l'actualité chimique

Mensuel - Janvier 2009 - N° 326

Dossier :

À l'assaut des structures complexes

Le chimiste du solide et son microscope électronique

Et aussi :

De jeunes chercheurs médaillés du CNRS

Auguste Laurent, le père méconnu de la chimie organique

SCf société chimique de france

Édité par la Société Chimique de France

L'Union des professeurs de physique et de chimie et la Société chimique de France

Un pont entre l'enseignement et la recherche

Pour connaître nos activités, le bulletin, le forum…
http://www.udppc.asso.fr/
secretariat.national@udppc.asso.fr

Rejoignez l'association

ADHÉREZ

ENVOYEZ DES ARTICLES
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

ABONNEZ-VOUS AU BUP

PARTICIPEZ AU CONGRÈS
Rouen : 27-30 octobre 2008

Consultez BupDoc sur la Toile

http://udppc.asso.fr/bupdoc/index.php

Siège social et courrier
44, boulevard Saint-Michel - 75270 Paris Cedex 06
Le site de l'UdPPC (adhésion et abonnement à partir du site)
http://www.udppc.asso.fr/
Secrétariat administratif (adhésion et abonnement)
✆ 01 43 25 61 55 🖷 01 43 25 28 86

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 Fajerwerg, 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. 14

© SCF 2009 - Tous droits réservés
Dépôt légal : janvier 2009
Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'articles 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2009 - 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)

Sommaire

Le dossier I à XVI
La microscopie électronique en transmission et les oxydes multimétalliques : déchiffrer la complexité pour comprendre et créer, par **M. Hervieu**

Éditorial 2
La Société Chimique de France et L'Actualité Chimique vous souhaitent une bonne année 2009 !, par **Le Bureau de la SCF** 2

Chroniques 3
Communication de la chimie
Chimie et pollution chimique, par **R.-E. Eastes** 3

Chimie des aliments et du goût 5
Pourquoi des « précisions culinaires » ?, par **H. This** 5

Recherche et développement 8
Les carbènes *N*-hétérocycliques : de formidables ligands pour la chimie organométallique, par **V. César** et **S. Bellemin-Laponnaz** 8
TRANSDIP : un *trans*-chélateur authentique. Utilisation d'une cavité moléculaire pour confectionner une nouvelle classe de diphosphines, par **L. Poorters**, **M. Lejeune**, **D. Armspach** et **D. Matt** 15
Jeunes chercheurs lauréats de médailles du CNRS 2007
Détermination des propriétés électroniques de complexes du manganèse. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique à haut champ et calculs théoriques : une combinaison gagnante, par **C. Duboc** et **M.-N. Collomb** 19
Le chrome en synthèse organique : de la méthodologie à la synthèse totale de produits naturels, par **R. Baati**, **J.R. Falck** et **C. Mioskowski** 25
L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs : une méthode simple pour préparer des matériaux organiques et hybrides, orientés et nanostructurés, par **M. Brinkmann** 31

Histoire de la chimie 35
Auguste Laurent (1807-1853) : précurseur de la chimie organique moderne et de la théorie atomique, par **C. Gérard** 35
La diffusion des idées d'Auguste Laurent (1807-1853), par **J. Fournier** 44

En bref 47

Livres et médias 50

Agenda 52

L'Actualité Chimique… et ses livres !

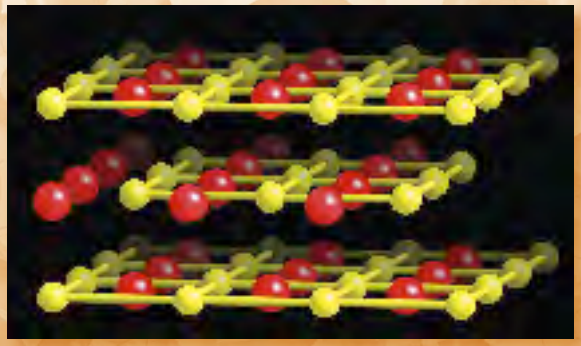
Après la parution de *Radiation Chemistry* en 2008, la rédaction de *L'Actualité Chimique* vous prépare une série de livres ouverts à un large public, dont l'édition est gérée par notre chef de rubrique Minh-Thu Dinh-Audouin.
De grandes thématiques* (l'environnement, la santé, l'art…) abordées par des experts scientifiques seront rendues accessibles au plus grand nombre par des chapitres vulgarisés, dans des ouvrages richement illustrés, co-édités par EDP Sciences.
Après avoir assuré l'édition scientifique de votre mensuel pendant ces six derniers mois, Minh-Thu Dinh-Audouin vous propose très prochainement : *La chimie et la mer, ensemble au service de l'Homme*. Surveillez vos librairies !

Que l'année 2009 soit riche en culture scientifique !

* Ces thématiques sont préalablement abordées lors des colloques de la Maison de la Chimie.
Le prochain, « Chimie et art, le génie au service de l'Homme », aura lieu le 28 janvier 2009.
Programme et inscription : www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-art

le dossier

La microscopie électronique en transmission et les oxydes multimétalliques : déchiffrer la complexité pour comprendre et créer, par **M. Hervieu**



l'actualité chimique

publié avec le n° 326 de L'Actualité Chimique, janvier 2009

Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.

- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !

La microscopie électronique en transmission et les oxydes multimétalliques

Déchiffrer la complexité pour comprendre et créer

Maryvonne Hervieu

Résumé Au cours des trois dernières décennies, les propriétés de quelques familles d'oxydes multimétalliques ont fait et font encore l'objet d'une compétition internationale intense, en particulier dans le domaine des énergies qui s'inscrivent dans le cadre d'un développement durable (supraconductivité, thermoélectricité ou encore magnétorésistance). Lors de la découverte des propriétés exceptionnelles de ces matériaux, leur structure était originale pour certains ou connue pour d'autres, mais, dans tous les cas, leur structure à l'échelle nanométrique s'est avérée très complexe et toujours intimement liée à ces propriétés. Pour créer des charpentes nouvelles et optimiser les matériaux, le chimiste doit comprendre ces nanostructures. Cet article se base sur l'étude de ces oxydes innovants pour illustrer la nécessité de disposer d'une technique permettant de caractériser tous les états du solide et pour faire découvrir le caractère multifonction de la microscopie électronique en transmission. L'objectif de ces études est ensuite de relier les informations collectées par les différentes techniques de microscopie électronique, de diffraction des RX et de mesures de magnéto-transport pour découvrir, autant que faire se peut, des relations univoques images/structures/propriétés et réussir à en déduire un « code ». Au-delà de l'analyse structurale, le décodage des images de matériaux inconnus par microscopie électronique devient une réelle source de créativité.

Mots-clés **Nanostructures, oxydes multimétalliques, microscopie électronique en transmission, matériaux pour l'énergie.**

Abstract **Transmission electron microscopy and multimetallic oxides: deciphering their complexity for a source of creativity**

During the last three decades, the properties of a few families of multimetallic oxides have been and are still the object of an intense international competition, especially in the domain of the energy for sustainable development (superconductivity, thermoelectricity, magnetoresistance). At the time of the discovery of these exceptional properties, their structures were either original or previously reported, but, in any case, it turned out that their structures at the nanometer scale are highly complex and always intimately correlated to these properties. To create original framework, new properties and optimize materials, the chemist must understand these nanostructures. This paper is based on the study of these advanced materials in order to illustrate the necessity to have one technique allowing to characterize all the states of the solid and to discover the multifunctional character of the transmission electron microscopy. The goal is to link the information gathered by different techniques of electron microscopy, X-ray diffraction and magnetotransport properties, which would allow acquiring univocal relationships between images/structures/properties, for deducing one "code". Beyond the structural analysis, deciphering the images of unknown new materials by electron microscopy becomes a real source of creativity.

Keywords **Nanostructures, multimetallic oxides, transmission electron microscopy, materials for energy.**

Les oxydes métalliques sont sans aucun doute les matériaux inorganiques qui possèdent la chimie structurale la plus riche [1]. La quasi-infinité des combinaisons entre oxydes simples conduit aux oxydes multimétalliques qui comptent plus de trois éléments dans leur structure. Il en résulte des arrangements structuraux complexes, qu'il est d'autant plus difficile de déchiffrer – même dans les cas les plus simples – que les produits résultants se présentent le plus souvent sous forme de poudres et non de monocristaux qui rendraient les résolutions structurales faciles en utilisant la diffraction X par exemple. En effet, dans la plupart des cas, la diffraction X sur poudres offre une structure moyenne qui suppose implicitement un solide idéal, exempt de défauts, de contraintes et de transformations associées à différents mécanismes structuraux internes. Or les oxydes multimétalliques s'écartent de l'idéalité et leurs propriétés physiques sont étroitement dépendantes des spécificités structurales associées au solide réel. Il est donc nécessaire de disposer de techniques qui permettent de caractériser

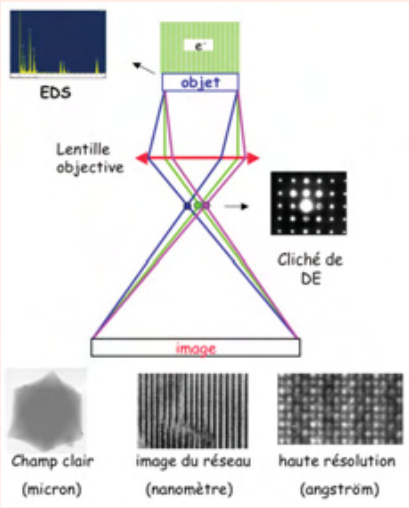
Sigles et acronymes

CMR : « colossal magneto-resistance »
CO/OO : « charge ordering, orbital ordering »
DE : diffraction électronique
EDS : « energy dispersive spectroscopy »
HP : haute pression
MEHR : microscopie électronique haute résolution
MET : microscopie électronique en transmission
P : perovskite
RS : « *rock salt* »
RX : rayons X
SHTc : supraconducteurs à haute température critique
USB : unité structurale de base

Encadré 1

Le microscope électronique en transmission (MET)

Le principe de base d'un microscope électronique en transmission, entre l'objet et la première image agrandie, est très proche de celui d'un microscope optique, tel qu'il est présenté sur la figure ci-après. Dans une interprétation simplificatrice, notre microscope est idéal et l'objet est suffisamment fin pour que la fonction d'onde à la face sortie de l'objet soit indépendante de l'épaisseur du cristal.



La face sortie de l'objet joue alors le rôle d'un plan de sources sphériques et chaque faisceau diffracté selon un angle 2θ (loi de Bragg) est focalisé par une lentille magnétique (la *lentille objective*) dans le plan focal de cette lentille. La longueur d'onde associée à ces électrons accélérés étant très courte (0,0274 Å sous 200 kV), les angles 2θ sont très faibles. Les amplitudes diffractées sont données par les transformées de Fourier de la fonction objet. Si l'objet est parfaitement cristallin, nous observons dans le plan focal, des réseaux réguliers de points associés à la focalisation de chacun des faisceaux diffractés : ce plan correspond au *diagramme ou cliché de diffraction électronique (DE)*. Un point de ce plan focal contient tous les électrons diffractés au même angle 2θ. Il est simple de démontrer que ce réseau est disposé comme une coupe du réseau réciproque non déformé et que ce diagramme correspond, en première approximation, au plan du réseau réciproque passant par l'origine de l'espace réciproque et perpendiculaire au faisceau d'électrons. Les positions de ces réflexions permettent de déterminer les vecteurs du réseau réciproque. Ensuite, le plan focal joue à son tour le rôle d'un réseau plan de source d'ondes sphériques, chaque réflexion devenant une source. Ces ondes interférent dans le plan image : nous avons une transformée de Fourier inverse, qui restaure la fonction objet. Un point de ce plan image contient tous les électrons provenant du point conjugué de l'objet.

Sur cette figure sont representées les informations « de base » receuillies dans un travail de routine : les analyses chimiques EDS, les informations dans le réseau réciproque (DE) et dans le réseau réel (images). Selon la technique d'acquisition choisie par l'opérateur, trois types d'images (champ clair, image du réseau et haute résolution), associées à des échelles et des résolutions différentes, sont régulièrement utilisées. Dans le cas de la haute résolution, l'image devrait, pour un microscope idéal, représenter un agrandissement du potentiel projeté. En réalité, il faut tenir compte d'autres paramètres telles les aberrations inhérentes à l'appareil et la valeur de la focalisation imposée par l'opérateur. Faire varier la focalisation revient à former une image non pas de l'objet lui-même, mais d'un plan situé en dessous de l'objet. Cette « variation de la focalisation », qu'il est possible de contrôler, introduit un déphasage entre les faisceaux diffractés et direct. Quand ces faisceaux sont recombinés, la variation de phase est transformée en variation d'intensité. La transformée de Fourier produit une série *d'images de Fourier,* séparées par de très petits intervalles, au niveau du plan image et faire une série focale équivaut à enregistrer chacune de ces images. Pour la valeur dite de *Scherzer,* dans les conditions optimales de défocalisation, le contraste de l'image d'un objet fin est proportionnel au potentiel projeté selon la direction d'incidence : les zones de forte densité électronique apparaissent en sombre sur l'image. Une autre valeur de la focalisation fréquemment présentée est associée à un contraste où les zones de forte densité électronique apparaissent cette fois en clair. Chacune des autres valeurs apporte des informations sur les différents niveaux de la structure. Seule la comparaison de la série focale expérimentale entière avec la série calculée donne une certitude quant à l'interprétation du contraste.

• Pour une étude plus approfondie, voir [4] et Eberahrt J.-P., *Méthodes Physiques d'Études des Minéraux et des Matériaux Solides*, *Doin Éditeur*, 1976 ; Cowley J.M., *Electron Diffraction Techniques*, Oxford University Press, **1993**.

tous ces états du solide, comme la microscopie électronique en transmission (MET) (voir *encadré 1*). Cet article va tenter d'expliciter le **déchiffrage d'un code complexe**, à étapes multiples, qui permet de mener à bien cette analyse. Outre la puissance de cette technique de plus en plus élaborée, il serait néanmoins réducteur de la considérer uniquement comme un outil structural privilégié. Cet outil est en effet multifonctions et, bien au-delà de son rôle d'analyse structurale, il permet de rebondir sur la créativité des chimistes du solide pour susciter de nouvelles synthèses, découvrir des structures originales, des propriétés nouvelles, puis les modeler et optimiser les matériaux, participant ainsi à une efficace stratégie de recherche. Les exemples choisis sont ceux de quelques familles d'oxydes multimétalliques qui font l'objet d'une compétition internationale intense, en particulier dans le domaine des énergies.

La première base du code : la cristallochimie

Le premier outil de description doit permettre de visualiser les structures *en perspective* lorsqu'elles sont simples. Prenons l'exemple du composé $Bi_2Sr_2CaFe_2O_9$ [2], une des phases dérivées des cuprates supraconducteurs à haute température critique (SHTc) [3], structures qui seront l'un de nos fils rouges (*figure 1a*). La description classique se fera en termes de doubles couches d'octaèdres FeO_6 à sommets communs, insérant des cations Ca, et séparées par des plans mixtes d'oxygènes et de cations Bi, de composition $[BiO]_\infty$. Les doubles couches d'octaèdres insérant les alcalins sont réminiscentes de la structure perovskite (P) et les plans mixtes, de la structure NaCl (RS pour « rock salt ») (*figure 1a*). Cette description prend en compte la nature des *unités structurales de base, USB*, constituées d'un simple polyèdre ou d'assemblages plus complexes de polyèdres de coordination.

Une autre manière de décrire la structure utilise le modèle *topologique projeté* qui permet de mettre en exergue les successions des couches suivant l'axe d'empilement et leur projection perpendiculairement à cet axe (*figure 1b*). Elle sera particulièrement utile comme base de décryptage de notre code de lecture, car elle procure une perception de la structure, certes moins esthétique, mais bidimensionnelle donc plus proche de celle des images. La charpente des

dérivés des cuprates SHTc se décrit à l'aide de deux *unités structurales de base* : les couches de type NaCl (RS), au nombre de **n,** et les couches de type perovskite (P) au nombre de **m**. Les différents membres d'une famille sont formés par la simple intercroissance de ces deux USB, formant des feuillets d'épaisseurs variables. $Bi_2Sr_2CaFe_2O_9$, exemple de la structure en perspective (*figure 1a*), est le membre (n = 3, m = 2); son modèle topologique projeté ainsi que celui du terme (n = 2, m = 3) sont représentés sur la *figure 1b*. Avec les notations A, A' et A" pour différencier les environnements des couches [AO] dans les structures, leurs formules générales développées deviennent $A_2A'_2A_1"M_2O_9$ et $A_1A'_2A"_2M_3O_{11}$, respectivement. Cependant, à ces formulations trop complexes, la communauté internationale avait très rapidement adjoint une appellation très simplifiée, « 2212 » et « 1223 », basée sur le simple énoncé des indices des cations (*figure 1b*).

Dans les oxydes multimétalliques, les unités structurales de base jouent le rôle des briques dans un jeu de construction, briques qui sont assemblées pour former une charpente possèdant sa propre architecture interne, avec ses propres contraintes. L'accueil d'éventuels « hôtes » (atomes, ions, molécules…) implique une co-existence qui nécessite une adaptation à l'interface ; il en est de même d'une action externe, champ électrique ou magnétique par exemple. Fort de ces bases, plusieurs questions se posent : Quelles modifications subit alors la charpente ? À quelle échelle vont-elles avoir des conséquences ? Enfin, comment peut-on mener à bien la corrélation structure-propriétés ?

