T) nécessaires) ;
- déterminer les meilleurs trajets (P,T) pour obtenir à l'ambiante la phase HP-HT synthétisée (il est bien connu par exemple que dans le cas de la glace, récupérer une phase HP dans les conditions de pression ambiante peut signifier suivre un trajet très complexe à travers l'espace P, T).

Ces différents points seront illustrés ci-après avec quelques-unes de nos récentes études. Il faut auparavant remarquer que ces dernières impliquent la maîtrise d'une technologie « gros volume » HP-HT très originale, et l'effort dans ce domaine est donc primordial, tant du point de vue des techniques de génération des conditions extrêmes qu'il faut mettre au point, que de leur adaptation sur les lignes de diffraction d'un synchrotron. Ces travaux d'instrumentation ne sauraient être négligés et constituent une part importante de cette activité de recherche car ils en conditionnent la qualité et les possibilités d'études. C'est pourquoi nous

présentons ci-après notre nouveau système de presse multi-enclumes portable qui permet des études de synthèses *in situ* par diffraction X en dispersion angulaire jusqu'à 20 GPa et 2 500 K sur la ligne ID27 de l'ESRF.

Comment étudier ces synthèses HP-HT *in situ* par diffraction X ?

La nouvelle presse multi-enclumes portable Paris-Edimbourg/T-cup

Jusqu'à nos récents développements, il n'était pas possible, du moins en Europe, de mener des études *in situ* de synthèse en gros volume sous très hautes pressions et températures (typiquement au-delà de 10 GPa et jusqu'à 2 500 K) en diffraction X. Seules les stations de diffraction F21 du synchrotron Hasylab (à Hambourg) et de la ligne 16.4 du synchrotron de Daresbury en Angleterre permettaient ce type d'étude (avec des presses

Le système couplé PE/T-cup

La PE V7 est une presse miniature de type piston-cylindre dont la force maximale générée est de 4,5 méga-newtons. Le système T-cup est un modèle multi-enclumes à deux étages (système 6-8), développé originellement aux États-Unis sur des presses de plusieurs tonnes. Le premier étage consiste en six pièces sphéroïdales en acier dur, réalisées de telle façon qu'une fois assemblées, elles laissent un vide cubique en leur centre. Cet espace permet la mise en place du second étage qui est constitué de huit cubes de 10 mm d'arête (six en nitrure de bore cubique, très dur et transparent aux rayons X, et deux en carbure de tungstène CW pour le passage du courant électrique), tronqués chacun sur une de leurs arêtes. Une fois assemblées, les huit faces triangulaires résultant des huit cubes tronqués forment un vide octaédrique de plusieurs mm³ qui loge un octaèdre en bore/époxy où s'insèrent l'échantillon et son environnement. Pour une meilleure efficacité de la compression, des joints en pyrophyllite (une céramique naturelle, largement utilisée dans de nombreuses technologies hautes pressions) ou en téflon sont également collés sur les cubes, le long de la troncature (figure 2). La force, générée par la presse PE V7 à l'aide d'un compresseur hydraulique extrêmement précis, réduit les distances entre les enclumes du

premier étage et donc entre les huit cubes du second, ce qui diminue le volume octaédrique du joint, tout en évitant son extrusion, et génère ainsi une pression quasi hydrostatique [15].

L'environnement de l'échantillon

L'octaèdre en bore/époxy est percé en son centre d'un trou de 2 mm de diamètre où viennent se loger l'échantillon et son environnement. Ce dernier est visible sur la figure 3. Un four tubulaire, réalisé à l'aide d'une feuille de rhénium de 25 microns, occupe la place centrale de l'octaèdre. À l'intérieur du four, on glisse l'échantillon en poudre compacté, entouré d'une capsule d'oxyde de magnésium ou de nitrure de bore hexagonal (servant d'isolant électrique et chimique ainsi que de calibrant de pression pour les expériences de diffraction X). Dans certaines expériences, une capsule métallique en platine ou en or peut également être ajoutée pour éviter d'éventuelles réactions chimiques. De chaque côté, on ferme le trou par une rondelle de molybdène (Mo) et des contacts électriques qui touchent les cubes en CW. Pour assurer une meilleure isolation thermique de l'ensemble, une céramique est placée à l'intérieur de ces contacts en acier inoxydable. Le passage contrôlé d'un courant électrique à travers l'enclume du premier étage (à l'aide d'une alimentation régulée), des contacts électriques, du molybdène, puis du four en rhénium, permet donc de chauffer l'échantillon par effet Joule. Ce dispositif est décrit en détail dans la référence [15].

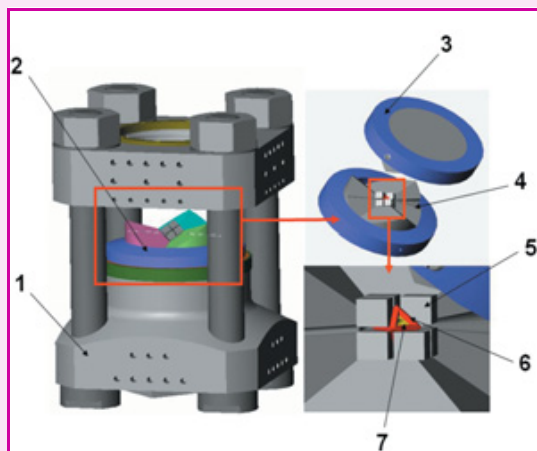


Figure 2 - Schéma de principe de notre dispositif Paris-Edimbourg V7/T-cup avec le détail des enclumes du premier et du second étage : 1 : presse Paris-Edimbourg ; 2 : système multi-enclumes « T-cup » ; 3 : anneau de renforcement ; 4 : enclumes du premier étage ; 5 : enclumes du second étage (huit cubes tronqués) ; 6 : joint en pyrophyllite ou en téflon ; 7 : octaèdre en bore/époxy.

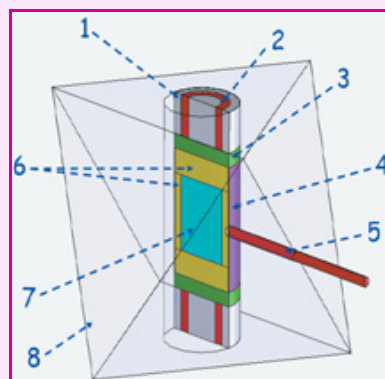


Figure 3 - Environnement de l'échantillon : 1) céramique isolante ; 2) contact électrique ; 3) disque de molybdène ; 4) four en rhénium ; 5) thermocouple coaxial platine-rhodium (30 %)/platine-rhodium (6 %) ; 6) capsule (MgO ou h-BN) ; 7) échantillon ; 8) octaèdre.

encombrantes de plusieurs tonnes), mais ne pouvaient accéder qu'à des domaines (P,T) relativement restreints ($P < 10$ GPa) et se limitaient à la diffraction X en dispersion d'énergie, interdisant donc toute étude cristallographique précise ou toute caractérisation des fluides sous conditions extrêmes. Le développement, dans notre laboratoire, de la presse miniature Paris-Edimbourg (PE) [14] et des dispositifs expérimentaux associés (profil d'enclumes, environnement de l'échantillon) a permis d'étendre à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) ce type de mesure. Très récemment, nous avons même augmenté sensiblement les possibilités d'études en couplant une nouvelle presse compacte Paris-Edimbourg (PE) V7 (qui ne pèse que 90 kilos) à un système multi-enclumes T-cup : voir l'encadré.

Adaptation de la presse multi-enclumes portable PE/T-cup

Notre nouvelle presse multi-enclumes ultra-compacte peut être installée en moins de deux heures sur la ligne de diffraction classique ID27 de l'ESRF et positionnée devant le faisceau à l'aide de moteurs x, y, z et d'une rotation θ standards. Le faisceau X incident et diffracté par l'échantillon passe à travers des cônes de 20° usinés dans les enclumes du premier étage (le second étage en c-BN est transparent aux rayons X, ainsi que l'octaèdre en bore/époxy). Le signal de diffraction de l'échantillon est collimaté par des fentes de Sollers oscillantes spécialement optimisées pour la presse Paris-Edimbourg, positionnées par souci d'efficacité au plus près de l'échantillon et pénétrant donc dans les enclumes du second étage (figures 4 et 5). Celles-ci servent à éliminer le signal provenant de l'environnement complexe (joints, octaèdre, etc.) afin de n'enregistrer que le signal de diffraction de l'échantillon. Les données de diffraction sont enregistrées sur une plaque image ou un détecteur CCD. Ce montage permet donc des études extrêmement précises sous HP-HT (typiquement jusqu'à 20 GPa et 2 500 K en routine) sur des synthèses *in situ* par diffraction X en

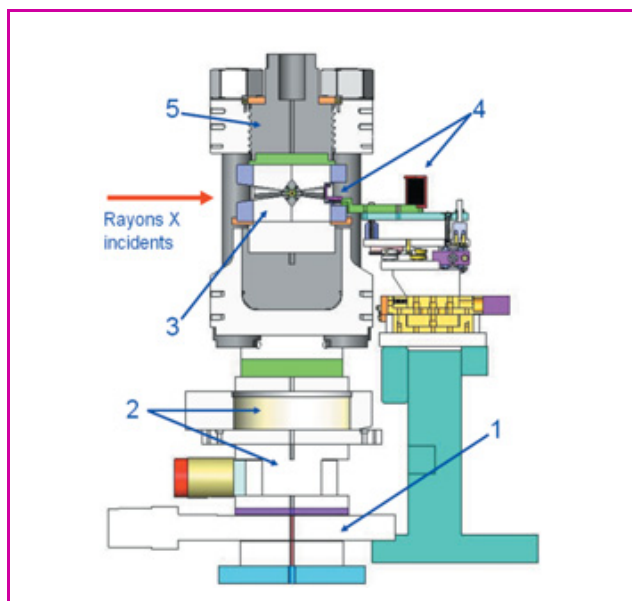


Figure 4 - Schéma de notre dispositif expérimental sur la ligne ID27 de l'ESRF.
1 : moteur de rotation θ ; 2 : moteurs micrométriques x, y et z ; 3 : module T-cup ; 4 : fentes de Sollers ; 5 : presse Paris-Edimbourg V7.

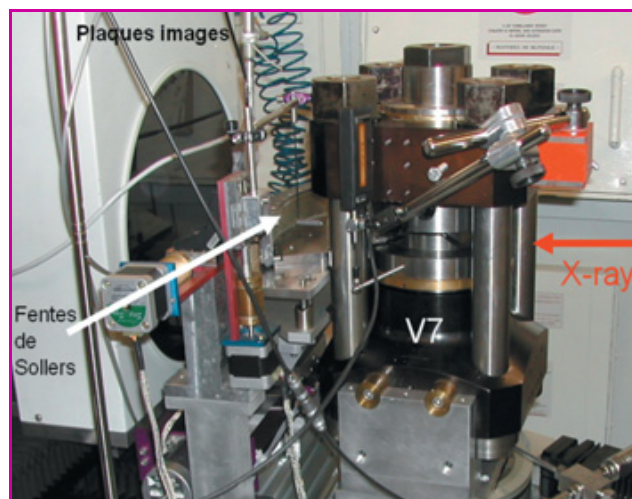


Figure 5 - Vue du dispositif expérimental PE V7/T-cup et de son système de fentes de Sollers sur la station de diffraction ID27 de l'ESRF. Le faisceau vient de la droite et la plaque image utilisée pour la détection des spectres est visible sur la gauche.

dispersion angulaire. La qualité des spectres autorise des affinements de Rietveld très précis sur les structures observées sous conditions extrêmes, ainsi que l'étude des phases liquides ou des solutions. Le temps de pose d'un spectre de diffraction est typiquement de l'ordre de la minute, ce qui permet donc également de nombreuses études de cinétique.

Quelques exemples d'études *in situ* récentes

Pour illustrer les différents avantages qu'offrent les études *in situ* par diffraction X dans le domaine des synthèses de matériaux sous conditions extrêmes, nous présentons ci-après quelques exemples tirés de nos expériences récentes.

Mieux comprendre les processus de synthèse : le cas de c-BN

Par ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles (stabilité thermique élevée, possibilité d'être dopé n ou p, grande résistance à toutes les agressions chimiques...), le c-BN, qui est aussi le plus léger des semi-conducteurs III-V, est préféré au diamant pour plusieurs applications existantes ou potentielles : usinage des métaux trempés, outil de coupe pour les alliages ferreux, fabrication de composants microélectroniques fonctionnant en environnement agressif (chimique et thermique). Cependant, l'un des problèmes pour l'étude et l'utilisation de c-BN est sa cristallogenèse : en effet, bien que c-BN soit prévu être stable à l'ambiante, sa synthèse n'est en pratique jamais observée sans l'application de hautes pression et température. Une possibilité pour réduire les effets cinétiques est de réaliser la synthèse solvothermale de c-BN au sein d'un fluide nitrurant à l'état supercritique ($P > P_c$, $T > T_c$). Ainsi, depuis quinze ans, de nombreuses publications se sont attachées à rendre compte de la cristallisation de c-BN à partir de solutions d'ammonia ou d'hydrazine. Cela dit, tous ces travaux furent réalisés par trempe, sans caractérisation *in situ*, ce qui restreint considérablement la compréhension des phénomènes.

À l'inverse, notre étude *in situ* par diffraction X a permis de mieux comprendre cette synthèse car elle a mis en relief de nombreux phénomènes physico-chimiques intéressants [16-17] :

- la solubilité de h-BN dans le NH_3 supercritique s'accroît lorsque la pression augmente ;
- la dissolution de h-BN dans le NH_3 supercritique s'accompagne d'une chute de la pression dans le système, correspondant donc à une baisse de volume. Cet élément souligne qu'il existe une forte interaction entre le BN dissous et le fluide supercritique, entraînant la formation de la solution associée ;
- l'étude de la solution BN- NH_3 par diffraction X sous HP-HT a révélé que la cristallisation de c-BN était précédée (ou accompagnée) par la disparition de l'ordre à courte distance dans la solution, révélatrice sans doute d'une décomposition de la solution BN- NH_3 . La figure 6 représente la fonction de distribution radiale de la solution à différentes températures ;
- l'interprétation des spectres de diffraction X de plusieurs concentrations de BN dans le NH_3 supercritique nous a conduit à proposer le diagramme de phase présenté sur la figure 7 qui est très similaire entre 2 et 4 GPa [17]. Les structures mises en évidence sont non seulement le BN cubique et le NH_3 , mais aussi des composés mixtes $(\text{BN})_i\text{-NH}_3$ que l'on appelle des composés « intercalés ». Il faut souligner que ces composés ne sont pas récupérables à l'ambiante et étaient donc invisibles pour les études classiques par trempe.

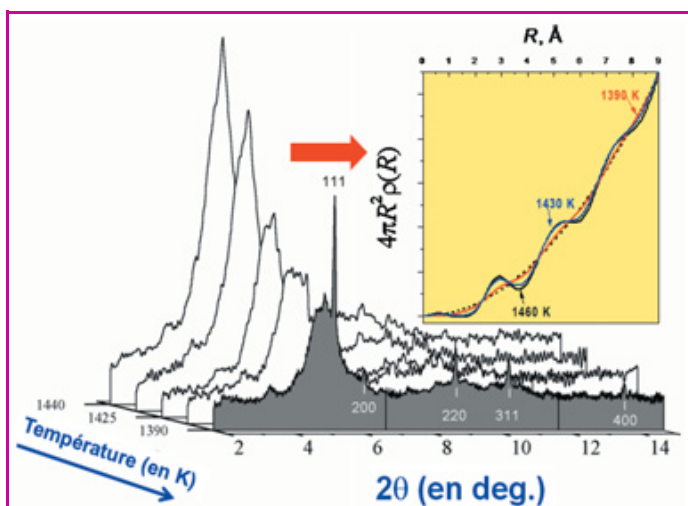


Figure 6 - Spectres de diffraction X en dispersion angulaire à 2,1 GPa au refroidissement d'une solution BN/ NH_3 avec l'apparition soudaine des raies de diffraction de c-BN.

Dans la partie droite : fonctions de distribution radiale de cette solution aux différentes températures (à 2,1 GPa) montrant la disparition de l'ordre local juste avant la cristallisation de c-BN.

Trouver des voies thermodynamiques plus douces pour la synthèse : le cas de c-BN

Un aspect « pratique » de l'étude mentionnée auparavant a été de trouver *in situ* une voie de synthèse pour c-BN dans des conditions thermodynamiques modérées, i.e. à 1,9 GPa et 1 390 K, ce qui constitue les conditions de synthèse sans catalyseurs les plus « douces » jamais observées. Un exemple de cristallisation de c-BN à partir de la solution à 2,1 GPa est visible sur la figure 6. À plus basse pression (i.e. 1,7 GPa), l'équilibre eutectique (liquide $\rightarrow (\text{BN})_i\text{-NH}_3 + \text{c-BN}$)

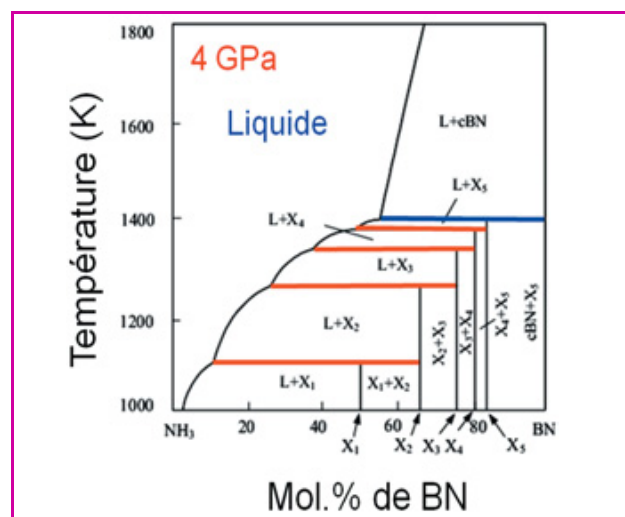


Figure 7 - Diagramme de phase binaire NH_3 -BN à 4 GPa déterminé par nos études *in situ* en diffraction X.

Les X_i correspondent aux composés intercalés $(\text{BN})_i\text{-NH}_3$. La position de la réaction péricectique indiquée ici en bleu a été trouvée expérimentalement, tandis que les intervalles de température entre les autres réactions péricectiques correspondant à la formation des degrés plus faibles d'intercalation ($i < 5$, indiqués ici en rouge) sont issus d'une analogie avec les caractéristiques bien connues des composés intercalés [17].

devient un équilibre eutectique métastable (liquide $\rightarrow (\text{BN})_i\text{-NH}_3 + \text{h-BN}$), dans lequel la phase métastable h-BN intervient à la place de la phase thermodynamiquement stable c-BN. Ce dernier point s'explique par la prédominante nucléation de h-BN à basse pression, selon les principes d'Ostwald et d'Ostwald-Völmer [16-17].

Comprendre les cinétiques et les effets limitatifs : le cas de c-BN

En comparant la synthèse « spontanée » des deux composés isoélectroniques que sont le diamant et le c-BN, on se rend compte que les deux systèmes sont très différents. En effet, pour le carbone, la zone de cristallisation du diamant est limitée dans le plan (P,T) à droite par la ligne d'équilibre graphite/diamant et sur la gauche par la courbe de fusion de l'eutectique dans le système de synthèse graphite-métal. Pour le nitrure de bore, si la ligne basse température est effectivement définie par la courbe de fusion du solvant en contact avec BN, la ligne haute température est, elle, décalée de plusieurs centaines de degrés de la ligne d'équilibre et sous un certain palier de pression, la cristallisation spontanée de c-BN n'est jamais observée.

Pour comprendre cette différence, plusieurs études *in situ* par diffraction X sur la cinétique associée à plusieurs systèmes de synthèse de c-BN ont été effectuées [18] et les données ont été ajustées à partir d'un modèle cinétique simple. Ce modèle a permis de prouver que l'utilisation d'un solvant supercritique permet certes de baisser considérablement la barrière d'activation, mais que les coefficients cinétiques pour la cristallisation de c-BN restent de deux à trois ordres de grandeur plus faibles que ceux relatifs à la cristallisation du diamant en solution. Ces facteurs rendent nécessaire une très grande supersaturation de la solution pour que la nucléation puisse avoir lieu à un taux acceptable. En conséquence, la ligne haute température de la cristallisation de c-BN est à une distance considérable de la ligne d'équilibre h-BN-c-BN, tandis que pour le diamant, le décalage n'excède pas

habituellement une dizaine de degrés. Comme la dépendance en pression du taux de nucléation est exponentielle, à des pressions plus faibles qu'un certain palier de pression, le taux de nucléation devient négligeable. Sous ce palier, la croissance est certes possible (avec une cinétique très lente néanmoins), mais la nucléation est impossible. Une telle compréhension de ces phénomènes n'était évidemment possible que grâce à ces études *in situ*.

Comprendre les mécanismes de synthèse inexpliqués en ex situ : le cas de w-AlN/c-BN

Dans le cas une nouvelle fois de la synthèse de c-BN, plusieurs études classiques *ex situ* soulignaient le rôle singulier joué par le nitrure d'aluminium qui permettait de baisser les conditions thermodynamiques de synthèse du BN cubique. Or, la transition directe solide-solide h-BN $\rightarrow$ c-BN n'a habituellement lieu qu'à des pressions supérieures à 8 GPa, et l'absence apparente de liquide dans les conditions mentionnées (entre 0 et 7 GPa et entre 300 et 2 000 K) ne permettait aucune synthèse de type solvothermale, ce qui laissait inexpliquée cette décroissance du palier de pression pour la synthèse de c-BN sous HP-HT en présence de w-AlN. Notre étude, réalisée une nouvelle fois par diffraction synchrotron en dispersion angulaire sur la ligne ID27 (ESRF), a permis très récemment d'obtenir des données cristallographiques de très haute qualité. Elle a conduit en particulier aux résultats suivants :

- absence totale de phase liquide et de domaines d'existence de composés ternaires (Al-B-N) dans l'espace (P,T) exploré (0-8 GPa, 300-2 000 K), contrairement à ce qui avait été suggéré dans la littérature ;
- notre étude a également confirmé la décroissance très nette du palier de pression de la transition directe solide-solide de h-BN vers c-BN. Nous avons par ailleurs tenté de comprendre cet effet inexpliqué. Une première hypothèse suggérait un mécanisme de croissance épitaxiale de c-BN sur les cristaux de w-AlN, mais étant donné la faible mobilité des atomes B et N dans une phase solide à ces pressions et températures, cette hypothèse a été écartée. De plus, la croissance épitaxiale d'un nitrure de bore dense sur du nitrure d'aluminium (wurtzite) se traduirait plus volontiers par la formation de BN wurtzite et non de BN cubique. En réalité, nous sommes parvenus à expliquer cet effet par de simples et récentes théories thermomécaniques des transitions de phase. Ainsi, dans le cadre d'une approche « stress induced phase transformation model » (SIPT model), cette décroissance se comprend aisément et peut se chiffrer très précisément par la connaissance des propriétés thermomécaniques de h-BN, c-BN et w-AlN. La concordance entre la valeur théorique trouvée pour cette décroissance du palier de pression et nos mesures à l'ESRF est remarquable et nous a conduit non seulement à valider le modèle théorique utilisé, mais aussi à expliquer clairement cet effet, inexpliqué jusqu'alors.

Confirmer ou infirmer des synthèses ex situ : le cas de B₆N

Très récemment, a été annoncée dans la littérature la synthèse à l'état solide d'un nouveau composé azoté du bore B₆N par réaction chimique solide-solide entre le bore- β et le nitrure de bore hexagonal sous HP-HT. Cependant, une analyse critique des résultats publiés démontrait que les

preuves de la formation de ce nouveau composé azoté du bore ayant une structure similaire à B₆O étaient en définitive peu concluantes. Les études avaient été uniquement réalisées par trempe avec pour seule justification sur la nature des composés produits de rapides caractérisations post-mortem par diffraction X en laboratoire. À l'inverse, nous avons décidé d'étudier *in situ* l'interaction entre le h-BN et le bore aux mêmes conditions de pression et température reportées en utilisant la diffraction de rayons X avec le rayonnement synchrotron. Or, aucune formation d'une nouvelle phase n'a pu être observée. Dans le même temps, le traitement HP-HT a eu comme conséquence une forte orientation préférentielle des cristallites de bore au retour à l'ambiante. Ceci conduit à l'augmentation de quelques raies faibles du bore qui pourraient être incorrectement attribuées à la formation d'une nouvelle phase lors d'une caractérisation post mortem. Ce travail nous a donc permis d'apporter un démenti à cette étude *ex situ* sur la synthèse à l'état solide de B₆N [19].

Synthétiser de nouveaux matériaux stratégiques grâce à des études in situ

Récemment, un certain nombre de phases graphitiques BC_x ont pu être synthétisées par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Il semblait intéressant d'étudier *in situ* ces nouveaux composés sous HP-HT afin de les faire transiter éventuellement vers de nouvelles phases cubiques, de structure diamant. Ainsi par exemple, un traitement thermobarique de BC₅ turbostratique permet d'obtenir une nouvelle phase diamant dans une très faible région (P,T) du diagramme de phase, c'est-à-dire entre 20 et 25 GPa et entre 2 200 et 2 400 K (une zone quasi impossible à trouver par des études *ex situ*). L'échantillon (monophasique) est récupérable à l'ambiante et a donc pu être parfaitement caractérisé, notamment par diffraction X. Sa structure est cubique, diamant, avec le bore aléatoirement distribué sur les sites du carbone. L'échantillon de BC₅ cubique synthétisé a été caractérisé à l'aide de nombreuses techniques expérimentales (microscopie électronique, spectroscopie EELS, diffusion Brillouin et Raman, micro-et nanoindentation, analyse thermique, SQUID, etc). Ses propriétés physico-chimiques sont remarquables. Sa nanodureté (78 GPa) est certes légèrement inférieure à celle du diamant monocristallin, mais bien supérieure à celle du c-BN (55 GPa), tandis que sa stabilité thermique (et chimique) est très supérieure à celle du diamant (de 400 à 500 K supérieure). Sa résistance à la rupture est, elle aussi, exceptionnelle (bien supérieure à celle du c-BN ou du diamant). C'est également un semi-conducteur qui serait même supraconducteur selon une récente étude théorique [20] qui prévoit une température critique de 43 K pour ce composé. Toutes ces propriétés font donc de c-BC₅ un matériau exceptionnel, ouvrant des opportunités uniques pour son application dans l'industrie. Nous avons du reste déposé un brevet international sur ce composé [21].

Conclusions et perspectives

Les études *in situ* par diffraction X des synthèses sous conditions extrêmes permettent d'aborder les problèmes dans toute leur complexité et d'appréhender la connaissance des mécanismes et de la cinétique de formation ou de transformation des phases. Elles offrent une méthode inégalée pour comprendre, améliorer et optimiser ces synthèses.

Le nouveau dispositif expérimental que nous venons de développer (décrit précédemment) permet aujourd'hui les études par diffraction X en dispersion angulaire jusqu'à 20 GPa et 2 500 K, un domaine qui ouvre un champ d'investigation remarquable pour le futur. Ce nouveau dispositif permet d'obtenir des données cristallographiques de très grande qualité sous conditions extrêmes, autorisant les affinements de structure ou même la caractérisation des solutions. Cette nouvelle technologie ouvre ainsi de très nombreuses possibilités pour ce domaine de recherche : il est ainsi possible de s'intéresser à des systèmes cristallographiques plus complexes, comme par exemple celui des composés à fermions⁽⁴⁾ fortement corrélés. Notre développement technique et méthodologique pourrait ainsi permettre, dans un futur proche, des synthèses ciblées où seront maîtrisées des propriétés telles que la dureté alliée à la stabilité thermique et chimique ; les phénomènes d'ordre de charge, spin et orbital ; la supraconductivité non conventionnelle.

Il est évidemment nécessaire de poursuivre les développements technologiques pour ouvrir de nouvelles possibilités dans ce domaine. Ainsi, une nouvelle presse Paris-Edimbourg originale vient d'être développée en collaboration avec l'Université de Cambridge où l'enclume supérieure peut, sous pression, tourner (tandis que l'enclume inférieure reste fixe), ajoutant donc une contrainte additionnelle non hydrostatique. Cela conduit évidemment à d'importantes déformations plastiques de l'échantillon. Il serait très utile de coupler cette presse au rayonnement synchrotron pour faire des études de chimie mécanique. Il est en effet bien connu que l'ajout d'une contrainte non hydrostatique sous pression conduit à plusieurs phénomènes physico-chimiques très intéressants : tout d'abord une réduction significative (d'un facteur 3 à 10) de la pression de transition pour certaine transition de phase, la synthèse de nouvelles phases qui ne peuvent être produites sous conditions hydrostatiques (par exemple plusieurs phases de C_{60}), ou encore de nouvelles réactions chimiques sous HP-HT (ce que l'on appelle les « shear-induced metallization, polymerisation and/or oxidation »). D'autre part, une transition de phase réversible (sous conditions hydrostatiques) peut devenir irréversible dans ces conditions et le degré de non-hydrostaticité peut ainsi se substituer au temps pour contrôler la cinétique d'une synthèse. Bref, de nouveaux outils techniques et méthodologiques doivent être rapidement développés pour mener ces intéressantes études dans ce champ encore largement inexploré.

Remerciements

Les auteurs dédient cet article à la mémoire de Jean-Michel Besson, qui fut l'un des premiers en France à comprendre l'intérêt des études *in situ* par diffraction X des synthèses sous conditions extrêmes, et remercie Gérard Hamel et Julien Philippe pour leur aide irremplaçable dans la conception, la préparation et le bon déroulement des expériences HP-HT sous rayonnement synchrotron.

Cette recherche est soutenue par la « Mission Ressources et Compétences Technologiques » du CNRS, par le réseau Hautes Pressions, ainsi que par l'Agence Nationale de la Recherche (contrat n° NT05-3_42601).

Notes et références

* **Annexe** : le complément à cet article est téléchargeable librement (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

(1) *Abiogénique* : signifie « qui ne soit pas issu de la vie », c'est-à-dire qui ne provienne pas d'une source biologique.