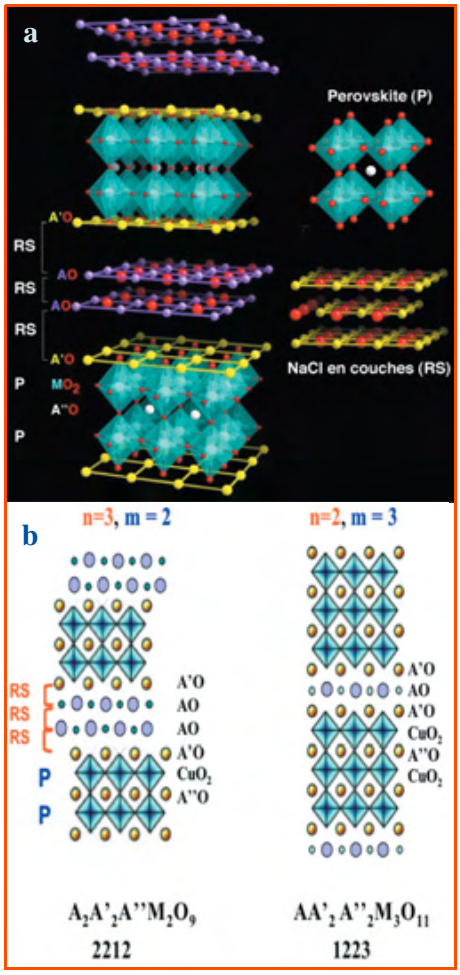


Figure 1 - a) Structure de type 2212 en perspective : $Bi_2Sr_2CaFe_2O_9$ et de ses unités structurales de base ; b) Modèles topologiques projetés des structures de type « 2212 » (n = 3, m = 2) et « 1223 » (n = 2, m = 3).

En routine, le microscopiste dispose de trois types d'informations : l'analyse chimique (EDS), les clichés de diffraction électronique (DE) et les images, à des niveaux de résolution variables selon la technique utilisée (*encadré 1*). La connaissance des détails les plus fins de la structure d'un solide réel nécessite en effet une caractérisation fine à différentes échelles. Mais quelle que soit la résolution, l'objectif de cette corrélation est de relier une image, c'est-à-dire une variation de contraste (en noir et blanc et bidimensionnelle pour les études conventionnelles), à un « *événement* » structural, puis de confirmer les relations univoques [images/structure/propriétés] et enfin de réussir à en déduire un « *code* » qui permettra de décrypter les images de matériaux inconnus. Pour illustrer cette notion de code dans les images de MET et la nécessité de les décrypter, nous suivrons le fil de la complexité des images telle qu'elle apparaît aux yeux du lecteur en l'associant à leur interprétation puis aux développements ultérieurs.

Les images haute résolution « faciles » à interpréter

Parmi les images de microscopie électronique haute résolution (MEHR), certaines sont considérées comme « faciles » à interpréter intuitivement en termes de potentiel projeté. Ainsi, lorsqu'une série d'images présentent de grandes similitudes avec celles qui sont enregistrées pour des composés appartenant à une famille structurale « classique », les images peuvent être interprétées par analogie en se référant à des travaux précédents. L'un des « codes » célèbres dans le domaine des oxydes est celui des structures des cuprates SHTc [2].

Comment décrypter ces images MEHR ? Comme dans toute analyse, il est nécessaire de rassembler et confronter toutes les informations disponibles [4]. Les premières bases sont issues des analyses chimiques EDS (rapports atomiques pour Z ≥ 11), des facteurs de diffusion atomique pour les électrons (fonction de Z) pour les potentiels projetés, de l'estimation de la valeur de la focalisation (voir *encadré 1*) et, bien sûr, des distances interatomiques caractéristiques des matériaux étudiés (de l'ordre de 2,8 Å pour une distance O-O et 2,0 Å pour une distance M-O).

Mécanismes unidimensionnels, le premier décryptage des structures en couches

Après les années de « grande fièvre », le challenge était de découvrir des cuprates SHTc exempts de métaux lourds, les matériaux présentant des températures critiques (Tc) dépassant la barre mythique des 100 K étant à base de Tl, Bi, Pb et Hg. Seules les synthèses effectuées sous très haute pression (HP) et par dépôt de films minces par ablation laser ont permis d'atteindre, en partie, cet objectif. Cependant de tels matériaux sont souvent polyphasés (cas des HP) ou métastables (cas des films) et donc très difficiles à analyser par les techniques de diffraction classiques; les analyses MET se révèlent alors très efficaces. Un exemple simple est celui du système Ba-Ca-Cu-O, avec deux composés présentant le même feuillet de trois couches de type perovskite P (avec des Tc de l'ordre de 105 K) :

• $CaBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ est un matériau préparé sous haute pression [5], dont le rapport cationique Ba/Ca/Cu moyen,

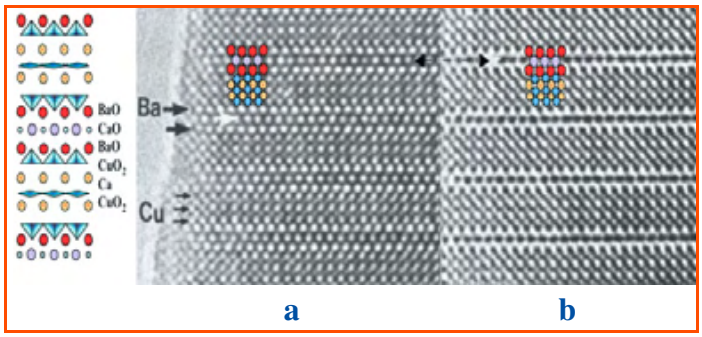


Figure 2 - 1223-$CaBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$: images MEHR d'une même zone pour deux valeurs caractéristiques de la focalisation (les positions des cations sont superposées à l'image). Les positions des atomes apparaissent a) en clair ou b) en sombre. La structure idéalisée est donnée à gauche des images (le Cu est en coordinences pyramidale et carrée).

fourni par les analyses EDS, est proche de 2/3/3. Sur l'image MEHR de la *figure 2a*, les zones de forte densité électronique apparaissent en clair : dans des couches du bloc « RS », les deux rangées de points les plus clairs (en rouge), encadrant une autre rangée de points légèrement plus petits (en violet), sont associées aux rangées des atomes de Ba et de Ca, respectivement. Il est possible d'en déduire la séquence des couches : [BaO][CaO][BaO]. Entre ces groupes de couches RS, trois rangées de points plus petits (triples flèches noires ou points bleus) sont associées aux couches de cuivre [CuO_2] et les très petits points clairs intermédiaires aux couches [Ca] (points jaunes) d'un feuillet P. La séquence d'empilement des couches selon l'axe $\vec{c}$ peut donc se déduire aisément, soit [BaO][CaO][BaO][CuO_2][Ca][CuO_2][Ca][CuO_2]. Cependant, une seule image n'est jamais suffisante en microscopie pour identifier formellement une structure ; la comparaison des séries focales expérimentales avec les séries simulées en fonction des paramètres du microscope et des modèles théoriques est toujours nécessaire (*encadré 1*). Ainsi, dans la même zone du cristal mais pour une valeur de la focalisation où les zones de forte densité électronique apparaissent en sombre, les trois couches [BaO][CaO][BaO] peuvent apparaître comme trois rangées de points noirs (*figure 2b*). Ces deux images illustrent comment la focalisation modifie les images haute résolution et leur complémentarité. Dans le cas présent, elles sont la seule confirmation de la séquence d'empilement proposée, qui est associée à l'alternance (ou intercroissance) de deux couches RS avec trois couches P. Le code nous révèle donc la solution de la structure moyenne, de type 1223 (*figure 1b*) avec une formulation $CaBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$.

• $Ba_2Ca_2Cu_3(CO_3)O_{6+\delta}$ est un matériau déposé sous forme de film mince, pour un rapport cationique Ba/Ca/Cu = 2/2/3, pauvre en calcium, comparé au rapport 2/3/3 du matériau HP. Les images MEHR ne diffèrent de celles du composé précédent, $CaBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, qu'au niveau de la couche médiane encadrée par deux couches [BaO] dans le bloc RS : ceci signifie que les structures ne diffèrent que par la nature d'**une** seule couche. La *figure 3* permet de comparer deux images haute résolution du matériau HP (à gauche) et du film mince (à droite) pour une même valeur de la focalisation. Dans le composé HP, les positions des Ca de la couche médiane, entre les deux couches Ba du bloc RS, apparaissent comme des points noirs alors que les positions équivalentes dans les films minces se présentent comme des très petits points plus clairs. Cette différence significative de contraste atteste d'une plus faible densité électronique dans ces positions, qui est associée à la présence de groupements carbonates [6]. La séquence d'empilement des couches est donc [BaO][**CO**][BaO][CuO_2][Ca][CuO_2][Ca][CuO_2], pour le matériau déposé sous forme de film mince, comparée à [BaO][**CaO**][BaO][CuO_2][Ca][CuO_2][Ca][CuO_2] pour le matériau HP (les modèles des blocs RS, [BaO][**CaO**][BaO] et [BaO][**CO**][BaO], sont dessinés en *figure 3*).

Cet exemple montre comment, grâce aux acquisitions d'études précédentes qui avaient fourni les « codes » spécifiques du contraste des groupements carbonates, le décryptage d'une variation locale d'intensité dans ces images a permis une analyse rapide du contraste et la détection « facile » de ces espèces chimiques. La présence des groupements carbonates était en effet une des clés de la supraconductivité dans les films minces, en offrant un accès à un paramètre expérimental contrôlable pour maximiser la Tc ; elle avait également ouvert une nouvelle piste dans la synthèse de matériaux nouveaux par ablation laser. Toutes ces observations résultent en majeure partie des études couplées synthèse/MET et cette corrélation a ouvert la voie à la chimie très riche des oxycarbonates multimétalliques [7].

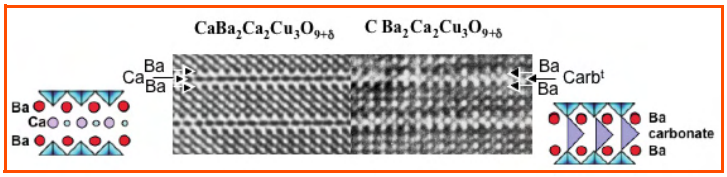


Figure 3 - Images MEHR comparées de deux structures « 1223 » : l'oxyde **Ca**$Ba_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ et l'oxycarbonate $Ba_2Ca_2Cu_3(CO_3)O_{6+\delta}$ (ou **C**$Ba_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$) avec les modèles idéalisés des blocs RS des deux structures.

Mécanismes bidimensionnels des structures en tunnels

Les oxydes à structures en tunnels dérivés du rutile (de type hollandite, ramsdellite, cryptomelane, psilomelane et autres) forment une autre grande famille d'oxydes très étudiés pour leurs formidables propriétés électroniques, optiques, électrochimiques, de confinement de matériaux radioactif et de tamis moléculaire (« octahedral molecular sieve, OMS), mais également pour leurs grandes variétés structurales [8-9]. Ce sont des exemples de matériaux à décryptage apparemment « facile » car leur charpente se compose de colonnes d'octaèdres joints par les arêtes le long de l'axe des tunnels, avec une périodicité courte de 2,8 Å. En théorie, lorsque cette direction est l'axe d'observation, cette faible périodicité est un atout certain pour les études en MEHR.

L'oxyde $CaMn_4O_8$ est un exemple de charpente originale de structure en tunnels [10]. Pour une valeur de focalisation proche de Scherzer (*encadré 1*), les positions des cations (Mn et Ca) apparaissent comme des points sombres (*figure 4a*) et permettent de visualiser facilement l'organisation de tunnels. Trois types de tunnels apparaissent nettement : rutile (R), « hexagonaux » (H) et, plus larges, en forme de « 8 », nous suggérant un premier modèle. La forme des tunnels est en effet perceptible (*figure 4a*), mais leur contour ne l'est pas. Dans ce cas, notre décryptage demeure incomplet car nous n'avons pas accès à la position des oxygènes qui les bordent, donc à la nature des polyèdres, ceci en raison de phénomènes complexes de désordre le long des tunnels. La

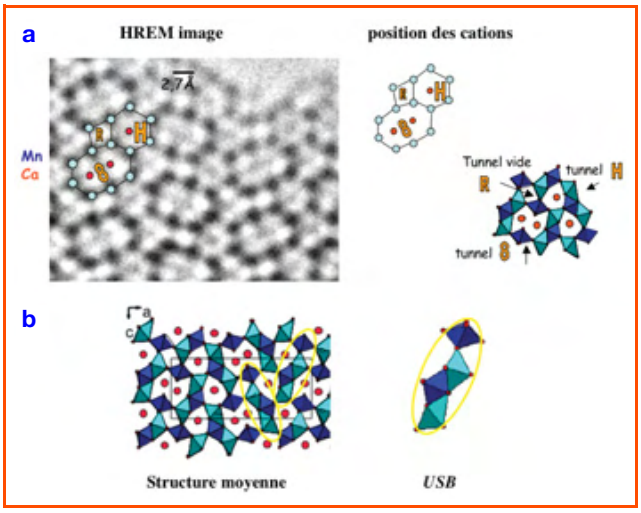


Figure 4 - a) Image [010] MEHR de $CaMn_4O_8$; la position des cations permet de définir trois types de tunnels ; b) Projection de la structure après affinement et dessin de l'unité structurale de base unique formée de quatre octaèdres (USB).

localisation des oxygènes et donc la détermination de la structure se feront par l'étape de diffraction des RX (*figure 4b*). Cette double étude MET/RX, dernière étape [10], conduit à la description de la charpente à l'aide d'**une** seule unité structurale de base USB formée de quatre octaèdres (représentée entourée d'un ovale dans la *figure 4b*) qui permet alors de visualiser rapidement l'arrangement complexe des octaèdres dans la structure complexe de $CaMn_4O_8$.

Un double code nécessaire pour les matériaux à structure modulée

Entre la translation parfaitement périodique dans les trois directions de l'espace du cristal parfait et le défaut ponctuel (ou peu étendu) du cristal réel, les phases à « longues périodes » sont non seulement fascinantes sur le plan académique (*encadré 2*), mais en outre, nombreuses sont celles dont les propriétés physiques se sont également avérées d'importance dans les applications. Dans le cadre de l'étude de tels matériaux, la diffraction des électrons présente des avantages inégalés, en particulier par les tailles de cristaux inférieures (voire très inférieures) au micron, l'accès couplé à la composition, l'intensité des satellites et le pilotage « à vue » de l'opérateur dans l'espace réciproque (*encadré 1*). L'exemple proposé est celui d'un ferrite, pour lequel une structure moyenne [11] avait été précédemment proposée pour une composition $Sr_4Fe_6O_{13}$, mais dont la structure fine et les relations microstructure/propriétés n'avaient encore jamais été établies malgré les intéressantes propriétés de conduction mixte des composés dopés. Ce sont des études en DE [12-13] qui ont révélé l'existence d'une structure modulée (*figure 5*). Ces clichés (*figure 5a*) présentent un système de réflexions intenses (représentées par des ronds noirs sur la *figure 5b*) d'une maille orthorhombique compatible avec le modèle structural moyen (5,5 x 5,5 x 19 Å^3). Cependant, un réseau de satellites intenses (ronds rouges sur la *figure 5b*) est également visible sur les clichés (rangées indiquées par des flèches blanches sur la *figure 5a*). La position de ces satellites induit un vecteur de modulation $\vec{q}^* = p\vec{a}^* + r\vec{c}^*$, avec $p = 0{,}46$ et $r = 1$; la composante p étant

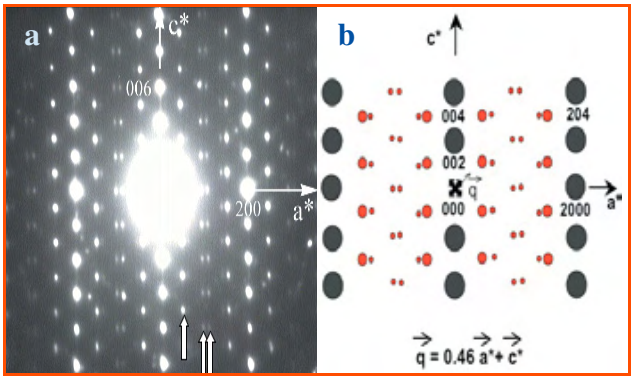
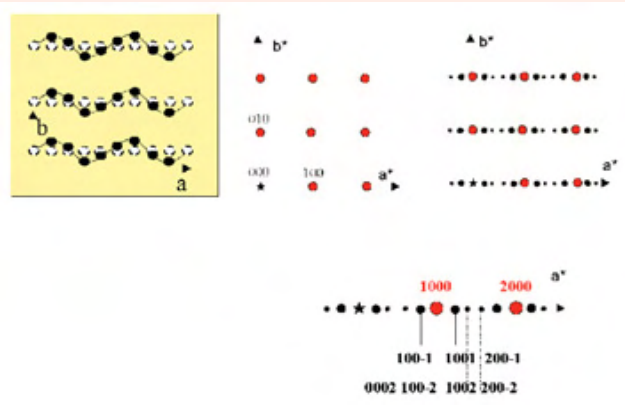


Figure 5 - $Sr_4Fe_6O_{13-\delta}$: cliché de DE [010] ; a) expérimental et b) représentation schématique du cliché.

Encadré 2

Structures modulées

Le point de départ des phases modulées, dites « longues périodes », est toujours une structure de base qui représentera la « sous-maille cristalline » de base. La naissance de la phase modulée s'effectue par une modification (displacive, d'occupation, de direction du moment magnétique local ou autre) à l'échelle nanoscopique, spatialement périodique, et dont la période est dans un rapport irrationnel avec la périodicité de translation de la structure de base. Les cristaux présentant des modulations incommensurables sont alors caractérisés par quatre périodicités au minimum, trois d'entre elles décrivant la *structure moyenne*. L'exemple ci-dessous est celui d'une modulation displacive : les ronds blancs représentent la position des atomes dans la structure moyenne 3D et les ronds noirs la position des atomes dans la structure réelle modulée. L'existence de ces perturbations régulières apériodiques par rapport à la maille de base induit la présence de réflexions supplémentaires, dites « *satellites* ». Ainsi, dans notre exemple, le cliché de DE de la structure de base est le réseau de réflexions rouges et toutes les réflexions satellites apparaissent en noir sur notre schéma. Du fait de l'incommensurabilité, il n'y a pas translation de réseau 3D ; la symétrie appropriée se trouve dans un groupe d'espace cristallographique de dimensions « 3 + d » [1], appelé groupe de super espace. Toutes les réflexions peuvent alors être indexées en utilisant un jeu d'indices entiers, mais il est nécessaire d'utiliser plus de trois indices : $H = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}^*$. L'indexation de quelques satellites à l'aide des indices de Miller $h\ k\ l\ m$ est indiquée sur l'agrandissement du cliché de DE du modèle.



[1] De Wolff, Janner, Janssen, *Acta Cryst.*, **1983**, *A39*, p. 658.

irrationnelle, la structure de $Sr_4Fe_6O_{13-\delta}$ peut être décrite comme une structure modulée incommensurable.

Le décryptage des images MEHR

Pour comprendre une telle structure modulée, il est nécessaire de procéder par étapes.

• La première étape est la ***détermination de la structure dite « moyenne »,*** associée à la sous-maille (*encadré 1*) : elle est effectuée en sélectionnant des images qui ne sont pas affectées par la modulation. Dans cet exemple, les images [100] présentent un contraste qui peut être interprété en termes de structure en couches, en prenant simplement en compte les critères précédemment décrits. Ainsi, sur la *figure 6b*, les couches [SrO] apparaissent comme des rangées de points blancs et les couches de Fe comme des rangées de points sombres. La séquence d'empilement selon $\vec{c}$ peut être déterminée : [SrO][FeO][FeO][SrO][FeO_2], et les distances interatomiques permettent l'association de ce composé riche en fer avec une structure de type « 2201 », constituée de trois couches RS et une couche P (*figure 6a*). Cette description apporte immédiatement une information sur le caractère exceptionnel de la nature des cations occupant les deux couches médianes du bloc RS, [SrO][FeO][FeO][SrO], par rapport aux phases dérivées des SHT_c. Dans tous les oxydes de type 2201 qui avaient été isolés, ces couches RS étaient majoritairement à base de cations $5d^{10}$ (Bi, Pb, Tl, Hg, Au) ; mais dans la description de ce ferrite, ce sont deux couches de métaux de transition, [FeO], qui sont prises en sandwich par deux couches [SrO]. Il est alors possible d'écrire la formule du composé en utilisant la notation conventionnelle utilisée pour de telles structures $A_2A'_2MO_{6,5}$ (n = 3, m = 1), c'est-à-dire $Fe_2(Sr_2)FeO_{6,5-\delta/2}$ [3].

• La deuxième étape est la ***compréhension de l'origine de la modulation***. Les images [010] (*figure 6c*) apportent cette seconde information précieuse : les variations de contraste, qui sont les signatures de la modulation, apparaissent au niveau des couches [FeO][FeO] du bloc RS. Pour décrypter plus aisément le contraste, ces variations expérimentales sont représentées schématiquement en superposant à l'image deux bâtonnets blancs verticaux qui alternent avec 2 fois deux points blancs ou 2 fois trois points blancs ; cette alternance se fait selon des séries aléatoires, en accord avec la composante irrationnelle du vecteur de modulation.

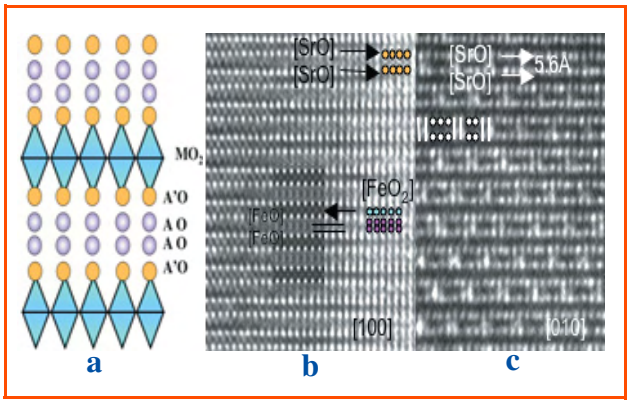


Figure 6 - $Fe_2(Sr_2)FeO_{6.5-\delta/2}$: a) Structure idéalisée selon [100] montrant la séquence d'empilement des couches. Images MEHR ; b) selon [100] (les positions des cations Sr et Fe sont superposées à l'image) et c) selon [010] (les variations de contraste sont représentées par des symboles : 2 bâtonnets alternant avec 2 ou 3 points blancs.

À ce niveau de l'étude, les origines de telles variations de contraste peuvent être multiples : variations de la teneur en oxygène et/ou de la position des atomes. Pour tester le rôle de la teneur en oxygène des phases $Fe_2(Sr_2)FeO_{6,5-\delta/2}$, une simple étude de la corrélation entre les conditions de synthèse et le vecteur $\vec{q}^*$ par DE apporte la réponse, montrant que la composante *p* selon $\vec{a}^*$ du vecteur $\vec{q}$ varie avec la stoechiométrie selon $p = (1-\delta)/2$, confirmant ainsi le rôle crucial de l'oxygène. La complexité de la structure est donc clairement associée à la teneur en oxygène.

• La troisième étape consiste à ***établir une relation avec la structure fine du matériau***. En effet, un modèle se dessine, mais il est encore imparfait, car aussi précieuses que soient ces images en haute résolution, elles ne peuvent en aucun cas apporter une réponse, *ab initio,* univoque quant à la nature des polyèdres de coordination du fer. Cette dernière étape est néanmoins indispensable pour calculer les séries focales qui, seules, permettront d'interpréter les différentes variations du contraste en fonction de la focalisation et de l'épaisseur du cristal, et donc d'aller plus loin dans l'interprétation des nanostructures. Sans entrer dans les détails, ces informations ont été obtenues, par diffraction de rayons X sur monocristal, en utilisant un formalisme 4D [14]. L'affinement a permis de déterminer les trois types de polyèdres, composant les trois *unités structurales de base,* de la double couche [FeO][FeO] (*figure 7a*) : des doubles blocs de bipyramides trigonales ([TBP↑][TBP↓]), des doubles blocs de pyramides tétragonales ([TP][TP]) et des triples blocs de tétraèdres monocapés (MT) enserrant une pyramide tétragonale, ([MT][TP][MT]) [O. Pérez 14].

• La dernière étape consiste à ***effectuer les simulations d'images***. Pour ce faire, représenter un modèle projeté de ces différentes USB dans une structure modulée incommensurable nécessite l'utilisation d'*approximants*. Un exemple d'approximant de « 10 x a » correspondant à une séquence de 21 polyèdres selon $\vec{a}$ dans la double couche [FeO][FeO] avec une composante $p\vec{a}^* = 0,48\ \vec{a}^*$ du vecteur de modulation est présenté en exemple sur la *figure 7b*. À l'issue de ce travail, le code est « craqué ». Les séries focales calculées grâce à cette structure fine nous donnent en effet

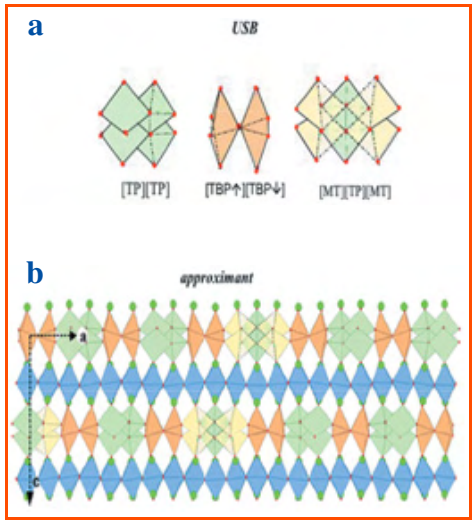


Figure 7 - $Fe_2(Sr_2)FeO_{6,5-\delta/2}$: a) Dessins des 3 USB de la double couche [FeO][FeO] ; b) exemple d'approximant à 21 polyèdres. Sur la couche inférieure de polyèdres, les symboles utilisés pour décrire le contraste de l'image modulée sont superposés aux polyèdres respectifs : bâtonnets, doubles et triples points (*figure 6c*).

le code complet : les deux bâtonnets sont corrélés à la présence de blocs [TBP↑][TBP↓], les groupes de 2 fois deux points blancs aux blocs [TP][TP] et les groupes de 2 fois trois points blancs aux blocs [MT][TP][MT]. Ce code permet d'analyser toutes les images, tant à l'échelle de phases qu'à celle de nanophases, et de caractériser l'ordre, à longue ou courte distance, dans ces matériaux.

Le désordre a généralement une connotation de complexité, mais, *a contrario*, il est souvent la source d'informations précieuses en microscopie. Il est en effet un des pivots de toute corrélation entre la structure et les propriétés chimiques ou physiques. Pour le microscopiste, les mécanismes ordre-désordre et les défauts sont les prémices de la formation de nouvelles phases ainsi que les premières traces de l'existence de mécanismes structuraux qui permettront de comprendre et, souvent, de définir des grandes familles structurales. Ce fut le cas de ces ferrites, la généralisation de leur formule $Fe_2(Sr_{2-x}A'_x)Sr_{m-1}Fe_mO_{3m+3+\delta}$ a permis d'affiner les synthèses et de guider les recherches vers d'autres familles en leur associant des mécanismes structuraux supplémentaires [15-16].

La complexité du « désaccord » : le code devient multiple

Les premiers oxydes lamellaires à structures désaccordées, appelés également composés « *misfits* » [17], ont été découverts à Caen (thèse de Ph. Boullay [18]) dans le système A'-Ca/Sr-Co-O, A' = Tl, Bi et Hg. La superposition de deux systèmes de réflexion dans les clichés de DE révèle sans ambiguïté la nature composite de ces matériaux (*figure 8a*), avec un sous-réseau orthorhombique S_1 de type RS en bleu et un sous-réseau pseudo hexagonal S_2 en rouge. Les deux sous-réseaux sont donc désaccordés suivant la direction $\vec{b}$. Ce désaccord est caractérisé par le rapport b_1/b_2 et l'empilement est caractérisé par un vecteur commun $\vec{c}$. La maille cristalline est donc décrite à l'aide des vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}_1$, $\vec{c}$, $\vec{b}_2$ et de l'angle β, comme illustrés dans le *tableau I*.

Les deux structures présentent le même sous-réseau S_2 formé d'une couche d'octaèdres joints par les arêtes (*figure 8b*). Elles diffèrent par le sous-réseau S_1 de type RS : celui du composé $[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1,62}$ est formé d'un empilement de trois couches [AO] (*tableau II*) et celui du composé $[Bi_{1,74}Sr_2O_4][CoO_2]_{1,82}$ par quatre couches [AO] (*figure 8b*). Le mécanisme structural de base, fondé sur l'intercroissance faisant intervenir trois et quatre couches dans un bloc de type RS appelle bien sûr une comparaison avec celui des structures dérivées de cuprates SHTc vu précédemment.

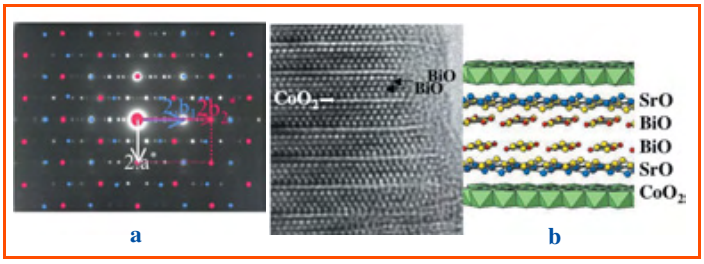


Figure 8 - $[Bi_{1,74}Sr_2O_4][CoO_2]_{1,82}$: composé lamellaire à structures désaccordées (« misfit ») ; a) cliché de DE [001] (le sous réseau S_1 est en bleu, le sous réseau S_2 en rouge, les autres réflexions sont des satellites) et b) image [010] MEHR et dessin en perspective de la structure d'un cobaltite de Bi « misfit » à 4 couches [AO].

Plus étonnant encore, alors que le composé mère $[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1,62}$ [19] ne contient que trois couches [AO], le dopage par le cuivre [21-22] conduit à la formation d'un sous-réseau à quatre couches [AO] et le taux de Cu dans ces couches médianes devient même égal à celui du Co pour le composé $[Ln_{0,33}Ca_{1,67}CuCoO_{3,9}][CoO_2]_{1,6}$ ([22] et *tableau II*). Ainsi, il est donc possible d'isoler un composé misfit $[A_2CuCoO_{3,9}][CoO_2]_{1,6}$ présentant un bloc RS dont les deux couches médianes ne contiennent que des métaux de transition, Cu et Co, encadrées par deux couches [AO] dans une séquence [Ca,LnO][(**Cu,Co**)O][(**Cu,Co**)O][Ca,LnO]. Dans ce cas, le vecteur de modulation $\vec{q}_1^* = 0,63\ \vec{b}_1^*$. Cependant, l'examen approfondi en DE montre qu'il existe un second réseau de satellites, différent de celui qui est attribué aux «simples » misfits ; il est visible en particulier sur les clichés [010] (flèches blanches sur la *figure 9a* et sur la zone agrandie), induisant une modulation intrinsèque à ce premier sous-réseau RS, caractérisée par le vecteur $\vec{q}_2^* = 0,293.\vec{a}^* + 0,915.\vec{c}^*$. La reconstruction du réseau réciproque montre que la description complète de la structure nécessite la modulation composite décrite par le vecteur $\vec{q}_1^* = 0,63.\vec{b}_1^*$ et la modulation intrinsèque du sous-réseau de type RS avec $\vec{q}_2^* = 0,293.\vec{a}^* + 0,915.\vec{c}^*$.

Les images en haute résolution [100] (*figure 9b* p. VIII) nous apportent deux informations importantes. Elles mettent en évidence la séquence des couches, soient quatre couches [AO] alternant avec une couche $[CoO_2]$ et présentent la nature de la modulation du contraste associée à cette modulation intrinsèque, qui apparaît comme une suite de doubles bâtonnets blancs séparés par des groupes de deux ou trois bâtonnets moins clairs, d'autre part. Il est alors tentant de rapprocher ces images de celles des ferrites de type 2201, avec leurs séquences de quatre couches

Tableau I - Paramètres de maille des deux premiers cobaltites de type « misfit ».

Composé	Réf.	Bloc RS	a (Å)	b_1 (Å)	c (Å)	b_2 (Å)	β (°)
$[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1,62}$	[19]	$[AO]_3$	4,838	4,556	10,833	2,819	98,06
$[Bi_{1,74}Sr_2O_4][CoO_2]_{1,82}$	[20]	$[AO]_4$	4,905	5,112	29,864	2,808	93,45

Tableau II - Séquences des couches dans les cobaltites de type « misfit ».

Composé	Bloc RS	Sous-réseau S_1 (bloc RS)	Sous-réseau S_2
$[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1,62}$	$[AO]_3$	[CaO]-[CoO]-[CaO]-.	$[CoO_2]_{1,62}$
$[Bi_{1,74}Sr_2O_4][CoO_2]_{1,82}$	$[AO]_4$	[SrO]-[**Bi**O]-[**Bi**O]-[SrO]	$[CoO_2]_{1,82}$
$[Ca_{2-x}Ln_xCuCoO_{3,9}][CoO_2]_{1,6}$	$[AO]_4$	[Ca,LnO][(**Cu,Co**)O][(**Cu,Co**)O][Ca,LnO]	$[CoO_2]_{1,6}$

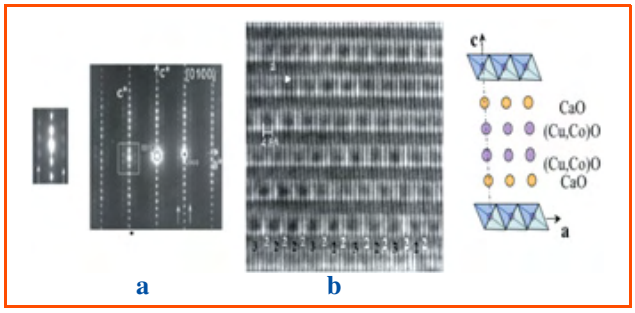


Figure 9 - $[(Ca,Ln)_2CuCoO_{3,9}][CoO_2]_{1,6}$ selon [010] : a) cliché de DE avec agrandissement de l'encart montrant les réflexions satellites additionnelles ; b) image MEHR correspondante et structure idéalisée du composé misfit à 4 couches.

[SrO][FeO][FeO][SrO] alternant avec une couche $[FeO_2]$ et d'autre part le contraste caractéristique de la modulation du bloc RS (*figure 6c*). Notons que ces contrastes sont également comparables à ceux observés dans les cuprates $Bi_2Sr_2CuO_6$ [3]. Ces ressemblances suggèrent que ces modulations intrinsèques ne sont pas des épiphénomènes mais semblent étroitement liées à la présence de quatre couches [AO] du bloc RS et à la nature des cations qui les composent.

Comme les cuprates avec leurs propriétés de supraconductivité exceptionnelles, rappelons que ces oxydes de cobalt de type « misfit » font encore à ce jour l'objet d'une compétition internationale pour leurs propriétés thermoélectriques et de magnétorésistance, et qu'il est donc fondamental de bien comprendre leurs caractéristiques structurales et nanostructurales ainsi que les corrélations avec leurs propriétés (voir [21-22] pour exemples). Outre les excellentes propriétés que démontrent les cobaltites par rapport aux autres matériaux de la même catégorie, ces matériaux (Cu,Co) ont l'énorme avantage de ne pas posséder de caractère dangereux pour l'environnement. D'autre part, d'un point de vue plus académique, la modulation intrinsèque du sous-réseau RS est à rapprocher de celle observée récemment dans les ferrites de type 2201 caractérisés par une double couche [FeO][FeO] (voir précédemment). L'amplitude du vecteur de modulation de ces structures est étroitement liée à la teneur en oxygène. Cette nouvelle variété de doubles couches [MO][MO], avec M = Co, Cu, Fe, Ni, dans de telles structures à blocs RS sans métaux lourds, est d'une importance primordiale car elle est à l'origine de nouvelles familles originales et fournit la possibilité de relier leurs nanostructures à la teneur en oxygène, donc à leurs propriétés physiques, dans un contexte de recherche d'énergies qui s'inscrivent dans un développement durable.