- (2) *Métastabilité* : capacité pour un état d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement.
- (3) La transition *martensique* est une transition de phase du premier ordre displacive à l'état solide : les déplacements des atomes sont faibles et se produisent par des mouvements corrélés d'atomes dans la maille.
- (4) Les *fermions* constituent, avec le boson, l'une des deux grandes familles de particules élémentaires.
- [1] Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H., Man-made diamonds, *Nature*, **1955**, 176, p. 51.
- [2] Demazeau G., *La Pression : un Outil pour les Sciences*, J.C. Chervin, J. Peyronneau (eds), CNRS Éditions, Paris, **2003**.
- [3] Wentorf R.H., Cubic form of boron nitride, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 26, p. 956.
- [4] Solozhenko V.L., Gregoryanz E., Synthesis of superhard materials, *Materials today*, **2005**, 8, p. 44 (et références incluses).
- [5] Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaya N.A., Swamy V., Muscat J., Harrison N.M., Ahuja R., Holm B., Johansson B., Materials science: the hardest known oxide, *Nature*, **2001**, 410, p. 653.
- [6] Zerr A., Miehle G., Serghiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Fuess H., Kroll P., Boehler R., Synthesis of cubic silicon nitride, *Nature*, **1999**, 400, p. 340.
- [7] Zerr A., Miehle G., Riedel R., Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th_3P_4 structure, *Nature Materials*, **2003**, 2, p. 185.
- [8] Irifune T., Ayako Kurio A., Shizue Sakamoto S., Toru Inoue T., Hitoshi Sumiya H., Materials: ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature*, **2003**, 421, p. 599.
- [9] Liu L.G., Silicate perovskite from phase transformations of pyrope-garnet at high pressure and temperature, *Geophysical Research Letters*, **1974**, 1, p. 277.
- [10] Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y., Post-perovskite phase transition in $MgSiO_3$, *Science*, **2003**, 304, p. 855.
- [11] Toulemonde P., Nouveaux oxydes supraconducteurs : la famille des cuprates à double couche de mercure, thèse de doctorat, Université de Grenoble 1, **2000**.
- [12] Azuma M., Saito T., Ishiwata S., Yamada Y., Kohsaka Y., Takagi H., Takano M., Single crystal growth of transition metal oxides at high pressures of several GPa, *Physica C*, **2003**, 392-396, p. 22.
- [13] Lipp M.J., Evans W.J., Baer B., Yoo C.S., High-energy-density extended CO solid, *Nature Materials*, **2005**, 4, p. 211.
- [14] Besson J.M., Nelles R.J., Hamel G., Loveday J.S., Weill G., Hull S., Neutron powder diffraction above 10 GPa, *Physica B*, **1992**, 180-181, p. 907.
- [15] Le Godec Y., Hamel G., Martinez-Garcia D., Hammouda T., Solozhenko V.L., Klotz S., Compact multi-anvil device for in situ studies at high pressure and temperature, *High Pressure Research*, **2005**, 25, p. 243.
- [16] Le Godec Y., Étude sous hautes pression et température du nitrure de bore, thèse de doctorat, Université de Paris VII, **1999**.
- [17] Solozhenko V.L., Le Godec Y., Klotz S., Mezouar M., Turkevich V.Z., Besson J.M., In situ studies of boron nitride crystallization from BN solutions in supercritical N-H fluid at high pressures and temperatures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, p. 5386.
- [18] Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Novikov N.V., Petit J.P., On the cubic boron nitride crystallization in fluid systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, p. 3900.
- [19] Solozhenko V.L., Le Godec Y., Kurakevich O.O., Solid-state synthesis of boron subnitride, B_6N : myth or reality?, *C. R. Chim.*, **2006**, 9, p. 1472.
- [20] Calandra M., Mauri F., High T_c superconductivity in superhard diamond-like BC_5 , *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 016401.
- [21] « Découverte d'un nouveau matériau ultra-dur : BC_5 cubique », brevet INPI 07 02637, déposé le 11 avril **2007**.



Y. Le Godec



S. Klotz



V. Solozhenko



M. Mezouar

Yann Le Godec est chargé de recherche et **Stefan Klotz** directeur de recherche à l'IMPMC, Université Pierre et Marie Curie¹.

Vladimir Solozhenko

est directeur de recherche au LPMTM, Université Paris Nord².

Mohamed Mezouar

est responsable de la ligne ID27 à l'ESRF Grenoble³.

¹ IMPMC, Université Pierre et Marie Curie, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris.

Courriels : yann.legodec@impmc.jussieu.fr ; stefan.klotz@impmc.jussieu.fr

² LPMTM-CNRS, Université Paris Nord, 99 avenue J.-B. Clément, 93430 Villetaneuse.

Courriel : vl@lpmtm.univ-paris13.fr

³ ESRF, BP 220, 38000 Grenoble.

Courriel : mezouar@esrf.fr

Des techniques électrochimiques locales pour mieux comprendre la corrosion

Vincent Vivier

- Résumé** La caractérisation d'interfaces électrochimiques se fait le plus souvent par le biais de mesures moyennées sur la totalité de la surface de l'électrode. Il s'ensuit que la réponse obtenue est une mesure globale, ce qui rend difficile voire même impossible l'analyse d'événements se produisant à une échelle locale. En particulier, la cinétique des processus hétérogènes à une électrode n'est pas accessible avec ces mesures globales. Une alternative a été de proposer des techniques dites de mesures locales mettant en œuvre des sondes de petites dimensions, ce qui permet d'obtenir à la fois des mesures électrochimiques avec des résolutions spatiale et temporelle fines. Cet article présente l'intérêt de deux de ces techniques : la microscopie électrochimique à balayage et la spectroscopie d'impédance électrochimique locale pour la caractérisation des processus de corrosion.
- Mots-clés** Mesures électrochimiques locales, corrosion, microscopie électrochimique, spectroscopie d'impédance électrochimique locale.
- Abstract** **Local electrochemical techniques for the understanding of corrosion processes**
The characterization of electrochemical interfaces is usually made by means of averaged measurements on the overall electrode-surface area. As a result, the electrochemical response corresponds to a global measurement that makes difficult, even impossible, the analysis of events occurring at a local scale. In particular, the kinetics of these heterogeneous processes that take place at the interface is not accessible with these global measures. An alternative was to develop techniques for performing local electrochemical measurements, which operate with probes of small dimensions and allow both a fine spatial and temporal resolution to be reached. This article presents some of the potentialities of two techniques: the scanning electrochemical microscopy and the local electrochemical impedance spectroscopy for the characterization of corrosion processes.
- Keywords** Local electrochemical techniques, corrosion, scanning electrochemical microscopy, local electrochemical impedance spectroscopy.

La corrosion généralisée est communément assimilée à une réactivité uniforme d'un métal ou d'un alliage, avec une cinétique réactionnelle permettant généralement de prédire la durée de vie de l'ouvrage métallique. Par exemple, le fer ou le zinc se corrodent uniformément dans une solution diluée d'acide sulfurique en formant respectivement les espèces oxydées Fe^{2+} et Zn^{2+} . D'un point de vue pratique, le risque de corrosion généralisée, sinon sa vitesse, reste le plus souvent prévisible à partir de l'analyse des diagrammes de Pourbaix représentant le potentiel électrique du métal en présence de ses produits de corrosion, thermodynamiquement identifiables en fonction du pH de la solution aqueuse. Inversement, les phénomènes de corrosion localisée comme la corrosion par piqûre, par crevasse, ou la biocorrosion, correspondent à des attaques sur des domaines restreints de la surface métallique. Dans ce cas, la dissolution locale du métal est associée à l'apparition et à l'évolution d'un ou de plusieurs sites actifs formant ainsi une électrode présentant une réactivité globalement hétérogène. Ce type de corrosion reste très difficile à prévoir et peut se propager en profondeur dans le matériau en fonction de la nature du milieu agressif. Par exemple, la couche passive formée sur une électrode de fer est très sensible à la présence d'ions halogénure comme les ions chlorure.

Les techniques électrochimiques classiques telles que la voltampérométrie cyclique à balayage de potentiel ou la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont couramment employées pour caractériser le transfert de charge à l'interface formée par une électrode et un électrolyte [1-2]. À partir de grandeurs électriques comme le courant ou le potentiel, ces techniques permettent l'étude de la cinétique du transfert d'électrons des réactions, mais également celle des réactions chimiques couplées, ou encore la mise en évidence de processus d'adsorption. En particulier, la SIE constitue une technique très utilisée pour l'analyse des processus de corrosion permettant l'élucidation de mécanismes complexes [3]. Cependant, quelle que soit la grandeur mesurée, celle-ci reflète l'activité de l'électrode dans sa globalité ; en d'autres termes, l'information obtenue est une valeur moyennée sur la surface de l'électrode.

Afin de caractériser les différents types de processus apparaissant lors de la corrosion localisée de métaux, plusieurs techniques électrochimiques locales comme la « scanning vibrating electrode technique » (SVET) [4], la « scanning reference electrode technique » (SRET) [5], la microcellule électrochimique [6], la microscopie électrochimique à balayage (SECM) [7-8] ou les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) [9-10] ont été

utilisées avec succès. Toutes reposent sur un même principe qui est schématisé sur la *figure 1*. Un capteur électrochimique de petite dimension est positionné à proximité de l'échantillon à analyser pour être déplacé dans un plan parallèle à sa surface permettant d'en sonder la réactivité. Les grandeurs mesurées au moyen de ce capteur permettent alors soit d'atteindre la réactivité locale ponctuelle, soit d'en établir une cartographie en fonction du type de mesure mis en œuvre.

Nous focaliserons notre attention sur deux de ces techniques. La première, la SECM, permet des mesures avec une résolution spatiale pouvant atteindre quelques nanomètres [11]. La seconde, la SIEL, a une résolution spatiale plus limitée mais présente l'avantage d'être une mesure à la fois résolue en fréquence et dans l'espace. Après un descriptif de ces deux techniques et de leurs modes de fonctionnement, leurs applications à la description et la compréhension des processus de corrosion à l'échelle microscopique seront plus particulièrement détaillées.

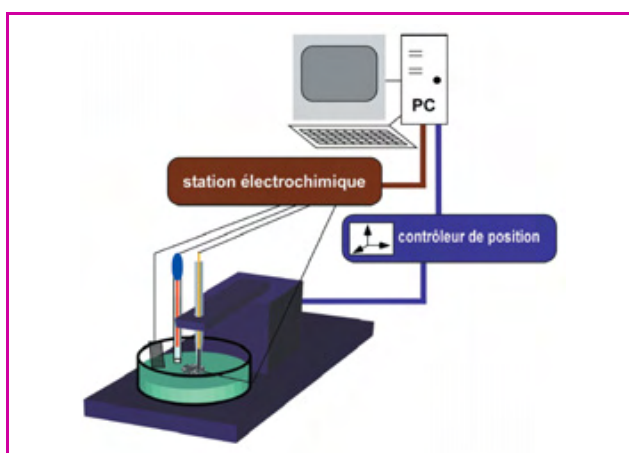


Figure 1 - Schéma de principe d'un appareillage pour des mesures électrochimiques locales.

Une microélectrode (UME) est positionnée au voisinage d'une interface à caractériser. Les réactions sur l'UME et le substrat peuvent être contrôlées par une station électrochimique et l'ensemble de l'expérience est piloté par un ordinateur.

Principe des différentes techniques

La microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Le principe de la SECM repose sur l'utilisation de microélectrodes [12] ou ultramicroélectrodes (UME) comme sondes locales pour détecter ou produire des espèces en solution au voisinage de l'interface à caractériser [13]. Ces sondes sont le plus souvent des microélectrodes en platine de 1 à 50 μm de diamètre. Supposons que l'on ait l'espèce oxydante, Ox, d'un couple redox en solution dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes avec une UME disque plan comme électrode de travail. Lorsqu'on diminue son potentiel, un gradient de concentration s'établit autour de l'électrode et la courbe courant-tension obtenue à faible vitesse de balayage de potentiel pour la réaction de réduction (1) décrit une sigmoïde (*figure 2*).



Le courant est alors limité par le transport de matière par diffusion de l'oxydant depuis le sein de la solution vers la surface de l'électrode, sa valeur limite, i_∞ , étant donnée par [1] :

$$i_\infty = 4nFDc_0a \quad (2)$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, D et c_0 sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive en solution. Une propriété des UME est l'état stationnaire qui est atteint pour des temps courts (proportionnels à a^2/D) qui permet de les utiliser comme sonde locale que l'on peut déplacer au-dessus d'un substrat tout en considérant que le système est à l'état stationnaire.

Lorsque la sonde polarisée est loin de tout substrat, le courant qui la traverse correspond au courant stationnaire i_∞ . Si la sonde est approchée d'un substrat isolant, celui-ci limite la quantité de matière qui peut diffuser depuis la solution vers l'électrode, ce qui s'accompagne d'une diminution du courant traversant la sonde pour atteindre une valeur de courant nulle lorsque la sonde touche le substrat. C'est le mode « negative feedback ». Ce mode de fonctionnement peut être utilisé pour déterminer ou contrôler la distance d entre la sonde et un substrat isolant ou pour imager la topographie d'un échantillon isolant.

Le mode « positive feedback » est observé lorsque la sonde approche un substrat conducteur. Dans ce cas, il y a toujours blocage de la diffusion des espèces électroactives de la solution vers l'UME en raison de la présence de la paroi formée par le substrat, mais il faut aussi prendre en compte la réoxydation possible sur le substrat de l'espèce générée électrochimiquement à la sonde. Lorsque la distance sonde-substrat diminue, le courant qui traverse la sonde dépend de la réaction qui se déroule sur le substrat sur lequel il est également possible de moduler l'efficacité de la réaction en imposant un potentiel. Il est possible, dans ces conditions, d'observer une augmentation ou une diminution du courant avec la distance d . Ce mode de fonctionnement permet d'étudier les cinétiques rapides de réactions électrochimiques ou chimiques se produisant à l'interface substrat-électrolyte.

Le mode collecteur-générateur est comparable à un système d'électrodes tournantes disque-anneau. Une espèce générée, par exemple sur le substrat, est détectée par la microélectrode. Ce mode de fonctionnement présente deux avantages. D'une part, si le système électrochimique n'est pas perturbé par une réaction chimique couplée, le coefficient de capture est proche de 1. D'autre part, il est possible de déplacer la microélectrode dans un plan parallèle au substrat, ce qui permet de faire une image de la réactivité du substrat. L'inconvénient majeur de ce mode est qu'on ne peut détecter que des espèces électroactives, ce qui limite considérablement son champ d'application. Une alternative consiste en l'utilisation de sondes potentiométriques sélectives.

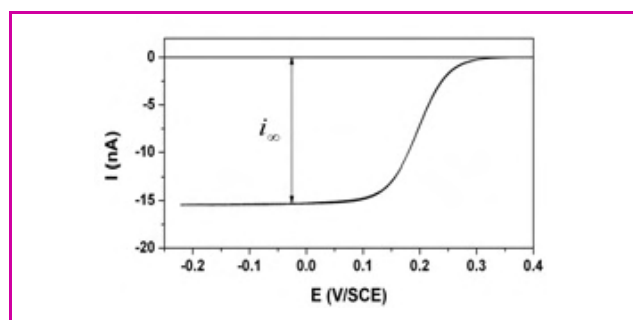


Figure 2 - Courbe courant-tension typique obtenue sur une microélectrode (UME) dans le cas de la réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (10 mM dans KCl 0,5 M) à une vitesse de balayage de potentiel de 10 mVs^{-1} . Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (SCE).

La spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)

La SIEL est basée sur la mesure de la densité de courant locale au moyen d'une bimicroélectrode amenée au voisinage de l'interface électrochimique (figure 3). Des microélectrodes de platine sont souvent utilisées comme sonde locale de potentiel [9, 14], mais il peut être judicieux de les substituer par des pseudo bimicroélectrodes de référence d'Ag/AgCl afin de s'affranchir des artéfacts liés aux gradients de concentration pouvant exister au voisinage de l'interface [15]. À partir de la mesure de la différence de potentiel locale en solution, l'utilisation directe de la loi d'Ohm permet alors de déterminer la densité de courant locale selon :

$$i_{loc}(\omega) = \frac{\Delta V_{sonde}(\omega) \kappa}{d} \quad (3)$$

où $\Delta V_{sonde}(\omega)$ est la différence de potentiel entre les deux microélectrodes de la sonde à la pulsation ω , κ la conductivité de l'électrolyte, et d la distance entre les deux microélectrodes.

L'impédance locale (z) qui a été initialement définie comme étant le rapport entre la tension de l'électrode (mesurée par rapport à une électrode de référence en solution) et la densité de courant locale à proximité de la surface de l'électrode [9, 14] se décompose en deux contributions [16-17] :

- l'impédance interfaciale locale (z_0), qui est le rapport entre la chute de tension locale à travers la double couche et la densité de courant locale ;
- l'impédance ohmique locale (z_e), qui correspond au rapport entre la chute de tension en solution dans la région externe à la double couche de l'électrode et la densité de courant locale.

L'impédance locale est donc la somme de l'impédance interfaciale locale et de l'impédance ohmique locale. L'intérêt majeur de cette décomposition résulte des contraintes expérimentales liées à la taille des sondes et la distance minimale d'approche de celles-ci. En effet, bien que l'on puisse considérer sur le plan théorique la sonde locale comme étant ponctuelle, ce n'est dans la pratique jamais le cas et on ne peut faire expérimentalement qu'une mesure approchée de l'impédance interfaciale locale.

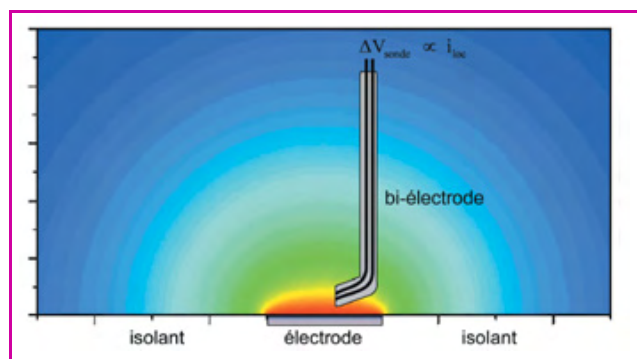


Figure 3 - Principe de la mesure de l'impédance électrochimique locale à l'aide d'une bi-électrode.

Instrumentation

Un microscope électrochimique classique nécessite trois composantes principales (figure 1), à savoir un système de positionnement, une interface électrochimique et un logiciel

pour piloter l'expérience. Le système de positionnement doit permettre de déplacer la sonde dans les trois directions (x, y, z). Pour réaliser le déplacement de l'UME, on trouve dans la littérature l'utilisation de systèmes piézo-électriques ou de moteurs pas à pas. Quel que soit le système de motorisation choisi, pour atteindre une résolution inférieure au micromètre, il est nécessaire d'utiliser une table anti-vibrations. L'instrumentation électrochimique doit être constituée d'un bipotentiostat pour pouvoir éventuellement réguler indépendamment le potentiel de la sonde et celui du substrat dans la cellule électrochimique. Il faut également que l'une des deux voies au moins soit susceptible de mesurer des courants dans la gamme du picoampère. Par exemple, pour détecter 0,1 mM d'une espèce électroactive monovalente avec une UME de 1 μm de rayon, il faut être capable de mesurer un courant d'environ 40 pA. Cela nécessite de surcroît l'utilisation d'une cage de Faraday. Enfin, le logiciel doit permettre de programmer les déplacements de la sonde, mais également de pouvoir accéder à toutes les techniques classiques utilisées en électrochimie.

Un système de mesure d'impédance électrochimique locale peut facilement être obtenu à partir d'un montage SECM. Le système de positionnement et de régulation potentiostatique ou galvanostatique peut en effet être commun aux deux montages. Cependant, la réalisation de mesure SIEL nécessite l'utilisation d'un analyseur de fonction de transfert multivoies pour mesurer simultanément les différentes impédances locales et globales. Il faut en outre disposer d'amplificateurs différentiels bas bruit pour permettre la mesure de la différence de potentiel à la bi-électrode.

Les limitations de la SECM et de la SIEL sont pratiquement toutes liées à la sonde et à ses dimensions. En première approximation, le diamètre de la sonde utilisée donne la résolution maximum que l'on peut obtenir pour une expérience. La littérature fournit plusieurs exemples d'utilisation d'électrodes de dimensions nanométriques, en particulier pour imager des objets biologiques avec une résolution effective de quelques nanomètres [18]. En outre, plus l'électrode est petite, plus il faut l'approcher du substrat et quel que soit le mode de fonctionnement utilisé, plus la distance entre la sonde et le substrat est petite, meilleure est la résolution. Cependant, il existe une limite physique incontournable : si cette distance est de l'ordre du nanomètre ou moins, un courant dû à l'effet tunnel peut alors représenter une fraction non négligeable du courant mesuré à la sonde.

Enfin, le choix du médiateur redox est un point essentiel [19]. En effet, le mode feedback nécessite d'introduire en solution l'une des deux espèces d'un couple redox. Il faut donc s'assurer que les deux espèces de ce couple sont compatibles à la fois avec le milieu d'étude et avec la réactivité de l'interface que l'on veut caractériser.

Résultats

Détection d'inclusion sur les aciers par SECM

Les inclusions riches en sulfure de manganèse (MnS) représentent des sites préférentiels pour le développement de piqûres sur les aciers. Il est généralement admis que la dissolution de ces inclusions dans un milieu contenant des ions halogénure peut se faire par voie chimique pour former des ions hydrogénosulfure HS, ou par voie électrochimique pour former des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Ces deux espèces

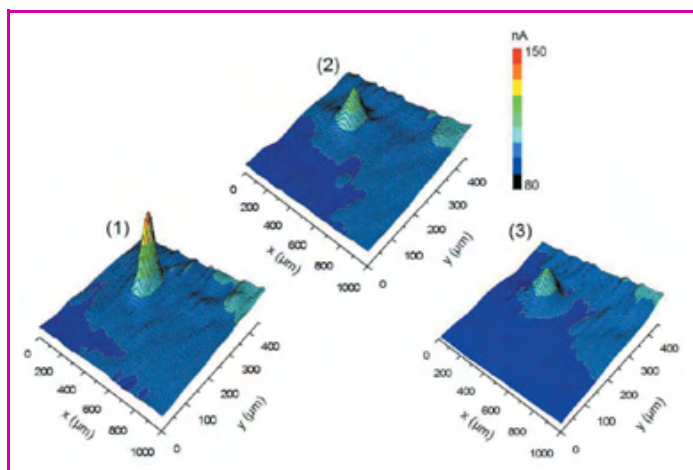
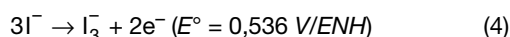
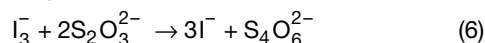
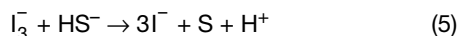


Figure 4 - Suivi de la dissolution d'une inclusion sur un acier immergé dans une solution de KI (50 mM). (1) $t = 0$; (2) $t = 30$ min ; (3) $t = 45$ min. La surface de l'acier est scannée par une microélectrode (UME) qui détecte les inclusions dissoutes, ce qui se traduit par une augmentation du courant qui traverse l'UME.

pouvant réagir chimiquement en solution avec l'ion I_3^- , le couple I_3^-/I^- est un médiateur redox idéal pour détecter leur formation [20]. À partir d'une solution contenant initialement les ions iodure, la polarisation de la sonde à un potentiel suffisamment positif permet de générer localement des ions I_3^- selon :



En solution au voisinage de l'inclusion, on peut alors observer les deux réactions d'oxydoréduction chimiques suivantes :



La figure 4 illustre l'évolution de la dissolution d'une inclusion sur un acier doux de type X70 (C < 0,1 %, Si 0,8 %, Mn 1,25 %) en fonction du temps dans une solution de KI (50 mM). Ces images SECM ont été obtenues avec une

sonde de platine de 5 μm de rayon. La ligne de base des cartographies correspond à un courant de 90 nA, c'est-à-dire au courant d'oxydation des ions iodures. Selon les zones explorées, il est possible d'observer un ou deux sites de dissolution avec d'importants courants, ou une multitude de sites actifs, de plus petites tailles, caractérisés par des courants très faibles. La figure 4 met en évidence une seule zone d'activité d'environ 100 μm de diamètre sur une surface de 450 x 1 000 μm^2 . La diminution de l'intensité du pic de courant avec le temps correspond à une diminution de la quantité d'espèces générées par l'inclusion. Plus généralement, les sites de dissolution qui restent actifs pendant de grandes périodes (1 à 3 heures) sont ceux qui génèrent les plus forts courants de détection à la sonde. Cette technique permet, par exemple, d'évaluer le nombre d'inclusions/ cm^2 à la surface d'un matériau. Lorsqu'une inclusion est détectée, il est aussi possible de positionner la sonde au voisinage de la zone active pour utiliser des techniques électrochimiques classiques sur la sonde (voltampérométrie cyclique, impédance...) et de caractériser les mécanismes réactionnels.

Il faut également noter que le SECM permet la caractérisation d'échantillons sans les polariser. Dans l'exemple précédent, le coupon d'acier est immergé en solution et laissé à son potentiel de corrosion.

Génération d'une piqûre unique sur le fer

Pour étudier l'évolution d'une piqûre, il faut être capable de la localiser de manière similaire à ce qui a été présenté pour la détection de la dissolution d'une inclusion présentée sur la figure 4. Cependant, il manque alors une partie de l'information entre le moment où la piqûre s'est amorcée et le moment où elle a été effectivement détectée. Afin de caractériser les premiers instants d'initiation et de propagation de la piqûre, une solution consiste à l'amorcer en générant localement une quantité contrôlée d'ions chlorure au moyen d'une microélectrode d'AgCl [21-22] (figure 5a). Ce dépôt sert de réservoir en ions chlorure que l'on peut libérer par réduction au voisinage d'une électrode de fer, provoquant ainsi une piqûre unique. Les courbes de

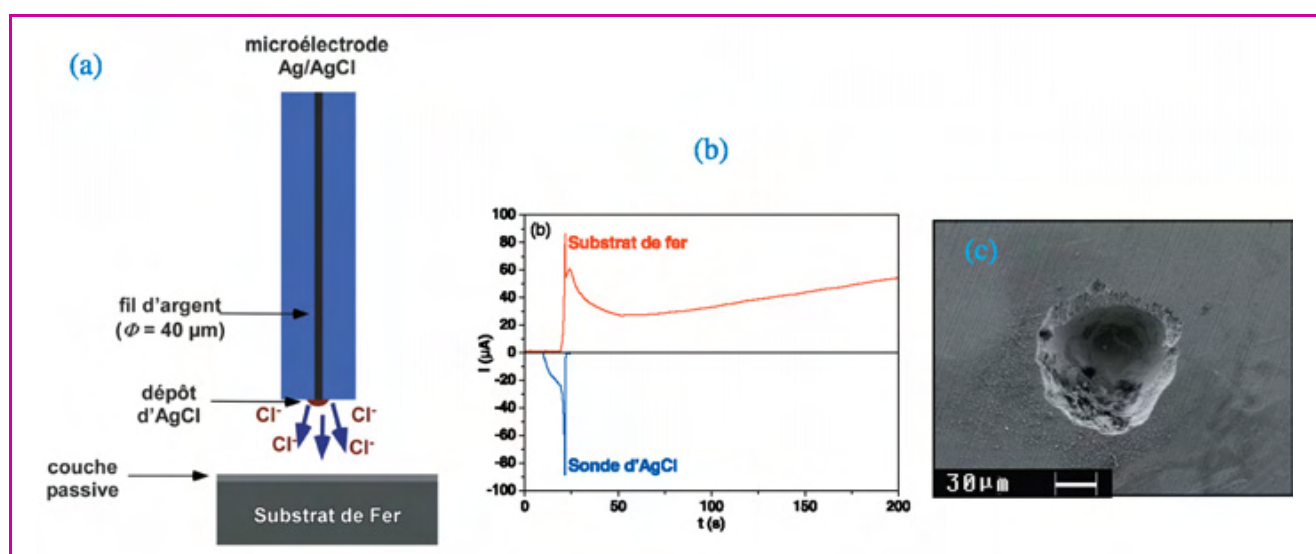


Figure 5 - Formation d'une piqûre unique sur une électrode de fer dans un tampon borate pH = 8,4.

$E_{\text{fer}} = 0 \text{ V/ESM}$ (ESM : électrode au sulfate mercurieux) ; $E_{\text{sonde}} = -0,75 \text{ V/ESM}$; distance sonde substrat $d = 75 \mu\text{m}$.

principe de la technique ; (b) évolution des courants sur la sonde et le substrat de fer lors des phases d'initiation et de propagation de la piqûre ; (c) image en microscopie électronique d'une piqûre générée.

la figure 5b présentent les variations du courant enregistrées en fonction du temps sur l'électrode de fer et sur la sonde d'argent lors de la génération d'une piqûre en milieu tampon borate (pH = 8,4). Ces courbes mettent en évidence plusieurs étapes de la piqûration. Lorsque la sonde est polarisée à $E_{\text{sonde}} = -0,750 \text{ V/ESS}$ pour générer les chlorures (à $t = 55 \text{ s}$), un temps d'induction d'une dizaine de secondes est observé. Il correspond à la concentration et à la diffusion des ions chlorure entre la sonde et l'électrode de fer. Puis, à la rupture de la couche passive, on observe une augmentation rapide du courant de dissolution sur l'électrode de fer, alors que le courant de la sonde tombe brutalement à 0, ce qui indique que tous les ions chlorure ont été générés. Dans la phase suivante, le courant augmente avec le temps caractérisant l'étape de propagation de la piqûre. Une image obtenue par microscopie électronique d'une piqûre ainsi produite est donnée figure 5c. L'utilisation de la SECM permet donc de s'affranchir de la distribution spatiale des piqûres pour n'en étudier qu'une seule en fonction de différents paramètres comme la quantité d'ions chlorure nécessaire, le potentiel appliqué à l'électrode de fer, ou la nature et la concentration des espèces contenues dans la solution électrolytique.

Caractérisation d'une réactivité hétérogène d'un alliage AZ91 par SIEL

La SIEL a été utilisée pour l'étude de la corrosion d'alliages de magnésium AZ91. Ces alliages ont une composition moyenne en masse de 90 % de Mg, 9 % de Al et 1 % de Zn. Ils sont composés de deux phases, une phase α caractérisée par une teneur en Al de l'ordre de 3 % et une phase β avec une teneur de l'ordre de 30 %. Ces études ont permis de caractériser la différence de réactivité de l'alliage AZ91 immergé dans une solution de Na_2SO_4 .

Les diagrammes d'impédance locale présentés sur la figure 6 sont corrélés aux mesures classiques d'impédance globale (c'est-à-dire sur l'ensemble de l'électrode), permettant ainsi une analyse plus fine des résultats. L'analyse des mesures globales a mis en évidence une distribution de la constante de temps qui est en général attribuée à une distribution de capacité à la surface de l'électrode. Les mesures locales ont permis de montrer que dans ce cas, ce n'est pas la capacité qui est distribuée sur l'électrode, mais la résistance de transfert de charge,

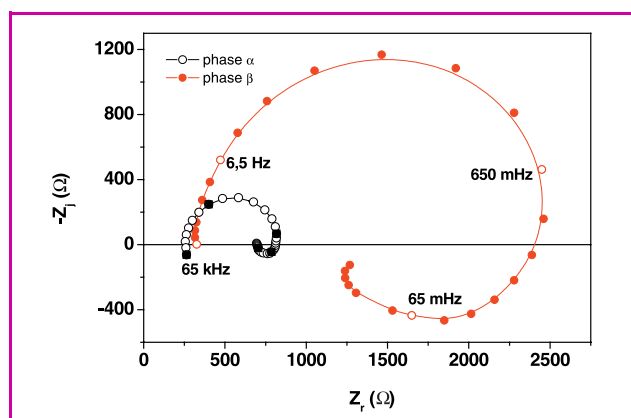


Figure 6 - Diagrammes d'impédance électrochimique locale de l'alliage de magnésium-zinc-aluminium (AZ91) réalisé à l'aide d'une bi-électrode de platine (20 μm de rayon) dans Na_2SO_4 1 mM après quatre jours d'immersion au-dessus de la phase α et au-dessus de la phase β .