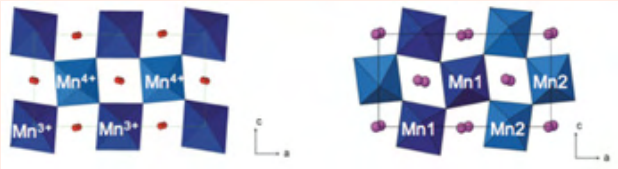
Les codes des matériaux « académiques » qui deviennent complexes : de réelles signatures

Ce dernier exemple illustre une famille d'oxydes, les manganites, qui adoptent une structure d'« école », les perovskites, et présentent des propriétés de magnétorésistance géante (GMR), voire colossale (CMR). Ce phénomène de magnétorésistance géante vient de valoir à Albert Fert le prix Nobel de physique 2007. Dans les manganites, il est étroitement lié aux propriétés de ferromagnétisme (FM) et de conductivité métallique de ces oxydes, et à la valence mixte Mn(III)-Mn(IV) qui joue un rôle clé dans l'apparition de ces fascinantes propriétés (*encadré 3*). Le rapport des résistances, mesurées sous des champs magnétiques de 0 et 5 T, peut atteindre 10^{11}, ce qui explique l'intérêt de leur étude en raison de leurs applications potentielles. Dès que de la magnétorésistance colossale (CMR) a été découverte dans des composés $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ de type perovskite très déformée [23], l'intérêt pour la microstructure de ces matériaux a crû de façon exponentielle et il est très rapidement apparu que la détermination non seulement de la structure fine mais également de la microstructure de ces composés était un prérequis incontournable pour comprendre leurs propriétés.

Encadré 3

L'ordre des charges et des orbitales

D'une façon générale, les perovskites ABO_3 peuvent présenter des déformations, liées en particulier à la taille du cation A et à la structure électronique du cation B. La valence mixte des composés $Ln^{3+}_{1-x}\ A^{2+}_x\ Mn^{3+}_{1-x}\ Mn^{4+}_x\ O_3$ est à l'origine d'une seconde déformation de leur structure par l'effet Jahn-Teller du Mn^{3+} qui présente un octaèdre très distordu alors que le Mn^{4+} n'est pas affecté par l'effet du champ cristallin et présente un octaèdre peu ou pas distordu. Certains manganites $Ln^{3+}_{1-x}\ Ca^{2+}_x\ Mn^{3+}_{1-x}\ Mn^{4+}_x\ O_3$ présentent la particularité de montrer une transition structurale associée à une anomalie de résistivité et d'aimantation. Ces transitions s'expliquent par une localisation des charges en dessous d'une certaine température induisant une augmentation de la résistivité et une chute brutale de l'aimantation à la température de transition. Cette transition est généralement interprétée comme une mise en ordre des ions Mn^{3+} » et « Mn^{4+} », dite *mise en ordre des charges* (CO = « charge ordering »). Elle est associée à une mise en ordre collective des octaèdres distordus par effet Jahn-Teller, présentant une *orientation commune des orbitales* d_{z^2} (OO = « orbital ordering »). Cette double mise en ordre, d'octaèdres $Mn^{4+}O_6$ faiblement distordus et $Mn^{3+}\ O_6$ fortement distordus, d'une part, associée à une mise en ordre des orbitales d_{z^2} des Mn^{3+}, d'autre part, induit une modulation de la structure. Notons que deux modèles structuraux différents ont été proposés pour expliquer cette double mise en ordre dans les manganites $Ln^{3+}_{1-x}\ Ca^{2+}_x\ Mn^{3+}_{1-x}\ Mn^{4+}_x\ O_3$. Le premier, proposé par Goodenough [1], est associé à des réelles charges « Mn^{3+} » et « Mn^{4+} » alternées selon l'axe $\vec{a}$ de la maille tandis que le second, proposé par Daoud-Aladine [2], est le modèle dit des polarons de Zener [3] où un électron est localisé entre des doubles rangées d'octaèdres (la valence de chaque Mn restant de + 3,5). Chacun de ces modèles définit deux types *USB* différents.



La transition est observée à une température dite $T_{CO/OO}$ à laquelle se produit une modification importante des paramètres de maille et apparaissent des réflexions supplémentaires sur les diagrammes de diffraction traduisant la mise en place d'un ordre supplémentaire associé à cette localisation.
À une certaine température, des ***couplages magnétiques*** s'établissent : ces matériaux à OO/CO sont antiferromagnétiques (AFM) sous T_N.

[1] Goodenough J.B., *Phys. Rev.*, **1955**, *100*, p. 564.
[2] Daoud-Aladine A., Rodriguez-Carvajal J., Pinsard-Gaudard L., Fernández-Díaz M.T., Revcolevschi A., *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *89*, p. 097205.

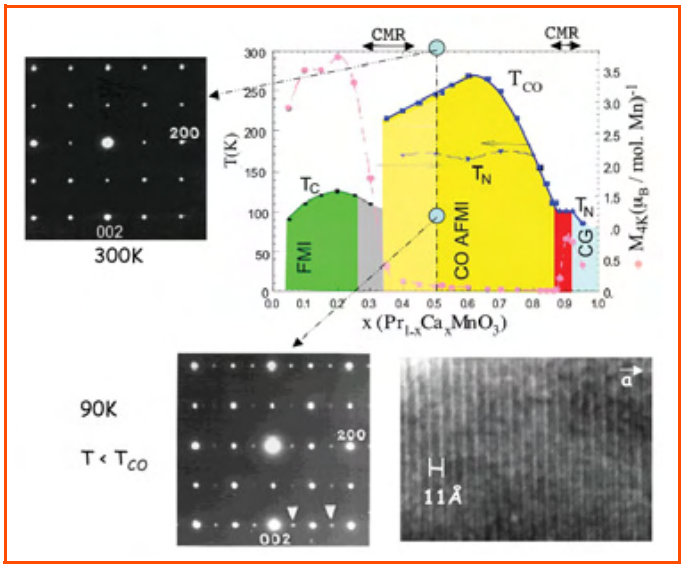


Figure 10 - Diagramme de phases de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ d'après C. Martin [24], avec le cliché de DE [010] du composé x = 0,5 à 300 K (à gauche) et ce même cliché présentant des satellites (flèches blanches) que l'image du réseau à 90 K, image consistant en un système de franges blanches espacées de 11 Å (partie inférieure).

Le diagramme de phases très complet, présenté par C. Martin (*figure 10*) [24], illustre la complexité des phénomènes observés dans une « simple » solution solide $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Le phénomène de mise en ordre des charges **et** des orbitales [25], CO/OO (*encadré 3*), est observé dans un large domaine de composition, $0,35 \leq x \leq 0,85$ (domaine jaune) ; à plus basse température, ces composés sont tous antiferromagnétiques (AFM). Pour x = 0,5, le taux de Mn^{3+} étant égal à celui de Mn^{4+}, la $T_{CO/OO}$ est 240 K et la modulation est commensurable avec le vecteur de modulation $\vec{q}^* = 1/2\vec{a}^*$. La comparaison des clichés à température ambiante et à 90 K (*figure 10*) montre que les satellites sont aisément visibles sur les clichés de DE (indiqués par des flèches blanches). Ces satellites ne correspondent qu'à quelques pics très faibles, situés au pied des réflexions intenses de la maille perovskite de base sur les diffractogrammes de RX et de neutrons, rendant très difficile, voire impossible, la résolution de la structure fine dans l'état ordonné. Les « images du réseau» (*encadré 1*), enregistrées à 9 K (*figure 10*), présentent des systèmes de franges plus ou moins régulières, franges qui ne peuvent en aucun cas être corrélées aux positions des colonnes d'atomes. Malgré cette apparente limite, ces images présentent l'incomparable avantage de donner facilement, quel que soit le microscope utilisé, une information à l'échelle du nanomètre sur la ***périodicité locale*** et, plus important, sur toute déviation par rapport à cette dernière. Dans le cas présenté, les franges sont espacées régulièrement de 11 Å, soit un doublement du paramètre, indiquant un ordre des charges/orbitales parfaitement établi sur l'ensemble du cristal. Pour les compositions riches en Mn^{4+}, $0,5 < x \leq 0,85$, l'étude par diffraction des électrons montre que le vecteur de modulation prend les valeurs $\vec{q}^* = (1-x)\vec{a}^*$, la modulation structurale suivant donc l'évolution du taux de Mn^{3+} en passant par des valeurs commensurables et incommensurables selon les valeurs de x. Ainsi, pour $Pr_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ comme pour $Sm_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ [26], un vecteur de modulation $\vec{q}^* = 0,25\,\vec{a}^*$ est observé, soit un quadruplement du paramètre a, en accord avec le taux de Mn^{3+}.

Les propriétés de magnétotransport de ces matériaux sont fortement influencées par la grande métastabilité de l'état de l'ordre des charges/orbitales. Alors, comment déstabiliser, voire « tuer » cette mise en ordre des CO/OO pour favoriser ce phénomène de CMR ? Il existe bien sûr de nombreuses solutions. Les premières sont chimiques, comme jouer sur la valence mixte du manganèse, effectuer des dopages ou une pression chimique, mais les effets des champs électriques et magnétiques, de la lumière infrarouge, des rayons X ont été également cités comme facteurs susceptibles de provoquer la fusion de cet ordre des charges et de provoquer des transitions isolant-métal pour certains oxydes aux propriétés particulières. D'une façon générale, tous les mécanismes susceptibles de générer du **désordre** sont considérés comme les principaux paramètres susceptibles d'influencer les propriétés. Par exemple, dans le cas du Pr (*figure 10*), cette métastabilité et l'effet CMR apparaissent aux deux limites du domaine CO/OO, pour des compositions x voisines de 0,35 et de 0,85.

Prenons une des limites du système $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$ [26], $0,8 \leq x \leq 0,85$: un couplage fort est observé entre les porteurs de charges et les spins avec, également, apparition des propriétés CMR. Pour illustrer la nature des informations apportées par les propriétés de magnétotransport dans ce domaine et, plus particulièrement, leur évolution qui apparaît réellement progressive, les courbes d'aimantation pour $0,75 \leq x \leq 0,975$ sont présentées sur la *figure 11a*. Le pic de température décroît régulièrement de 210 K pour x = 0,75 à 110 K pour x = 0,85, tandis que M croît aussi régulièrement. $Sm_{0,15}Ca_{0,85}MnO_3$ présente un effet CMR, résultant d'une forte compétition entre des interactions FM et AFM. Mais si ces courbes présentent une apparente continuité [26], il n'en est pas de même des nanostructures : la *figure 11b* illustre ces changements spectaculaires :

- Pour x = 0,75, le manganite appartient au domaine CO/OO, avec une surstructure commensurable ($0,25\,\vec{a}^*$), comme mentionné ci-dessus ; les clichés de DE présentent des satellites caractéristiques (flèches blanches) et les images du réseau à 90 K des systèmes de franges espacées de 22 Å (quadruplement du paramètre de la maille de base).
- Pour x = 0,85, il ne reste aucune signature du CO/OO, mais les cristaux sont tous caractérisés par une forte distorsion monoclinique. Les clichés de DE présentent alors un système de réflexions intenses qui sont celles de la maille de base avec, cependant, l'éclatement des réflexions (les deux lignes blanches délimitent un angle 2ε entre deux points voisins) qui attestent de la distorsion monoclinique (angle $90°-\varepsilon$). Cet éclatement est dû à la présence de domaines maclés associés à cette distorsion. Sur les images en champ clair (*encadré 1*) correspondantes, ces domaines apparaissent sous la forme de bandes claires et sombres alternées, larges de plusieurs dizaines de nanomètres. Ce phénomène est très classique : une telle distorsion entre la phase orthorhombique (dans l'état PM) et la phase monoclinique (dans l'état AFM), induit de forts effets de contraintes qui sont relaxés par la formation de ces domaines maclés. La transition structurale est très abrupte, concomitante aux transitions résistive et magnétique.
- Pour x = 0,80, c'est-à-dire à la frontière entre ce composé x = 0,85 et l'état CO/OO du composé x = 0,75, les clichés de DE ne présentent ni satellites ni réels éclatements mais, au voisinage de la température de transition, les réflexions ne sont plus ponctuelles et prennent une forme de croix (*figure 11b*). Sur les images en champ clair apparaissent alors des contrastes caractéristiques dits « *d'une structure tweed* » ; cette structure est observée dans de nombreux

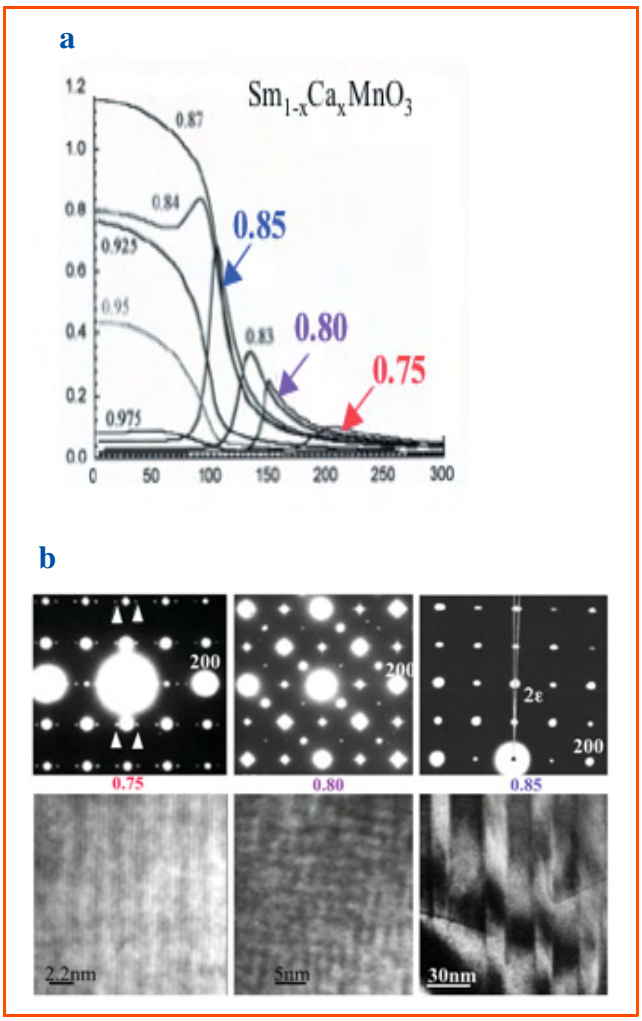


Figure 11 - $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$: a) courbes d'aimantation pour 0,75 ≤ x ≤ 0,975 et b) pour les valeurs x = 0,75, 0,80 et 0,85 ; les clichés de DE et les images sont caractéristiques des structure et nanostructures et peuvent être reliés aux propriétés de magnétotransport (0,75 = CO/OO ; 0,8 = structure dite « tweed » ; 0,85 = structure monoclinique). Les mêmes comportements sont observés dans d'autres systèmes pour des valeurs équivalentes du taux de Mn^{3+}.

systèmes au cours des étapes initiales d'une transformation de phases. C'est un effet de contraste particulier en MET associé à un champ de contraintes, dans ce cas associé aux prémices de la structure monoclinique.

Sur la *figure 11*, seules sont reportées, pour trois valeurs de x (0,75, 0,8 et 0,85), les *signatures* MET des associations de comportements nanostructure/comportement magnétique déterminées en combinaison avec la diffraction des RX, de neutrons (détermination des différents types de structures AFM) et les propriétés de magnétotransport dans le système $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$ [26]. Les minutieuses corrélations ainsi effectuées ont fourni des codes très efficaces. Ces codes sont remarquables parce que chaque état possède sa propre signature en MET et ils peuvent être étendus à différents systèmes $Ln_{1-x}A_xMnO_3$, quels que soient Ln, A et x [27]. Plus remarquable encore, ces codes restent valables lorsque les sites de manganèse, c'est-à-dire ceux où se jouent les ordres des charges et des orbitales, sont dopés. Cette observation permet un premier diagnostic très efficace sur la nature du matériau par un simple examen en MET [28-29].

Ces différents exemples montrent que ces matériaux, qui ne sont, pourrait-on dire, que des perovskites parce que leur structure est une structure d'« *école* », sont en fait extrêmement complexes dans leurs transitions, tant du point de vue structural que de celui des propriétés magnétiques et électriques. Il est important de souligner que leurs états micro- et nanostructuraux sont variés à l'avenant et étroitement associés à ces propriétés. Ces ensembles [structure/nanostructure/propriétés] trouvent alors leur signature en microscopie électronique, sous forme d'associations [cliché DE/image/propriétés] souvent univoques. Il aurait pu paraître irréaliste d'affirmer qu'il était possible d'analyser (qualitativement, bien sûr) les propriétés de magnétotransport des manganites $Ln_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_3$ par MET. Sous réserve de posséder les codes, c'est-à-dire avoir acquis suffisamment d'informations pour décrypter les images, l'expérience a montré qu'une telle analyse était néanmoins possible.

En conclusion

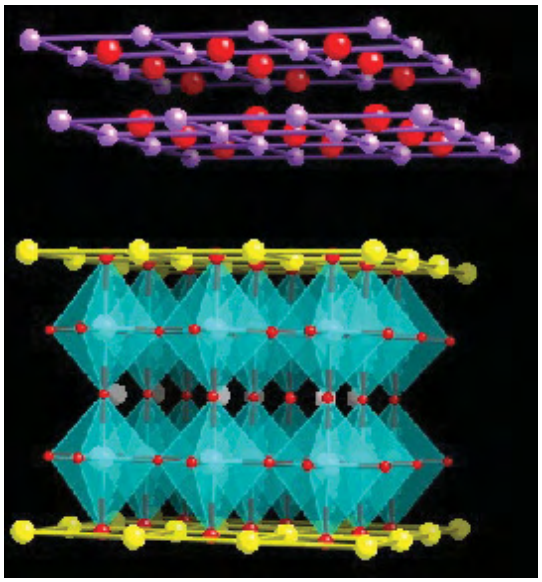
Les progrès techniques réalisés dans le domaine de la microscopie électronique en transmission et apparus au cours de la dernière décennie (microscope avec correcteur d'aberration sphérique, précession des électrons et beaucoup d'autres, qui ne font pas l'objet de cet article), ainsi que ceux qui arriveront prochainement sur le marché, permettront sans nul doute des avancées spectaculaires dans la détermination structurale de matériaux nanométriques, en s'affranchissant des obstacles réputés à ce jour difficilement contournables. Mais dans cette revue, nous avons choisi, non pas de décrire ces perspectives, mais d'illustrer le chemin que suivent, de concert et de conserve, le chimiste et le microscopiste : comprendre les différents niveaux structuraux des solides pour ouvrir la voie vers de nouveaux matériaux et la compréhension des relations structure/propriétés. Dans les quelques exemples choisis, deux sont des matériaux qui furent d'abord des curiosités de chercheurs avant de rentrer dans la grande compétition internationale et devenir des matériaux avancés : les cuprates supraconducteurs et les cobaltites « misfits » thermoélectriques. Tous ont des propriétés remarquables, tous sont caractérisés par ce qui pourrait être considéré comme une très (trop) grande complexité, révélée en majeure partie et comprise par la microscopie électronique en transmission. Cette complexité est inhérente à ces matériaux, il est essentiel de la prendre en compte pour franchir les étapes.

Références

[1] Wells A.F., Structural Inorganic Chemistry. Oxford Science Publications, **1993**.
[2] Hervieu M., Michel C., Nguyen N., Retoux R., Raveau B., *European J. of Solid State and Inorg. Chem.*, **1988**, *25(4)*, p. 375.
[3] Raveau B., Michel C., Hervieu M., Groult D., Crystal chemistry of high Tc superconducting copper oxides, *Springer Series in Materials Science 15*, Springer-Verlag, **1991**.
[4] Amelinckx S., van Dyck D., van Landuyt J., van Tendeloo G., *Electron microscopy*, VCH, Weinheim, **1997**.
[5] Wu N., Zu Z., Xue Y., Rusakova L., Ross D., Cao Y., Yun Y., Chu CW., Hervieu M., Raveau B., *Physica C*, **1999**, *315*, p. 227.
[6] Hervieu M., Mercey B., Prellier W., Allen J.L., Hamet J.F., Raveau B., *J. of Mater. Chem.*, **1996**, *6(2)*, p. 165.
[7] a) Michel C., Hervieu M., *Physica C*, 1997, 282, p. 41; b) Hervieu M., Michel C., Pelloquin D., Maignan A., Raveau B., *J. of Solid State Chem.*, **2000**, *149*, p. 226.
[8] Negas T., Roth R.S., *J. Solid State Chem.*, **1970**, *1*, p. 409.
[9] Chamberland B.L., Sleight A.W., Weiher J.F., J. *Solid State Chem.*, **1970**, *1*, p. 506.
[10] Barrier N., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., *J. of Mater. Chem.*, **2005**, *15*, p. 386.
[11] Yoshiasa A., Ueno K., Kanamaru F., Horiuchi H., *Material Research Bull.*, **1986**, *21*, p. 175.
[12] Mellenne B., Retoux R., Lepoittevin C., Hervieu M., Raveau B., *Chem. Mater.*, **2004**, *16(24)*, p. 5006.
[13] Rossel M.D., Abakumov A.M., Van Tendeloo G., Pardo J.A., Santiso J., *J. Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 2578.
[14] Pérez O., Mellenne B., Retoux R., Raveau B., Hervieu M., *Solid State Science*, **2006**, *8*, p. 431.
[15] Grebille D., Lepoittevin C., Malo S., Pérez O., Nguyen N., Hervieu M., *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179(12)*, p. 3849.
[16] Lepoittevin C., Malo S., Pérez O., Nguyen N., Maignan A., Hervieu M., *Solid State Science*, **2006**, *8*, p. 1294.
[17] Mackovicky I.E., Hyde B.G., Structure and Bonding, Vol. 146, Springer-Verlag, **1981**, p. 101.
[18] a) Boullay Ph., Thèse Université de Caen, 12 décembre 1997 ; b) Boullay P., Domengès B., Hervieu M., Groult D., Raveau B., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, p. 1482 ; Hervieu M., Boullay P., Michel C., Maignan A., Raveau B., *J. Sol. State Chem.*, **1999**, *142*, p. 305.
[19] Masset A.C., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B., *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, p. 166.
[20] Leligny H., Grebille D., Perez O., Masset A.C., Hervieu M., Raveau B., *Acta Cryst. B*, **2000**, *56*, p. 173.
[21] Miyazaki Y., Miura T., Ono Y., Kajitani T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, *41*, p. L849.
[22] Créon N., Perez O., Hadermann J., Klein Y., Hebert S., Hervieu M., Raveau B., *Chem. Mater.*, **2006**, *18(22)*, p. 5355.
[23] Kuster R.M., Singleton D.A., Keen D.A., McGreevy R., Hayes W., *Physica B*, **1989**, *155*, p. 362.
[24] Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., *Physical Review B*, **1999**, *60(17)*, p. 12191.
[25] Barnabe A., Hervieu M., Martin C., Maignan A., Raveau B., *J. of Physics and Chem. of Solids*, **2001**, *62*, p. 1365.
[26] Hejtmanek J., Jirák Z., Marysko M., Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., *Phys. Rev. B*, **1999**, *60(20)*, p. 1.
[27] van Tendeloo G., Lebedev O.I., Hervieu M., Raveau B., *Rep. Progr. Phys.*, **2004**, *67*, p. 1315.
[28] Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., Hejtmanek J., *Phys. Rev. B*, 2001, *63*, p. 100406(R).
[29] Miclau M., Hejtmanek J., Retoux R., Knizek K., Jirak Z., Fresard R., Maignan A., Hebert S., Hervieu M., Martin C., *Chem.Mater.*, **2007**, *19*, p. 4243.

Maryvonne Hervieu
est professeur émérite au laboratoire CRISMAT, ENSICaen*.
Lauréate du prix Süe de la SCF en 2006.

* Laboratoire CRISMAT, ENSICaen, boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen.
Courriel : maryvonne.hervieu@ensicaen.fr



Abonnement 2009 (numéros spéciaux inclus)

Pour l'abonnement électronique, voir tarifs sur le site

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

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

Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- ☐ Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 32 €
- ☐ Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juillet 2008) : 32 €
- ☐ Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
- ☐ La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
- ☐ Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- ☐ La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- ☐ Fluor et produits fluorés à l'aube du XXIe siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- ☐ Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- ☐ Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €
- ☐ Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- ☐ Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 15 €
- ☐ Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 15 €
- ☐ La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 15 €
- ☐ Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 15 €
- ☐ Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 15 €
- ☐ La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- ☐ La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- ☐ Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- ☐ Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- ☐ L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- ☐ Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- ☐ La femtochimie (février 2001) : 15 €
- ☐ Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- ☐ La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- ☐ Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €

Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

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

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

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

Bon de commande

Nom ..... Prénom ..... Fonction .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....

.....

.....

Code Postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél. ..... Fax ..... Courriel .....

Montant total de la commande : ☐

Mode de règlement

- ☐ sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- ☐ par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF ☐ souhaite recevoir une facture acquittée
- ☐ par virement bancaire ou postal

  France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87
  CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

  Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

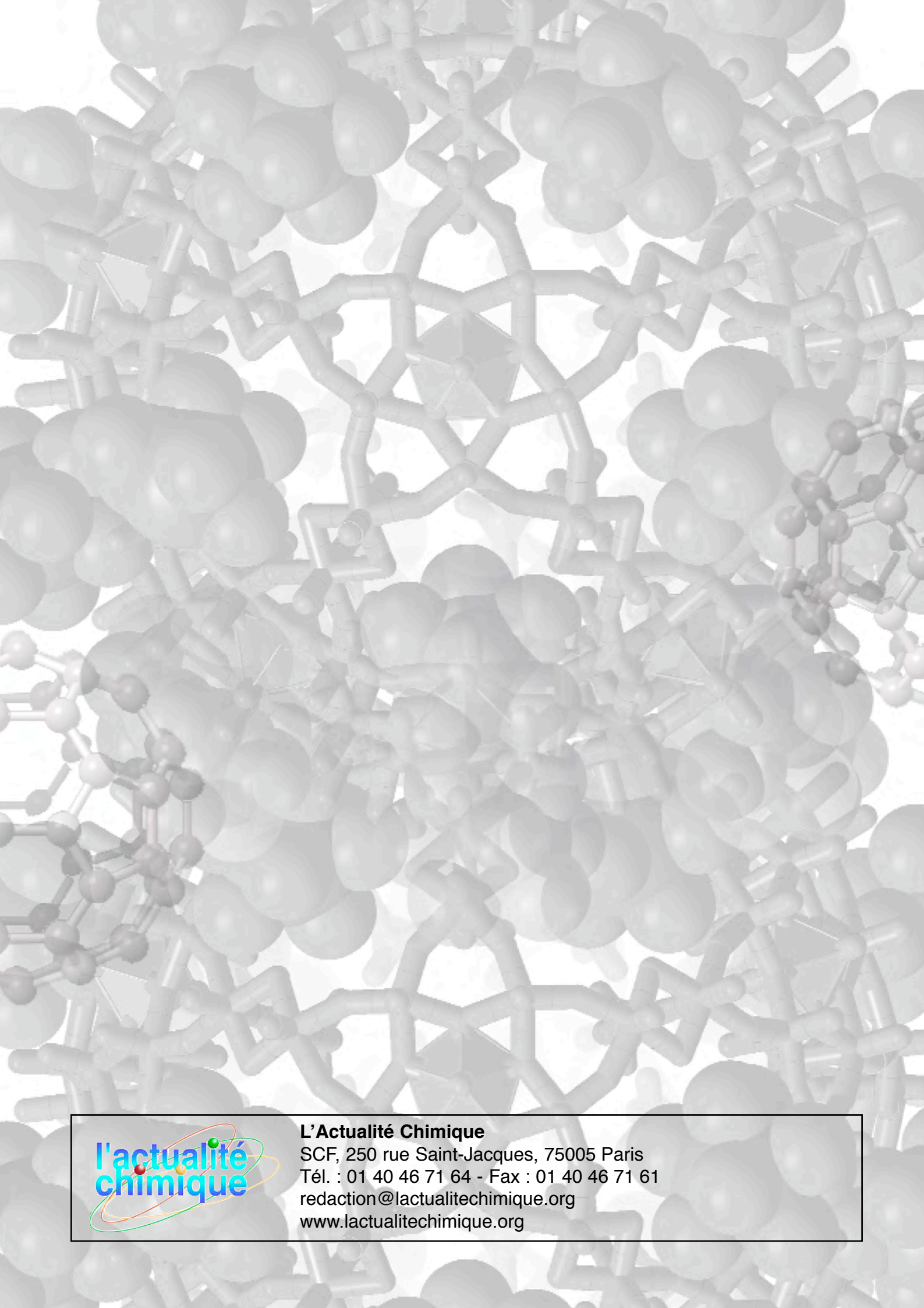
- ☐ par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) ☐☐☐☐ ☐☐☐☐ ☐☐☐☐ ☐☐☐☐ Validité ☐☐☐☐

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

L'Actualité Chimique

SCF, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : http://www.lactualitechimique.org



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

La Société Chimique de France et L'Actualité Chimique vous souhaitent une bonne année 2009 !

L'année 2008 s'est achevée dans un contexte économique très difficile et avec des perspectives particulièrement délicates à interpréter pour la chimie comme pour de nombreux autres secteurs. Mais les fluctuations incessantes du prix des matières premières et du pétrole ont au moins eu l'intérêt d'accélérer la prise de conscience de nos sociétés modernes face à la question des ressources et à la nécessité de nous mobiliser pour répondre aux grands enjeux de demain.

Et c'est tant mieux. Notre société est plus que jamais résolue à se développer de façon durable, en harmonie avec son environnement. Pour cela, elle a besoin d'innovations plus performantes en matière d'alimentation, de santé, de transports, de communication, de logement… Et la chimie est non seulement à la base de pratiquement toutes les autres branches d'activités, mais surtout elle est porteuse de solutions dans tous ces domaines. Elle est un acteur clé du développement durable, et un véritable moteur pour l'innovation et le développement des autres industries. C'est par son innovation que nous saurons répondre aux grands défis de notre monde moderne.

Or, elle a été régulièrement accusée, notamment les années passées, d'être en partie la cause de la dégradation de notre environnement. Le rassemblement et la mobilisation de tous les chimistes sont donc plus que jamais indispensables. En plus de notre engagement scientifique très fort, que ce soit au niveau de la recherche, de l'enseignement ou de l'industrie, nous devons également, collectivement aussi bien qu'individuellement, en tant que SCF, prendre part au débat public pour répondre aux questions des uns et des autres.

Photo : S. Bléneau-Serdel

Le Bureau de la SCF.
De gauche à droite : Bernard Pierrelle (trésorier), Paul Rigny (rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*), Gérard Férey (vice-président), Olivier Homolle (président), Jean-Claude Brunie (secrétaire général), Michel Che (vice-président) et Jean-Claude Bernier (vice-président).

C'est dans cet état d'esprit que nous avons lancé un grand chantier de redynamisation de la Société Chimique de France pour rendre notre action encore plus efficace. L'année 2008 a donc été une année de réflexion stratégique, d'orientation et d'optimisation de notre organisation, avec trois changements symboliques :
- constitution de dix groupes de travail pour assurer plus efficacement nos missions ;
- changement de nom pour reprendre notre nom d'origine : Société Chimique de France (SCF) ;
- décision de déménager à la Maison de la Chimie, véritable lieu de rassemblement de la chimie en France.

Par ailleurs, le site Internet de la SCF est en cours de rénovation et devrait vous permettre, dès le début de l'année 2009, d'y naviguer plus facilement et d'y trouver une mine d'informations très utiles.

L'année 2009 sera donc une année d'actions

Mais bien évidemment, tout cela n'aura d'intérêt et ne sera possible que grâce à vous tous et pour vous tous : **la SCF est votre association**, et nous nous devons de répondre à vos attentes et à vos souhaits. N'hésitez pas à vous engager et à faire part de vos réflexions, suggestions ou critiques : le fonctionnement interne de notre chère SCF a encore un long chemin à parcourir pour être performant. « *The biggest room in the world is the room for improvement.* »

Cette nouvelle année sera probablement très riche et pleine de surprises, et peut offrir comme toujours de très belles perspectives. Notre souhait est qu'elle soit l'année de la mobilisation de tous au sein de la SCF et du rassemblement des chimistes au niveau national. À nous de construire ensemble notre avenir ! Meilleurs vœux de santé surtout et de rassemblement !

Le Bureau de la SCF

Communication de la chimie

Chimie et pollution chimique

Depuis plusieurs mois[1], nous essayons de montrer que les problèmes de communication qui se cristallisent autour de l'emploi du terme « chimique » sont essentiellement dus aux différences de perception qu'ont de cet adjectif les chimistes et les non-chimistes, ces perceptions se référant aux trois types de conceptions décrits dans notre chronique d'octobre-novembre 2008[2].
Le mois dernier, nous décrivions par exemple les problèmes de compréhension qui pouvaient résulter de l'emploi dans ses sens 2 ou 3 (conceptualisé par la chimie ou relevant de son domaine d'étude) de l'expression « produit chimique » par les chimistes, alors que les non-chimistes perçoivent généralement cette expression dans son sens 1 (synthétisé par la chimie)[3].
À l'inverse, à cause de la position défensive adoptée par les chimistes, ce sont eux qui parfois commettent l'erreur de ne percevoir l'adjectif « chimique » que dans son sens 1, quant il est employé par les non-chimistes dans ses sens 2 ou 3. C'est le cas de la « pollution chimique ».

Lorsqu'il est nécessaire de distinguer différents types de pollutions (et nous parlons bien ici de types et non de sources), une approche intuitive consiste à les séparer selon les grandes classes de savoir qui permettent de les décrire. Ainsi la pollution bactérienne d'une rivière sera dite « biologique » (que l'origine en soit anthropique ou naturelle) et les interférences produites sur les appareils électroniques par les éruptions solaires seront identifiées à de la pollution « électromagnétique ». De la même manière, l'effet de serre additionnel issu de la transformation du CO_2 en méthane par les élevages bovins ou les rizières sera qualifié de pollution « chimique », dans les sens 2 et 3 du terme.

Impossible de s'en plaindre, puisque les chimistes eux-mêmes répètent à l'envie que « tout est chimique ». Et pourtant dans ces cas-là, combien de fois la corde sensible du chimiste soucieux de l'image de sa discipline ne vibre-t-elle pas, par crainte que cette pollution soit soudain attribuée à la chimie et à son industrie ? C'est ce qui arrive aux auteurs de l'ouvrage *Tout est chimie !* que nous avons commencé à étudier le mois dernier[4] lorsqu'ils font dire à Tante Julie (page 48) : « […] *ce n'est pas la chimie qui est à la base de toutes les pollutions que nous voyons à la télé. C'est plutôt la façon dont nous vivons au quotidien qui est la cause de ces désastres* […] » (*figure 1*).

Ainsi donc, et pour résumer la problématique générale développée dans nos dernières chroniques, les chimistes utilisent l'adjectif « chimique » pour apposer leur marque sur des catégories du monde (au sens 2 et 3, comme dans le cas des « produits chimiques naturels »), mais lorsque ce sont les non-chimistes qui l'emploient dans les sens 2 et 3 (l'exemple de la « pollution chimique » étant particulièrement significatif), ils l'entendent au sens 1 et s'en offusquent. Comment se dégager de cette difficulté ? En prenant la peine de clarifier les différents sens du terme « chimique » d'une part, en l'employant avec précaution d'autre part, et en substituant certaines expressions équivoques par d'autres. C'est ce qui fera l'objet de notre prochaine chronique.