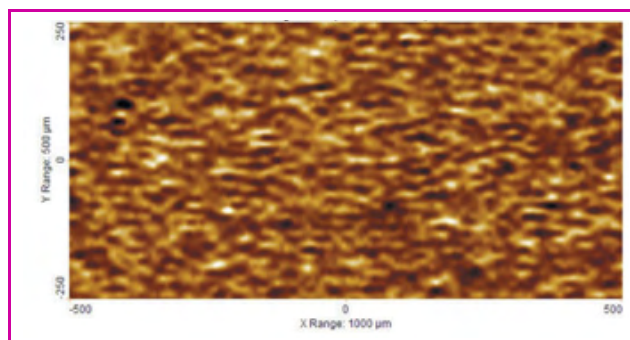


Figure 7 - Cartographie d'un échantillon de l'alliage de magnésium-zinc-aluminium (AZ91) réalisé avec une bi-électrode à une fréquence de 1 Hz dans une solution Na_2SO_4 (0,1 M).

c'est-à-dire la cinétique de dissolution du magnésium. De plus, l'obtention de diagrammes d'impédance locale pour l'AZ91 a permis d'identifier la contribution de chacune des phases [23], c'est-à-dire de mettre en évidence une réactivité plus importante de la phase α par rapport à la phase β .

Enfin, en se plaçant à une fréquence relativement basse (1 Hz), il est possible de cartographier la réactivité de l'alliage AZ91 (figure 7). L'image obtenue est en très bon accord avec la microstructure du matériau montrant que l'hétérogénéité de la réactivité de cet alliage est directement liée à la présence de deux phases.

Conclusions et perspectives

À travers ces différents exemples illustrant l'utilisation de la microscopie électrochimique à balayage (SECM) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIEL) pour étudier les processus de corrosion, il apparaît que ces techniques sont très efficaces. Il est en particulier possible de réaliser des mesures électrochimiques qui allient la résolution spatiale, la résolution temporelle et la sélectivité de la détection. Cependant, vu la complexité et la diversité des mécanismes mis en jeu, le couplage du SECM avec d'autres techniques de mesure, soit *in situ*, soit *ex situ* (microscopie électronique à balayage, analyse élémentaire par microsonde à rayons X, microspectrométrie Raman...), s'avère souvent indispensable. Dans ces travaux, l'étude de la réactivité d'un matériau à une échelle locale est placée au centre de la problématique, l'objectif étant de comprendre ou de compléter certaines mesures obtenues par des techniques dites globales.

Remerciements

L'auteur remercie ses collègues du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (CNRS UPR 15) pour leur aide et les nombreuses discussions qui ont permis de développer ces thématiques.

Références

- [1] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, **2001**.
- [2] Gabrielli C., *Electrochemical impedance spectroscopy: principles, instrumentation, and applications*, *Physical Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications*, I Rubinstein (ed), Marcel Dekker, **1995**, Chap. 6.
- [3] Keddam M., *Anodic dissolution*, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, **1995**, Chap. 3.

- [4] Isaacs H.S., The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique, *Corros. Sci.*, **1988**, 28, p. 547.
- [5] Cui N., Ma H.Y., Luo J.L., Chiovelli S., Use of scanning reference electrode technique for characterizing pitting and general corrosion of carbon steel in neutral media, *Electrochem. Commun.*, **2001**, 3, p. 716.
- [6] Krawiec H., Vignal V., Oltra R., Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions, *Electrochemistry Communications*, **2004**, 6, p. 655.
- [7] Gabrielli C., Joiret S., Keddarn M., Perrot H., Portail N., Rousseau P., Vivier V., Development of a coupled SECM-EQCM technique for the study of pitting corrosion on iron, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153, p. B68.
- [8] Gabrielli C., Ostermann E., Perrot H., Vivier V., Beitone L., Mace C., Concentration mapping around copper microelectrodes studied by scanning electrochemical microscopy, *Electrochem. Commun.*, **2005**, 7, p. 962.
- [9] Lillard R.S., Moran P.J., Isaacs H.S., A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, p. 1007.
- [10] Frateur I., Huang V.M., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V., Experimental issues associated with measurement of local electrochemical impedance, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, p. C719.
- [11] Fan F.R., Bard A., J. Imaging of biological macromolecules on mica in humid air by scanning electrochemical microscopy, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **1999**, 96, p. 14222.
- [12] Fleischmann M., Pons S., Rolinson D.R., Schmidt P.P., *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems Inc., Morganton, NC, **1987**.
- [13] Bard A.J., Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles, *Scanning Electrochemical Microscopy*; A.J. Bard, M.V. Mirkin, (eds), Marcel Dekker, **2001**, Chap. 1.
- [14] Zou F., Thierry D., Isaacs H.S., A high-resolution probe for localized electrochemical impedance spectroscopy measurements, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, p. 1957.
- [15] Frateur I., Bayet E., Keddarn M., Tribollet B., Local redox potential measurement, *Electrochem. Commun.*, **1999**, 1, p. 336.
- [16] Huang V. M.-W., Vivier V., Orazem M.E., Pebere N., Tribollet B., The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode a global and local impedance analysis, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, p. C81.
- [17] Huang V. M.-W., Vivier V., Orazem M.E., Pebere N., Tribollet B., The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions. A global and local impedance analysis, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, p. C99.
- [18] Amemiya S., Guo J., Xiong H., Gross D.A., Biological applications of scanning electrochemical microscopy: chemical imaging of single living cells and beyond, *Anal. Bio. Chem.*, **2006**, 386, p. 458.
- [19] Bard A.J., Fan F.-R. F., Mirkin M.V., Scanning electrochemical microscopy, *Physical Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*, I. Rubinstein (ed), Marcel Dekker, **1995**, Chap. 5.
- [20] Paik C.H., White H.S., Alkire R.C., Scanning electrochemical microscopy detection of dissolved sulfur species from inclusions in stainless steel, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, p. 4120.
- [21] Gabrielli C., Joiret S., Keddarn M., Perrot H., Portail N., Rousseau P., Vivier V., A SECM assisted EQCM study of iron pitting, *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 7706.
- [22] Fushimi K., Seo M., Initiation of a local breakdown of passive film on iron due to chloride ions generated by a liquid-phase ion gun, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, p. B450.
- [23] Galicia-Aguilar G., Étude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91, Thèse de l'Université Paris 6, juillet 2006.



Vincent Vivier

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, Université Paris 6*.

* Université Pierre et Marie Curie, case courrier 133 CNRS UPR 15. Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, 4 place Jussieu 75005 Paris.
Courriel : vincent.vivier@upmc.fr



S'occuper du monde entier, une personne à la fois....

Johnson & Johnson est le leader mondial dans le domaine de la santé au travers de ses 3 domaines d'activité : la Pharmacie, les Produits de santé et le Consumer.

Nous avons plus de 250 filiales dans 57 pays représentant 120.200 salariés dans le monde .

En France, J&J Consumer conçoit, développe et commercialise des produits d'hygiène et de beauté au travers de ses marques phares : RoC, Neutrogena, Biafine, Compeed, Laboratoires Vendôme, Persavon, Le Petit Marseillais, Nett, Ob, et Tricostéril.

Nos scientifiques développent des produits cosmétiques pour les adultes et les bébés pour les marchés internationaux.

Notre force : l'innovation permanente, l'environnement international, le leadership, notre personnel et notre diversité.

Notre Credo : le défi de mettre les besoins et le bien-être des personnes que nous servons avant tout..

Caring for the world, one person at a time

Johnson and Johnson is the world's premier consumer health company, with 3 main fields of activity: Pharmaceuticals, Health and Consumer Products

We have more than 250 operating companies located in 57 countries employing 120,200 people around the world.

In France, J&J Consumer conceives, develops and commercializes beauty and care products namely their key brands: RoC, Neutrogena, Biafine, Compeed, Laboratoires Vendôme, Persavon, Le Petit Marseillais, Nett, Ob, Tricostéril.

Our scientists develop cosmetic products for adults and babies for international markets.

We credit our strength to a consistent approach of management : permanent innovation, international environment, leading role, our personnel and diversity

Above all, Our Credo challenges us to put the needs and well-being of the people we serve first.

Campus de Maigremont
27100 Val de Reuil - France
Tel 33 (0)2 32 61 72 00

Le 1^{er} janvier 2007, l'Institut de recherches sur la catalyse (IRC), unité propre du CNRS, et le Laboratoire d'applications de la chimie à l'environnement (LACE), unité mixte de recherches CNRS-Université Lyon 1, ont fusionné pour donner naissance à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON).

L'Institut vous invite à découvrir ci-après ses programmes de recherche et ses résultats.

L'IRCELYON

Un espace d'innovation en catalyse

Les équipes de recherche d'IRCELYON, soutenues par une logistique technique performante et par une plate-forme d'équipements scientifiques de pointe, affichent une volonté de développer une recherche de haut niveau, tout en s'ouvrant à de nouveaux secteurs économiques. Les quelques exemples décrits ci-après illustrent les domaines d'activités pour lesquels compréhension et innovation forment un véritable continuum. Ils témoignent de notre ouverture et de la diversité des applications conduites au sein de l'institut.

Des plastifiants synthétisés à partir d'huiles végétales

Les produits industriels synthétisés à partir de matières premières issues des agroressources sont un enjeu capital pour les années à venir car ils sont renouvelables, biodégradables et ne contribuent pas à l'augmentation du CO₂ atmosphérique. Ils sont déjà fonctionnalisés et nécessitent en conséquence moins d'étapes de synthèse que les ressources d'origine fossile pour être convertis en produits finis.

L'utilisation de composés issus des agroressources comme composants de polymères, et notamment comme plastifiants, connaît un intérêt croissant, notamment dans certaines applications où les dérivés phtalates d'origine pétrochimique sont interdits. Nous avons développé la synthèse de polyesters dérivés d'esters d'acides gras comme plastifiant du PVC (figure 1).

Les propriétés rhéologiques ont été établies pour une formulation de bioplastifiants du PVC [1] et nous avons montré que l'adéquation du nombre moyen d'insaturations de la chaîne latérale associé au choix de l'ester terminal permettait d'obtenir des molécules possédant des propriétés physico-chimiques similaires au composé phtalate de référence.

• Contact : catherine.pinel@ircelyon.univ-lyon1.fr

Des matériaux hybrides pour crèmes solaires

Les crèmes solaires commerciales bloquent les radiations UV-B (290-320 nm) et laissent passer les radiations UV-A, moins énergétiques (320-400 nm), pour produire l'effet de bronzage. Ces UV-A fragilisent les fibres de collagène, détruisant l'élasticité naturelle de la peau, conduisent à l'apparition de rides et sont à l'origine de mélanomes par leur action mutagène. Les crèmes les plus efficaces se composent d'oxydes inorganiques opaques (TiO₂) associés à des filtres organiques. Il n'existe cependant pas de filtres organiques efficaces aux grandes longueurs d'onde UV allant de 370 à 400 nm.

Nous avons développé un procédé innovant et éco-conceptuel pour l'élaboration de nanoparticules hybrides TiO₂/filtre solaire organique. Notre expertise, dans la synthèse de nanoparticules fonctionnalisées de TiO₂ (6-7 nm) obtenues en milieu aqueux à partir de précurseurs moléculaires, permet de s'affranchir du problème récurrent lié à la cristallisation de la partie inorganique, tout en préservant une fonctionnalité organique de surface. Celle-ci permet la modulation de la densité de filtres solaires organiques en surface

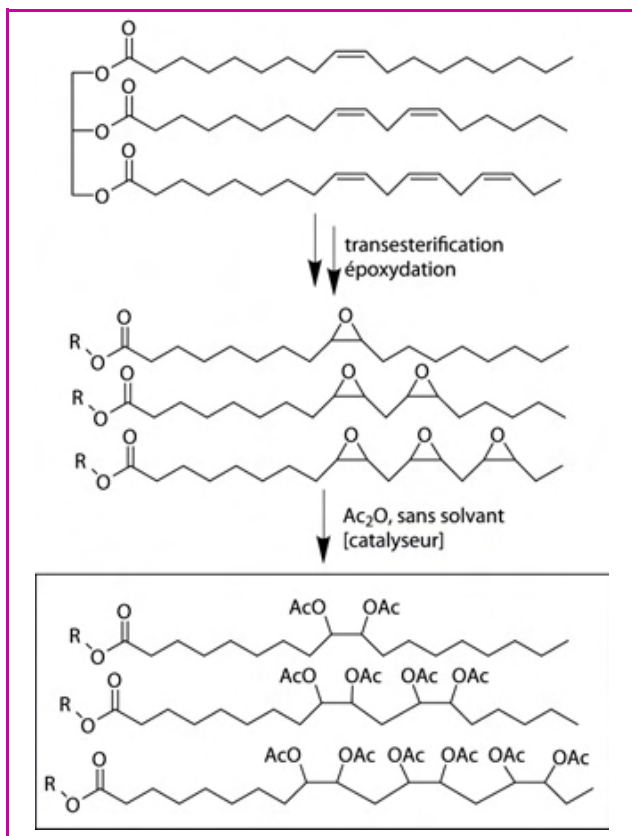


Figure 1 - À partir des huiles végétales, il est possible de synthétiser des produits possédant des propriétés plastifiantes.

Ainsi, la transestérification d'huiles végétales d'origine variée (colza, lin, tournesol), suivie d'une réaction d'époxydation conduit aux époxydes d'ester gras qui peuvent subir une réaction d'ouverture par l'anhydride acétique en présence de différents catalyseurs. Cette dernière étape a été réalisée sans réactif en excès et en absence de solvant.

de la particule de TiO₂ et l'accrochage efficace du filtre organique induisant une meilleure stabilité du système. L'efficacité de la liaison covalente s'accompagne d'un décalage de la longueur d'onde d'absorption du matériau hybride jusqu'à 600 nm, en adéquation avec une photo-protection labellisée « écran total ».

• Contact : stephane.daniele@ircelyon.univ-lyon1.fr

Expérimentation à haut débit et approche combinatoire de la catalyse hétérogène

Le développement de catalyseurs est basé sur une approche itérative où, à partir d'une hypothèse, on conçoit un nouveau

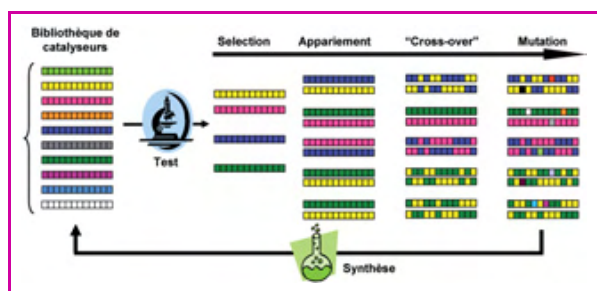


Figure 2 - Les catalyseurs sont codés sous forme de chromosomes dans lesquels chaque gène décrit une variable. Par analogie avec le vivant, la bibliothèque de catalyseurs correspond alors à une population d'individus. Après tests catalytiques, les meilleurs catalyseurs deviennent les géniteurs d'une nouvelle génération. La diversité de la population est régulée par les opérateurs de « crossover » et mutations, alors que la pression sélective permet de garantir la découverte de catalyseurs de plus en plus performants.

catalyseur ; on le synthétise et on le teste dans l'application visée. Cette approche implique un travail manuel souvent répétitif. Depuis une dizaine d'années, l'approche dite « d'expérimentation à haut débit » (ou EHD) a été développée pour la catalyse [2]. Elle consiste à appliquer l'approche itérative décrite ci-dessus, non pas à un seul matériau, mais à une bibliothèque de matériaux dont la conception maximise les chances de découvertes, tout en limitant le nombre d'échantillons.

Nous avons étudié l'approche évolutionnaire qui s'inspire des principes de Darwin (figure 2). Un autre atout de l'EHD est la capacité de construire des bases de données cohérentes et fiables sur un grand nombre de catalyseurs, offrant ainsi la possibilité de découverte de connaissances par des techniques dites de « fouilles de données » (data mining).

Dans, ce contexte, nous avons développé une approche originale dite QSAR (« quantitative structure-activity relationships ») permettant de quantifier la diversité d'une bibliothèque de catalyseurs. Elle permet de cartographier des catalyseurs suivant leurs propriétés intrinsèques, mesurées à l'aide de descripteurs cinétiques tels que enthalpies d'adsorption, énergies d'activation et ordres de réaction (figure 3).

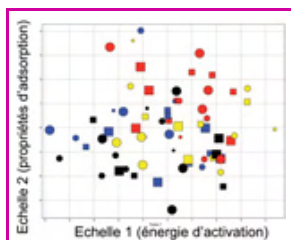


Figure 3.

Les retombées sont importantes. On notera la découverte de plusieurs catalyseurs, plus performants que ceux de l'état de l'art, dans les domaines de la dépollution automobile et de la valorisation du gaz naturel, et l'établissement d'un plateau technologique « expérimentation haut-débit » unique en France et accessible aux partenaires industriels. On peut citer notamment le développement d'un banc de test SWITCH-16, vendu sous licence par la société AMTEC GmbH, qui permet le criblage de seize catalyseurs en parallèle fonctionnant en mode stationnaire ou transitoire. Enfin et surtout, il permet de libérer l'imagination du chimiste qui n'est plus contraint à un nombre restreint de tests. Le domaine de la catalyse par des polymères de coordination (MOF) peut être rapidement défriché [3]. Récemment, de nouvelles propriétés acido-basiques des MOF ont été découvertes, ouvrant de nouvelles perspectives en catalyse [4].

• Contact : david.farrusseng@ircelyon.univ-lyon1.fr

Photocatalyse et micro-organismes

L'obtention d'un air propre ou d'une eau potable ne passe pas seulement par l'élimination des espèces polluantes d'origine

chimique mais nécessite aussi l'élimination des polluants d'origine biologique (virus, bactéries, champignons, levures...).

Nous avons travaillé sur l'élimination de micro-organismes et de virus dans l'air et dans l'eau en collaboration avec le laboratoire de Microbiologie Adaptation et Pathogénie (UMR CNRS 5240) et le laboratoire de Virologie et Pathogénèse humaine (CNRS FRE 3011).

Nos études ont débuté sur un micro-organisme modèle représentatif des bactéries (*E.coli*). Les interactions micro-organisme et photocatalyseur, l'activité métabolique, l'état de la membrane et de l'ADN et ARN *in vivo* sont déterminés à la fois par des méthodes biologiques et chimiques. Des corrélations entre analyses chimiques et biochimiques sont recherchées en s'appuyant sur l'étude de l'oxydation photocatalytique *in vitro* des acides nucléiques (ADN, ARN) et aminés.

Nos résultats montrent l'importance du contact entre micro-organismes et photocatalyseur (figure 4), de la perforation de la membrane – préalablement à la perte de cultivabilité et parallèlement à la formation d'ammonium et d'acide organique –, puis de la dégradation progressive des ARN et ADN *in vivo*.

Les travaux se poursuivent par l'étude de l'influence de la longueur d'onde, de la puissance UV, de la nature du catalyseur, ainsi que par l'étude des mécanismes photocatalytiques de dégradation de bactéries pathogènes comme les légionelles et le virus influenza.

• Contact : chantal.guillard@ircelyon.univ-lyon1.fr

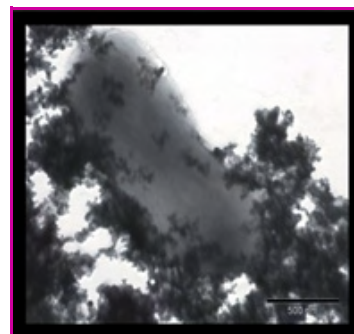


Figure 4 - Microscopie électronique d'une suspension de bactéries *E. coli* en présence de TiO_2 Dégussa P-25 en suspension.

Le stockage de l'hydrogène dans les solides

L'hydrogène, vecteur énergétique nécessaire à l'alimentation des piles à combustible, reste tributaire de son stockage et de la facilité de dégagement du combustible stocké [5-6]. Pour les applications mobiles, stationnaires ou portables, aucune technologie de stockage de l'hydrogène ne répond pleinement aux spécificités du cahier des charges d'un système de stockage. Le stockage *via* des solides correspond soit à des réactions réversibles (sorption), soit à des réactions irréversibles (hydrolyse). La famille des borohydrures présente des possibilités de stockage intéressantes qui nécessitent une hydrolyse pour libérer l'hydrogène.

NaBH_4 a fait l'objet de nombreuses études car il s'agit d'un produit de grande diffusion dont la teneur en hydrogène est élevée (10,6 % massique), soluble dans l'eau sans réaction violente, et dont l'hydrolyse permet la production d'hydrogène pur directement utilisable. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, nous avons utilisé la calorimétrie en phase liquide pour en déterminer les étapes réactionnelles sur des catalyseurs à base de nanoparticules de cobalt générées *in situ*, métal reconnu pour être un bon catalyseur d'hydrolyse du NaBH_4 [7].

Le montage expérimental (figure 5) est constitué d'un calorimètre de réaction DRC (Setaram) couplé à une mesure du volume d'hydrogène dégagé par un débitmètre volumique (Ritter TG01). Une étude thermodynamique approfondie du signal du différentiel de

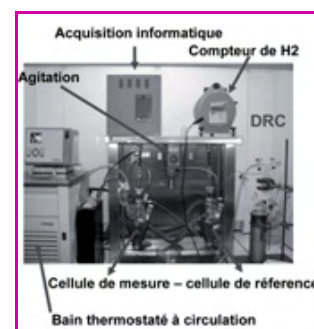


Figure 5 - Couplage DRC-compteur volumétrique.

température et l'étude cinétique du dégagement d'hydrogène ont permis de faire le bilan énergétique de cette réaction et d'élucider la phase active formée.

• Contact : aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr

Cinétique et catalyse dans des matrices complexes

L'analyse de matrices complexes – produits pétroliers, parfums et produits alimentaires – requiert souvent la conjonction de nombreuses techniques permettant la description la plus complète possible du mélange complexe. La chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse (GC x GC) a fait son apparition en 2000. Elle associe en série deux colonnes chromatographiques de sélectivités différentes qui sont séparées par un modulateur permettant d'échantillonner les effluents. La capacité de séparation est ainsi démultipliée et répartie sur deux dimensions temporelles.

L'un de nos axes de recherche concerne le développement de carburants propres (désulfurés, désazotés), de procédés de purification (désulfuration ultime), et l'introduction d'huiles issues de la biomasse dans les schémas de raffinage classique. Ces études sont

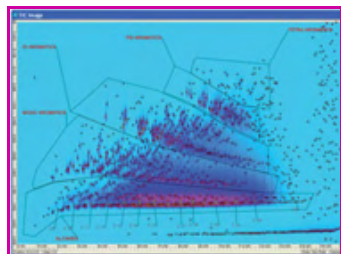


Figure 6 - Chromatogramme GC x GC MS d'un gazole « straight run ».

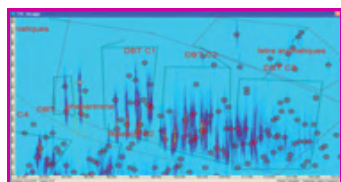


Figure 7 - Partie de chromatogramme GC x GC MS correspondant à la zone des dibenzothiophènes sur le gazole non converti.

réalisées en micropilotes sur des charges réelles dans des conditions analogues à celles utilisées en raffinerie. Le couplage pilote/GC x GC rend possible le développement d'outils cinétiques de transformation de ces matrices par le suivi de la conversion de familles de composés (mono aromatiques, diaromatiques par exemple) ou de molécules cibles (soufrées ou azotées).

Le chromatogramme d'un gazole « straight run » (figure 6) permet d'identifier des espèces de composés soufrés minoritaires comme les dibenzothiophènes (DBT) plus ou moins substitués (figure 7), et de suivre individuellement leur conversion. Après réaction, seuls subsistent les composés réfractaires comme le 4,6-diméthyl DBT ou triméthyl DBT.

• Contact : christophe.geantet@ircelyon.univ-lyon1.fr

Structure de la surface catalytique $\text{Pd}_8\text{Ni}_{92}(110)$

Dans le domaine de la science des surfaces, des travaux mettant en œuvre plusieurs techniques d'analyse ont permis de caractériser la structure superficielle d'alliages Pd-Ni, dont l'activité en hydrogénation d'alcènes est supérieure à celle du palladium pur [8]. Afin d'expliquer cette amplification d'activité, nous avons modélisé par calculs DFT (« density functional theory ») la surface $\text{Pd}_8\text{Ni}_{92}(110)$. Cette dernière, riche en palladium, présente une reconstruction ($N \times 1$) en « dents de scie » (figure 8a), dont la stabilité est optimale pour $N = 5-8$ (figure 8b). Cette étude complète les travaux expérimentaux antérieurs en précisant la géométrie de la structure, mais montre aussi que le magnétisme (polarisation de spin) doit être pris en compte pour correctement décrire ce type de système [9]. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire de chimie de l'ENS Lyon.

• Contact : laurent.piccolo@ircelyon.univ-lyon1.fr

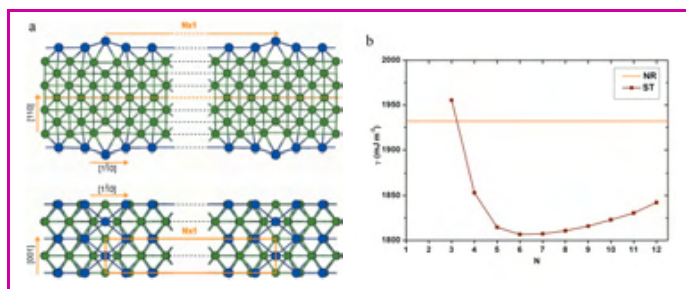


Figure 8 - a) Vues de profil (haut) et de dessus (bas) de la surface $\text{Pd}(1 \text{ monocouche})/\text{Ni}(110)$ modélisant la surface d'alliage $\text{Pd}_8\text{Ni}_{92}(110)$. Elle présente une structure complexe du fait de la taille supérieure des atomes de palladium (boules bleues) par rapport aux atomes de nickel (boules vertes) ; b) Énergie de surface en fonction de la période N de la reconstruction en dents de scie (ST), comparée à l'énergie de la surface non reconstruite (NR). Une plus basse énergie implique une plus grande stabilité.

Vers une valorisation bio-inspirée du méthane

Le méthane, principal composant du gaz naturel, est difficilement oxydable en méthanol (températures et pressions élevées requises). Seules les enzymes naturelles, méthane monooxygénases (MMO), sont capables d'oxyder le méthane dans l'eau et à température ambiante. Pendant de nombreuses années, les chimistes ont développé différents modèles chimiques des MMO à base de complexes du fer binucléaires « non hémiques », mais incapables d'oxyder le méthane en méthanol.

Un nouveau concept a été mis à point au laboratoire : l'utilisation de dimères du fer macrocycliques à base de phtalocyanines comme catalyseurs d'oxydation [10]. Ils possèdent des propriétés catalytiques remarquables et sont capables d'activer l'eau oxygénée pour former une espèce oxydante puissante pouvant réagir avec le méthane. Pour la première fois, l'oxydation efficace du méthane en méthanol, formaldéhyde et acide formique, dans l'eau oxygénée et à température ambiante a été obtenue (« hot article » [11]). Le produit majoritaire est l'acide formique qui est un intermédiaire intéressant pour la production d'hydrogène pour les piles à combustible. Cette découverte constitue une percée significative dans le domaine de l'oxydation en conditions douces et représente une véritable avancée d'un point de vue fondamental. Ces catalyseurs pourraient servir à oxyder d'autres composés inertes chimiquement dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement.

• Contact : alexander.sorokin@ircelyon.univ-lyon1.fr

Caractérisation des aérosols et processus catalytiques dans l'atmosphère

Lors des épisodes sahariens, 1 million de tonnes de poussières minérales peuvent être transportées depuis le continent africain vers l'Europe ou le continent nord-américain. Malgré la diversité des approches utilisées, l'impact de la lumière sur la dégradation des gaz sur ces poussières minérales n'a pas été étudié.

Sur des surfaces synthétiques $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, nous avons montré que les poussières minérales étaient le siège de réactions photochimiques, voire photocatalytiques, liées à la présence de TiO_2 . L'irradiation de ces surfaces introduit un puits pour le NO_2 , tout en produisant de l'acide nitreux, précurseur atmosphérique des radicaux hydroxyl (figures 9 et 10). Ces réactions photochimiques peuvent modifier considérablement la chimie des particules minérales, et donc leur impact sur la composition atmosphérique. L'utilisation d'un outil de modélisation 3D (LMDz-INCA) a montré que dans un panache saharien, les concentrations en dioxyde d'azote (NO_2) et d'ozone pouvaient diminuer de 37 et 5 % respectivement.

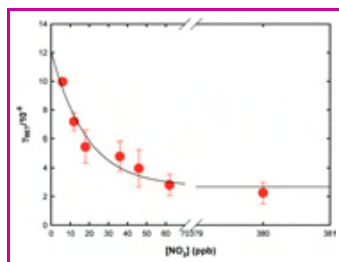


Figure 9 - Évolution du coefficient de capture en fonction de la concentration en dioxyde d'azote sur des surfaces synthétiques représentatives des aérosols minéraux.

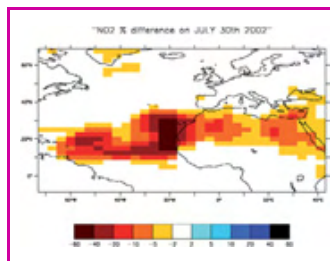


Figure 10 - Dégradation du NO_2 à l'échelle planétaire lors d'un épisode saharien (Y. Balkanski, LSCE).

Cette première étude ouvre de nouvelles voies de recherche quant à l'impact possible des minéraux dans l'atmosphère.

La connaissance de la composition chimique des particules minérales ou organiques est une donnée de base de l'étude des aérosols, que ce soit pour identifier leurs sources, comprendre leur rôle dans les processus atmosphériques ou évaluer leurs effets. L'IRCELYON a été le premier site d'implantation en France d'un AMS (« aerosol mass spectrometer »), appareil permettant de

déterminer en temps réel, pour chaque particule, sa composition, sa taille et sa morphologie.

• Contact : christian.george@ircelyon.univ-lyon1.fr

Références

- [1] Collaboration TESF et UMR 5223 (Laboratoire des matériaux polymères et biomatériaux). Demande de brevet 0853202 (16 mai 2008).
- [2] Farrusseng D., *Surface Science Reports*, 2008, sous presse.
- [3] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, 2007, 304, p. III.
- [4] a) Ravon U. et al., *New J. Chem.*, 2008, 32, p. 937 ; b) Farrusseng D. et al., *Design of Heterogeneous Catalysts*, U. Ozkan (ed), Wiley VCH, 2008.
- [5] Schlappbach L., Züttel A., *Nature*, 2001, 414, p. 353.
- [6] wierzchyski D., Delmas J., Capron P., Bennici S., Auroux A., *Innovative materials for H_2 storage*, Yucomat 2007, Belgrade (Serbie).
- [7] Garron A., wierzchyski D., Delmas J., Capron P., Bennici S., Auroux A., *NaBH_4 : un matériau prometteur pour le stockage d'hydrogène*, Congrès ANR PAN-H, Grenoble, 2007.
- [8] a) Bertolini J.C., *Appl. Catal. A*, 2000, 191, p. 15 ; b) Abel M., Robach Y., Bertolini J.C., Porte L., *Surf. Sci.*, 2000, 454-456, p. 1 ; c) Saint-Lager M.C. et al., *Surf. Sci.*, 2005, 587, p. 229.
- [9] Valcarcel A., Loffreda D., Delbecq F., Piccolo L., *Phys. Rev. B*, 2007, 76, p. 125406.
- [10] *L'Act. Chim.*, mai 2007, 320, p. 129.
- [11] Sorokin A.B., Kudrik E.V., Bouchu D., Bio-inspired oxidation of methane in water catalysed by N-bridged diiron phthalocyanine complex, *Chemical Communications*, 2008, p. 2562.