Figure 1 - *Tout est chimie !* La pollution chimique représentée dans le sens 1 de l'usage du terme « chimique » pour pouvoir mieux le dénoncer ensuite. (Illustration de Y. Fastier).

Richard-Emmanuel Eastes,
le 12 décembre 2008

(1) Toutes ces chroniques sont accessibles en ligne sur le blog *Parlez-vous chimie ?* : www.sfc.fr/ Blogs.php
(2) « Chimique comment ? ». Des différentes façons d'être chimique, *L'Act. Chim.*, **2008**, *323-324*, p. 4.
(3) Voir la démonstration dans notre chronique du mois de février 2008 (Parfait petit chimiste recherche… produits chimiques, *L'Act. Chim.*, *316*, p. 3).
(4) Joussot-Dubien C., Rabbe C., Illustrations de Y. Fastier, *Tout est chimie !*, Les minipommes, Le Pommier, Paris, **2006**.

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.

Comment parler science… au grand public ?

Stage de formation à la vulgarisation scientifique

Nous sommes une quinzaine dans le groupe, tous des scientifiques, mais nous ne parlons même pas un langage commun ! Physiciens, biologistes, chimistes… mais de métiers différents : chercheurs, enseignants, médiateurs et journalistes scientifiques. L'ambiance est conviviale et tout le monde participe avec enthousiasme : on s'entraîne à parler à Monsieur Tout-le-Monde (linguiste et journaliste scientifique nous donnent des clés pour faire les bonnes phrases) ; on se fait interviewer par une journaliste de la radio sur nos sujets de recherche ; on s'exerce à présenter une affiche qui soit la plus percutante possible, etc.
Après une telle expérience, on sait mieux comment faire partager nos connaissances scientifiques au plus grand nombre.

Stage de vulgarisation au CVC en avril 2008.

Minh-Thu Dinh-Audouin

Comme chaque année, le Centre de Vulgarisation de la Connaissance (CVC) organise un stage de formation à la vulgarisation destiné à ceux qui sont amenés à diffuser leur savoir auprès de publics variés.

Rendez-vous au prochain stage : les 16, 17 et 18 mars 2009 à la Faculté des Sciences d'Orsay (bât. 210).

Différents aspects de la vulgarisation scientifique écrite et orale y seront abordés, sous forme de séquences laissant une large place aux exercices pratiques : différentes approches de la vulgarisation scientifique ; l'écrit vulgarisateur ; les médias : écrire un journal, l'interview à la radio ; la communication par affiche.

Programme, tarifs et inscription : http://www.cvc.u-psud.fr/spip.php?article15

Depuis 1988

Les **E**ditions **D'I**le de **F**rance

Expérience, la différence

Régisseur exclusif
de la revue Actualité Chimique

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

Votre contact : André BERDAH

Web : www.edif.fr

Pourquoi des « précisions culinaires » ?

Hervé This

Un concept utile en gastronomie moléculaire… comme en chimie : la robustesse

On dit en France que les femmes qui ont leurs règles font tourner les mayonnaises [1]. On dit que l'on doit couper la tête des cochons de lait rôtis sans quoi leur peau s'amollit [2]. On dit que les endives prennent de l'amertume quand on les laisse tremper dans un liquide [3]. On dit…

On dit beaucoup de choses, et on les écrit, ce qui est pire ! Ce qu'on dit, on le dit, et c'est un « on dit », un dicton ; mais quelle est la nature de ce que l'on écrit ? Il y a quelques années [4], j'ai proposé que l'on distingue dans les recettes de cuisine trois parties : une définition, une partie techniquement inutile, et des indications qui précisent la définition, et, de ce fait, ont été nommées des « précisions culinaires ». Ces dernières regroupent dictons, adages, maximes, trucs, astuces, tours de main, protocoles… La précision relative aux règles et aux mayonnaises est un dicton. L'indication « ne pas mettre le poivre dans le bouillon plus de quelques minutes avant de servir [5] » n'est pas un dicton, mais plutôt un conseil technique.

Ces précisions ont des statuts variés. Par exemple, puisqu'il est facile de réfuter expérimentalement le dicton relatif à l'influence prétendue des règles sur les sauces mayonnaises, et qu'un seul cas particulier suffit à réfuter une loi générale, le dicton relatif aux règles est faux. En revanche, les études expérimentales ont montré que l'indication relative au poivre dans le bouillon est intéressante : un séjour du poivre de seulement quelques minutes dans un bouillon donne un goût frais, tandis qu'un séjour de plus de dix minutes fait perdre le piquant frais initial.

Bref, on trouve de tout dans la tradition : du juste, du faux, du juste devenu faux parce que les pratiques ou les ingrédients ont changé, de l'incertain… Que les professionnels du passé aient consigné dans des livres des précisions justes n'a rien d'étonnant… mais pourquoi avoir propagé des erreurs, surtout quand des tests expérimentaux suffisent à la réfutation ?

Une histoire de la mayonnaise

Le cas de la mayonnaise est intéressant, parce que l'on suit bien l'évolution des idées dans les livres de cuisine français, depuis le XVIIIe siècle. L'origine de la sauce n'est pas connue, et des « histoires » circulent [6] : « Les anciens ouvrages culinaires n'ont jamais fait mention de l'origine de cette sauce, qu'ils ont consignée, du reste, selon les auteurs, sous les noms de magnonnaise, mahonnaise, et bayonnaise ». Admise sous le premier nom, le *Dictionnaire de cuisine* serait dans le vrai en affirmant que cette sauce est originaire de Magnon, village du Lot-et-Garonne. Ceux qui l'orthographient mahonnaise seraient aussi dans le vrai en prétendant qu'elle fut créée pour le Duc de Richelieu, après la prise de Port-Mahon. Mais par contre, aucun étymologiste ne serait assez audacieux pour soutenir que la mayonnaise est originaire de Bayonne. Selon les déclarations d'un docte gourmet, officier d'Académie, l'origine de la reine des sauces froides remonterait à la journée d'Arques, et voici comment le fait nous fut narré : « *Le duc de Mayenne, qui menait volontiers de front la composition de ses menus et le tracé de ses plans de bataille, avait combiné, d'accord avec son cuisinier, une sauce composé de jaunes d'œufs, d'huile, de vinaigre et d'herbes aromatiques que devait accompagner une superbe volaille froide, pièce de résistance du déjeuner de ce matin d'un jour historique. Ajoutons, pour être complet, que la volaille devait être précédée d'un superbe melon et suivie d'un énorme pâté. Le chef des Ligueurs se mettait à table quand l'action commença et une longue conférence s'étant engagée entre lui et son cuisinier sur les modifications à apporter à la fameuse sauce froide, le repas se prolongea et se prolongea tellement que, quand le duc se décida à monter à cheval, la cavalerie du Béarnais avait sabré ses régiments, qui reculaient en désordre. A quelque chose malheur est bon. Le duc de Mayenne avait perdu la bataille d'Arques, mais par contre il avait inventé la reine des sauces froides. Le récit a un semblant d'authenticité, plus acceptable en tout cas que les précédents, et la mayonnaise devrait logiquement s'orthographier mayennaise, en souvenir du duc de Mayenne, si le premier terme ne prévalait parce qu'il a depuis longtemps la consécration de l'usage* ».

Cette longue citation n'est hélas assortie d'aucune référence. Finalement : magnonnaise, mahonnaise, bayonnaise, manionaise ? Ce qui est assuré, c'est que l'orthographe retenue par Marie-Antoine Carême, dans son livre publié en 1847, est « magnonnaise » [7]. On sait aussi que la sauce est absente des livres de cuisine français antérieurs à 1800 environ. Ainsi, dans la *Suite des Dons de Comus*, publiée en 1742, ne figure que son « ancêtre », à savoir un « Beurre de Provence » qui fait partie de deux recettes : des « Pigeons au beurre de Provence » [8] et des « Oeufs au beurre de Provence » [9].

Il s'agit d'une émulsion, comme pour notre mayonnaise actuelle, mais plus proche d'un ailloli que d'une mayonnaise : « *Pigeons au beurre de Provence. Faites les cuire comme ci-devant. Pour faire le beurre de Provence, vous faites cuire aux trois quarts dans de l'eau vingt gousses d'ail ou plus, selon la quantité de beurre que vous voulez faire. Étant cuites, vous les laissez refroidir, égouter, & les mettez dans un mortier avec du sel, du poivre, une poignée de capres hachées, une douzaine d'anchois bien lavés dont vous ôtez les arrêtes. Le tout étant haché & pilé, vous délayez avec de bonne huile, en sorte que cela soit épais*. »

Dans cette préparation, les câpres, les anchois et l'ail apportent à la fois de l'eau (les tables de composition des aliments font parfois oublier qu'elle est majoritaire dans les tissus animaux ou végétaux) et aussi des molécules tensioactives variées : protéines, phospholipides des membranes biologiques, etc. De ce fait, il n'est pas extraordinaire que l'ajout d'huile, surtout quand elle est bien dispersée en gouttelettes par l'énergie donnée par un pilon dans un mortier, fasse une émulsion qui soit « épaisse ». Toutefois, la sauce peut « rater », quand on observe une inversion de phase, notamment parce que l'ajout d'huile a été trop rapide et que le praticien en vient à essayer de disperser l'eau dans l'huile, plutôt que l'huile dans l'eau.

Car à l'époque de la découverte de la sauce, personne ne sait le protocole pour réussir à tout coup. Par exemple, on trouve cette recette en 1853 [10] : « *Rémolade verte. Ayez une petite poignée de cerfeuil, la moitié de pimprenelle, d'estragon, de petite civette, vous ferez blanchir ces herbes que l'on appelle Ravigote ; quand elles seront bien pressées, vous les pilerez, ensuite vous y mettrez du sel, du gros poivre, plein un verre de moutarde : vous pilerez ensuite le tout ensemble, puis vous y mettrez la moitié d'un verre d'huile que vous amalgamerez avec votre ravigote et moutarde ; le tout bien délayé, vous y mettrez deux ou trois jaunes d'oeufs crus, et quatre ou cinq cuillerées à bouche de vinaigre ; vous mettrez le tout ensemble et vous le passerez à l'étamine comme si c'était une purée ; il faut que votre rémolade soit un peu épaisse ; en cas qu'elle ne soit pas assez verte, vous y mettrez un peu de vert d'épinard* ».

Quel étrange protocole ! L'auteur décrit la confection d'une émulsion, mais il préconise l'ajout des tensioactifs (protéines et lécithines du jaune d'œuf) à la fin de l'opération. On doit supposer que si la recette permet d'obtenir une émulsion, c'est que les tensioactifs des herbes ont été libérés lors du broyage initial. Toutefois, pour revenir à notre propos, il faut surtout observer que les pratiques ont été bien erratiques, au début de l'ère de la mayonnaise. Souvent, la production de sauce mayonnaise a dû échouer, ce qui n'a sans doute pas manqué d'intriguer les praticiens, qui y sont allés chacun de leur interprétation. Pour les uns, le froid était le grand ennemi ; pour les autres, c'était le chaud ; pour d'autres encore, c'était le sens de battage, le récipient, les phases de la lune… [11]

La robustesse des recettes

Pourquoi les précisions relatives à la sauce mayonnaise sont-elles plus nombreuses que pour d'autres recettes ? En 2003, j'ai proposé que le nombre de précisions culinaires soit inversement proportionnel à la « robustesse » des recettes. En effet, une contemplation de l'ensemble des précisions culinaires recueillies semblait montrer que les recettes qui peuvent rater (divers systèmes colloïdaux chauds ou froids, systèmes très instables…) faisaient l'objet de plus de « commentaires » que les autres. En effet, les livres de cuisine sont succincts, quand les questions techniques sont simples. Pour la cuisson d'un rôti par exemple, une température et une durée de cuisson sont les seules indications données, dans bien des cas. Toutefois, la science ne se satisfait pas d'hypothèses vaguement exprimées, et elle veut réfuter quantitativement des conséquences des théories. D'où la nécessité de transformer l'idée intuitive de « robustesse » en un paramètre quantitatif ayant ce nom.

À cette fin, considérons qu'un produit (une sauce mayonnaise, par exemple) soit obtenue par application d'une fonction R de plusieurs variables : des temps (t_1, t_2…), des températures (T_1, T_2…), des quantités d'ingrédients, telles des masses (m_1, m_2…), diverses indications pour caractériser le procédé (p_1, p_2…)… :

$$P = R\,(t_1, t_2, \ldots, T_1, T_2, \ldots, p_1, p_2, \ldots)$$

Par exemple, pour une recette de sauce mayonnaise, le produit peut être décrit par la quantité de jaune d'œuf (un paramètre « agrégé », synthétique, qui décrit en réalité la quantité d'eau, de protéines, de phospholipides…), la quantité de vinaigre (au premier ordre, une solution aqueuse d'acide acétique), la vitesse d'ajout d'huile, l'énergie de dispersion de l'huile dans l'eau, la quantité d'huile totale ajoutée.

Plus généralement, on écrira $P = R(x_i, y_j)$ cette équation qui décrit l'obtention d'un met (un « produit »), les x_i étant des paramètres décrivant les ingrédients (des « réactifs », pour un chimiste), les y_j étant des paramètres décrivant le procédé, et i et j étant des indices entiers compris entre 1 et respectivement n et m.

Tant que les paramètres figurent dans certaines limites ($x_{i,\,min} < x_i < x_{i,\,max}$, $y_{j,\,min} < y_j < y_{j,\,max}$), la recette « réussit » : un produit conforme à la recette est obtenu si le point qui le représente dans l'espace multidimensionnel des paramètres x_i et y_j reste dans un hypervolume spécifique. Par exemple, pour la sauce mayonnaise, la sauce ne reste une émulsion (métastable) que si le volume d'huile reste inférieur à 95 % du volume total. Pour chaque paramètre p_i de la recette, on obtient des paramètres sans dimension qui expriment la robustesse si l'on divise les différences $\Delta p_i = p_{i,\,max} - p_{i,\,min}$ entre les valeurs extrêmes admissibles du paramètre p_i par l'incertitude $i(p_i)$ sur la variable p_i. Pour chaque paramètre p_i, on obtient ainsi une robustesse partielle ρ_i en exprimant :

$$\rho_i = \Delta p_i \,/\, i(p_i)$$

Pour comprendre ce choix, il faut considérer le chemin qui conduit au produit final : les incertitudes qui accompagnent la réalisation pratique font mieux rester le chemin dans l'intervalle admissible si cette différence est grande. Naturellement, en pratique, seuls des ordres de grandeurs peuvent être calculés.

Par exemple, pour les mayonnaises, le paramètre critique est l'ajout d'huile : au début de la préparation, l'huile ne doit pas être ajoutée trop rapidement (par rapport à l'énergie d'agitation : on voit qu'il s'agit d'une question de direction dans l'hyperespace des paramètres), sans quoi on obtient une émulsion eau dans huile, et non huile dans eau. Dans une sauce mayonnaise, la quantité totale d'eau provenant d'un jaune d'œuf (10 g) [12] et d'une cuillerée à soupe de vinaigre (3 g) est de 13 g ; cette quantité détermine la quantité maximale d'huile qui peut être ajoutée d'un coup, égale à 13 g environ. Comme l'incertitude sur l'ajout d'huile est d'environ 5 g (estimation fondée sur des expériences où l'on a ajouté de l'huile « goutte à goutte », dans des conditions culinaires, avec calcul d'une valeur moyenne), la robustesse de la recette relative à l'ajout d'huile est égale à 13/5 = 2,6. Le fait que cette robustesse partielle soit peu supérieure à 1 montre que l'ajout d'huile est effectivement un paramètre important.

Dans des recettes plus robustes, tel le filet de bœuf rôti au four, la robustesse est supérieure : pour une pièce de viande de 1 kg, cuite à 180 °C pendant un temps compris entre 20 et 60 min, la robustesse est égale à (60-20)/5 = 8. Si la température de cuisson est inférieure (par exemple 70 °C), alors l'intervalle admissible pour la durée de cuisson est encore supérieur, et la robustesse aussi : à cette

température, la durée de cuisson n'est limitée que par l'évaporation de l'eau, et l'on peut estimer la robustesse à environ 300 [13].

Pour certaines recettes, les paramètres ne sont pas indépendants, comme on l'a vu pour la sauce mayonnaise où le débit d'huile est déterminé par l'énergie d'agitation. Dans un tel cas, la recette ne réussit que si plus d'une condition est satisfaite. Il faut donc « agréger » des robustesses partielles. Comment ? Supposons pour commencer que la robustesse soit inversement proportionnelle au nombre de précisions : $\rho = 1/n$. Si le nombre total de précisions est la somme des nombres de précisions n_1, n_2, n_3… pour chaque classe i de précisions, alors pour chaque classe : $\rho_i = 1/n_i$.

D'où :

$$\rho = 1/(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) = 1/(1/\rho_1 + 1/\rho_2 + \ldots),$$

ou encore :

$$1/\rho = 1/\rho_1 + 1/\rho_2 + \ldots$$

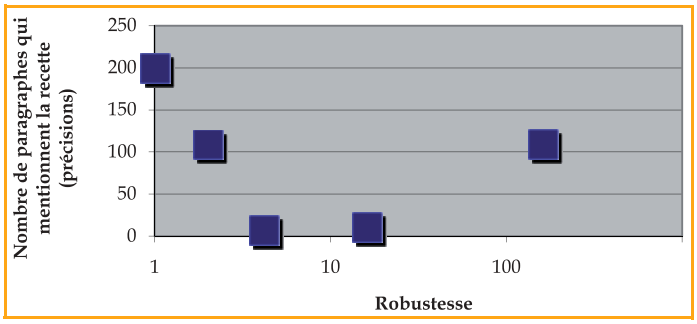
Le test de l'hypothèse

La loi de proportionnalité inverse entre le nombre de précisions et la robustesse est-elle vérifiée ? Dans la banque de précisions culinaires que je recueille dans les livres de cuisine français depuis 1980, cent cinq paragraphes sont consacrés à la mayonnaise, contre seulement douze pour les rôtis.