IRCELYON
Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon

IRCELYON • UMR5256
2 avenue Albert Einstein
F-69626 Villeurbanne cedex
Tél. : +33 [0] 472 445 300
Fax : +33 [0] 472 445 399
www.ircelyon.univ-lyon1.fr

Michel Lacroix, directeur
michel.lacroix@ircelyon.univ-lyon1.fr
Martine Diab, chargée de communication
martine.diab@ircelyon.univ-lyon1.fr

La pollution de l'air dans les espaces clos préoccupe

Minh-Thu Dinh-Audouin

A lors que la pollution de l'air extérieur a toujours fait partie des préoccupations sanitaires majeures, celle de l'air intérieur est restée longtemps mal connue, mais aujourd'hui et plus que jamais, elle est sérieusement prise en considération par les Pouvoirs publics des pays développés. En témoignent le Plan National Santé Environnement (PNSE) mis en œuvre en France depuis 2004 sous l'égide des ministères de la Santé et de l'Écologie, et dans un cadre plus large, le projet Large Analysis and Review of European Housing and Health Status (LARES), mené par le bureau européen de l'OMS, ou encore l'« indoor environments program » de l'Environmental Protection Agency⁽¹⁾ (EPA) aux États-Unis. Et pour cause, il s'agit d'un réel problème de santé public qui inquiète de plus en plus les professionnels de la santé, les scientifiques, les travailleurs... et tout habitant de son logement.

Nous le savons maintenant, l'air que nous respirons dans les environnements clos – habitats, transports, lieux de travail... – est rempli d'une multitude de polluants dont certains font déjà l'objet de réglementations. Le souci de protéger habitants et travailleurs se justifie pleinement quand on sait que nous passons en moyenne 80 % de notre temps dans ces espaces clos. De nombreux symptômes observés – irritations, obstructions nasales, sécheresses de la gorge et de la peau, migraines, toux – et pathologies, allant des allergies aux cancers et maladies respiratoires, seraient liés à des expositions, par inhalation à court ou long terme, à un certain nombre de polluants de l'air intérieur, qu'ils soient d'origine extérieure ou intérieure.

Ainsi le radon, présent dans certaines régions rocheuses, pénètre dans les logements à travers les porosités et fissures des sols de mauvaise qualité. Ce gaz radioactif, à l'origine de cancers pulmonaires, est rigoureusement contrôlé en France depuis 1994. Concernant les polluants d'origine intérieure, on pense au malheureux cas de l'amiante, dont l'utilisation est interdite en France depuis 1997. Ce matériau utilisé dans

l'isolation thermique et acoustique, devenant pulvérulent lorsqu'il se dégrade, serait à l'origine de fibroses pulmonaires, voire de cancers de la plèvre. Un autre polluant également contrôlé aujourd'hui est le monoxyde de carbone, gaz mortel produit lors de combustions incomplètes dans d'anciens systèmes de chauffage.

Les polluants chimiques en ligne de mire

Si des normes de construction pour les bâtiments sont maintenant bien établies et nous protègent mieux de certains polluants, nous ne sommes pas à l'abri d'une exposition continue à de nombreux agents chimiques qui peuplent notre toit. Restés encore mal connus jusqu'à récemment, les composés organiques volatils (COV) se révèlent être les polluants les plus nombreux et variés. Ainsi peuvent se dégager de nos propres meubles (bois aggloméré), parquets, revêtements et tissus, des molécules volatiles : hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, alcools, éthers de glycols, aldéhydes et cétones (voir *encadré* et *illustration*). Bien que l'on ait pu associer certains composés comme le benzène ou le chlorure de vinyle à des cas de leucémie et suspecter certains éthers de glycol d'atteintes de la reproduction, les mécanismes d'action des COV sont peu connus, et encore moins leurs seuils d'innocuité. Ce peu de connaissance scientifique empêche d'asseoir une réglementation concernant ces polluants chimiques, spécifiques de l'environnement intérieur.

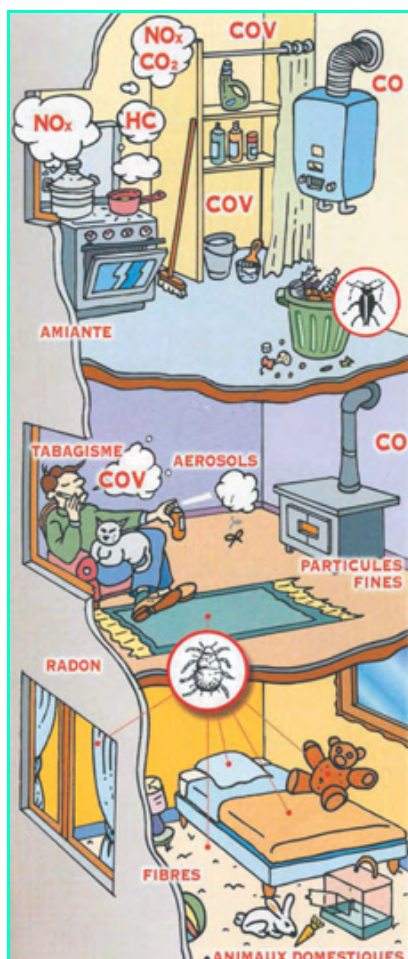
La nécessité de mobiliser les scientifiques – chimistes, biologistes, toxicologues... – se concrétise par l'établissement, dans le cadre du PNSE, de programmes de recherche en France. Ainsi l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)⁽²⁾, créé en 2001 par les ministères du Logement, de la Santé, de l'Écologie ainsi que par l'ADEME⁽³⁾ et le CSTB⁽⁴⁾, étudie de près les origines et les dangers de la pollution



© Photo : Marie Chartier.

Les COV : quel polluant se dégage de quoi ?

- Désodorisant, parfum d'intérieur, produit d'entretien : (+/-) α -pinène, limonène
- Antimite, taupicide : 1,4-dichlorobenzène
- Laques, peintures, vernis, savons, cosmétiques : 1-méthoxy-2-propanol
- Fongicides, herbicides, traitement du bois : 2-butoxyéthanol
- Carburants, fumée de cigarette, produits de bricolage, d'ameublement, de construction et de décoration : benzène
- Parquet, solvants : butylacétate
- White-spirit, colles pour sol, cires, vernis à bois, sol, moquettes, tapis : cyclohexane, toluène, undécane
- Matières plastiques, matériaux isolants, carburants : styrène
- Nettoyage à sec, moquettes, tapis : tétrachloroéthylène et autres...



© Qualité de l'air à l'intérieur des logements ; source APPA, d'après un schéma de J. Touvet.

intérieure. L'une des études scientifiques, coordonnée par l'AFSSET⁽⁵⁾, a porté en particulier sur le formaldéhyde, polluant majeur présent dans toutes les pièces des logements, que l'OMS a classé en 2004 parmi les cancérigènes avérés, et dont les mécanismes d'action sur l'organisme sont maintenant connus. Et pour la première fois, des « valeurs guides (en concentrations) » ont été établies en 2007 pour le formaldéhyde.

De telles références auront vocation à interpeller les constructeurs de meubles et de bâtiments, qui seront désormais amenés à étiqueter leurs produits et à opter pour

des matériaux de substitution moins polluants. De plus, la directive européenne REACH, entrée en vigueur en juin 2007, devrait faire évoluer une situation où les industries chimiques n'ont que très peu d'obligation de fournir les informations permettant de prévoir la présence de substances nocives dans les bâtiments. Et le but que s'est donné le PNSE à l'horizon 2010 est un étiquetage de 50 % des matériaux de construction mis sur le marché, avec une volonté à terme d'harmoniser les réglementations à l'échelle européenne, et pourquoi pas mondiale.

Une question d'hygiène de vie

Faut-il encore citer les nombreux polluants de l'air intérieur directement liés à nos activités quotidiennes et à notre propre comportement ? Tabac, produits de nettoyage, cuisine, animaux de compagnie, bougies, encens, cosmétiques, aérosols, etc. Quand les peintures sans odeur se font oublier, quand parfois même les odeurs les plus agréables – détergent citronné ou diffuseurs de parfum – sont encore psychologiquement synonymes d'air sain et peuvent faire oublier d'ouvrir les fenêtres, et au final encourager au calfeutrement... À ce niveau, il n'est assurément plus question de règlement ni d'étiquetage, encore moins de peur déraisonnée, mais simplement d'hygiène de vie et de réflexes à acquérir : séparer les espaces de vie des travaux ménagers ou de bricolage, ne pas stocker un grand nombre de produits de nettoyage au même endroit ou encore éviter de faire profiter aux femmes enceintes, aux enfants et aux personnes âgées, en somme aux plus sensibles, de la fumée de votre cigarette...

- (1) Environmental Protection Agency (EPA) : www.epa.gov/iaq/aboutus.html
- (2) Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) : www.air-interieur.org
- (3) Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) : www.ademe.fr
- (4) Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) : www.cstb.fr
- (5) Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) : www.afsset.fr



Minh-Thu Dinh-Audouin
est chef de rubrique
à *L'Actualité Chimique**.

* dinh@lactualitechimique.org



FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE
CHIMIE ET SANTÉ
 Au service de l'Homme
1^{er} octobre 2008
 Maison de la Chimie – 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris







10 conférences et débats ouverts à la presse, au public au sens le plus large (scolaire et universitaire), au-delà du cercle des scientifiques et spécialistes, afin de permettre à chacun de mieux apprécier le rôle actuel et futur de la chimie dans ce domaine prioritaire pour nos concitoyens qu'est la santé.

Programme et inscription gratuite : www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-sante




Prix et distinctions

Médaille d'or 2008 du CNRS



© CNRS Photothèque/
Christophe Lebedinsky

Cette haute distinction a été décernée à **Jean Weissenbach**, généticien de renommée internationale, à l'origine de la première carte génétique humaine de haute résolution.

Grâce à cet outil de référence, des centaines de gènes associés à des maladies génétiques ont pu être découverts, ouvrant la voie au diagnostic précoce de pathologies. À la tête du Genoscope depuis 1997 et de l'UMR Génomique métabolique (Université d'Evry/CNRS/CEA), il a depuis quelques années réorienté son laboratoire vers l'étude des micro-organismes de l'environnement à l'origine des biocatalyseurs nécessaires à la chimie de demain.

• Source : CNRS

Prix de l'Académie des sciences
Lauréats 2008

- **Grande médaille** (la plus haute distinction attribuée chaque année) : **Susan Solomon** (Division des sciences chimiques de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) et professeur associée à l'Université du Colorado, E.-U.). Leader dans le domaine de la recherche atmosphérique et du climat, ses travaux ont permis de comprendre les processus qui ont conduit à la destruction de l'ozone au-dessus des pôles.

- **Prix du CEA** : **Jean Riess** (ancien professeur à l'Université de Nice et de San Diego (CA, E.-U.)), **Paul Rigny** (ancien directeur du Laboratoire de chimie physique et de séparation isotopique au CEA, ancien directeur du Département des Sciences chimiques du CNRS) et **Alain Tressaud** (directeur de recherche au CNRS, Institut de chimie de la matière condensée, Bordeaux), pour leurs recherches effectuées sur le fluor en chimie organique, chimie physique et chimie du solide. (Ndlr : toutes nos félicitations à notre actuel rédacteur en chef !).

- **Prix Émile Jungfleisch** : **Jean-Pierre Majoral** (directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse).

- **Prix fondé par l'État** : **Anny Jutand** (directeur de recherche CNRS, ENS Paris).

- **Prix Grammaticakis-Neuman** :

Jean-Pierre Desvergnès (directeur de recherche CNRS, Institut des sciences moléculaires, Université de Bordeaux I).

- **Prix Labbé** : **Jean Bernadou** (professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse, Laboratoire de chimie de coordination).

- **Prix Paul Pascal** : **Philippe Sautet** (directeur de recherche CNRS, ENS Lyon).

• Plus d'information et autres prix :
http://www.academie-sciences.fr/prix/prix_2008.htm

Prix Pierre Potier 2008

Le 1^{er} juillet, Luc Chatel, secrétaire d'État chargé de l'Industrie et de la Consommation, Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, Bernard Chambon, président de l'UIC et Armand Lattes, président de la Fédération Française des sciences de la Chimie (FFC), ont remis aux lauréats les prix de cette 3^e édition :

- **Trophée à Arkema**, pour son Pebax®

Rnew, un polymère de haute performance à base d'huile de ricin, qui affiche un taux de carbone renouvelable proche de 90 %. Plus léger, solide, résistant au froid et aux chocs, il est particulièrement approprié aux chaussures de sport et de ski.

- **Trophée à Derivery**, pour sa gamme de peintures nommée Natura. Cette peinture 100 % écologique est formulée avec des matières premières naturelles non nocives, biodégradables et renouvelables. Les emballages et résidus de cette peinture performante se traitent en outre comme des déchets ménagers.



- **Médaille à la société Récupyl**, pour son procédé de recyclage des batteries lithium ion par voie hydrométallurgique, à température ambiante. Cobalt, lithium, cuivre... utilisés dans les téléphones portables, ordinateurs et autres appareils sont ainsi récupérés avec succès au plus près des lieux de production des déchets. Après un premier site de traitement à Singapour, cette PME poursuit avec dynamisme son développement à l'international.

- **Médaille à BASF** pour Ecovio®, son « plastique bio » issu de matières premières renouvelables et intégralement biodégradable. À base d'acide polylactique (PLA) extrait du maïs, ce plastique qui ne produit pas de CO₂ lors de sa décomposition est notamment utilisé pour les films agricoles et les sacs pour compost.

Depuis la création du prix, qui récompense l'« innovation en chimie en faveur du développement durable », près de 80 dossiers ont été examinés, en provenance de grands groupes industriels mais aussi de PME/PMI, montrant ainsi le dynamisme de la chimie française.

Recherche et développement

Stocker l'information
dans des nanoparticules

Nanoparticules présentant une transition de spin.

Les matériaux moléculaires sont connus depuis bien longtemps pour leurs propriétés physiques originales. Certains peuvent, par exemple, changer de couleur ou de magnétisme sous l'effet d'une perturbation extérieure comme la température, la lumière ou la pression. Cette bistabilité permet d'envisager le stockage d'information binaire dans des structures de dimensions moléculaires (taille nanométrique), bien en deçà de celles des composants électroniques conventionnels dans lesquels 70 nm² sont nécessaires pour stocker un bit d'information. Dans cette perspective, mettre en forme des composés à l'échelle nanométrique est incontournable mais présente bien des difficultés. Tout d'abord, il est très difficile de prédire et de contrôler la taille des particules nanométriques que l'on souhaite synthétiser. De plus, on constate que les propriétés du matériau massif disparaissent en dessous d'une certaine taille critique. Il faut donc trouver un compromis entre miniaturisation et conservation des propriétés. D'où l'importance de pouvoir contrôler et moduler la taille des nanoparticules synthétisées.

Recherche française :
les défis d'une transformation
Débattre, comprendre, préparer l'avenir

1-2 octobre 2008, Paris

• [www.aspert.fr/colloques/
programme_colloque2008.pdf](http://www.aspert.fr/colloques/programme_colloque2008.pdf)

Des chercheurs de l'Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (CNRS-Université Paris Sud 11) viennent de mettre au point une voie de synthèse originale, utilisant une approche « bottom-up »*, en opérant dans le milieu confiné d'une microémulsion. Dans ces conditions, les chercheurs obtiennent des nanoparticules dont ils contrôlent et modulent la taille, et donc les propriétés, en ajustant les paramètres de synthèse. Ils ont ainsi réalisé des nanoparticules d'un complexe de fer présentant une transition de spin proche de la température ambiante dans son état massif. En utilisant cette voie de synthèse, ils ont obtenu des particules de 8 et de 14 nm de diamètre. Les particules de 8 nm de diamètre ne présentent plus de transition de spin. Par contre, on retrouve cette propriété dans les particules de 14 nm qui passent, de manière réversible, d'un état magnétique haut spin à un état bas spin non magnétique, à une température proche de la température ambiante (- 8 °C).

Même si nous sommes encore loin de l'ordinateur moléculaire, un pas important vient d'être franchi dans la synthèse de nanoparticules dont on sait maintenant contrôler la taille pour qu'elles conservent les propriétés qui font tout l'intérêt du matériau lorsqu'il est sous forme massique.

* Approche « bottom-up » : mode de synthèse « ascendant » qui permet de faire croître l'assemblage des atomes jusqu'à une taille contrôlée.

• Réf. : F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chemistry*, en ligne le 01/07/08.
Courriel : mallah@icmo.u-psud.fr
Source : CNRS

Enseignement et formation

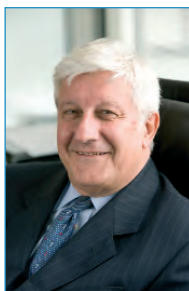
CPE Lyon labellisée Euromaster

C'est la première fois qu'une école française reçoit ce titre. Ce label européen, géré par le réseau ECTNA (European Chemistry Thematic Network Association) reconnaît la qualité de la formation en chimie et récompense l'établissement, sa gestion, ses enseignants et son organisation européenne. Les diplômés de l'École supérieure Chimie Physique Électronique de Lyon seront donc reconnus « European Chemists ».

• <http://www.cpe.fr/fr2/default.asp>

Industrie

Un nouveau président pour l'UIC



Le 20 juin dernier, **Bernard Chambon** a été élu président de l'Union des Industries Chimiques. Après plusieurs années chez Rhône-Poulenc Chimie où il a occupé différents postes de direction des ressources humaines, il intègre Rhodia en 1998 où il est aujourd'hui directeur général adjoint en charge de la communication, des affaires publiques, de la sûreté et du développement durable. « *Ma présidence [...] s'inscrit dans le prolongement du travail remarquable accompli par Alain Devic au cours des quatre années de ses mandats [...]* » a-t-il déclaré. Parmi ses objectifs : développer les actions en faveur des PME, soutenir les pôles de compétitivité, et améliorer l'image de la chimie au sein du public.

• www.uic.fr

La chimie au quotidien

UPMC : Horizon 2012...

L'Université Pierre et Marie Curie ouvre ses portes au public les **25 et 26 septembre** pour présenter les grands enjeux scientifiques et les impacts de sa recherche sur la société. Après la table ronde d'ouverture qui rassemblera autour de Jean-Charles Pomerol, président de l'UPMC, les représentants des universités françaises, du CNRS, de l'Inserm..., quatre autres tables rondes, animées par ses meilleurs

chercheurs, aborderont les grandes problématiques liées à l'ingénierie, l'énergie, l'environnement et la santé.

• www.upmc.fr

Un colloque pour la parité

Le **15 novembre à Grenoble**, dans le cadre de la Fête de la Science, l'association « Femmes et Sciences », l'Association pour la parité dans les métiers scientifiques et techniques (APMST Grenoble) organisent en partenariat avec la Mission pour la place des femmes au CNRS un colloque sur les perspectives scientifiques des jeunes intitulé « Filles et garçons en sciences et techniques, un enjeu européen et planétaire ». Débats et table ronde porteront sur la diversité dans les métiers scientifiques, les choix d'orientation et les stéréotypes, la place des femmes en sciences et techniques en Europe.

• femmes.sciences@orange.fr

Pour devenir éco-citoyen

Selon l'Ademe (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie), 50 % des émissions de CO₂ en France sont le fait des ménages. Pour prétendre à un mode de vie durable, chaque citoyen devrait diviser par 4 ses émissions. C'est pourquoi l'agence met en ligne un dossier consacré à l'éco-consommation pour nous aider à devenir éco-responsable : trouver le bon produit, avoir les bons gestes, etc.

• www.ademe.fr/eeco-consommation



Fête de la Science

7-23 novembre 2008

www.fetedelascience.fr

Des multicouches multi-citées...

Gero Decher, directeur adjoint de l'Institut Charles Sadron (Strasbourg) peut être fier : son article paru dans *Science* en 1997 a dépassé fin juillet les 2 800 citations dans des revues internationales de référence et est le plus cité, dans le domaine de la chimie, parmi toutes les publications parues dans *Science* ou *Nature* ces dix dernières années : un très beau record le plaçant à la 8^e place des publications les plus citées en chimie, toutes revues confondues. Il est ainsi le seul français depuis ces dix dernières années à figurer parmi « le top 10 » des articles les plus cités au monde dans ce domaine.

• Decher G., Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, *Science*, 29 août 1997.
Source : CNRS

Retrouvez la suite de cette rubrique sur www.lactualitechimique.org, en téléchargement libre sous format pdf via le sommaire en ligne de ce numéro.

Livres

**Toxicologie (2^e éd)**

A. Viala, A. Botta (coord)
1 122 p., 250 €
Éditions Tec & Doc, 2007

Cette nouvelle édition de l'ouvrage de 2005, profondément remaniée et enrichie, est une œuvre collective de 42 auteurs, toxicologues fondamentaux et praticiens. Le livre s'articule essentiellement autour des programmes du concours d'internat en pharmacie, du concours d'ingénieurs des laboratoires de la police scientifique, et des enseignements dispensés dans les facultés de médecine, de pharmacie et de sciences. Le public visé est donc large et divers, ce qui implique une recherche parmi les 73 chapitres de l'ouvrage guidée par les besoins ou les intérêts du lecteur ; recherche facilitée par des index, général et par produits, fort précis et complets. Le lecteur qui ferait une lecture continue, de la première à la dernière page, comme celui en charge de l'analyse de l'ouvrage, en tirerait peut-être l'impression de vivre dangereusement, à la maison ou au jardin, en ville ou à la campagne, sous nos climats ou ailleurs. Nous sommes cernés par les toxiques. Mais connaître le risque n'est-il pas le meilleur moyen de le maîtriser ?

L'ouvrage se divise en trois parties de volume inégal : la toxicologie générale (31 chapitres), la toxicologie analytique (4 chapitres), la toxicologie monogra-

phique (38 chapitres), dans lesquelles on peut se demander ce que le lecteur chimiste (qui ne semble pas être particulièrement visé par les auteurs) ira chercher en premier ; exercice plein de subjectivité.

De la toxicologie générale, pour sa culture générale et pour connaître les fondements de la discipline avec laquelle il doit ou devra dialoguer, il lira avec profit les premiers chapitres : définitions, effets toxiques, génotoxicité et mutagenèse, cancérogenèse chimique, tératogénèse, immunotoxicologie, notions de toxicocinétique et de pharmacocinétique, toxicologie industrielle et vétérinaire. Il laissera probablement dans un premier temps les actions sur les principaux organes, mais retiendra les chapitres plus généraux sur l'éco-toxicologie, la pollution de l'air, des eaux et des sols, les déchets. Le chapitre sur les notions de radiotoxicologie et de radiopathologie associée mérite une attention particulière par la qualité de sa documentation et par les points de vue originaux sur la toxicologie des radiations, souvent en rupture avec des idées couramment admises.

Dans les quatre chapitres de la deuxième partie, le chimiste analyste se sentira en territoire familier. Comme l'analyse toxicologique est la source de diagnostics et de preuves judiciaires, les protocoles analytiques et les critères de validité des méthodes trouvent une place importante. Mais n'est-ce pas le cas dans la plupart des laboratoires d'analyse ?

Dans la troisième, monographique, on ira piocher suivant les besoins du moment. Pour le chimiste, les solvants ou quelques intermédiaires de synthèse (dérivés aminés ou nitrés par exemple) font partie des produits à risque du laboratoire. Ce qui est écrit sur certains métaux et non métaux ou sur la toxicologie des matières plastiques sera lu avec profit par les

chimistes travaillant sur la pollution. Mais assurément, le dernier chapitre sur la toxicologie des nanomatériaux retiendra toute l'attention ; notons que ceux-ci échappent pour l'heure à la réglementation européenne REACH et que les données sur leur toxicologie sont parcellaires et souvent absentes. Ce chapitre illustre bien le processus en cours d'élaboration de connaissances toxicologiques sur ces objets nouveaux qui suscitent bien des enthousiasmes et peut-être aussi bien des aveuglements. Leurs propriétés, liées à leur composition et aux effets de taille et d'organisation, ouvrent la voie à de nouvelles approches conceptuelles dans le domaine de la toxicologie. Nul doute que la 3^e édition de l'ouvrage apportera des éléments nouveaux qui seront la source de l'enrichissement des réglementations. Les chimistes pourront éventuellement établir un échange utile avec les toxicologues sur cette question.

Cet ouvrage, certes pas exhaustif (comment pourrait-il l'être ?), a certainement sa place dans la bibliothèque d'un laboratoire de chimie. Au moment où REACH, dans l'industrie comme dans la recherche fondamentale, oblige à s'interroger de nouveau sur l'impact des produits sur la santé et l'environnement, tout ce qui peut épauler les démarches nouvelles est bien venu. Mais il pose aussi, indirectement, des questions sur lesquelles la communauté chimique doit s'interroger : ne faut-il pas dans le cursus de formation des chimistes, chercheurs ou ingénieurs, introduire un solide module de toxicologie ? Quel doit en être son contenu (il ne s'agit pas de faire des chimistes de médiocres toxicologues) ? Comment approfondir le dialogue entre chimie et toxicologie ? Les réponses ne sont pas évidentes. Il est bon qu'un ouvrage nous incite à y travailler.

Pierre Vermeulin

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



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

N° 906 (juillet-août-septembre 2008)

- La fonderie d'art, par F. Michel, J.-P. Michel.
- Un autre point de vue sur les traces thermiques, par J.-M. Laffaille.
- Coca, Mentos... et compétences, par P. Delsate.
- La Main à la Pâte, oui mais avec la Tête !, par J.-P. Perez.

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

Rouen, 27-30 octobre 2008 : 56^e Journées nationales de l'UdPPC
<http://rouen2008.udppc.asso.fr>

Retrouvez la suite de cette rubrique sur www.lactualitechimique.org,
en téléchargement libre sous format pdf via le sommaire en ligne de ce numéro.

Compte rendu de l'Assemblée générale (Paris, 23 juin 2008)

Rapport moral du Président O. Homolle

À l'occasion de cette Assemblée générale, je voudrais vous présenter un **bref rapport des activités de la Société Française de Chimie en 2007**.

Depuis toujours, les activités de la SCF sont principalement développées par les **divisions scientifiques**, les **sections régionales** et les **groupes thématiques**. C'est à travers ces trois entités que notre association vit vraiment, et je ne peux pas dans un rapport aussi bref détailler le dynamisme et les actions de chacune des entités. À noter seulement la section Ile-de-France, qu'Edmond Amouyal a entrepris de redynamiser depuis le dernier trimestre 2007.

En plus des prix proposés par les divisions scientifiques, la SCF a décerné en 2007 plusieurs **prix d'envergure nationale et internationale** : prix le Bel à Marc Lemaire et Bernard Meunier, prix Süe à Georges Hadzioannou, prix Félix Trombe à Jean-Pierre Collinet, prix Franco-Italien à Dante Gatteschi (Florence), prix Franco-Polonais à Jerzy Pielaszek (Varsovie), prix Franco-Britannique à Malcom Green (Oxford).

En ce qui concerne **L'Actualité Chimique**, notre revue est de plus en plus reconnue et continue d'offrir aux chimistes français des articles de très bonne qualité et des numéros spéciaux thématiques très appréciés des adhérents de la SCF. Le journal a aussi introduit des « dossiers » pédagogiques qui semblent avoir un très vif succès, notamment auprès des élèves et professeurs des classes préparatoires.

Les communiqués **SFC Infos** permettent de diffuser efficacement et très régulièrement beaucoup d'informations, et cet outil de communication est très apprécié de l'ensemble de nos adhérents. De même, notre **site Internet** connaît un succès grandissant, avec un taux de connections très impressionnant, de l'ordre de 3 000 visiteurs par jour.

Au niveau des **relations européennes**, l'année 2007 a été plus calme que 2006, puisqu'il n'y avait pas cette année de congrès EuChemS, qui constitue l'événement européen majeur. Le prochain congrès EuChemS aura lieu en septembre 2008, à Turin.

Par contre, le congrès SFC07 qui a eu lieu en juillet 2007 a été l'occasion d'organiser une **réunion des C6**, les six sociétés savantes de chimie les plus importantes dans le monde (American Chemical Society, Royal Society of Chemistry, Chemical Society of Japan, German Chemical Society, Dutch Chemical Society, French Chemical Society). Cette réunion a permis à ces sociétés de se mettre d'accord sur l'orientation de leurs efforts pour la promotion de la chimie, notamment en se

dirigeant vers le développement durable.

Le **nombre de publications françaises dans les journaux européens** augmente régulièrement, et nous nous en réjouissons tous. Cependant, je me permets d'insister sur la nécessité d'encourager encore plus cette tendance. Ces revues européennes jouent un rôle clé pour les chimistes européens en leur apportant plus de visibilité, et c'est pourquoi la SCF soutient un certain nombre d'entre elles. Mais il est primordial que les chimistes français concourent au maximum au développement de ces revues et à leur notoriété en leur proposant des articles intéressants. D'autre part, la publication d'articles de chimistes français dans ces revues est une source non négligeable de revenus pour la SCF.

À noter que la SCF poursuit aussi sa politique de **développement de partenariats** : par exemple, un accord de partenariat tarifaire a été engagé entre *L'Actualité Chimique* et *La Recherche*. Au niveau européen, plusieurs accords ont été signés, avec différents pays de l'Est notamment. Ces accords, qui sont aujourd'hui surtout des accords de principe pour envisager des projets communs, sont très importants pour le développement de l'envergure européenne de la SCF ; ils favoriseront les échanges internationaux pour les jeunes chimistes de demain.

Un événement phare de l'année 2007 fut bien sûr le **congrès SFC07**, organisé en juillet 2007 à l'occasion des 150 ans de la SCF. Ce congrès a rassemblé 543 scientifiques, sur le thème « Futur de la Chimie, Chimie du Futur ». Des intervenants européens de très haut niveau, de disciplines variées de la chimie, ont offert aux participants des conférences particulièrement intéressantes. Comme je l'ai déjà indiqué, ce congrès a aussi été l'occasion de réunir les présidents des six sociétés de chimie les plus importantes dans le monde. Les 150 ans de la SCF ont aussi été célébrés par la publication d'un **livre des présidents de la SCF**, « *Itinéraires de chimistes* ». Cet ouvrage retrace le cursus des grands noms de la chimie française et des personnalités qui se sont succédées à la présidence de notre association pendant 150 ans.

L'organisation de ces divers événements ont occasionné un coût d'environ 70 k€, mais qui avait été budgété bien en avance et n'a pas posé de difficulté dans les comptes de la SCF.