Sur la figure, on voit comment la robustesse ρ dépend du nombre de paragraphes contenant des précisions, pour diverses préparations : carottes râpées, bouillon, soufflé, œufs à la coque, gougères (des choux au fromage), sauce mayonnaise, rôti de bœuf. Si l'on considère tous les points sauf celui le plus à droite, on peut ajuster les points avec une courbe de la forme $= n\ 1/\rho^{1,12}$, qui correspond donc assez bien à l'hypothèse initiale. Toutefois, la loi est clairement invalide quand on considère le dernier point.

C'est l'indication que l'hypothèse initiale doit être révisée. Or ce point est associé à la confection des bouillons de viandes, recettes très robustes, mais qui ont eu une importance considérable dans l'histoire de la cuisine puisque les bouillons de viande sont à l'origine des sauces, des consommés, des fonds, des glaces et demi glaces…

Il reste beaucoup à faire pour explorer le monde des précisions, à l'aide de la robustesse totale, résultant de l'agrégation des robustesses partielles ($1/\rho = 1/\rho_1 + 1/\rho_2 + \ldots$). Évidemment, on ne manquera pas d'étudier la dérivation de la fonction « recette », et le sens des dérivées partielles $\partial R/\partial p_i$… mais mon vieil ami Jean Jacques disait que la chimie est empoisonnante, à haute dose. Arrêtons-nous donc ici. Et… la chimie, dans tout cela ? Souvenons-nous que les réactions chimiques sont des transformations, comme les recettes !



Références

[1] This H., *La gastronomie moléculaire et physique*, Thèse de l'Université Paris VI, **1995**.

[2] This H., Préceptes magiques, cuisine empirique, *Manger Magique*, numéro spécial de la revue *Autrement*, C. Fischler (ed), mars **1996**, p. 136.

[3] Anonyme, *Manuel de la Cocotte SEB*, **1984**, p. 75 : « *Quand vous épluchez les endives, creusez bien l'intérieur du pied de l'endive avec un couteau pointu, le petit cône que vous en retirez est très souvent amer ; quand vous les lavez, ne les laissez pas séjourner dans l'eau, car elles y prendraient de l'amertume ; enfin, chaque fois que vous pouvez, aspergez les de citron pendant la cuisson ; faites-le et le combat contre l'amertume sera gagné.* »

[4] This H., *La Gastronomie Moléculaire*, *Sciences des Aliments*, **2003**, *23(2)*, p. 187.

[5] Escoffier A., Nignon E., Gilbert Ph., *Guide culinaire*, Flammarion, **1901**, p. 24.

[6] Gilbert P., *La cuisine de tous les mois*, Ollendorff Éditeur, Paris, **1898**, p. 174.

[7] Carême M.-A., *L'art de la cuisine française aux XIXe siècle,* Éditions Kerangue et Pollies.

[8] Marin, *La suite des dons de Comus*, Éditions Manucius, Pau, **2001** (réédition de l'édition de 1742), t. 2, p. 235.

[9] Marin, *La suite des dons de Comus*, Editions Manucius, Pau, **2001** (réédition de l'édition de 1742), t. 3, p. 308

[10] Bernardi, *Le cuisinier national de la ville et de la campagne (ex Cuisinier royal)*, Viart, Fouret et Délan, augmenté de 200 articles nouveaux, Gustave Barbu, Paris, **1853**, p. 49.

[11] Gilbert P., *La cuisine de tous les mois*, Ollendorff Éditeur, Paris, **1898**, p. 172.

[12] This H., Modelling dishes and exploring culinary "precisions": the two issues of Molecular Gastronomy, British Journal of Nutrition, avril **2005**, *93(1)*.

[13] En supposant, par exemple, que l'intervalle admissible est [60 min, 1 jour].

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 : herve.this@paris.inra.fr
www.inra.fr/la_science_et_vous/apprendre_experimenter/gastronomie_moleculaire
www.inra.fr/fondation_science_culture_alimentaire

Les trophées de l'innovation Louis Pasteur

Dans le cadre du pôle franc-comtois de la Fondation Science et Culture alimentaire, l'Institut des Sciences, des Biotechnologies et de l'Agroalimentaire de Franche-Comté (ISBA) organise en partenariat avec l'Académie des sciences, l'INRA et de nombreux industriels, la 4e édition de ces trophées qui récompense l'innovation dans le domaine de l'agroalimentaire (technologie et/ou formulation) ; le produit alimentaire devant être transférable à une échelle industrielle.

Date limite de réception des candidatures : 9 mars 2009

Ce concours est ouvert aux étudiants français, constitués en équipe et inscrits dans un établissement d'enseignement.

• http://www.inra.fr/fondation_science_culture_alimentaire/layout/set/print/actualites/trophees_2009_franche_comte

Les carbènes *N*-hétérocycliques

De formidables ligands pour la chimie organométallique

Vincent César et Stéphane Bellemin-Laponnaz

Résumé Bien que connus depuis les années 1960, il faut attendre les années 1990 pour voir les carbènes *N*-hétérocycliques occuper une position centrale en chimie organométallique. En effet, il a été montré que les complexes associés aux carbènes *N*-hétérocycliques présentent de nombreuses propriétés intéressantes. Cet article a pour but de montrer pourquoi ces carbènes constituent une famille si importante en chimie organométallique et en catalyse.

Mots-clés **Ligand, carbène, *N*-hétérocyclique, chimie de coordination, catalyse homogène.**

Abstract ***N*-Heterocyclic carbenes: great ligands for organometallic chemistry**
Although known for many decades, it is only since mid90's that *N*-heterocyclic carbenes (*NHC*) have come to occupy a central position in organometallic chemistry, since many attractive features can be associated with *NHC* complexes. This article intends to explain why these *NHC*s constitute now an important family of ligands in organometallic chemistry and catalysis.

Keywords **Ligand, carbene, *N*-heterocyclic, coordination chemistry, homogeneous catalysis.**

Depuis une quinzaine d'années, la famille des ligands carbènes *N*-hétérocycliques (*N*-heterocyclic carbenes en anglais ou *NHC* en abrégé) s'est imposée comme une classe de ligands « privilégiée » en chimie organométallique et en catalyse homogène. L'évolution du nombre de publications sur ce sujet depuis 1995 est une bonne illustration de cet engouement des groupes de recherche – tant académiques qu'industriels – pour ce domaine (*figure 1*).

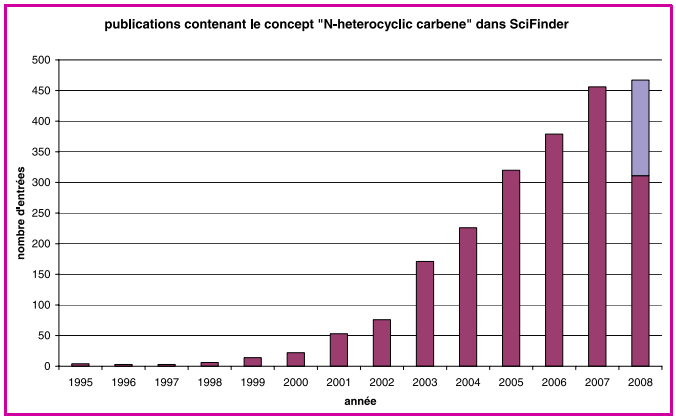


Figure 1 - Évolution du nombre de publications concernant les carbènes *N*-hétérocycliques. La partie en mauve est l'extrapolation pour l'année 2008 entière.

Les carbènes *N*-hétérocycliques, espèces possédant un carbone divalent à 6 électrons de valence compris dans un hétérocycle contenant au moins un atome d'azote, ont tout d'abord été étudiés par Wanzlick au début des années 1960 et les premiers complexes métaux-*NHC* ont été décrits en 1968 indépendamment par les allemands Wanzlick et Öfele [1]. Mais malgré les travaux du groupe de Lappert dans les années 70-80, le domaine des *NHC* en tant que ligands en chimie de coordination ne se développa guère avant 1991, date à laquelle Arduengo réussit à isoler le premier carbène *N*-hétérocyclique libre et stable à température ambiante, IAd (*figure 2*). Ce dernier est obtenu par déprotonation de son sel d'imidazolium précurseur, IAd.HCl. Depuis lors, il a été démontré qu'ils représentent d'excellents ligands pour les métaux de transition et qu'ils constituent une alternative intéressante aux ligands phosphinés.

Il ne s'agit pas ici de faire une revue exhaustive de la chimie de ces composés – qui serait bien trop imposante –, mais plutôt de donner les éléments clés nécessaires à la compréhension de leur succès. Pour cela, les propriétés constitutives des carbènes *N*-hétérocycliques seront tout d'abord résumées. Elles entraînent des interactions et

Glossaire

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

Addition oxydante : lors d'une addition oxydante, un complexe métallique possédant un site de coordination vacant et un degré d'oxydation relativement bas est oxydé par l'insertion du métal dans une liaison covalente X-Y. Le degré d'oxydation formel du métal ainsi que le nombre d'électrons du complexe augmentent tous deux de deux unités.

Élimination réductrice : elle correspond à la réaction inverse de l'addition oxydante. Le degré d'oxydation du métal et le nombre d'électrons du complexe diminuent de deux unités. Ce processus clôt généralement les cycles catalytiques car il permet d'extraire le produit final de la sphère de coordination.

Excès énantiomérique (ee) : elle caractérise de manière numérique la qualité d'une réaction énantiosélective en indiquant de combien la proportion de l'énantiomère majoritaire dépasse la proportion du minoritaire :

$$ee = \frac{|R-S|}{(R+S)}$$

Insertion migratoire : elle peut être décrite par l'insertion d'un ligand insaturé à deux électrons (A=B) dans une liaison M-X où X est un ligand à 1 électron (un ligand alkyle généralement).

Ligand ancillaire : au cours d'une catalyse, les ligands ancillaires ou auxiliaires permettent de stabiliser et/ou d'activer les différents intermédiaires rencontrés au cours du cycle catalytique mais ne sont pas transformés comme peuvent l'être les substrats de la catalyse .

Ligand de type L : dans le modèle covalent (ou formalisme de Green) de décompte des électrons d'un complexe, un ligand de type L est un ligand disposant d'une paire libre qu'il engage dans la complexation. C'est donc un ligand neutre, donneur de deux électrons.

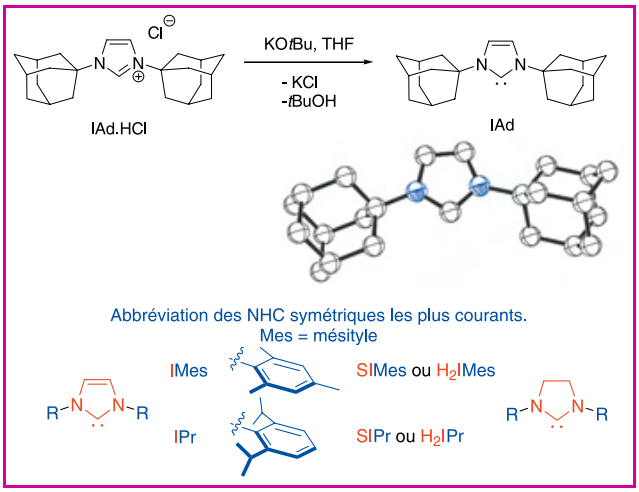


Figure 2 - Synthèse du carbène IAd par déprotonation de son précurseur imidazolium et visualisation de sa structure à l'état solide.

structures bien spécifiques avec les métaux de transition, comme l'illustreront quelques exemples représentatifs, notamment à travers leur utilisation en tant que ligands ancillaires* en catalyse homogène, et pour finir, le domaine de la catalyse asymétrique sera abordé.

NB : Bien que les *NHC* soient maintenant bien établis en tant que catalyseurs nucléophiles organiques en eux-mêmes, ce domaine de recherche ne sera pas traité [2].

Caractéristiques des complexes carbènes *N*-hétérocycliques

Les carbènes *N*-hétérocycliques sont des carbènes singulets (c'est-à-dire que les deux électrons sont appariés dans une seule des deux orbitales libres), nucléophiles et sont stabilisés de manière stérique et électronique : l'encombrement stérique engendré par les groupes substituant les deux azotes stabilise cinétiquement ce carbène, en particulier de la réaction de dimérisation (dite « équilibre de Wanzlick »). Ceci est un effet général dans la chimie des carbènes où l'introduction d'un « bouclier » stérique autour du centre carbénique permet de le stabiliser. Ensuite, et de manière encore plus importante, les *NHC* sont stabilisés électroniquement par la donation des orbitales pleines des deux azotes adjacents dans l'orbitale vide p_π du carbone carbénique (*figure 3*). Cette interaction déstabilise l'orbitale p et augmente son écart avec l'orbitale σ pleine du carbène, ce qui rend ce carbène singulet. Enfin, contrairement aux carbènes « traditionnels » qui sont considérés comme pauvres en électrons, les *NHC* constituent une famille de carbènes électroniquement très riches et nucléophiles (*figure 3*).

Ces propriétés uniques font de leurs complexes avec les métaux de transition d'excellents systèmes pour la catalyse moléculaire. Les caractéristiques intéressantes de ces complexes peuvent se regrouper en trois catégories et sont résumées dans l'*encadré 1*.

Encadré 1

Des carbènes aux caractéristiques uniques

Propriétés électroniques

Les carbènes *N*-hétérocycliques sont des ligands neutres, riches en électrons et très forts donneurs σ. Dans le modèle covalent ou formalisme de Green, les *NHC* sont d'ailleurs considérés comme des ligands de type L (voir glossaire) pour le décompte des électrons. Au départ, des études avaient suggéré que la rétrodonation π du métal vers les *NHC*, comprise entre celles vers les nitriles et les pyridines, était négligeable. Mais des résultats récents mènent plutôt à la conclusion d'un comportement relativement flexible des *NHC*, où la rétrodonation peut contribuer de manière importante à la stabilisation du centre métallique [3]. Elle peut aller jusqu'à 30 % de l'énergie totale d'interaction orbitalaire dans le complexe, selon le métal, les co-ligands, les substituants sur le *NHC* et l'orientation du *NHC*.

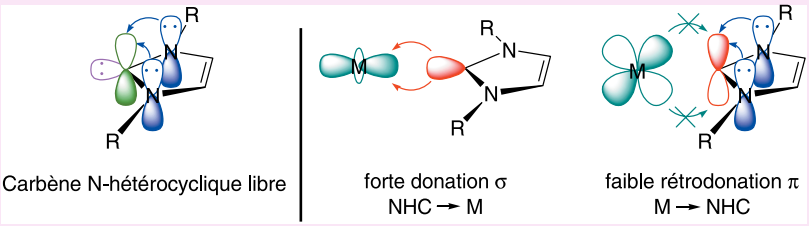
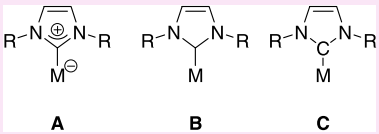


Figure 3 - Représentations schématiques des interactions orbitalaires dans un *NHC* libre et de la liaison *NHC*-métal.



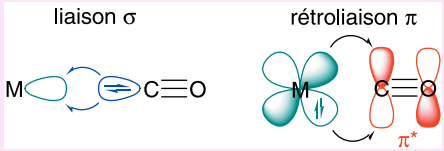
Représentations formelles de la liaison métal-carbène dans les complexes *NHC*. Bien que la forme **A** soit plus correcte, elle n'est que très rarement utilisée pour des raisons de simplicité, et les descriptions schématiques **B** et **C** lui sont préférées. Nous utiliserons la forme **C**.

La donation σ du ligand carbénique vers le métal peut être quantifiée par comparaison entre les bandes de vibration des ligands CO des complexes carbonyles $LRh(CO)_2Cl$, $LIr(CO)_2Cl$ ou $LNi(CO)_3$ (L = *NHC* ou PR_3) [3].

De ces études, il apparaît clairement que les *NHC* induisent une densité électronique bien plus importante sur le centre métallique que les phosphines et même que les trialkylphosphines les plus basiques (*tableau I*). Notons également que leur capacité donatrice est relativement homogène selon le carbène *N*-hétérocyclique alors que ce n'est pas le cas pour les phosphines. Ceci est dû au fait que les substituants des *NHC* sont à la périphérie du ligand et n'influent guère sur le centre carbénique, alors que ceux des phosphines sont directement liés à l'atome de phosphore. Ceci est très profitable pour optimiser un système catalytique en ne faisant varier que le paramètre stérique. La meilleure possibilité pour changer les propriétés électroniques est de modifier le cycle azole. À cet égard, le pouvoir donneur des *NHC* augmente dans l'ordre benzimidazole < triazole < imidazole < imidazoline. Nous verrons par la suite que cette forte induction électronique sur le métal a un fort impact sur les étapes élémentaires des cycles catalytiques.

Tableau I - Fréquences de vibration des ligands carbonyles dans les complexes $LNi(CO)_3$ (mesurées dans le dichlorométhane).

Ligand	υ_{CO} (A_1) [cm^{-1}]	υ_{CO}(E) [cm^{-1}]
IMes	2050,7	1969,8
SIMes	2051,5	1970,6
IPr	2051,5	1970,0
SIPr	2052,2	1971,3
ICy	2049,6	1964,6
PPh_3	2068,9	1990
PCy_3	2056,4	1973
$PtBu_3$	2056,1	1971



Mode de coordination du ligand CO : plus la densité électronique sur le métal est importante, plus la rétrodonation dans l'orbitale π* est forte, affaiblissant la liaison CO et la fréquence de vibration diminue.