Depuis le mois d'avril 2006, une procédure de **changement de nom** pour la SCF est en cours. Cette procédure a pris fin en avril 2008 et la SCF s'appelle désormais officiellement la **Société Chimique de France** (SCF). Pour rentrer plus dans les détails, l'autorisation verbale avait été donnée en juillet 2007, et l'autorisation définitive accordée en avril 2008. Une campagne de

communication sur ce changement de nom et l'utilisation du nouveau terme sera lancée fin juin-début juillet 2008.

Au niveau international, nous sommes tous particulièrement heureux et fiers de voir Nicole Moreau au poste de vice-présidente de l'**IUPAC** depuis le mois d'août 2007. D'autant plus que cela positionnera particulièrement bien la France et la SCF pour l'année internationale de la chimie qui devrait avoir lieu en 2011.

Pour revenir à la France, **plusieurs rapprochements** ont eu lieu avec d'autres sociétés savantes, telles que la **SFM** (Société Française de Mathématiques) et la **SFP** (Société Française de Physique), ainsi qu'avec la **Fédération Gay-Lussac**. Dans le contexte actuel, il est indispensable de trouver des synergies et de mutualiser nos efforts pour la promotion de la chimie. Ce type de rapprochement sera indéniablement très profitable aux chimistes français.

En interne, vous n'êtes pas sans savoir que le **Bureau de la SCF** a été renouvelé en novembre 2007, et chacun s'implique dans la SCF avec enthousiasme et dynamisme.

L'une des priorités qui nous incombe est bien entendu de lutter contre l'érosion lente mais indéniable et régulière du nombre de nos adhérents. Une légère augmentation des effectifs a été constatée en 2007, mais certainement grâce au congrès SFC07 qui a attiré un certain nombre de personnes. Il paraît donc primordial d'entamer une **réelle démarche de redynamisation de la SCF** et de bien veiller à répondre aux attentes des chimistes français.

Dans cet état d'esprit, la SCF a décidé cette année d'essayer de se rapprocher encore plus des étudiants en chimie. **Des rapprochements** fructueux ont ainsi été établis avec **trois grandes écoles de chimie**, et cette expérience sera certainement poursuivie largement.

Comme vous le voyez, l'année 2007 a donc été riche en activités et événements, et le Bureau comme moi-même, nous tenons encore une fois à remercier chaleureusement toutes les personnes qui y ont contribué.

Quelles sont les **perspectives** qui s'ouvrent pour **2008** ?

Comme je l'ai indiqué précédemment, la **priorité numéro 1** est de redonner l'**envie** aux chimistes français **d'adhérer** à notre association. Il faut absolument **augmenter** notablement le **nombre de nos adhérents**, et c'est un vrai challenge pour chacun d'entre nous, qui sommes les véritables ambassadeurs de la SCF. Parce que la SCF le vaut bien !!!

Bien entendu, nous n'attirerons pas de nouvelles personnes si nous ne sommes pas en mesure de répondre aux attentes des chimistes français et d'assumer nos missions de représentation de ces chimistes. **Un groupe de réflexion stratégique** a ainsi

été mis en place, pour faire un état des lieux des besoins et des attentes des chimistes, des points forts et des points faibles de la SCF, et enfin faire des propositions pour accroître l'efficacité de notre association. Je ne rentre pas plus dans le détail de ces propositions, car elles feront l'objet d'une discussion lors du CA qui aura lieu tout à l'heure.

D'autre part, il faut noter dès à présent que **la Maison de la Chimie** a offert à la SCF la possibilité d'être hébergée dans ses locaux dans des conditions particulièrement avantageuses. Ce point va être également discuté lors du CA qui aura lieu tout à l'heure.

Enfin bien sûr, n'oublions pas le **changement effectif de nom de la SFC pour la SCF**, qui aura lieu dès cet été 2008 (avec une communication qui débutera fin juin-début juillet).

Ces différentes initiatives devraient nettement contribuer à la redynamisation de la SCF, pour laquelle j'entrevois un avenir très engageant !

Rapport du Trésorier (B. Pierrelle)

Comptes de l'exercice 2007

L'année 2007, globalement, dégage un résultat bénéficiaire de 83 473 €, à comparer à un résultat positif de 33 505 € en 2006. Ce résultat net 2007 n'est pas affecté par le déficit financier constaté (72 250 €) sur les manifestations de juillet 2007 (congrès national SFC07 et réunion du C6) puisqu'il a été compensé comptablement à due concurrence par la reprise de provisions constituées antérieurement dans cette éventualité.

À propos du compte de résultats 2007, il y a lieu de noter :

- Côté « Recettes d'exploitation », une stabilité du cumul des postes « Cotisations et abonnements » à *L'Actualité Chimique*.

- Côté « Dépenses d'exploitation », dans les frais de l'immeuble, la prise en charge à hauteur de 44 000 € du coût total de rénovation et de mise en conformité de l'ascenseur du siège social.

Concernant le bilan au 31/12/2007, il n'y a aucun changement notable par rapport à celui arrêté au 31/12/2006, tant en ce qui concerne la composition de l'actif que celle du passif.

Le Commissaire aux comptes déclare n'avoir aucune observation à formuler sur les comptes : ils fournissent une image fidèle de l'exploitation annuelle 2007 et du patrimoine de la SCF au 31/12/2007.

Budget 2008

Le budget 2008 ne prend en considération aucune manifestation scientifique de nature exceptionnelle.

Sur des bases de fonctionnement structurel normal, il fait apparaître un excédent d'exploitation de 24 580 €.

Approbation des résolutions

Les quatre résolutions suivantes ont été votées à l'unanimité :

Résolution n° 1

Ayant pris connaissance du compte d'exploitation de l'exercice 2007 et du bilan au 31 décembre 2007, arrêtés par le Conseil d'administration, du rapport du Trésorier et de celui du Commissaire aux comptes, l'Assemblée générale approuve les dits comptes, se clôturant par un bénéfice de 83 473,73 €. Elle donne quitus de leur mandat aux membres du Conseil d'administration.

Résolution n° 2

L'Assemblée générale approuve l'affectation suivante du bénéfice de l'exercice 2007, soit 83 473,73 € :

1. au compte « Fonds associatifs sans droit de reprise » : 10 % des revenus des biens de l'association (article 15-3 des statuts) diminués des sommes allouées aux Grands Prix (article 7 du Règlement intérieur), soit la somme de 7 135,38 € ;

2. au compte « Report à nouveau » le solde, soit 76 338,35 €, conduisant au résultat 2007 à affecter, soit 83 473,73 €.

Cette affectation faite, le compte « Fonds associatifs sans droit de reprise » passera de 1 771 834,01 € au 31/12/2006 à 1 778 969,39 € au 31/12/2007. Quant au « Report à nouveau », il passera, aux mêmes dates, de 214 696,16 € à 291 034,51 €.

Résolution n° 3

Ayant pris connaissance du compte du résultat prévisionnel pour l'exercice 2008, l'Assemblée générale approuve ce budget dégageant un bénéfice de 24 580 €.

Résolution n° 4

Constatant que les résultats reportés des exercices 2004 à 2007 (98 431,54 €) ont permis de reconstituer le prélèvement, autorisé par l'autorité de tutelle, de 77 000 € effectué en 2004 sur la Dotation (« Fonds associatifs sans droit de reprise »), l'Assemblée générale approuve la décision de virer à ce poste le solde de 73 000 €, devenant sans objet à la clôture des comptes de l'exercice 2007 et figurant au bilan sous la rubrique « Prélèvement pour fonctionnement général ». Suite à ce virement, le compte « Fonds associatifs sans droit de reprise » passera de 1 778 969,39 € (Résolution n° 2) à 1 851 969,39 € au 31 décembre 2007.

Jean-Claude Brunie, Secrétaire Général

Le professeur Jerzy Pielaszek honoré lors de la journée de la section Ile-de-France

Le 4 juin dernier, en présence d'Alain Devaquet, ancien ministre de la Recherche et de l'Enseignement supérieur, d'Armand Lattes, président de la FFC et d'Edmond Amouyal, président de la section Ile-de-France, Olivier Homolle, président de la SCF, a remis le **prix franco-polonais 2007** à Jerzy Pielaszek, professeur à l'Institut de Chimie Physique de Varsovie et directeur du Centre scientifique parisien de l'Académie polonaise des sciences.

Grand spécialiste de la catalyse sur palladium, de l'EXAFS et de la diffraction des rayons X appliquée aux nanoparticules métalliques, Jerzy Pielaszek a étudié en particulier les interactions palladium-silicium que l'on peut observer quand les nanoparticules de palladium sont déposées sur silice. Artisan d'une coopération exemplaire avec les laboratoires français, c'est l'une des figures majeures des échanges scientifiques entre la Pologne et la France.

Le prix lui a été remis à l'issue de la journée scientifique « Des chimistes en Ile-de-France » qui a marqué – sous l'impulsion d'Edmond Amouyal – la relance des activités de cette section régionale. Au programme, quatre remarquables conférences de jeunes chercheurs de la région parisienne : Romain Dagnélie (CEA Saclay), Guylène Costentin (LRS, Paris 6), Valérie Alezra (ICMMO, Orsay), Christian Serre (Institut Lavoisier, Versailles), ainsi que l'excellente présentation de Gérald Djéga-Mariadassou (Paris) portant sur Jerzy Pielaszek au sein de la coopération scientifique franco-polonaise.



De gauche à droite : au 1^{er} rang : O. Homolle, J. Pielaszek, E. Amouyal ; au 2^e rang : A. Devaquet, V. Alezra, A. Lattes, C. Serre, R. Dagnélie, G. Costentin et G. Djéga-Mariadassou.

21-25 septembre 2008

IMEBORON XIII

*International meeting
on boron chemistry*

Platja d'Aro (Espagne)

• <http://www.icmab.es/XIIIimeboron>

21-25 septembre 2008

ISC 2008

*27th International symposium
on chromatography*

Munster (Allemagne)

• <http://www.isc2008.de>

28-30 septembre 2008

Inorganic materials conference

Dresdes (Allemagne)

• <http://www.im-conference.elsevier.com>

28 septembre-1^{er} octobre 2008

Green solvents

Progress in science and application

Friedrichshafen (Allemagne)

• <http://www.dechema.de/gspsa>

28 septembre-1^{er} octobre 2008 

SPICA 2008

*Symposium on preparative
and industrial chromatography*

Zurich (Suisse)

• <http://www.spica2008.ethz.ch>

28 septembre-2 octobre 2008

5th International conference on combinatorial and high- throughput materials science

Seeon (Allemagne)

• <http://events.dechema.de/seeon.html>

29 septembre 2008

EFEP0C 2008

*European forum on electrochemical
promotion of catalysis*

Oléron

• <http://www.efepoc.com>

30 septembre-2 octobre 2008

Mesurexpo

Paris-Nord Villepinte

• <http://www.mesurexpo.com>

1^{er} octobre 2008

Chimie et Santé

Au service de l'Homme

Paris

(voir p. 46)

• <http://www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-sante>

1^{er} octobre 2008

L'avenir du nucléaire

Paris

• <http://www.cnam.fr>

1-2 octobre 2008

10^e Journées Cathala-Letort

Le génie des procédés

au service de l'environnement

Toulouse

• <http://www.sfgp.asso.fr>

3-8 octobre 2008

Systems chemistry

ESF-COST research conference

Acquafredda di Maratea (Italie)

• <http://www.esf.org/conferences/08267>

4-8 octobre 2008

SPEA5

*5th European meeting on solar
chemistry and photocatalysis*

Palermo (Italie)

• <http://spea5.altervista.org>

7-9 octobre 2008

Maîtrise des risques

et sûreté de fonctionnement

Avignon

• <http://www.imdr.eu/lm16>

13-16 octobre 2008

Galerie 2008

*Solides ultra-divisés...
au-delà de leur surface*

Marcoule

• <http://www.galerie2008.org>

14-15 octobre 2008

Colloque Polymères et photovoltaïque

Bordeaux

• <http://recherche.enscpb.fr/lcpo/fr/>

Colloque%20photovoltaïque/colloque.html

16-17 octobre 2008 

2^e Journées

d'histoire industrielle

Mulhouse et Belfort

Thème : Industrie chimique et société
(XIX-XXI^e siècles)

• laurence.lestel@cnam.fr

20-22 octobre 2008

SAJEC 2008

*Symposium Sigma-Aldrich
jeunes chimistes*

Batz-sur-Mer

• http://www.sciences.univ-nantes.fr/sajec2008/site_sajec_2008/leexplorer/accueil.html

21-23 octobre 2008

Les lipides du futur

5^e Congrès de lipidomique

Compiègne

• <http://www.gerli.com/compiègne2008.htm>

22-25 octobre 2008 

Pesticides 2008

Marseille

• http://www.univ-provence.fr/document.php?project=pesticides_2008

27-30 octobre 2008

UDPPC 2008

*56^e Journées nationales de l'Union
des professeurs de physique
et de chimie*

Rouen

• <http://rouen2008.udppc.asso.fr>

29-31 octobre 2008 

CSA 2008

2^e Congrès des sciences analytiques

Casablanca (Maroc)

• <http://www.biocap.ma>

3-7 novembre 2008

Nanosafe 2008

*International conference on safe
production and use of nanomaterials*

Grenoble

• <http://www.nanosafe2008.org>

6-8 novembre 2008

IWAC 03

*3rd International workshop
on advanced ceramics*

Limoges

• <http://www.iwac03.fr>

21 novembre 2008 

Atelier Électrosynthèse organique

Paris

• <http://www.sfc.fr/GrElec/>

Atelier-Electrosynthese-08-11-21.pdf

25-27 novembre 2008

GFP 2008

*Colloque annuel du Groupe Français
d'études et d'applications des Polymères*

Lyon

Thèmes : Chimie et procédés des polymères pour un développement durable ; Polymères nanostructurés fonctionnels.

• <http://gfp2008.univ-lyon1.fr>

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

le dossier

Les progrès de la chimie moléculaire de l'uranium

Michel Ephritikhine



**l'actualité
chimique**

publié avec le n° 322 de L'Actualité Chimique, août-septembre 2008

Les progrès de la chimie moléculaire de l'uranium

Michel Ephritikhine

Résumé

La préparation de composés moléculaires de l'uranium ayant un degré d'oxydation ou une configuration non usuels, ou présentant une réactivité ou des propriétés physico-chimiques originales, fut possible grâce à l'utilisation de ligands jusqu'alors négligés dans la chimie des éléments f et à la mise au point de nouvelles réactions. La gamme et l'emploi des précurseurs ont été étendus, permettant la synthèse de dérivés métallo-organiques parmi lesquels les complexes amidures cationiques et thiolates sont particulièrement intéressants. Le développement de la chimie organométallique s'est accompli par le renforcement des familles classiques, en particulier avec l'introduction des ligands thiolate et hydruure, et par la création de nouvelles classes de composés, où les complexes « sandwichs » linéaires et coudés, « semi-sandwichs », « sandwichs mixtes » et « sandwichs inverses » occupent une place prépondérante. Les idées généralement acceptées sur la chimie des complexes de l'ion uranyle ont été révisées. L'exploration du magnétisme moléculaire des composés hétéropolynucléaires contenant un ion actinide a été inaugurée avec des complexes du type Cu_2U associés par des bases de Schiff. Les facteurs favorisant la différenciation des ions lanthanides et actinides trivalents ont été éclaircis. L'intérêt des complexes de l'uranium en synthèse organique et en catalyse a été confirmé.

Mots-clés

Uranium, lanthanides, actinides, organométalliques, metallocènes, uranyle, différenciation, catalyse, nucléaire.

Abstract

Advances in molecular uranium chemistry

The synthesis of molecular compounds of uranium which have an unusual oxidation state or configuration, or exhibit specific reactivity or physico-chemical properties, was possible by using ligands which were so far neglected in f elements chemistry and the design of new reactions. The number and variety of precursors were extended, allowing the preparation of metallo-organic derivatives, with the cationic amide and thiolate compounds being of special interest. The development of organouranium chemistry involved an enlargement of the classical families, in particular with the introduction of the thiolate and hydride ligands, and the creation of novel classes of compounds, where the linear and bent "sandwich", "semi-sandwich", "mixed sandwich" and "inverse sandwich" compounds occupy a prominent position. Some of the generally accepted ideas on the chemistry of uranyl complexes have been modified. The molecular magnetism of heteropolynuclear compounds containing an actinide ion was first explored with Schiff base complexes of the Cu_2U type. The factors favouring the differentiation of trivalent lanthanide and actinide ions were brought to light. The potential of uranium compounds in organic synthesis and catalysis was confirmed.

Keywords

Uranium, lanthanides, actinides, organometallics, metallocenes, uranyl, differentiation, catalysis, nuclear.

La chimie de l'uranium est le fruit d'une histoire originale, marquée par une série d'obstacles et d'avantages qui lui sont propres. Les projets industriels et militaires ont favorisé son développement dans des centres de recherche spécialisés bien équipés et bénéficiant d'un cadre pluridisciplinaire ; ce développement s'est toutefois accompli de façon inégale pour répondre aux problèmes les plus pressants. Les programmes principaux ont porté successivement sur la préparation de composés volatils pour la séparation isotopique de l'uranium, nécessaire à la fabrication du combustible nucléaire et de la bombe atomique, puis sur la séparation et l'élimination des déchets issus des centrales et de la destruction des armes. Ces recherches ont nourri les avancées de la chimie de l'uranium, mais en laissant dans l'ombre des pans entiers de cette discipline qui s'est trouvée, dans plusieurs de ses aspects, en retard par rapport à la chimie des autres métaux.

La chimie de l'uranium contribue largement, avec les catastrophes d'Hiroshima et de Tchernobyl, aux peurs et refus suscités par la chimie en général. Mais d'autres facteurs spécifiques agissent en sa défaveur. Les composés des éléments f et de l'uranium en particulier sont très oxophiles et se décomposent souvent rapidement en présence de traces d'eau et d'oxygène ; les expériences doivent être menées en atmosphère contrôlée avec des appareils (rampes à vide, boîtes à gants) et des procédés appropriés (purification des gaz et solvants, filtration, cristallisation) qui représentent un investissement important (figure 1). La manipulation de produits très faiblement radioactifs, ne demandant de ce fait aucune précaution particulière, ne peut se faire sans autorisations et contrôles qui apparaissent tatillons et fastidieux ; cette réglementation et ces contraintes, qui coûtent cher, ont entraîné la fermeture de plusieurs laboratoires en Europe. Si les recherches sont

assurées en grande partie par les programmes de l'énergie nucléaire, les autres sources de financement sont très limitées ; l'industrie chimique évitant d'utiliser des matériaux radioactifs, il est plus facile de produire et de vendre un catalyseur à base de terre rare que d'uranium !

Des signes clairs montrent cependant que, dès ses débuts, la chimie de l'uranium peut élargir et mieux exploiter son domaine, avec des perspectives variées. Cette situation est parfaitement illustrée par le développement de la chimie organométallique : le premier composé, Cp_3UCl (Cp = cyclopentadiényle, C_5H_5), est synthétisé en 1956, peu de temps après le ferrocène [1] ; l'uranocène (Cot_2U) (Cot = dianion du cyclooctatétrène, C_8H_8) est isolé en 1968 [2], tandis que la polymérisation stéréospécifique du butadiène catalysée par des complexes allyliques est décrite au début des années 70 (l'arrêt de l'exploitation industrielle de cette réaction pour des motifs écologiques porta sans doute un coup sévère à ces recherches) [3]. Ces découvertes révélèrent immédiatement le caractère unique des complexes de l'uranium, leur structure originale déterminée par la taille des ions et la participation des orbitales f dans la liaison métal-ligand, et leurs performances remarquables en catalyse. Pourtant, ce n'est que dans les années 80 qu'une attention plus soutenue et régulière est accordée à la chimie organométallique – et moléculaire en général – de l'uranium, conduisant à une évolution plus rapide et profonde. Les progrès en ce début de siècle sont spectaculaires, avec l'émergence de structures et de réactions qui étaient insoupçonnées ou réputées inaccessibles, soulevant des problèmes théoriques ardues [4].

Nous présentons ici les développements les plus récents de la chimie moléculaire de l'uranium, auxquels nous avons contribué depuis 1984 au sein du Service de Chimie moléculaire, dans le centre de Saclay du CEA.

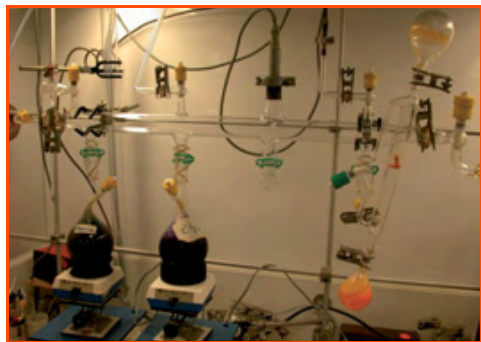


Figure 1 - Rampe à vide-argon et réacteur pour la manipulation des complexes très sensibles à l'air.

Outils de synthèse, précurseurs et construction de la liaison métal-ligand

En ce début des années 80, le chlorure UCl_4 était déjà le précurseur le plus accessible des composés de l'uranium au degré d'oxydation +4, qui sont obtenus par substitution des ions chlorure par des ligands anioniques. Ces réactions livrent parfois les produits de simple addition, sans élimination du chlorure conduisant à la métathèse ; cette formation de complexes anioniques de type « ate » est un problème récurrent dans la chimie des éléments f.

Les complexes amidure $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$ et borohydrure $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ ont été synthétisés à partir de UCl_4 dans le cadre des études du projet Manhattan et de la recherche de composés volatils de l'uranium utiles à la séparation isotopique. La chimie des

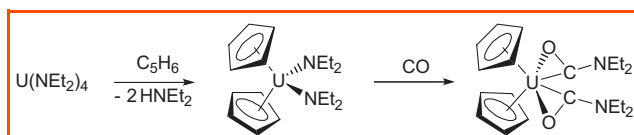


Figure 2 - Exemples de réactions de liaisons U-N : protonolyse et insertion de molécules insaturées.

complexes amidures avait déjà connu des succès grâce à l'utilisation de deux réactions : la protonolyse de la liaison U-N et l'insertion de petites molécules insaturées dans cette liaison, illustrées par la synthèse de dérivés cyclopentadiényliques (figure 2) [5]. En revanche, les composés borohydrures étaient limités à quelques adduits avec des bases de Lewis, et la réactivité du ligand BH_4 n'avait pas été étudiée. Nous avons rapidement trouvé que ce ligand pouvait être remplacé, comme le chlorure, par réaction de métathèse, et comme l'amidure, par protonolyse (figure 3). D'autre part, la coupure des liaisons U-NR_2 et U-BH_4 par le sel d'ammonium acide NHR_3BPh_4 s'est avérée être une méthode efficace de préparation de complexes cationiques très réactifs, qui étaient rares dans la série des éléments f ; cette méthode a été étendue aux composés d'autres métaux de transition.

Il nous semblait intéressant d'utiliser comme produits de départ U_4 et $\text{U}(\text{OTf})_4$ (triflate : $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) car les ligands iodure et triflate sont de bons groupes partants. Le tétraiodure étant difficile à obtenir pur à cause de sa décomposition en UI_3 , même à température ambiante, nous avons mis au point la synthèse de l'adduit $\text{UI}_4(\text{MeCN})_4$, par réaction de UCl_4 et Me_3SiI dans l'acétonitrile [6]. Le ligand triflate a été introduit dans la chimie de l'uranium avec une série de complexes organométalliques obtenus par protonolyse des amidures correspondants au moyen du triflate de pyridinium, ou à partir de $\text{U}(\text{OTf})_4$, synthétisé par attaque de l'acide triflique sur l'hydruide UH_3 ou l'uranium métallique à 180°C [7].

La chimie de l'uranium trivalent avait du mal à se développer à cause de la grande sensibilité des complexes à l'air, de l'absence de méthode efficace de réduction des complexes de l'uranium(IV), et du manque de précurseurs pratiques au degré d'oxydation +3. Le mélange obtenu en traitant UCl_4 par divers réducteurs est peu soluble dans les solvants organiques et de composition mal définie. L'existence de quelques adduits de $\text{U}(\text{BH}_4)_3$ laissait penser que ce trisborohydrure pouvait être utile comme produit de départ, ce qui a été vérifié avec le composé arénique (mésitylène) $\text{U}(\text{BH}_4)_3$ préparé par thermolyse de $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ dans un solvant aromatique [8]. Le triflate d'uranium(III) a été synthétisé par réaction de l'acide triflique et de UH_3 à 120°C . Cependant, le précurseur de l'uranium(III), aujourd'hui le plus accessible et utilisé, est l'iodure $\text{UI}_3(\text{thf})_3$, dont la synthèse mise au point par les chercheurs du laboratoire de Los Alamos au début des années 90 consiste à traiter l'uranium par l'iode dans le tétrahydrofurane (thf) à 0°C ; cet iodure est

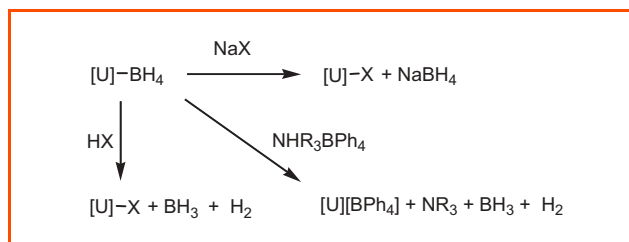


Figure 3 - Réactions de la liaison U-BH₄.

transformé facilement en trisamidure $U[N(SiMe_3)_2]_3$ qui est lui-même un bon produit de départ [9].

Les complexes de l'uranium(V) étaient très rares et réputés instables par suite de leur dismutation facile en dérivés aux degrés d'oxydation +4 et +6, tandis que les complexes de l'ion uranyle $[UO_2]^{2+}$ représentaient pratiquement toute la chimie de l'uranium(VI) et se caractérisaient par leur inertie chimique.

Une grande diversité de complexes

Les travaux sur la synthèse, la structure et la réactivité des complexes des éléments f, en particulier l'uranium, ont pour but de mieux maîtriser et faciliter la préparation de composés se trouvant à un degré d'oxydation non usuel ou dans une configuration inhabituelle, ou présentant une réactivité ou des propriétés physico-chimiques particulières, grâce à l'utilisation de ligands jusqu'alors négligés dans la chimie de ces métaux et la mise au point de nouvelles réactions. Ces recherches fondamentales visent ainsi à mieux connaître la nature de la liaison métal-ligand et à comprendre les liens entre structure et propriétés. Ce plaisir de la synthèse est l'élément unificateur de tous nos thèmes de recherche ; il est indispensable à leur développement et se nourrit de leur problématique.

Complexes métallo-organiques, amidures et thiolates

Les précurseurs $U(NEt_2)_4$ et $U(BH_4)_4$ ont permis de synthétiser une série de dérivés métallo-organiques parmi lesquels les complexes amidures cationiques et les complexes thiolates sont les plus intéressants. Un exemple des premiers est fourni par le composé $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$, résultant de la protonolyse d'une liaison U-N de $U(NEt_2)_4$ par $NH_4Et_3BPh_4$ [5] ; ses propriétés catalytiques sont présentées plus loin.

Les complexes thiolates de l'uranium $U(SR)_4$ ($R = Et$ ou n -butyle, Bu^n) ont été synthétisés en 1956, en même temps que les alcoxydes $U(OR)_4$ ($R = Me, Et$ et tertibutyle, Bu^t), toujours dans le but d'obtenir des composés volatils, par réaction de $U(NEt_2)_4$ avec les thiols et alcools correspondants. Ces thiolates, qui se présentent sous la forme de poudres insolubles et pyrophoriques, n'ont pas été étudiés, la liaison U-S entre un métal « dur » et un atome « mou » étant considérée instable. La famille de composés thiolates que nous avons isolés à partir de UX_4 ($X = Cl, BH_4, NEt_2$), avec la diversité de leurs modes de synthèse et de leurs structures, montre que cette affirmation est fautive (figure 4) [10]. Les tétrathiolates $U(SR)_4$ ($R = Et, isopropyle Pr^i, Bu^n$ et Bu^t) forment des adduits avec les bases de Lewis, tels que $U(SPr^i)_4(hmpa)_2$ [$hmpa = OP(NMe_2)_3$]. Le composé $U(SBu^t)_4(py)_3$ se réarrange dans le toluène en le dérivé trinucéaire $U_3S(SBu^t)_{10}$. La réaction de $U(NEt_2)_4$ avec le thiophénol, plus acide que les thiols aliphatiques, donne le complexe hexathiolate $[NEt_2H_2]_2[U(SPh)_6]$, dont la géométrie octaédrique se retrouve pratiquement inchangée dans les composés $[(thf)_3Na(\mu-SR)]_2U$ résultant des réactions de UCl_4 ou $U(BH_4)_4$ avec $NaSR$ ($R = Bu^t, Ph$). Évitant la formation de complexes « ate », le tétrathiolate $U(SPh)_4$ a été obtenu en traitant $U(BH_4)_4$ par $PhSH$. Le thiol volumineux Mes^*SH ($Mes^* = 2,4,6-Bu^t_3C_6H_2$) réagit avec $U(NEt_2)_4$ pour donner le composé $U(SMes^*)_3(NEt_2)$ qui est inerte vis-à-vis d'un excès de thiol ; le tétrathiolate $U(SMes^*)_4$ a cependant été préparé par réaction de $U(BH_4)_4$ avec $KSMes^*$ [11].

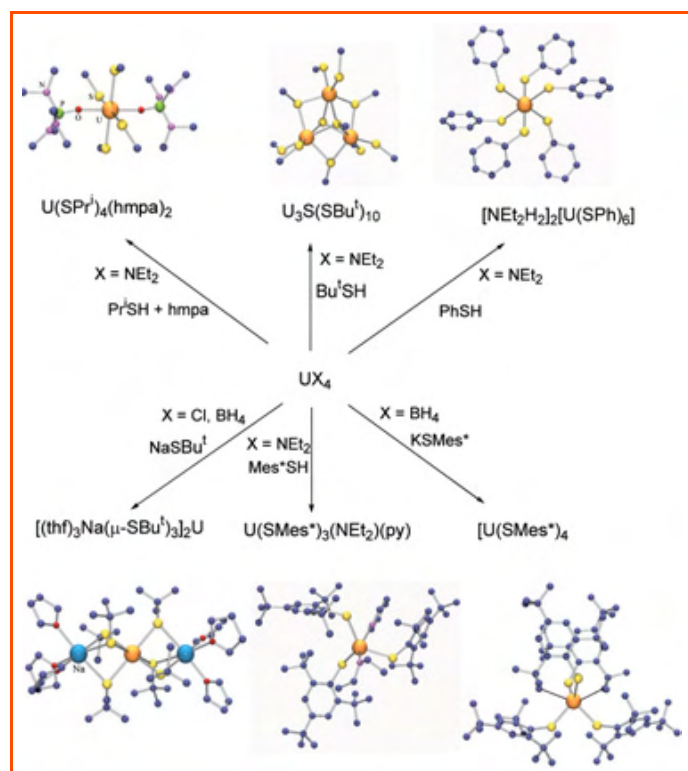


Figure 4 - Complexes thiolates obtenus par réaction de substitution de UX_4 .

Les groupes méthyle des substituants Pr^i et Bu^t des composés $U(SPr^i)_4(hmpa)_2$ et $U_3S(SBu^t)_{10}$ ont été supprimés.

Le thiolate homoleptique de l'uranium(III) $U(SMes^*)_3$ a été obtenu par protonolyse du trisamidure $U[N(SiMe_3)_2]_3$ avec Mes^*SH . Malgré son instabilité et sa transformation, en solution et dans l'état solide, en $U(SMes^*)_4$ et d'autres produits non identifiés, $U(SMes^*)_3$ a été caractérisé par sa structure cristalline (figure 5) qui révèle le nouveau mode de coordination trihapto du ligand arylthiolate [11].

Complexes organométalliques

La chimie organométallique de l'uranium était initialement occupée par les deux familles principales des composés triscyclopentadiényles et bis-pentaméthylcyclopentadiényles, la plupart au degré d'oxydation +4 et de formule générale Cp_3UX et Cp_2UX_2 ($Cp^* = C_5Me_5$), avec de rares complexes trivalents tels que $Cp_3U(thf)$, $(C_5H_4R)_3U$ ($R = SiMe_3, Bu^t$) et Cp^*_2UCl . Le développement de cette discipline devait s'accomplir par le renforcement de ces familles et par la création de nouvelles classes de composés.

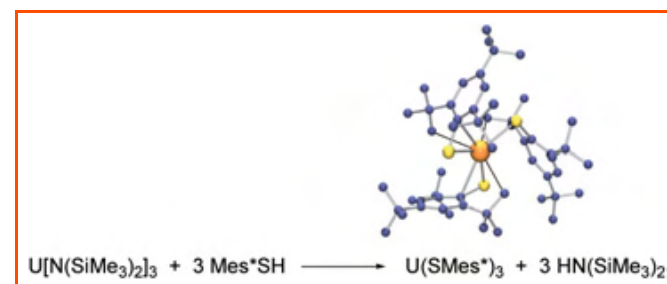


Figure 5 - Synthèse et structure du complexe thiolate homoleptique de l'uranium(III).

De nouveaux membres dans de vieilles familles

Le premier composé organométallique que nous avons isolé est un rare exemple de dérivé monocyclopentadiénylique, $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$, obtenu par réaction de $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ avec le cyclopentadiène ou l'anion cyclopentadiényle dans le toluène. Cette synthèse, en plus de révéler l'intérêt de $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ comme précurseur, livrait un produit inattendu. En effet, il était généralement admis que la stabilité des complexes de l'uranium et des éléments f en général était assurée par la saturation de leur sphère de coordination, en relation avec la nature essentiellement ionique de la liaison métal-ligand. Ainsi, le complexe CpUCl_3 n'a-t-il jamais pu être isolé que sous forme d'adduits CpUCl_3L_2 avec des bases de Lewis ($\text{L} = \text{thf}$, OPPh_3 , hmpa). Les ligands BH_4 et Cl ayant la même taille, la stabilité de $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$, qui se sublime facilement sans se décomposer, était alors surprenante. De plus, les adduits $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3\text{L}_2$, qui sont observés en solution à basse température, ne sont pas stables et se réarrangent en un mélange équimolaire de $\text{Cp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$ et $\text{U}(\text{BH}_4)_4\text{L}_2$. Le ligand BH_4 étant plus électrodonneur que le ligand Cl , il apparaît que le complexe $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$, riche en électrons, ne supporte pas l'excès de charge apporté par les ligands supplémentaires [12]. Ces résultats montrent que les facteurs stériques ne doivent pas être seuls pris en compte pour expliquer et prévoir la stabilité des complexes des actinides, et que la densité électronique des complexes ne doit pas dépasser une valeur limite (figure 6). De telles observations pourront être faites sur de nombreux autres exemples.

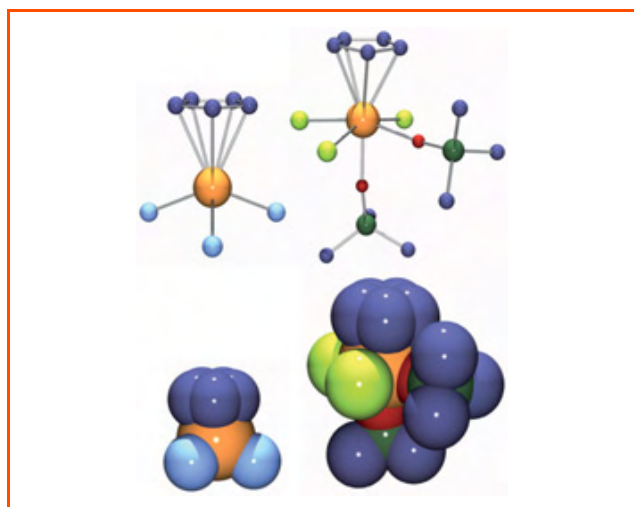


Figure 6 - Structures des composés $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$ et $\text{CpUCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ (seuls les atomes de carbone *ipso* des cycles aromatiques des ligands OPPh_3 sont représentés). Les deux espèces $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$ et CpUCl_3 sont isostères, mais le complexe chlorure, moins riche en électrons, n'existe que sous forme d'adduit avec les bases de Lewis.

Les complexes amidures $\text{Cp}^*\text{U}(\text{NEt}_2)_3$ et $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et), qui étaient déjà connus, ont été convertis en les dérivés cationiques $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{NEt}_2)_2(\text{thf})_2][\text{BPh}_4]$ et $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{NR}_2)(\text{thf})_3][\text{BPh}_4]$ qui sont très réactifs, comme le montre en particulier l'ouverture de deux molécules de thf induite par le même centre métallique électrophile (figure 7). Plus remarquable est l'oxydation de ces composés neutres de l'uranium(IV) en cations correspondants $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{NEt}_2)_3(\text{thf})][\text{BPh}_4]$ et $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2][\text{BPh}_4]$, révélant ainsi que le ligand amidure est capable de stabiliser le degré +5 de l'uranium [5].

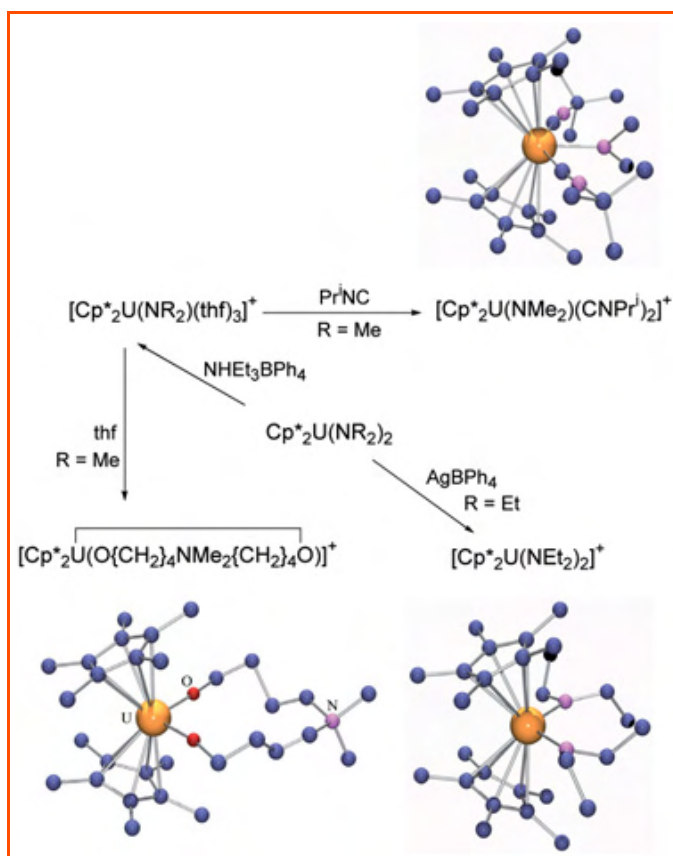


Figure 7 - Complexes cationiques de l'uranium(IV) et (V) obtenus à partir de $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{NR}_2)_2$.

Le ligand thiolate a été introduit dans la famille des complexes cyclopentadiényliques avec les séries de composés $\text{Cp}_3\text{U}(\text{SR})$ et $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Pr^i , Bu^t , Ph). Ceux-ci peuvent être transformés en divers dérivés par substitution du ligand SR ou par insertion de molécules insaturées dans la liaison U-S . Leur réduction par l'amalgame de sodium fournit les anions correspondants de l'uranium(III) ; sauf pour $\text{R} = \text{Ph}$, les complexes $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{SR})_2]^-$ ne sont pas stables thermiquement et se décomposent en composés de l'uranium(IV), résultant de la coupure de liaisons C-H ou C-S du ligand thiolate (figure 8, page VI) [13].

Les composés hydrides des éléments f n'ont pas reçu une attention aussi grande que ceux des métaux de transition des séries d. Le premier exemple d'un tel complexe moléculaire de l'uranium, $[\text{Cp}^*_2\text{UH}_2]_2$, obtenu par hydrogénolyse de précurseurs alkyles, n'est stable que sous pression d'hydrogène, se décomposant sinon en l'hydride de l'uranium(III) $[\text{Cp}^*_2\text{UH}]_n$; il a cependant pu être transformé en quelques composés $\text{Cp}^*_2\text{UH}(\text{OR})$ dont les ligands alcoxydes volumineux assurent la stabilité vis-à-vis de l'élimination d'hydrogène. Nous avons étendu la gamme de ces complexes hydrides avec la synthèse des dérivés triscyclopentadiényliques $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UH}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, Bu^t) par réaction des chlorures correspondants avec KBHET_3 . Le traitement des chlorures $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UCl}$ par NaH conduit aux hydrides anioniques de l'uranium(III) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{U}(\mu\text{-H})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]^-$ ($\text{R} = \text{H}$, Me , SiMe_3) ou $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UH}]^-$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, Bu^t), qui peuvent être également préparés à partir des composés trivalents $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{U}(\text{thf})$ ($\text{R} = \text{H}$, Me) et $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{U}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, Bu^t). Si les ligands hydride ne sont souvent pas détectés par diffraction des rayons X, ils sont facilement observés par spectroscopie RMN, avec des signaux dont les

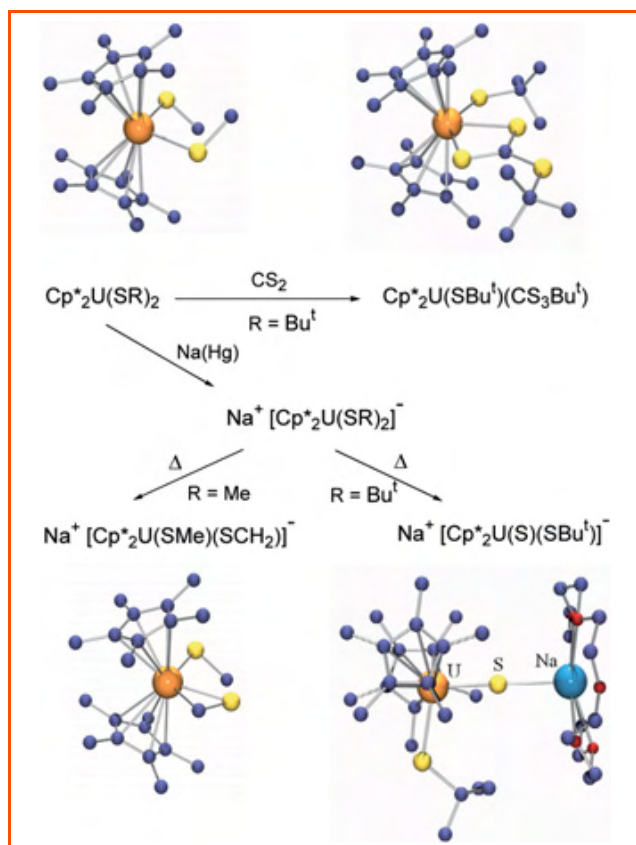


Figure 8 - Synthèse et structure de quelques dérivés de $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{SR})_2$.

déplacements chimiques atteignent plusieurs centaines de ppm (547 ppm pour $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{UH}]^+$). L'énergie de la liaison U–H est de l'ordre de $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, semblable à celle des liaisons M–H des hydrides des métaux de transition. Parmi les réactions de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UH}$, qui sont typiques d'un hydride, celle avec CO_2 met pour la première fois en évidence la transformation $2 [\text{M}]-\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow [\text{M}]-\text{OCH}_2\text{O}-[\text{M}]$, étape clé dans la réduction catalytique du dioxyde de carbone [8].

De nouvelles classes de composés

Nous avons considéré divers ligands diényliques afin de comparer leurs complexes aux analogues cyclopentadiényliques. Une série de composés mono- et bispentadiényliques et cyclohexadiényliques de l'uranium(III) et (IV) a été construite à partir des précurseurs borohydrides (mésitylène) $\text{U}(\text{BH}_4)_3$ et $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ [8]. Contrairement à ce qui est observé avec les complexes du titane et du vanadium, le ligand 2,4-diméthylpentadiényle est beaucoup moins solidement lié à l'uranium que le cyclopentadiényle, comme le montrent les réactions de compétition entre les deux ligands et l'ion uranium(III), et les structures cristallines de $(2,4-\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{U}(\text{BH}_4)_3$ et $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$.

Le ligand tétraméthylphospholyle ($\text{tmp} = \text{C}_4\text{Me}_4\text{P}$) est particulièrement intéressant car il a la même taille mais est moins électrodonneur que le ligand Cp^* . La comparaison du comportement des complexes $(\text{tmp})\text{UCl}_3(\text{thf})_2$ et $(\text{tmp})\text{U}(\text{BH}_4)_3$ avec celui de leurs analogues $\text{Cp}^*\text{UCl}_3(\text{thf})_2$ et $\text{Cp}^*\text{U}(\text{BH}_4)_3$ montre clairement l'influence des facteurs électroniques sur la stabilité des complexes. Par exemple, $(\text{tmp})\text{U}(\text{BH}_4)_3$, comme $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$, donne avec les bases de Lewis des adduits qui se réarrangent par réaction d'échange intermolé-

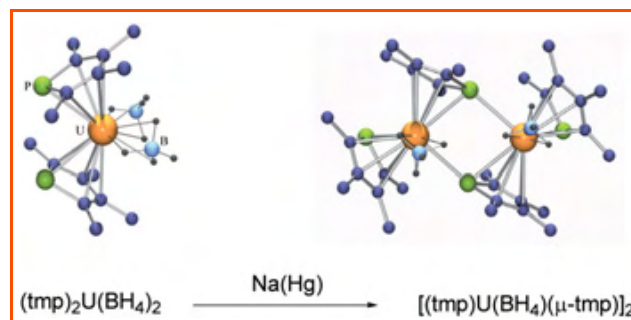


Figure 9 - Complexes phospholyliques de l'uranium(III) et (IV).

culaire de ligands, alors que $\text{Cp}^*\text{U}(\text{BH}_4)_3$, très riche en électrons, ne donne pas d'adduits et est stable dans les solvants coordinants [14]. Le composé de l'uranium(III) $[(\text{tmp})\text{U}(\text{BH}_4)(\mu\text{-tmp})]_2$, obtenu par réduction de $(\text{tmp})_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$, représente un nouveau type de complexe dinucléaire ponté par des ligands phospholyle (figure 9) [15]. La synthèse aisée de $(\text{tmp})_3\text{UCl}$ à partir de UCl_4 et des dérivés $(\text{tmp})_3\text{UX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{OPr}^+$) invalida l'idée que les composés Cp^*_3U et Cp^*_3UX ne pouvaient exister à cause de leur encombrement stérique trop important [16]. Le complexe Cp^*_3U , très riche en électrons, fut en fait préparé peu de temps après par réaction de $[\text{Cp}^*_2\text{U}][\text{BPh}_4]$ avec KCp^* ou de $[\text{Cp}^*_2\text{UH}_2]_2$ avec le tétraméthylfulvalène [17].

La synthèse de l'uranocène $(\text{Cot})_2\text{U}$ fut un évènement dans l'histoire de la chimie de l'uranium, mais la réactivité de ce complexe s'est révélée très limitée et il semblait plus intéressant d'examiner les composés du type $(\text{Cot})\text{UX}_2$ [18]. L'étude de ces composés souffrait du manque de produits de départ faciles à préparer ; $(\text{Cot})\text{UCl}_2(\text{thf})_2$ n'avait pu être obtenu à partir de UCl_4 , sa synthèse par réaction de UCl_3 avec C_8H_8 n'est guère pratique et seuls les dérivés $(\text{Cot})\text{U}(\text{acac})_2(\text{thf})_2$ ($\text{acac} = \text{acétylacétate}, \text{MeCOCHCOMe}$) et $(\text{Cot})\text{U}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ étaient connus. Nous avons ouvert les voies d'accès à plusieurs précurseurs $(\text{Cot})\text{UX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{BH}_4, \text{NEt}_2, \text{OTf}$) à partir de UX_4 ou $(\text{Cot})_2\text{U}$ (figure 10). La réaction

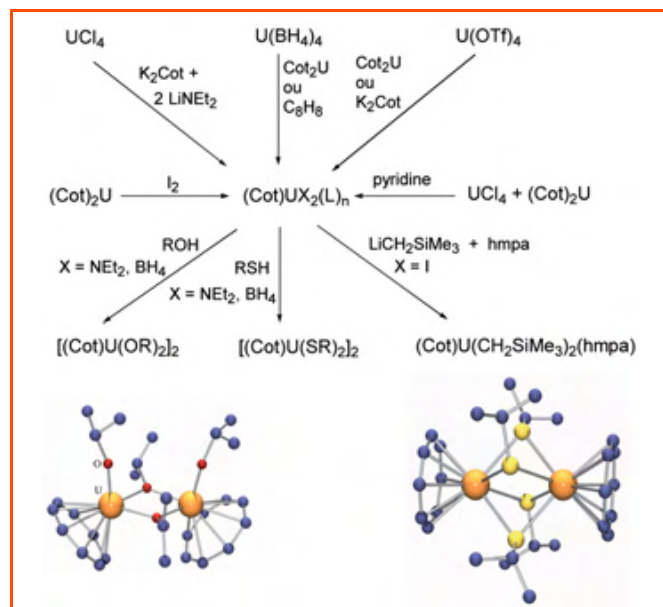


Figure 10 - Synthèse de complexes du type $(\text{Cot})\text{UX}_2$ et structures cristallines des dérivés alcoxyde et thiolate.

Pour $\text{X} = \text{NEt}_2, \text{BH}_4, \text{OTf}, \text{I}$ et Cl , $(\text{L})_n = (\text{thf}), (\text{thf})_2$ et $(\text{pyridine})_2$, respectivement.

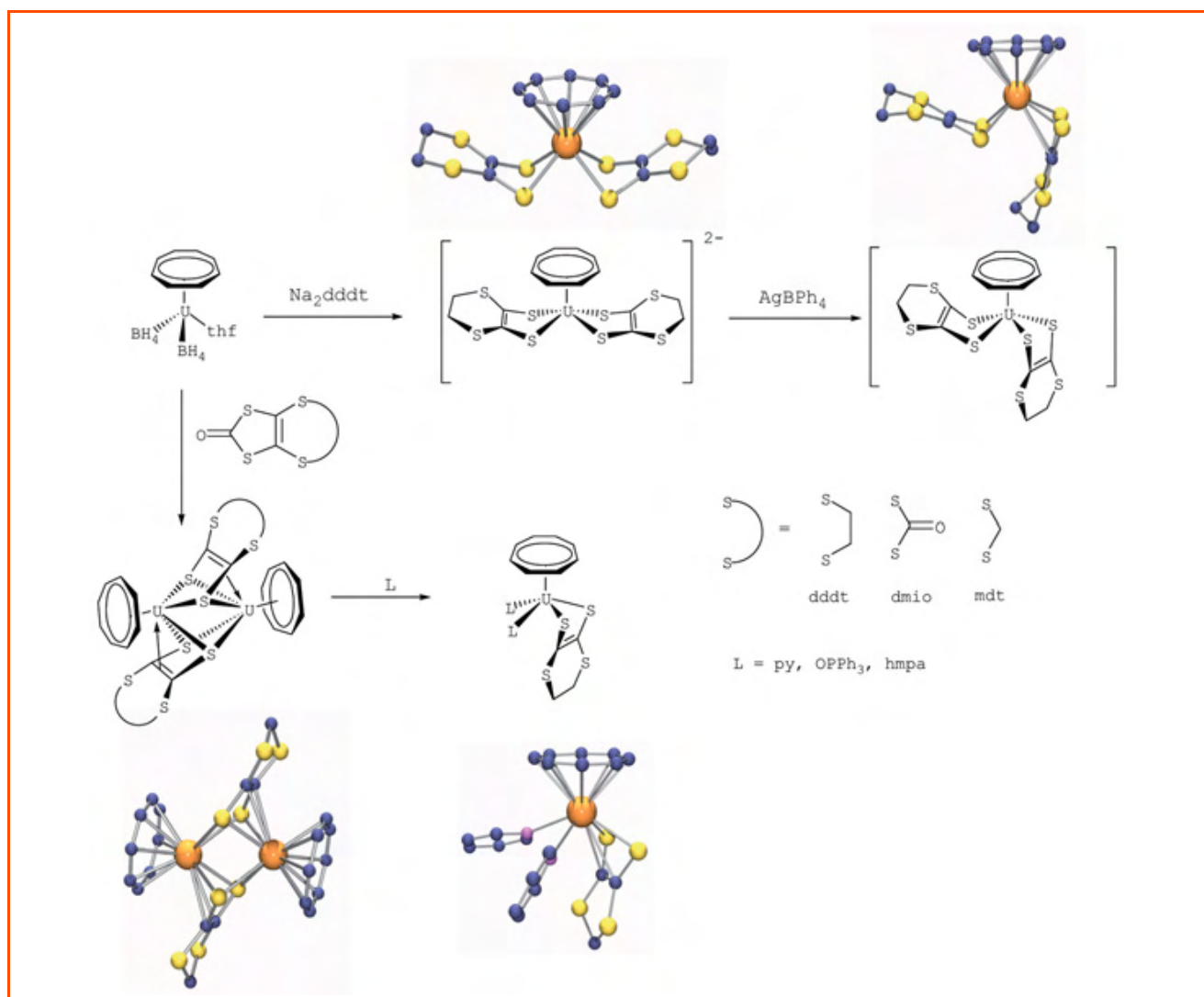


Figure 11 - Complexes dithiolènes de l'uranium(IV) et (V) en série monocyclooctatétraénylique.

entre $(\text{Cot})_2\text{U}$ et UCl_4 ne se produit pas dans le thf, ce qui constitua longtemps un obstacle au développement de la chimie des complexes $(\text{Cot})\text{UX}_2$; ironiquement, nous avons trouvé en dernier que cette réaction se déroule facilement dans la pyridine pour donner $(\text{Cot})\text{UX}_2(\text{py})_2$ [7]. Les structures cristallines des dérivés alcoxydes et thiolates $[(\text{Cot})\text{U}(\text{ER})_2]_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$; $\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$), résultant de la protonolyse du précurseur borohydruure, montrent que ces complexes dinucléaires sont pontés respectivement par deux groupes OR et quatre groupes SR, alors que le ligand alcoxyde est moins volumineux que le thiolate ; cette différence s'explique ici encore par les effets électroniques, OR étant plus électrodonneur que SR [19]. Les composés $(\text{Cot})\text{U}(\text{OR})_2$ ainsi que les dérivés alkyles $(\text{Cot})\text{UR}_2$ avaient été jugés inaccessibles à cause de leur insaturation stérique ; ils ont été isolés sous forme de dimères ou d'adduits tels que $(\text{Cot})\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{hmpa})$.

Alors que les complexes dithiolènes des métaux de transition font l'objet de nombreuses études du fait de leurs structures et propriétés physico-chimiques remarquables, de tels composés des éléments f n'avaient reçu aucune attention. La réaction de $(\text{Cot})\text{U}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})$ avec Na_2dddt conduit au complexe dianionique $[(\text{Cot})\text{U}(\text{dddtdt})]^{2-}$ qui, par oxydation, donne le monoanion correspondant (dddtdt = 5,6-dihydro-1,4-dithiine-2,3-dithiolate) ; dans ces composés de

l'uranium(IV) et (V), les ligands dithiolène adoptent respectivement une conformation *exo-exo* et *exo-endo* (figure 11). Les calculs théoriques montrent que cette différence est liée à la présence, dans le complexe de l'uranium(V), d'une forte interaction entre les orbitales 5f du métal et la double liaison C=C du ligand dithiolène [20]. L'élaboration d'une méthode originale de synthèse des complexes dithiolènes, par réduction des thiocarbonates correspondants, a permis d'isoler les composés neutres dinucléaires $[(\text{Cot})\text{U}(\text{dddtdt})]_2$ qui ont été transformés en complexes $(\text{Cot})\text{U}(\text{dddtdt})\text{L}_2$ en présence de bases de Lewis ($\text{L} = \text{py}, \text{OPPh}_3, \text{hmpa}$).

Les précurseurs $(\text{Cot})\text{U}(\text{BH}_4)_2$ et $(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)_2$ ont été convertis en une série de complexes cationiques aux degrés d'oxydation +3, +4 et +5, incluant $[(\text{Cot})\text{U}(\text{hmpa})_3]^{n+}$ ($n = 1, 2$), $[(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)(\text{thf})_3]^+$ et $[(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)_2(\text{thf})]^+$ (figure 12) [21-22]. Le composé amidure de l'uranium(IV) possède une réactivité très riche, avec des réactions d'addition, de substitution du ligand NET_2 et d'insertion dans la liaison U-N. Le composé neutre de l'uranium(V) $(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)_3$ a été synthétisé par oxydation de l'anion correspondant, lui-même obtenu par addition de LiNET_2 sur $(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)_2$. Les spectres de RPE des composés $5f^1$ $(\text{Cot})\text{UX}_3$ ($\text{X} = \text{NET}_2, \text{OPr}^i$) montrent que la structure électronique des composés de l'uranium(V) est fortement

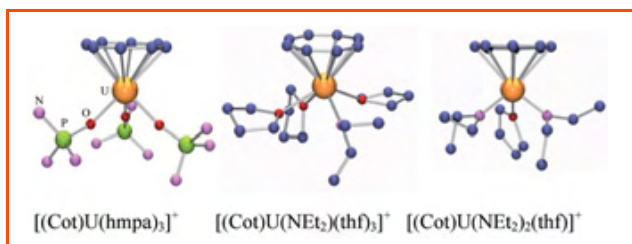


Figure 12 - Complexes cationiques de l'uranium en série monocyclooctatétraénylique aux degrés d'oxydation +3, +4 et +5 (les groupes méthyle ont été omis).

influencée par la nature des ligands ; les orbitales 5f sont non liantes dans le complexe amidure alors qu'elles contribuent à la liaison entre l'uranium et les ligands alcoxydes dont le caractère covalent est affirmé [23].

Les composés « sandwichs » dans lesquels le métal est lié à deux ligands aromatiques C_nH_n ont toujours suscité beaucoup d'intérêt à cause de leurs structures, réactions et propriétés physiques ainsi que pour la nature de leurs liaisons métal-ligand. Nous avons vu comment le composé « sandwich » $(Cot)_2U$ a pu être transformé en dérivés « semi-sandwichs » du type $(Cot)UX_2$ et $[(Cot)UX]^+$; ceux-ci ont à leur tour été convertis en complexes « sandwichs mixtes » de formule générale $(Cot)(C_5R_5)UX$ ($R = H, Me$; $X = I, BH_4, NEt_2$) [22].

Les complexes « sandwichs » $(C_nH_n)_2M$ étaient connus pour $n = 5, 6$ et 8 , mais aucun n'avait été identifié pour $n = 7$. Le composé anionique $[(C_7H_7)_2U]^-$ a été préparé par réaction de UCl_4 ou $U(BH_4)_4$ avec KC_7H_9 . Ce complexe de l'uranium(V) est un analogue $5f^1$ de l'uranocène $(Cot)_2U$; ses spectres de RPE et ENDOR ont permis de déterminer l'ordre des niveaux f à partir de l'état fondamental qui est constitué principalement des orbitales $5f_\pi$ et $5f_\sigma$ [24]. Le ligand cycloheptatriényle peut également se trouver dans des composés du type « sandwich inverse » comme le montrent les complexes $[X_3U(\mu-C_7H_7)UX_3]^-$ ($X = NEt_2, BH_4$) (figure 13) [25].

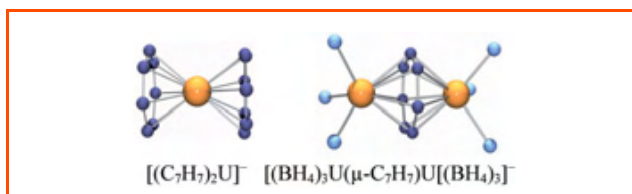


Figure 13 - Complexes « sandwich » et « sandwich inverse » de l'uranium avec le ligand cycloheptatriényle.

Alors que les complexes « sandwichs » métalloènes des métaux de transition des séries d peuvent adopter une configuration linéaire ou coudée, selon que leurs deux ligands cyclopentadiényle sont parallèles ou non, ceux des éléments f se trouvaient sans exception dans la forme coudée. Les composés $[Cp^*_2U(NCMe)_5][X]_2$ ($X = I, OTf$) et $[Cp^*_2U(CN)_5][NR_4]_3$ ($R = Et, Bu^t$), obtenus en dissolvant $Cp^*_2UX_2$ dans l'acétonitrile et en traitant Cp^*_2U par les ions cyanure, forment, cinquante ans après la découverte du ferrocène, une nouvelle classe de métalloènes linéaires dans lesquels le fragment uranium bis(cyclopentadiényle) est complexé par des ligands auxiliaires (figure 14). De tels composés des lanthanides et de l'uranium au degré d'oxydation +3 n'ont pu être synthétisés, seuls ont été obtenus les complexes coudés $Cp^*_2UX(NCMe)_2$ et

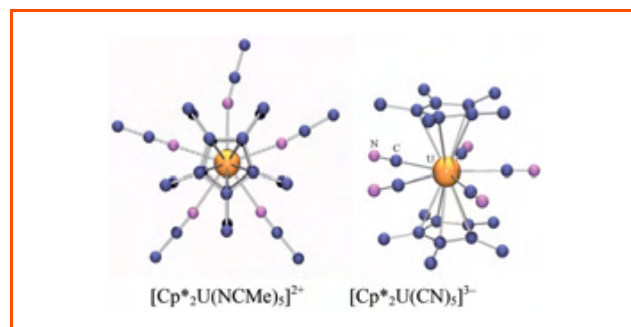


Figure 14 - Structures cristallines des composés métalloènes linéaires.

$[Cp^*_2U(CN)_3][NR_4]$. Que le nombre des électrons f joue un rôle primordial dans la stabilité relative des métalloènes linéaires et coudés a été confirmé par les calculs théoriques ; les complexes de l'uranium(III), dans leur configuration linéaire, sont déstabilisés parce que l'un des trois électrons non appariés se trouve dans une orbitale antiliante, alors que les complexes de l'uranium(IV), coudés et linéaires, sont tous les deux stables [26-27].

Le pouvoir réducteur des complexes trivalents

La synthèse de nouveaux complexes de l'uranium(III) a favorisé l'étude de leur réactivité qui s'est révélée impressionnante, en particulier du fait de leur fort pouvoir réducteur [28]. Nos travaux sur les composés trivalents ont surtout porté sur leur utilisation en synthèse organique, pour le couplage réducteur des cétones, et leur comparaison avec les composés analogues des lanthanides(III) (*vide infra*). Nos collègues anglais et américains ont mis en valeur les performances de ces complexes dans l'activation des petites molécules. Ainsi, les cyclotri- et tétramérisation du monoxyde de carbone en les ions deltate et squarate $C_3O_3^{2-}$ et $C_4O_4^{2-}$ ont-elles été réalisées grâce aux composés $(C_5Me_4R)(C_8H_6SiPr^i_3)_2U(thf)$ ($R = H, Me$) [29-30] ; la molécule N_2 est activée et réduite en l'anion N_2^{2-} par les complexes $Cp^*(C_8H_4SiPr^i_3)_2U$ et $U(N\{CH_2CH_2SiBu^tMe_2\}_3)$ [31-32] (figure 15). Le complexe cationique $[Cp^*_2U][BPh_4]$ réagit avec l'azoture de sodium pour donner un composé macrocyclique dans lequel huit atomes d'uranium sont liés alternativement par des ponts nitrure et azoture (figure 16) ; ce composé peut être considéré comme un modèle moléculaire de matériau nitrure [33].

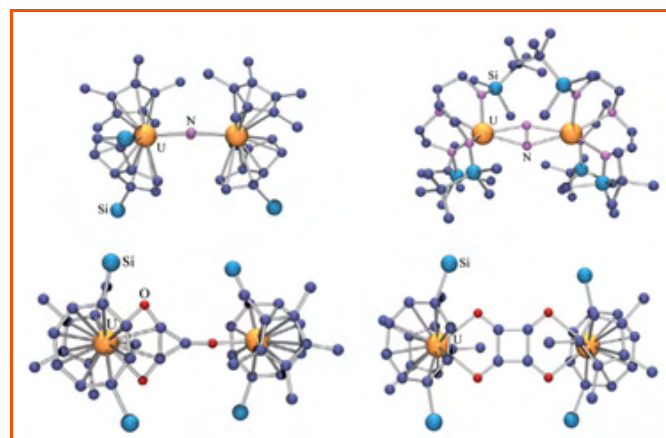


Figure 15 - Structures cristallines des composés résultant de la réduction de N_2 et CO en les anions N_2^{2-} , $C_3O_3^{2-}$ et $C_4O_4^{2-}$ par les complexes trivalents correspondants.

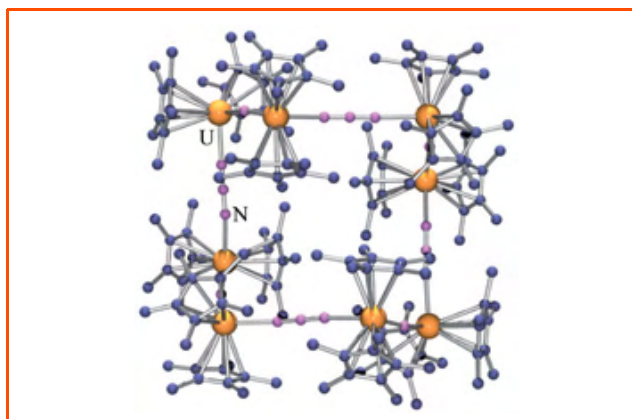


Figure 16 - Complexe résultant de la réduction de NaN_3 par un complexe de l'uranium(III).

Malgré son encombrement stérique, le complexe Cp^*_3U donne des adduits avec CO et N_2 , montrant que la molécule d'azote peut se coordonner à un élément f [34].

Ce composé a également permis de découvrir un nouveau type de réactions, appelées réductions induites stériquement, fondées sur le fait que les ligands cyclopentadiényle peuvent réagir en tant que réducteurs, mettant en jeu le couple redox $\text{Cp}^{*+}/\text{Cp}^*$. En combinant les transferts électroniques basés sur les ligands et sur le métal, le complexe Cp^*_3U a un fort pouvoir réducteur, comme le montrent ses réactions de couplage réducteur du diphenylacétylène et de rupture de l'azobenzène en groupes imido [28, 35], qui sont respectivement des réductions à 2 et à 4 électrons, 1 électron provenant du ligand et les autres du métal (figure 17).

Des espèces très réactives ont été obtenues par réduction de complexes de l'uranium(IV) et de l'uranium(III), et dans certains cas, les produits isolés ont l'apparence de composés ayant un degré d'oxydation formel moins élevé qu'ils n'ont en réalité, à cause d'un fort transfert électronique du métal vers le ligand. Ainsi, Cp^*_3U réagit avec le potassium graphite dans le benzène pour donner le composé $[\text{Cp}^*_2\text{U}]_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)$ dans lequel on pourrait voir une molécule de benzène prise en sandwich entre deux ions uranium(II) mais qui contient en vérité un ligand $\text{C}_6\text{H}_6^{2-}$ entre deux ions uranium(III). Ce complexe présente la réactivité qu'aurait Cp^*_2U , comme le montre sa réaction avec l'azobenzène dans laquelle il fonctionne comme un réducteur à 8 électrons [28, 35] (figure 17).

Pour illustrer les progrès accomplis en chimie des complexes aux bas degrés d'oxydation, nous avons choisi des réactions de composés cyclopentadiényles ; d'autres composés métallo-organiques, en particulier ceux ayant des ligands azotés, montrent aussi une réactivité remarquable [4, 28, 36-38] et élargissent de façon considérable la chimie réductrice de l'uranium.

Renaissance de la chimie de l'ion uranyle

La présence des espèces actinyle $[\text{AnO}_2]^{n+}$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) dans l'industrie nucléaire et l'environnement naturel nous incite fortement à étudier, afin de les contrôler, leurs propriétés physico-chimiques et leur comportement chimique. Les études en milieu organique anhydre ont permis de dévoiler des aspects inédits de la structure, la stabilité et la réactivité des complexes de l'ion $[\text{UO}_2]^{2+}$. Ces découvertes ont aussi été rendues possibles grâce à la synthèse et

l'utilisation de nouveaux précurseurs anhydres (figure 18). Le triflate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ a été obtenu en traitant UO_3 par l'anhydride triflique [39], et ses réactions avec les ions CN^- et l'iodosilane Me_3SiI ont donné respectivement le cyanure $[\text{NEt}_4]_3[\text{UO}_2(\text{CN})_5]$ [40] et l'iodure UO_2I_2 [41]. Cette synthèse souligne l'importance des conditions expérimentales puisque, depuis un siècle, tous les essais de préparation de UO_2I_2 en milieu aqueux s'étaient soldés par des échecs. L'instabilité de ce composé était attribuée à la faiblesse de la liaison U-I ; en réalité, UO_2I_2 est thermiquement stable jusqu'à 150°C , mais se décompose rapidement en présence de traces d'eau.

Les complexes de l'uranyle se trouvaient sans exception dans une configuration de bipyramide polygonale, les ligands étant situés dans le plan équatorial bissecteur du fragment linéaire UO_2 . La complexation de $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ par des ligands polydentés fournit des composés présentant une autre géométrie de coordination de l'ion $[\text{UO}_2]^{2+}$. Ainsi, dans le complexe $[\text{UO}_2(\text{phénanthroline})_3][\text{OTf}]_2$, les six atomes d'azote ne sont pas coplanaires mais sont répartis en deux triangles équilatéraux parallèles et décalés, séparés de $1,2 \text{ \AA}$, et l'atome d'uranium se trouve dans un environnement rhomboédrique [42].

Les ions actinyles au degré d'oxydation +5 $[\text{AnO}_2]^+$ jouent un rôle important dans l'environnement, mais $[\text{UO}_2]^+$

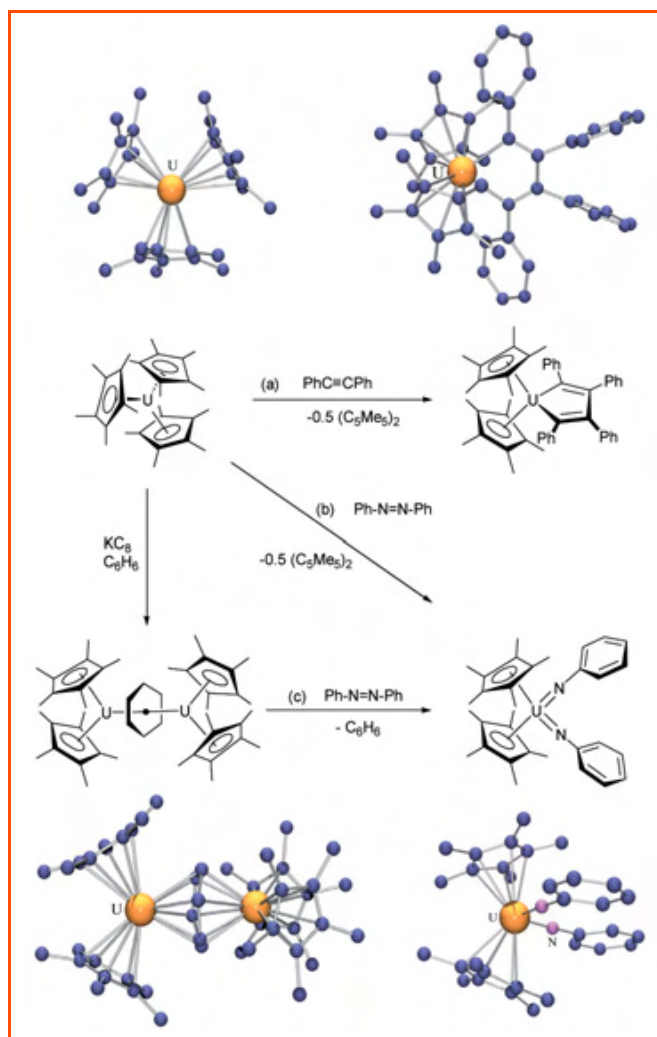


Figure 17 - Réactions de réduction à 2, 4 et 8 électrons (a, b, c respectivement). 1 électron (a) ou 3 électrons (b et c) sont fournis par les couples $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}$ et $\text{U}^{3+}/\text{U}^{6+}$, les autres électrons par les systèmes $\text{Cp}^{*+}/\text{Cp}^*$ ou $\text{C}_6\text{H}_6^{2-}/\text{C}_6\text{H}_6$.

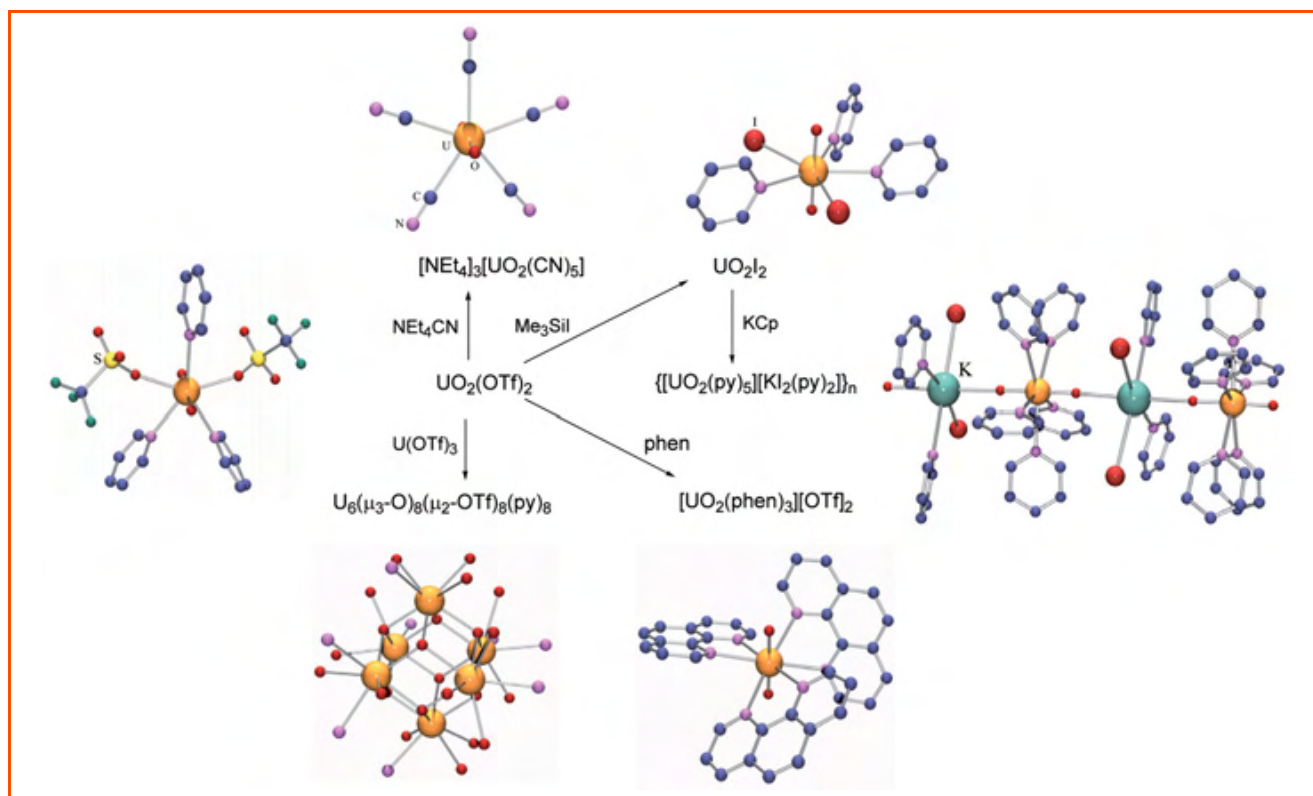


Figure 18 - Le triflate d'uranyle et ses dérivés.

est réputé très instable, à cause de sa dismutation rapide en dérivés des ions U^{4+} et $[UO_2]^{2+}$. Les réactions de $UO_2(OTf)_2$ ou UO_2I_2 avec KCp ou TICp dans le thf constituent des voies faciles et efficaces vers les complexes $[UO_2(OTf)(thf)_n]$ et $[UO_2(thf)_n]$; le traitement de UO_2I_2 avec KCp ou KCp^+ dans la pyridine conduit à la formation de $\{[UO_2(py)_5][Kl_2(py)_2]\}_n$ qui forme des chaînes infinies dans l'état solide. Tous ces complexes sont thermiquement stables, en solution et dans l'état solide, et sont des précurseurs pratiques de dérivés de l'ion uranyle pentavalent [43].

Ces réactions de UO_2X_2 ($X = OTf, I$) avec les anions Cp^- et Cp^{*-} avaient en fait pour but d'introduire le ligand cyclopentadiényle dans la chimie de l'ion uranyle et d'isoler un complexe du type Cp^*UO_2X . Un tel composé, $[Cp^*UO_2(CN)_3][NEt_4]_2$, a été obtenu par chance en laissant le métallocène linéaire $[Cp^*_2U(CN)_5][NEt_4]_3$ en présence de traces d'air, et a été préparé de façon contrôlée par oxydation de ce complexe au moyen de l'oxyde de pyridine [44]. La structure de ce complexe de l'uranyle est remarquable (figure 19), les atomes de carbone du cycle aromatique étant très éloignés du plan équatorial. Notons ici que les composés $[Cp^*_2U(CN)_3][NEt_4]$, $[Cp^*_2U(CN)_5][NEt_4]_3$,

$[UO_2(CN)_5][NEt_4]_3$ et $[Cp^*UO_2(CN)_3][NEt_4]_2$ aux degrés d'oxydation +3, +4 et +6, sont des exemples uniques de complexes polycyanures des éléments f.

Les liaisons $U=O$ de l'ion uranyle $[UO_2]^{2+}$ sont si fortes qu'elles sont souvent considérées chimiquement inertes. L'activation de ces liaisons et la formation de nouveaux composés de l'uranium, en particulier des agrégats polyoxo homo- et hétéropolynucléaires, constituent un véritable défi synthétique. Nous avons trouvé que de tels complexes pouvaient être obtenus par réaction de l'ion uranyle avec des composés métalliques à de bas degrés d'oxydation. Ainsi, le mélange de $UO_2(OTf)_2$ et $U(OTf)_3$ dans le rapport molaire 1 : 2 est transformé en le complexe $[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_8(py)_8]$, un exemple rare d'oxyde métallique comportant un cœur $M_6(\mu_3-O)_8$ (figure 18) [45].

Complexes polynucléaires

Les complexes polynucléaires des actinides ont été peu étudiés, laissant un domaine d'investigation de structures, réactions et propriétés physico-chimiques qui peut réserver des surprises. Nous nous sommes intéressés aux complexes homopolynucléaires avec les calixarènes et aux composés homo- et hétéropolynucléaires avec les bases de Schiff. Contrairement aux complexes des métaux des séries d et des éléments 4f avec les calixarènes et les bases de Schiff, de tels composés des actinides étaient peu nombreux, excepté ceux de l'uranyle qui ont fait l'objet de nombreuses études, en particulier pour les procédés d'extraction.

Parmi la série des composés de l'uranium(IV) que nous avons isolés avec les calixarènes, ceux obtenus à partir de UCl_4 et les calix[n]arènes non substitués ($n = 4, 5, 6, 8$) dans la pyridine (figure 20) montrent une diversité de structures qui augmente encore lorsque varie la nature du solvant ou du complexe de l'uranium UX_4 ($X = acac, OTf$). Dans le complexe

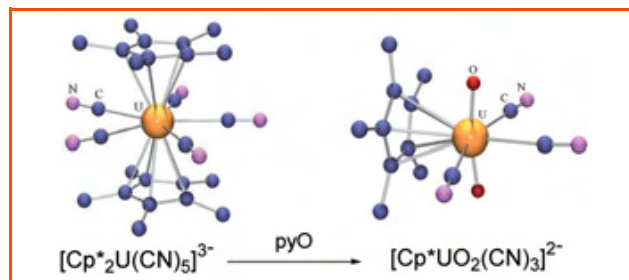


Figure 19 - Synthèse et structure d'un composé cyclopentadiénylique de l'uranyle.

trinuéculaire avec le calix[8]arène, le ligand macrocyclique adopte une conformation différente de celles jusqu'alors observées ; le complexe avec le calix[5]arène montre que ce ligand est capable d'associer deux centres métalliques [46-47]. Les bases de Schiff se sont également révélées des ligands assembleurs efficaces, comme le montrent en particulier les composés tri-, tétra- et hexanucléaires obtenus à partir de UCl_4 et $\text{U}(\text{acac})_4$ (figure 21). La formation de ces complexes, dont la structure est déterminée par de faibles variations dans la composition de la chaîne diimine de la base de Schiff, est imprévisible et difficile à expliquer, mais parfaitement reproductible [48-49].

La découverte, en 1985, de l'interaction ferromagnétique au sein d'un complexe $\text{Cu}(\text{II})$ - $\text{Gd}(\text{III})$ a marqué le début de nombreux travaux consacrés aux composés moléculaires associant un élément 4f et un métal de transition 3d, afin de comprendre le mécanisme de l'interaction d'échange et de découvrir de nouveaux matériaux magnétiques. Inaugurant l'exploration du magnétisme moléculaire des complexes hétérotrimétalliques contenant un ion actinide, les composés $[\{\text{ML}(\text{py})_x\}_2\text{U}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$) ont été synthétisés grâce à l'utilisation des bases de Schiff bicompartimentales hexadentes H_4L comme ligands assembleurs. Les structures cristallines (figure 22) montrent que l'ion uranium(IV) adopte la même configuration dodécaédrique dans tous les complexes, alors que l'environnement et la distance $\text{Cu}\cdots\text{U}$ varient selon la longueur de la chaîne diimine de la base de Schiff. Ces paramètres géométriques ont une forte influence sur les propriétés magnétiques des complexes. En l'absence de modèle théorique pour décrire la nature de l'interaction $\text{U}-\text{Cu}$, celle-ci a été déterminée par la méthode empirique de Kahn, qui consiste à soustraire des données magnétiques du composé Cu_2U la contribution de l'ion $\text{U}(\text{IV})$ seul, mesurée dans le

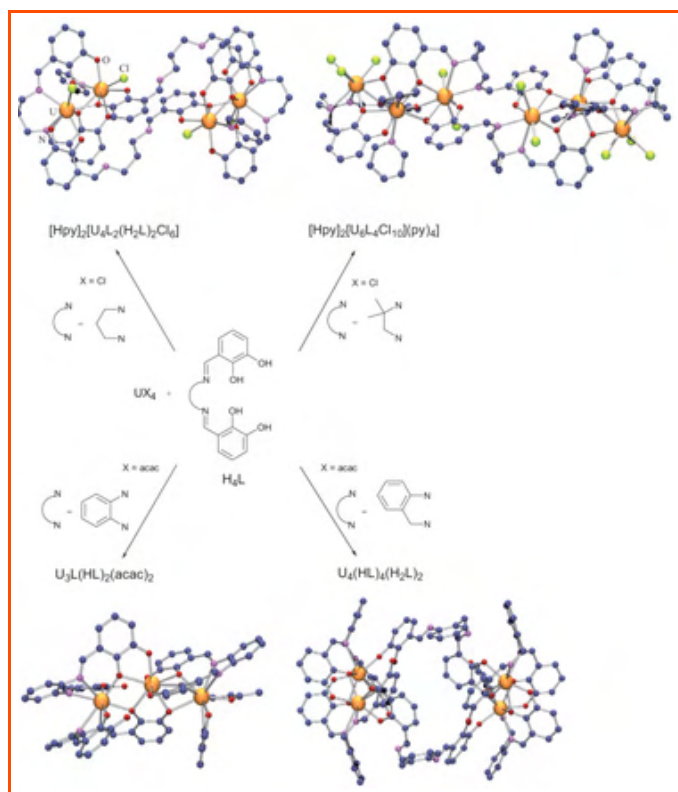


Figure 21 - Complexes de l'uranium(IV) avec les bases de Schiff.

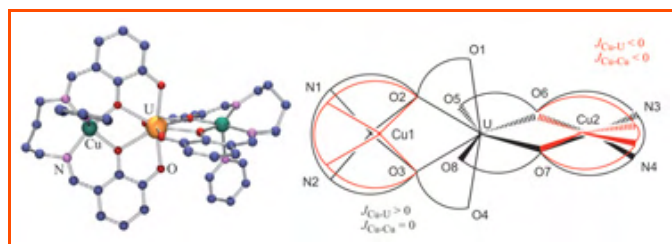


Figure 22 - Interactions magnétiques au sein des complexes Cu_2U .

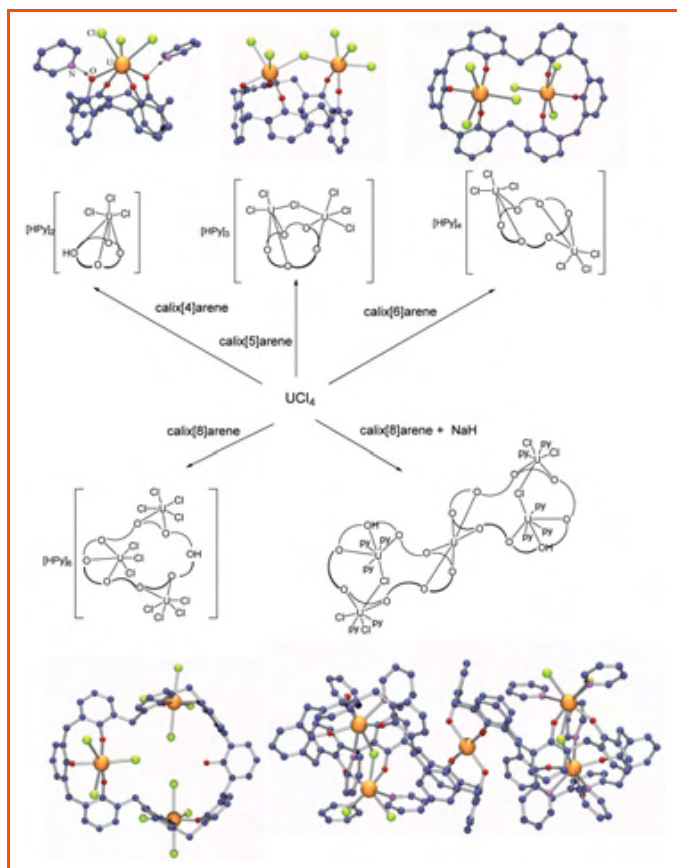


Figure 20 - Complexes de l'uranium(IV) avec les calix[n]arènes.

complexe analogue du zinc. Les mesures de susceptibilité magnétique montrent que pour les plus petites distances $\text{Cu}\cdots\text{U}$ (chaînes diimines à deux atomes de carbone), le couplage $\text{Cu}-\text{U}$ est antiferromagnétique et de faibles interactions antiferromagnétiques sont présentes entre les ions $\text{Cu}(\text{II})$, tandis que pour les distances $\text{Cu}\cdots\text{U}$ les plus grandes (chaînes diimines à trois et quatre atomes de carbone), le couplage $\text{Cu}-\text{U}$ est ferromagnétique et aucune interaction n'est observée entre les ions $\text{Cu}(\text{II})$ [50]. Cette situation est équivalente à celle rencontrée avec les composés 3d-4f pour lesquels le signe et la force du couplage sont très sensibles à de faibles modifications des ligands et de la structure électronique des complexes, ouvrant ainsi des perspectives attrayantes pour la modulation et le contrôle des propriétés magnétiques.

Différenciation des ions lanthanides et actinides trivalents

L'extraction des actinides mineurs (américium et curium) des effluents des centrales nucléaires permettra la réduction du volume et le meilleur contrôle des colis de déchets, voire l'élimination de ces éléments hautement radioactifs par transmutation. Cet objectif ne peut être atteint sans la séparation des ions lanthanides (Ln) et actinides (An) trivalents, qui représente un problème délicat car ces ions

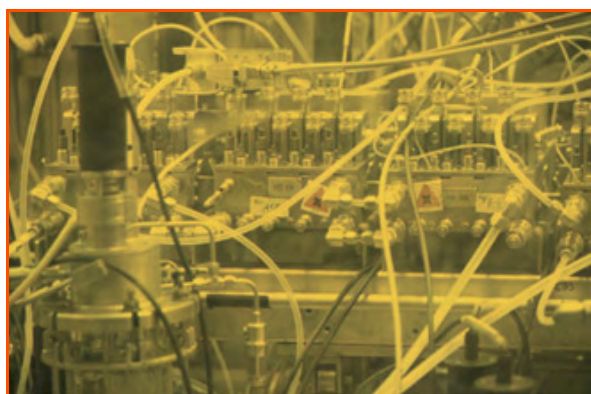


Figure 23 - Batterie de mélangeurs décanteurs pour les cycles d'extraction dans la chaîne blindée installée en 2004 dans le laboratoire Atalante (CEA Marcoule) pour démontrer la faisabilité technique de la séparation poussée des actinides (photo : P. Stroppa/CEA).

ont des propriétés chimiques très semblables (figure 23). L'une des solutions envisagées est la complexation sélective des ions actinides par des molécules organiques contenant des sites mous, tels que les atomes d'azote ou de soufre, profitant du fait que les ions actinides sont relativement moins durs que les ions lanthanides par suite de la plus grande expansion des orbitales 5f par rapport aux 4f, et que la contribution de covalence est plus marquée dans la liaison actinide-ligand. Cette différence avait été mise en évidence par la comparaison de la stabilité et de la structure des complexes $(C_5H_4Me)_3M(PMe_3)$ ($M = Ce, U$) [51] et a été confirmée par nos travaux sur une série de composés isostructuraux de l'uranium et des lanthanides avec les ligands cyclopentadiényle, iodure, thiolate, carbène et azine, qui montrent que les complexes de l'actinide ont une stabilité plus grande et des liaisons métal-ligand plus courtes (compte tenu des différences des rayons ioniques) que les analogues des éléments 4f.

Dans les complexes $[MX_2(OPPh_3)_4][X]$ ($X = I, OTf$; $M = Nd, Ce, La, U$), les différences entre les distances U–O et Ln–O sont en accord avec la variation des rayons des ions Ln^{3+} et U^{3+} , tandis que les liaisons U–I sont plus courtes que celles prévues par un modèle de liaison purement ionique. Ces résultats indiquent que l'ion uranium(III) interagit plus fortement que les ions lanthanide(III) avec le ligand iodure mou, et que la nature du contre-ion peut avoir une influence sur la discrimination entre les ions trivalents [52].

Nous avons porté une attention particulière à la complexation des ions trivalents par les molécules aromatiques azotées polydentes telles que la 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) et les 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines (Rbtp). Ces dernières sont particulièrement efficaces dans l'extraction sélective des actinides mineurs, avec des facteurs de séparation des ions américium(III) et europium(III) pouvant atteindre 150 dans des solutions aqueuses d'acide nitrique, mais elles doivent être modifiées afin d'augmenter leur stabilité dans les conditions expérimentales et d'accroître la solubilité des composés formés. Cependant, aucun complexe entre un actinide et les ligands terpy et Rbtp n'avait été isolé et caractérisé. Dans nos études, l'uranium est pris comme modèle des actinides mineurs, sachant que son caractère mou est plus prononcé, et la complexation des ions s'effectue en milieu organique anhydre, afin de s'affranchir de la solvatation par les molécules d'eau. Des expériences de compétition ont confirmé que les molécules de Rbtp présentent, par rapport à la terpyridine, une bien plus grande affinité pour les ions lanthanides(III) et

uranium(III), avec une sélectivité très forte en faveur de l'ion $5f^3$. Ainsi, en présence de 3 équivalents de Mebtp dans la pyridine ou l'acétonitrile, le cation $[Ce(terpy)_3]^{3+}$ est totalement transformé en $[Ce(Mebtp)_3]^{3+}$. La compétition entre les ions U(III) et Ce(III) est encore plus spectaculaire : l'ajout de 3 équivalents de Mebtp à un mélange équimolaire de UCl_3 et $CeCl_3$ dans la pyridine fournit uniquement le complexe de l'uranium $[U(Mebtp)_3]^{3+}$. Le comportement différent des molécules de Rbtp et terpy vis-à-vis des ions lanthanides(III) et uranium(III) se reflète parfaitement dans les structures cristallines des cations $[M(terpy)_3]^{3+}$ et $[M(Rbtp)_3]^{3+}$ ($M = Sm, Nd, Ce, U, La$) (figure 24). Quel que soit l'ion métallique, les distances métal-azote des complexes $[M(Rbtp)_3]^{3+}$ sont plus courtes que celles des complexes $[M(terpy)_3]^{3+}$. Pour un ligand donné, les liaisons lanthanide-azote varient en fonction du rayon ionique de l'élément alors que les liaisons uranium-azote sont nettement plus courtes que celles prévues par cette variation. D'autre part, le raccourcissement de la liaison uranium-azote est beaucoup plus prononcé avec le ligand Rbtp [53]. Ces différences s'expliquent par la présence d'un transfert électronique plus fort de l'ion actinide vers le ligand π -accepteur.

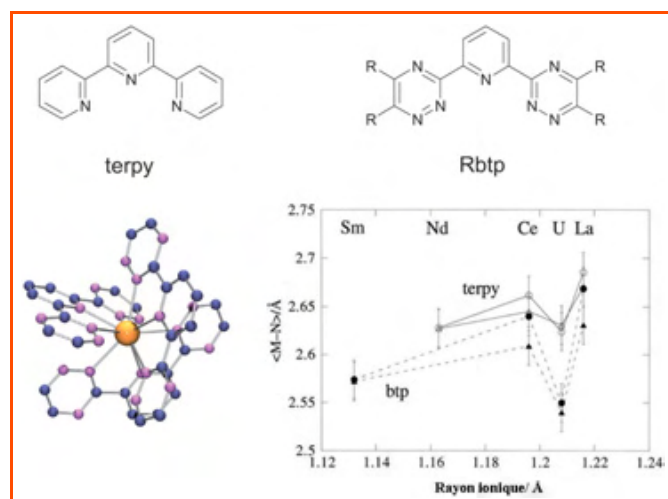


Figure 24 - Structure cristalline de $[U(Pr^n btp)_3]^{3+}$ (les groupes Pr^n ont été omis) et variation des longueurs moyennes des liaisons entre le métal et les atomes d'azote latéraux (triangles) et central (cercles) des ligands terdentates dans les composés $[M(terpy)_3]^{3+}$ et $[M(Rbtp)_3]^{3+}$ en fonction des rayons des ions M^{3+} .

L'étude thermodynamique des réactions entre les complexes $(C_5H_4R)_3M$ ($R = Bu^t, SiMe_3$; $M = Ce, U$) et une série de molécules d'azine qui sont les unités de base des molécules azotées polydentes utilisées dans le traitement des déchets nucléaires montre que les enthalpies de formation des adduits $(C_5H_4R)_3M(azine)$ sont plus grandes pour l'uranium que pour le cérium. D'autre part, la sélectivité de la complexation en faveur de l'uranium(III), représentée par le rapport $S_{U/Ce}$ des concentrations des complexes analogues de l'uranium et du cérium obtenus dans les réactions de compétition, augmente avec la densité électronique autour du métal et est proportionnelle au pouvoir π -accepteur de la molécule d'azine, mesuré par son potentiel de réduction (figure 25). La sélectivité est donc déterminée ici par le transfert des électrons du métal vers le ligand, qui est plus fort dans le complexe de l'actinide [54]. Ce transfert électronique peut conduire, dans les cas limites, à l'oxydation de l'uranium, comme cela est observé lors des réactions de $(C_5H_4R)_3M$ avec la pyrazine (figure 26), qui

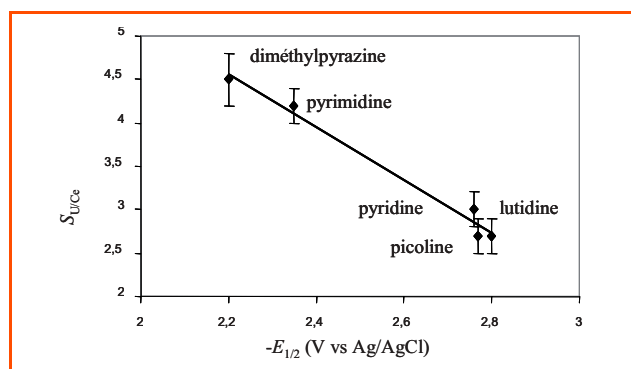


Figure 25 - Variation de la sélectivité en faveur du complexe de l'uranium(III) dans les réactions de complexation de $(C_5H_4Bu)_3M$ ($M = Ce, U$) par les molécules d'azine en fonction du potentiel de réduction de ces molécules.

conduisent à la formation de l'adduit $(C_5H_4R)_3Ce(pyrazine)$ et du composé dinucléaire de l'uranium(IV) $[(C_5H_4R)_3U]_2$ (μ -pyrazine) ; pour $R = Bu^t$, les constantes de formation des complexes du cérium(III) et de l'uranium(IV) sont respectivement $0,28(6)$ et $8(1) \cdot 10^3$ [55].

Ce phénomène de rétrodonation se manifeste également au niveau de la structure et de la réactivité des composés $[Cp^*_2M(terpy)]^+$ ($M = Ce, U$). La différence de $0,2 \text{ \AA}$ entre les distances U-N et Ce-N est la plus grande observée dans des composés analogues de l'uranium(III) et du cérium(III) avec des bases aromatiques azotées. En fait, le complexe de l'uranium est mieux décrit par la forme mésomère $[Cp^*_2U^{IV}(terpy^{\bullet-})]^+$, comme l'indique également sa réaction avec Ph_3SnH qui donne le dérivé de l'uranium(IV) $[Cp^*_2U\{NC_5H_4(py)_2\}]^+$, résultant de l'addition de $H^\bullet$ sur le radical anion $terpy^{\bullet-}$ (figure 27) [56].

Le transfert électronique du métal vers le ligand ne peut apparaître que lorsque le métal est suffisamment riche en électrons, c'est-à-dire après qu'il ait été complexé par un certain nombre de ligands donneurs. Cet effet coopératif des ligands, qui peut jouer un rôle important dans la différenciation des ions trivalents, a été mis en évidence lors des réactions de compétition de UCl_3 et $LnCl_3$ avec le ligand cyclopentadiényle $(C_5H_4Bu)^-$ conduisant aux composés $(C_5H_4Bu)_nMl_{3-n}$; la plus grande affinité de ce ligand pour l'uranium(III) ne se manifeste que pour $n \geq 2$ [57].

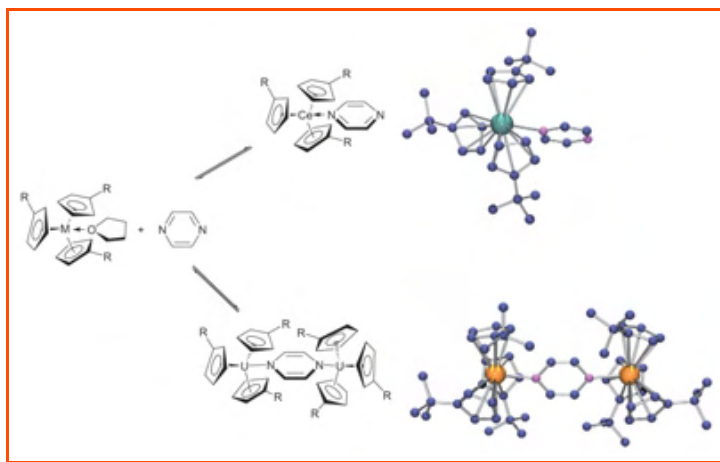


Figure 26 - Différenciation des composés $(C_5H_4R)_3M$ ($M = Ce, U$) par la pyrazine.

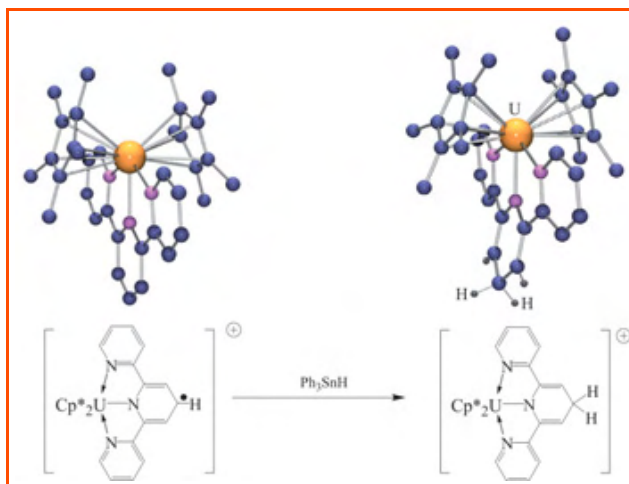


Figure 27 - Addition de $H^\bullet$ sur le ligand terpy de $[Cp^*_2U(terpy)]^+$. Cette réaction indique le poids important de la forme mésomère $[Cp^*_2U^{IV}(terpy^{\bullet-})]^+$. Aucune réaction n'est observée avec le complexe analogue du cérium(III) dans lequel le ligand terpy se trouve sous la forme neutre.

Utilisation des complexes de l'uranium en catalyse et en synthèse organique

Si les complexes des terres rares et des métaux du groupe 4, en particulier le titane, sont des auxiliaires précieux dans de nombreuses réactions de synthèse organique, les composés de l'uranium sont très rarement utilisés. Ces complexes présentent cependant plusieurs avantages : ils sont souvent plus efficaces et ils permettent d'observer, voire d'isoler, les intermédiaires et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels. En effet, grâce à leur paramagnétisme, il est plus facile de suivre par RMN leur évolution au cours de la réaction. Nous avons étudié plus spécialement le mécanisme de la réaction de McMurry et les performances du complexe cationique $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$ en catalyse.

Un nouveau regard sur la réaction de McMurry

Le caractère oxophile et réducteur des complexes de l'uranium(III) a été exploité dans les réactions de couplage réducteur des cétones en pinacols et oléfines. Cette réaction, qui est très utile en synthèse organique, est généralement réalisée grâce à des composés du titane aux bas degrés d'oxydation (réaction de McMurry). Il était admis que son mécanisme faisait intervenir des radicaux cétyles (figure 28, voie a), puis des métallapinacols formés par dimérisation (voie b), le pinacol étant ensuite obtenu par hydrolyse (voie c) et l'oléfine de couplage provenant de la désoxygénation du métallapinacol (voie d), étape lente de la réaction.

De tels intermédiaires métallapinacولات ont été isolés lors des réactions de couplage de la benzophénone et de l'acétone au moyen du système $UCl_4-Li(Hg)$, et caractérisés par leur structure cristalline. Le couplage peut être dissymétrique dans le cas des cétones aromatiques encombrées (voie b'). Cependant, l'étude du couplage des cétones aliphatiques homologues fit apparaître des faits inédits. En particulier, si la réaction de la diisopropylcétone $Pr^i_2C=O$ fournit l'oléfine de couplage, le tétraisopropyléthylène, la formation du pinacol correspondant n'a jamais été observée,

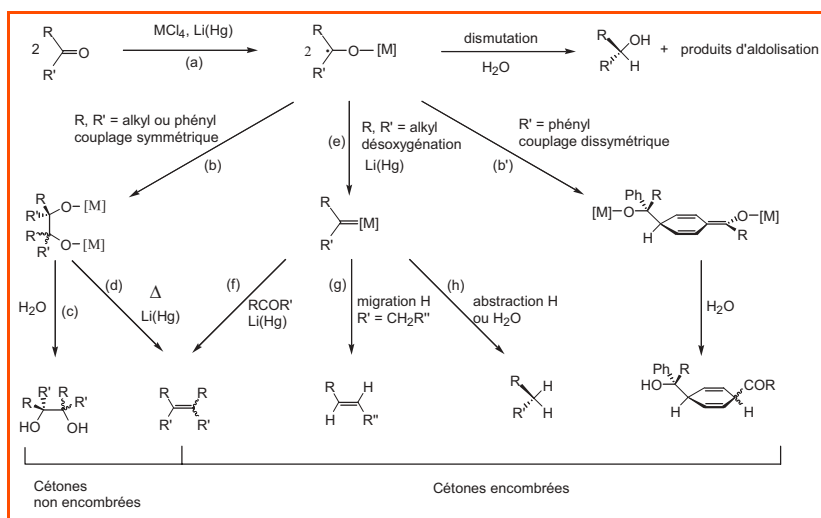


Figure 28 - Diverses voies suivies par la réaction de McMurry.

tandis que celle du diméthyl-2,4-pentène-2, résultant de la désoxygénation de la cétone, était jusqu'alors passée inaperçue. Ces observations indiquent que la réaction de la cétone encombrée ne passe pas par l'intermédiaire de métallapinacols et révèle l'intervention probable d'une espèce carbénique résultant de la désoxygénation du radical cétyle (voie e). Sa réaction avec une seconde molécule de cétone livre le tétraisopropyléthylène, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un métallaioxétane (voie f), et son réarrangement par migration d'un atome d'hydrogène fournit le diméthyl-2,4-pentène-2 (voie g). Enfin, l'étude de la réaction de la ditertio-butylcétone a permis de mettre en évidence les espèces carbéniques $\{M\}=C\text{Bu}^t_2$ qui sont relativement stables dans le milieu réactionnel et qui sont transformées en l'alcane CH_2Bu^t_2 par abstraction d'atomes d'hydrogène du solvant ou par hydrolyse (voie h).

Le mécanisme de la réaction de McMurry n'est donc pas limité aux étapes a-d, comme il était généralement admis. Cette réaction ne constitue pas une méthode générale de synthèse de pinacols et, en suivant les voies e-f, elle présente de fortes analogies avec les réactions de Wittig et de Clemmensen [58].

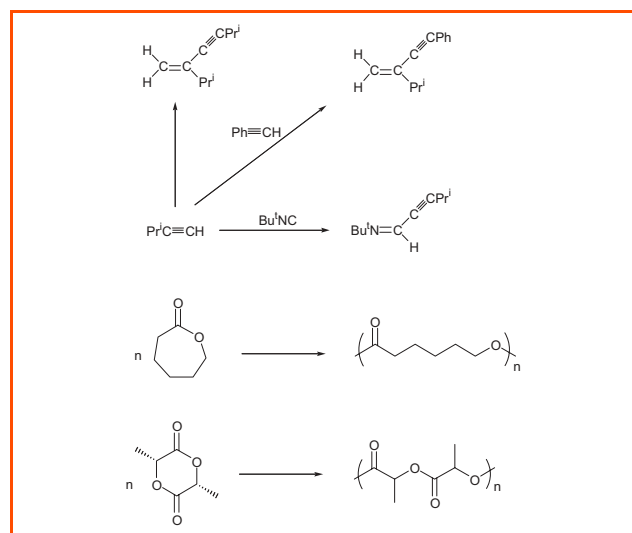
Propriétés catalytiques du complexe cationique $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$

Les complexes organométalliques des actinides ont attiré l'attention pour leurs performances dans une variété de réactions catalytiques, montrant une efficacité et une sélectivité remarquables. Le complexe amidure cationique $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ est un catalyseur particulièrement efficace pour la dimérisation des alcynes terminaux en 1,3-énynes qui sont utiles pour la synthèse de produits naturels et de polymères organiques conducteurs. Ainsi, en présence de 2 % de catalyseur, $\text{Pr}^i\text{C}\equiv\text{CH}$ est transformé de façon quantitative dans le benzène en le dimère *gem* $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Pr}^i)\text{CCPr}^i$ (figure 29). La sélectivité peut être modifiée par la présence d'adjuvants tels que les amines ; l'ajout de Bu^tNH_2 dans le milieu réactionnel provoque ainsi la formation de l'isomère *cis* $\text{Pr}^i\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CPr}^i$ [59]. Le complexe $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ catalyse également la dimérisation croisée des alcynes terminaux ; les réactions entre un alcyne aliphatique et un alcyne aromatique sont les plus sélectives, comme le montre la transformation du

mélange de $\text{Pr}^i\text{C}\equiv\text{CH}$ et $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ en $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Pr}^i)\text{C}\equiv\text{CPh}$.

Les molécules de 1-aza-1,3-énynes sont intéressantes en synthèse organique car elles contiennent trois sites réactifs pour la construction de composés polyfonctionnels. De telles molécules $\text{Bu}^t\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CR}$ ($R = \text{Pr}^i, \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) sont obtenues par le couplage des alcynes terminaux $\text{RC}\equiv\text{CH}$ et de l'isonitrile Bu^tNC catalysé par le complexe $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ [60] ; des rendements de 80-90 % sont atteints avec 1 % de catalyseur.

Le complexe cationique $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ est aussi un excellent catalyseur de la polymérisation de la ϵ -caprolactone et du L-lactide ; ces réactions suscitent beaucoup d'intérêt car elles permettent de synthétiser des polymères biodégradables et biocompatibles. L'activité du complexe de l'uranium dans ce type de réaction peut paraître surprenante car, en considérant la forte oxophilie de ce métal, on s'attendrait en effet à ce qu'un tel catalyseur soit désactivé par des substrats oxygénés. Pourtant, l'activité du complexe est exceptionnelle, proche de celle des meilleurs catalyseurs des métaux de transition, conduisant à un polymère de haut poids moléculaire et de faible dispersité ; la polymérisation s'effectue de manière vivante [61].

Figure 29 - Réactions catalysées par le complexe cationique $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$.

Remarques finales

Les progrès récents de la chimie moléculaire de l'uranium, auxquels notre laboratoire a bien contribué, renforcent la position et la visibilité de cette discipline, en élargissant les connaissances fondamentales sur la structure, la stabilité et la réactivité des complexes. L'intervention des orbitales 5f dans la liaison chimique conduit à des complexes uniques, surprenant par leurs propriétés inconnues chez les composés des autres métaux. Ces progrès montrent clairement, si nécessaire, que les composés des actinides sont intéressants pour autre chose que leur étrangeté ou leur implication limitée au domaine du nucléaire et ouvrent des perspectives attrayantes.

De nombreuses études restent à approfondir, en particulier pour l'activation des petites molécules, la transformation des complexes de l'uranyle, la construction d'édifices polynucléaires et supramoléculaires présentant des propriétés originales. Dans ce contexte, la chimie des complexes de l'uranium ne peut être étrangère à l'essor remarquable que connaît aussi la science des matériaux comportant des ions actinides, dont le comportement présente souvent des similitudes avec celui des systèmes moléculaires. L'une des voies envisagées pour limiter les risques de contamination provoqués par les complexes de l'uranium – condition indispensable à leur utilisation courante – est de les fixer sur ou les inclure dans des supports solides, par greffage sur des surfaces ou introduction dans les nœuds d'un polymère de coordination. De tels matériaux dont les propriétés en catalyse, optique ou magnétisme seront également déterminées par l'architecture des édifices, ne seront pas plus radioactifs et dangereux à manipuler que les objets en verre d'uranyle que nous pouvons trouver sur les brocantes ou sur e-bay.

La chimie de l'uranium doit aussi être stimulée par les analyses théoriques qui fournissent des descriptions de plus en plus précises des modes de liaison, mettant en valeur le rôle des électrons f, et prévoient l'existence de nouveaux composés. Cette interdisciplinarité est un atout majeur pour le maintien de la croissance de cette discipline qui, nous l'espérons, pourra résister à ses handicaps spécifiques, toujours présents.

Remerciements

L'auteur remercie Jean-Claude Berthet et Pierre Thuéry pour les discussions fructueuses et l'aide apportée à la préparation des figures de cet article.

Références

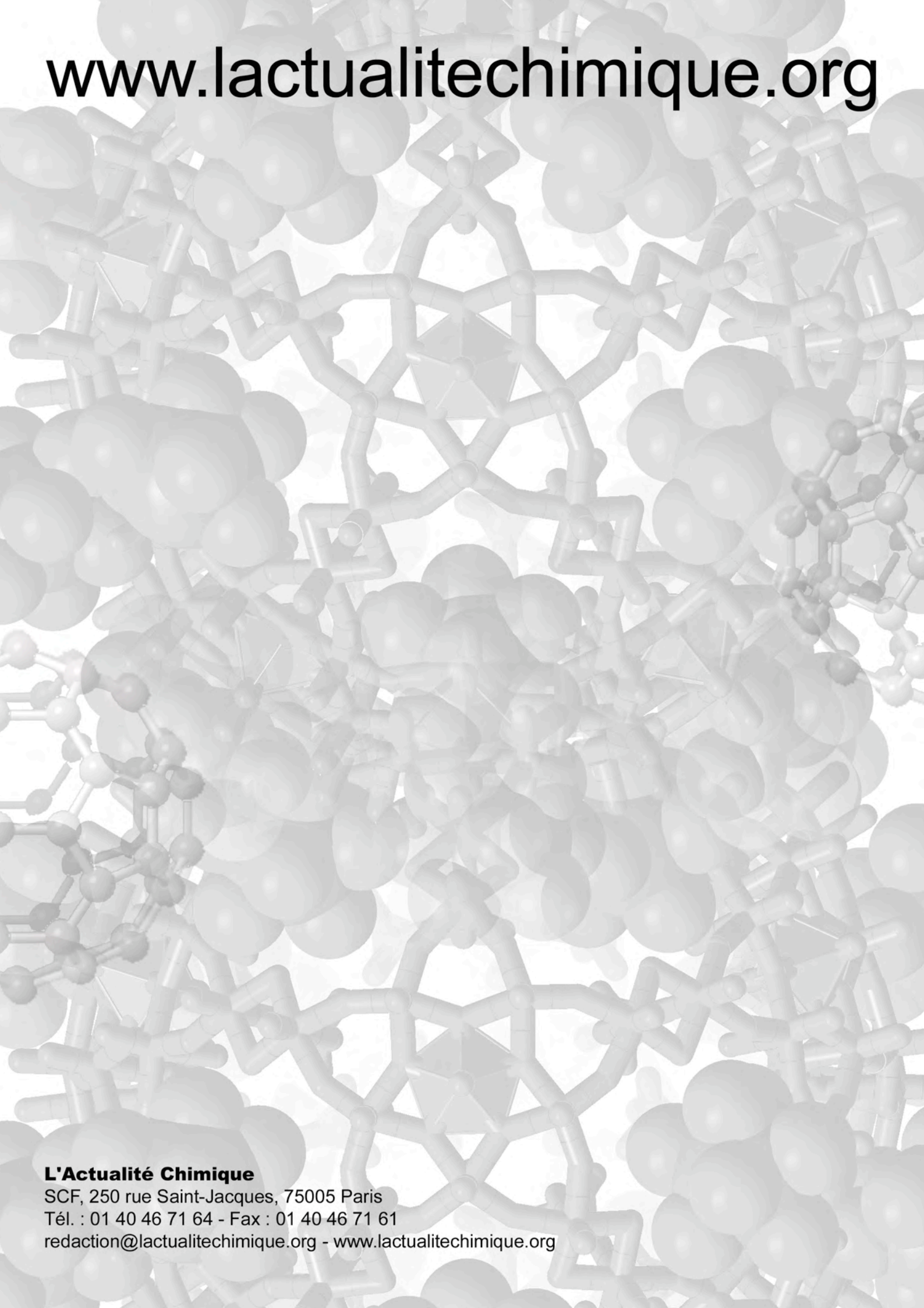
- [1] Reynolds L.T., Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, p. 246.
- [2] Streitwieser A., Müller-Westerhoff U., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 7364.
- [3] Lugli G., Mazzei A., Poggio S., *Makromol. Chem-Makromol. Chem. Phys.*, **1974**, 175, p. 2021.
- [4] Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2006**, p. 2501.
- [5] Berthet J.C., Ephritikhine M., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, p. 83.
- [6] Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 1142.
- [7] Berthet J.C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, p. 850.
- [8] Ephritikhine M., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 2193.
- [9] Avens L.R., Burns C.J., Clark D.L., Sattelberger A.P., Watkin J.G., Zwick B.D., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 2248.
- [10] Leverd P.C., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, p. 237.
- [11] Roger M., Barros N., Arliguie T., Thuéry P., Maron L., Ephritikhine M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 8790.
- [12] Baudin C., Baudry D., Ephritikhine M., Lance M., Navaza A., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 415, p. 59.
- [13] Arliguie T., Lescop C., Ventelon L., Leverd P.C., Thuéry P., Nierlich M., Ephritikhine M., *Organometallics*, **2001**, 20, p. 3698.
- [14] Gradoz P., Baudry D., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 466, p. 107.
- [15] Gradoz P., Ephritikhine M., Lance M., Vigner J., Nierlich M., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 481, p. 69.
- [16] Gradoz P., Boisson C., Baudry D., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1992**, p. 1720.
- [17] Evans W.J., Nyce G.W., Forrestal K.J., Ziller J.W., *Organometallics*, **2002**, 21, p. 1050.
- [18] Seyferth D., *Organometallics*, **2004**, 23, p. 3562.
- [19] Leverd P.C., Arliguie T., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, p. 501.
- [20] Belkhir L., Arliguie T., Thuéry P., Fourmigué M., Boucekkine A., Ephritikhine M., *Organometallics*, **2006**, 25, p. 2782.
- [21] Cendrowski-Guillaume S.M., Nierlich M., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p. 1495.
- [22] Boisson C., Berthet J.C., Lance M., Vigner J., Nierlich M., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, p. 947.
- [23] Gourier D., Caurant D., Berthet J.C., Boisson C., Ephritikhine M., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, p. 5931.
- [24] Gourier D., Caurant D., Arliguie T., Ephritikhine M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 6084.
- [25] Arliguie T., Lance M., Nierlich M., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, p. 2501.
- [26] Maynadié J., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 1082.
- [27] Maynadié J., Barros N., Berthet J.C., Thuéry P., Maron L., Ephritikhine M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 2010.
- [28] Evans W.J., Kozimor S.A., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p. 911.
- [29] Summerscales O.T., Cloke F.G.N., Hitchcock P.B., *Science*, **2006**, 311, p. 829.
- [30] Summerscales O.T., Cloke F.G.N., Hitchcock P.B., **2006**, 128, p. 9602.
- [31] Cloke F.G.N., Hitchcock P.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 9352.
- [32] Roussel P., Errington W., Kaltsoyannis N., Scott P., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 635, p. 69.
- [33] Evans W.J., Kozimor S.A., Ziller J.W., *Science*, **2005**, 309, p. 1835.
- [34] Evans W.J., Kozimor S.A., Ziller J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 14264.
- [35] Evans W.J., Kozimor S.A., Ziller J.W., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 4681.
- [36] Castro-Rodriguez I., Meyer K., *Chem. Commun.*, **2006**, p. 1353.
- [37] Korobkov I., Gambarotta S., Yap G.P.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 3433.
- [38] Diaconescu P.L., Arnold P.L., Baker T.A., Mindiola D.J., Cummins C.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 6108.
- [39] Berthet J.C., Lance M., Nierlich M., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 1969.
- [40] Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2007**, p. 604.
- [41] Berthet J.C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2004**, p. 869.
- [42] Berthet J.C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 2814.
- [43] Berthet J.C., Siffredi G., Thuéry P., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2006**, p. 3184.
- [44] Maynadié J., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2007**, p. 486.
- [45] Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 3415.
- [46] Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2006**, p. 3629.
- [47] Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 21, p. 4289.
- [48] Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 1635.
- [49] Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 4139.
- [50] Salmon L., Thuéry P., Rivière E., Ephritikhine M., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, p. 83.
- [51] Brennan J.G., Stults S.D., Andersen R.A., Zalkin A., *Organometallics*, **1988**, 7, p. 1329.
- [52] Berthet J.C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Polyhedron*, **2003**, 22, p. 3475.
- [53] Berthet J.C., Miquel Y., Iveson P.B., Nierlich M., Thuéry P., Madić C., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, p. 3265.
- [54] Mehdoui T., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 579.
- [55] Mehdoui T., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, p. 1996.
- [56] Mehdoui T., Berthet J.C., Thuéry P., Salmon L., Rivière E., Ephritikhine M., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, p. 6994.
- [57] Mehdoui T., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2005**, p. 1263.
- [58] Villiers C., Ephritikhine M., *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, p. 3043.
- [59] Wang J., Dash A.K., Kapon M., Berthet J.C., Ephritikhine M., Eisen M.S., *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, p. 5384.
- [60] Barnea E., Andrea T., Kapon M., Berthet J.C., Ephritikhine M., Eisen M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 10860.
- [61] Barnea E., Moradove D., Berthet J.C., Ephritikhine M., Eisen M.S., *Organometallics*, **2006**, 25, p. 320.



Michel Ephritikhine

est directeur de recherche au CNRS*.

* Laboratoire Claude Fréjacques (CNRS URA 331), Service de Chimie moléculaire, DSM, IRAMIS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.
Courriel : michel.ephritikhine@cea.fr



www.lactualitechimique.org

L'Actualité Chimique

SCF, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

redaction@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

Maintenant vous avez réellement 3000 nouveaux choix possibles



Le catalogue 2008-09 Alfa Aesar propose 3000 nouveaux produits et une interface technique élargie
Demandez votre exemplaire dès aujourd'hui !

MAINTENANT VOUS AVEZ REELLEMENT LE CHOIX...

Des Milliers de Nouveaux Produits

Le nouveau catalogue présente plus de 3000 nouveaux produits, des acides boroniques, silanes et silanols, diamines chirales, produits fluorés aux nano-matériaux, catalyseurs et composés pour pile à combustible, métaux purs, alliages, standards analytiques, catalyseurs à base de métaux précieux, kits de catalyseurs/ligands...



Catalogue ou Handbook?

Au lieu de la réduire, nous avons développé l'interface technique et ajouté de nombreuses données pour en faire le plus étoffé de tous nos catalogues. Avec sept appendices, trois index, des milliers de références bibliographiques, une base de dizaines de milliers de synonymes et des données exhaustives de propriétés physiques, il est réellement plus qu'un simple catalogue.



Alfa Aesar • 15 Rue de l'Atome • Zone Industrielle • 67800 Bischheim • Strasbourg • France

Tel: +33 (0)3 8862 2690 • Fax: +33 (0)3 8862 2681

E-mail: FrVentes@alfa.com • www.alfa.com



À quoi reconnaît-on un grand laboratoire pharmaceutique ?



Ipsen est un groupe pharmaceutique international tourné vers l'innovation qui commercialise actuellement plus de 20 médicaments et rassemble près de 4 000 collaborateurs dans le monde. La stratégie de développement du Groupe repose sur une complémentarité entre les produits des domaines thérapeutiques ciblés (oncologie, endocrinologie et troubles neuromusculaires), moteurs de sa croissance, et les produits de médecine générale qui contribuent notamment au financement de sa recherche. Cette stratégie est également complétée par une politique active de partenariats. La localisation de ses quatre centres de Recherche & Développement (Paris, Boston, Barcelone, Londres) lui permet d'être en relation avec les meilleures équipes universitaires et d'accéder à un personnel de grande qualité. En 2007, les dépenses de R&D ont atteint 184,7 millions d'euros, soit plus de 20 % du chiffre d'affaires consolidé qui s'est élevé à 920,5 millions d'euros. Le produit des activités ordinaires s'est établi à 993,8 millions d'euros la même année. Plus de 700 personnes sont affectées aux activités de R&D, avec pour mission la découverte et le développement de médicaments innovants au service des patients.

★ EURO RSCG C&O

* Innover pour mieux soigner

Contribution invisible. Succès visible



Contribution invisible – Nos systèmes d'isolation innovants sont imperceptibles mais procurent un réel confort. Dans beaucoup de constructions, ils assurent une meilleure isolation thermique et une utilisation plus efficace des matériaux. Ils contribuent ainsi à économiser durablement l'énergie. Le bâtiment Génération E de Fontenay-sous-Bois, près de Paris, en est une parfaite illustration.

Succès visible – C'est en partenariat avec nos clients issus de nombreuses branches industrielles que nous élaborons et optimisons les solutions les meilleures. Avec, pour eux, des résultats bien visibles : l'optimisation des procédés et de la qualité, la réduction des coûts favorisent leur réussite. Elles améliorent aussi la qualité de vie pour tous.

www.basf.fr



The Chemical Company*