Stabilité thermodynamique

Les carbènes *N*-hétérocycliques forment des liaisons très stables avec la majorité des métaux. Celles-ci sont plus fortes par rapport aux liaisons phosphine-métal (*tableau II*). L'insaturation du cycle n'a, elle, que peu d'influence sur les énergies de dissociation. Cette robustesse impressionnante de la liaison métal-*NHC* a pour conséquence que les carbènes *N*-hétérocycliques restent liés au métal au cours d'une catalyse, permettant ainsi d'augmenter la longévité du système ainsi que sa tolérance envers la température, l'humidité ou l'air. Par contre, stabilité thermodynamique ne signifie pas que ces liaisons sont inertes et un nombre croissant de publications récentes décrit des transformations sur le carbène *N*-hétérocyclique, comme par exemple l'insertion migratoire* d'un *NHC* dans une double liaison ruthénium-carbone [4] ou l'élimination réductrice* d'alkylimidazolium à partir de complexes alkyle-*NHC* [5].

Propriétés stériques

Bien que les carbènes *N*-hétérocycliques aient souvent été utilisés comme des analogues des phosphines, leurs propriétés stériques sont très différentes. Pour les complexes phosphinés, les substituants R de la phosphine PR_3 ne sont pas dirigés vers le métal, alors que les substituants R des azotes du *NHC* pointent vers le métal en l'enveloppant, formant donc en quelque sorte une « poche » autour de celui-ci. La nature du substituant a alors un très fort impact sur la forme du ligand et sur la contrainte stérique qu'il induit sur la sphère de coordination du métal. Il est par ailleurs difficile de quantifier la demande stérique des ligands *NHC* puisqu'ils possèdent une forme intrinsèquement anisotrope contrairement aux phosphines qui forment un cône et dont la contrainte stérique est parfaitement décrite par l'angle de cône de Tolman. Pour quantifier l'encombrement stérique apporté par les *NHC*, l'équipe de Nolan a introduit le paramètre $\%V_{occ}$ qui correspond au volume occupé (en pourcentage) d'une sphère de rayon 3 Å centrée sur le métal par les atomes du ligand à l'intérieur de cette sphère [3]. Pour que les valeurs soient comparables, la liaison M-L est en outre fixée à 2 Å pour tous les ligands. Quelques valeurs de $\%V_{occ}$ sont données dans le *tableau II*. Il apparaît clairement que les carbènes *N*-hétérocycliques exercent généralement une contrainte stérique plus importante que les phosphines, le carbène IAd à groupes adamantyles étant le plus encombrant de tous.

Tableau II - Énergies de dissociation de liaisons métal-carbène (ou métal-phosphine) et paramètre stérique $\%V_{occ}$ pour quelques ligands (BDE : « bond dissociation enthalpy »).

Ligand	BDE ($kcal.mol^{-1}$) pour L dans $LNi(CO)_3$	$\%V_{occ}$ (M-L fixée à 2,0 Å)
IMes	41,1	26
SIMes	40,2	27
IPr	38,5	29
SIPr	38,0	30
IAd	20,4	37
ICy	39,6	23
PPh_3	26,7	22
$PtBu_3$	28,0	30

Les carbènes *N*-hétérocycliques en chimie organométallique

Les carbènes *N*-hétérocycliques sont couramment considérés comme des analogues des phosphines, en particulier pour leurs applications en catalyse homogène. Bien que cette comparaison soit justifiée et puisse servir de point de départ pour comprendre la chimie organométallique de ces carbènes, il est maintenant reconnu que cette analogie est diminutive et restrictive. Un nombre croissant de publications montre en effet que les complexes de carbènes *N*-hétérocycliques possèdent des propriétés ou des activités catalytiques originales et/ou supérieures à celles des complexes phosphinés. Ceci est dû à la forte densité électronique induite par ces ligands sur le centre métallique et à leur structure tridimensionnelle et encombrement stérique facilement ajustables grâce à des synthèses des précurseurs efficaces et modulables. Quelques exemples représentatifs de ces nouvelles possibilités en chimie de coordination sont décrits ci-après.

Des ligands « enveloppants »

Comme les substituants des *NHC* pointent vers le centre métallique, les carbènes *N*-hétérocycliques forment une protection autour du métal mais interagissent également de manière répulsive avec les autres ligands de la sphère de coordination. Cette répulsion peut être suffisamment forte pour éjecter un ligand labile et conduire à des complexes de basse coordinance isolables. Par exemple l'équipe de Bertrand a développé un carbène *N*-hétérocyclique très rigide qu'ils ont nommé CAAC (« cyclic alkyl amino carbene »), dont le centre carbénique est substitué par un azote et un carbone quaternaire (*figure 4*) [6].

La partie menthyle joue le rôle de bouclier et bloque une face du métal. Un complexe de rhodium(I) à 14 électrons et 3 substituants ainsi qu'un complexe cationique de palladium(II) à 14 électrons et 2 ligands ont pu être isolés ! Ces complexes sont stables à température ambiante alors qu'il est impossible de réaliser les mêmes réactions avec des ligands plus classiques (phosphines et même d'autres *NHC*).

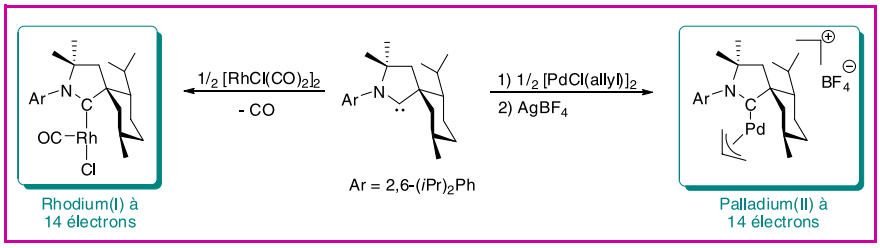


Figure 4 - Isolement de complexes de basse coordinance avec le ligand CAAC (« cyclic alkyl amino carbene »).

De la même manière, l'introduction de groupes « enveloppants » et encombrés en périphérie sur les azotes d'un imidazolylidène permet de créer une poche autour du métal. Ainsi, de petites molécules peuvent être activées et réagir entre elles. Suivant cette stratégie, le groupe de M. Kawashima a développé le ligand ITmt et montré que le complexe de palladium(0) $Pd(ITmt)_2$ réagit avec l'oxygène et le CO_2 de l'air à l'état solide pour former un complexe peroxocarbonate de palladium(II) par couplage entre ces deux molécules (*figure 5*) [7]. Des réactions de contrôle ont été réalisées à l'état solide et aucun des complexes testés ne peut réaliser ce couplage ($Pd(IPr)_2$, $Pd(PCy_3)_2$ et $Pd(PtBu_3)_2$ ne réagissent pas avec O_2 et $Pd(IMes)_2$ réagit avec O_2 mais pas avec CO_2).

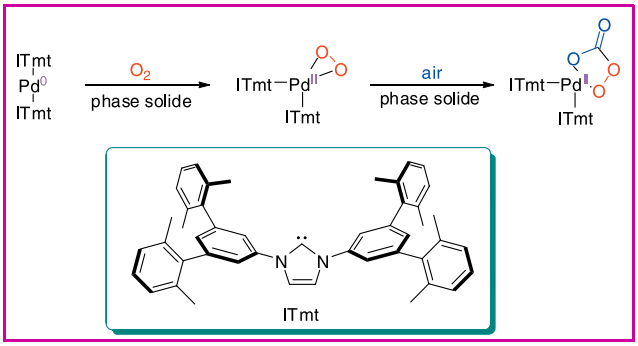


Figure 5 - Activation et couplage de l'O_2 et du CO_2 sur un centre palladium(0).

L'activation de liaisons C-H et C-C

Par ailleurs, les carbènes *N*-hétérocycliques induisent une forte densité sur le centre métallique et facilitent ainsi les additions oxydantes* de liaisons peu ou pas réactives. Parmi ces liaisons, les liaisons C-H et surtout C-C sont particulièrement difficiles à activer. Plusieurs activations de liaisons C-H ont été décrites avec des complexes carbéniques et même l'activation d'une liaison C-C (*figure 6*) [8].

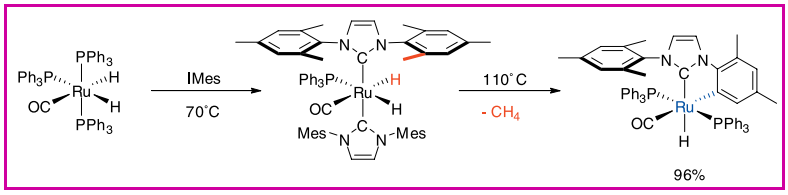


Figure 6 - Activation intramoléculaire d'une liaison C-C sur un complexe de ruthénium.

Par chauffage prolongé, le carbène IMes substitue les phosphines du complexe $[Ru(H)_2(CO)(PPh_3)_3]$ pour donner le complexe $[Ru(H)_2(CO)(PPh_3)(IMes)_2]$, qui subit une activation d'un des méthyles en position *ortho* d'un groupe mésityle. Bien que le mécanisme de cette réaction ne soit pas encore bien établi, le centre ruthénium s'est clairement inséré dans la liaison Ar-CH_3 pour donner une nouvelle liaison Ru-C contenue dans un ruthénacycle à 5 chaînons. La libération de méthane est également observée. Cette facilité d'activation de liaisons sera évoquée plus loin pour le cas des couplages croisés catalysés au palladium où l'addition oxydante* de liaisons carbone-halogène constitue la première étape du cycle catalytique.

Des ligands robustes

Enfin, la très grande robustesse des complexes carbéniques permet leur utilisation dans des conditions très dures comme pour le complexe de palladium-bis*NHC* utilisé comme catalyseur pour la conversion du méthane en méthanol (*figure 7*) [9]. Dans ce cas, la stabilité du complexe est obligatoire étant donné que la réaction se fait en milieu acide (acide trifluoroacétique), à température relativement élevée (80 °C) et en présence d'un très fort oxydant (peroxodisulfate de potassium). Cette grande stabilité des liaisons peut également être mise à profit pour la formation de polymères hybrides organométalliques dont les propriétés électroniques et mécaniques peuvent se révéler très intéressantes (*figure 7*) [10].

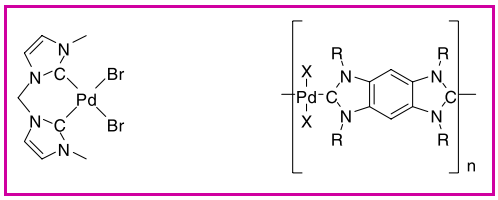


Figure 7 - Complexe palladium-bis*NHC* utilisé pour l'oxydation catalytique du méthane (à gauche) et motif structural d'un polymère organométallique à base de *NHC* (à droite).

Les carbènes *N*-hétérocycliques en catalyse homogène

Avec l'aide des carbènes *N*-hétérocycliques, le nombre de réactions catalysées par des métaux de transition a considérablement augmenté ces dernières années. Dans de nombreux cas, le remplacement du ligand azoté ou phosphoré classiquement utilisé en catalyse homogène par un ligand carbénique a donné une augmentation significative de l'activité catalytique. Les résultats les plus impressionnants ont été obtenus avec des transformations organiques mettant en jeu le palladium ou le ruthénium comme centre métallique (voir *encadré 2* p. 14).

Les carbènes *N*-hétérocycliques en catalyse asymétrique

Des catalyseurs homogènes contenant des ligands carbènes *N*-hétérocycliques chiraux et énantiopurs sont également connus. Cependant, le nombre de systèmes combinant activité et énantiosélectivité reste

Encadré 2

Les *NHC* font leurs preuves en catalyse homogène

Couplage C-C de type Suzuki-Miyaura

La réaction de couplage de type Suzuki-Miyaura est une réaction importante tant en milieu académique qu'industriel. Il s'agit d'une méthode pour préparer des molécules biaryliques par couplage entre un acide boronique et un halogénure aromatiques et mettant en jeu le plus souvent un système ligand/palladium comme catalyseur. Les ligands phosphines ont largement été utilisés pour ce type de réaction, cependant ces ligands sont souvent sensibles à l'air. De plus, une désactivation du catalyseur est observée lorsque la réaction est conduite à une température élevée. Les carbènes *N*-hétérocycliques s'avèrent être de très bons substituts de ces phosphines et donnent des catalyseurs plus actifs et plus stables thermiquement. Ainsi de nombreuses réactions de couplage croisé réputées difficiles voire impossibles peuvent maintenant être conduites avec l'aide de catalyseurs Pd(0)/*NHC*. Un exemple représentatif est décrit *figure 8* [11].

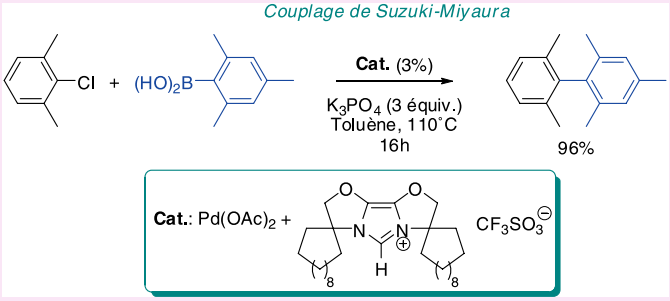


Figure 8 - Exemple d'un couplage de type Suzuki-Miyaura en présence d'un système catalytique palladium/carbène *N*-hétérocyclique.

Il s'agit d'un ligand carbénique dérivé d'une bisoxazoline. Il est à la fois électroniquement riche, stériquement encombrant et présente une flexibilité restreinte. Ce système permet la synthèse de composés biaryliques tétra-*ortho*-substitués à partir d'un chlorure d'aryle avec de bons rendements. Outre l'encombrement stérique des substrats qui défavorise la réaction de couplage, les chlorures d'aryle sont des substrats difficiles à activer. L'addition oxydante de la liaison carbone-chlore par le palladium est rendue possible par la présence du ligand carbénique qui induit une forte densité électronique sur le centre métallique. De plus, l'encombrement stérique généré par les chaînes cycloalcanes du ligand facilite l'étape de formation du produit qui est une étape d'élimination réductrice.

Réaction de métathèse des oléfines

Dans la métathèse des oléfines, la double liaison d'un alcène est rompue pour en créer une autre. Ainsi, cette réaction met en jeu deux oléfines entre elles. Les complexes de ruthénium **A** et **B** (*figure 9*), développés par l'équipe de Grubbs (prix Nobel de chimie en 2005), font partie des catalyseurs les plus souvent utilisés pour des applications en métathèse [12]. Le complexe **A** qui est un bon catalyseur de cette réaction a été modifié pour donner le complexe **B**, par simple substitution d'un ligand phosphine par un ligand carbène *N*-hétérocyclique. Ce changement simple a cependant énormément amélioré l'activité catalytique du système. Ainsi, la métathèse de fermeture de cycle (ou « ring closing metathesis », RCM) représentée *figure 9* n'est pas possible avec le catalyseur phosphiné **A**, mais celle-ci est quantitative en présence du catalyseur **B** ! L'introduction du carbène *N*-hétérocyclique combine une meilleure stabilité thermique à une plus grande efficacité en catalyse. Ce système a énormément contribué à l'utilisation généralisée de la métathèse en chimie organique.

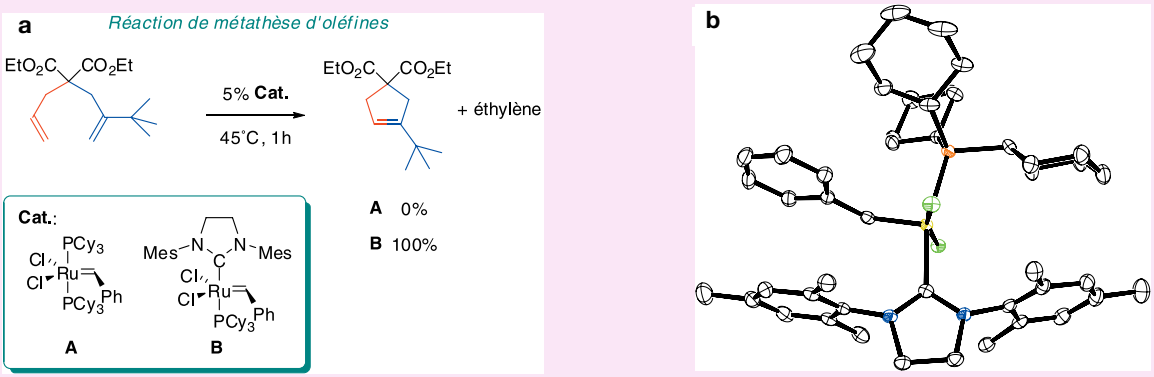


Figure 9 - (a) Exemple d'une réaction de métathèse d'oléfines donnant une fermeture de cycle. (b) Le catalyseur de Grubbs « de seconde génération » **B** a révolutionné la métathèse des oléfines.

encore faible [13]. Depuis le premier exemple de catalyseur énantiosélectif à base d'un ligand *NHC* en 1994, la recherche autour du développement de tels systèmes est devenue très intensive. Afin d'illustrer les récentes avancées dans ce domaine, nous présenterons trois exemples représentatifs montrant l'intérêt de tels catalyseurs chiraux (voir *encadré 3*).

Conclusion

La famille des carbènes *N*-hétérocycliques s'est imposée depuis une quinzaine d'années comme particulièrement intéressante et efficace pour la chimie et la catalyse organométalliques, et de nouvelles applications originales sont sans

Encadré 3

Un ligand performant en catalyse asymétrique

Réaction d'hydrosilylation énantiosélective

La combinaison d'un hétérocycle chiral énantiopur (une oxazoline) avec une unité *NHC* donne lieu à la formation d'un ligand potentiellement bidente. Basés sur cette stratégie, nous avons développé des catalyseurs à base de rhodium(I) pour la réaction d'hydrosilylation asymétrique de cétones (*figure 10*) [14, 15]. La réduction de la cétone prochirale par un silane (« Si-H ») aboutit à la formation de l'alcool enrichi d'un énantiomère par rapport à l'autre. Il est ainsi possible de réduire la *tert*-butylméthylcétone pour obtenir l'alcool correspondant avec un excès énantiomérique* de 95 %. Les cétones dialkylées sont considérées comme difficiles à réduire de manière énantiosélective. De tels résultats sont rares pour ce type de substrat et classent ces catalyseurs comme très intéressants.

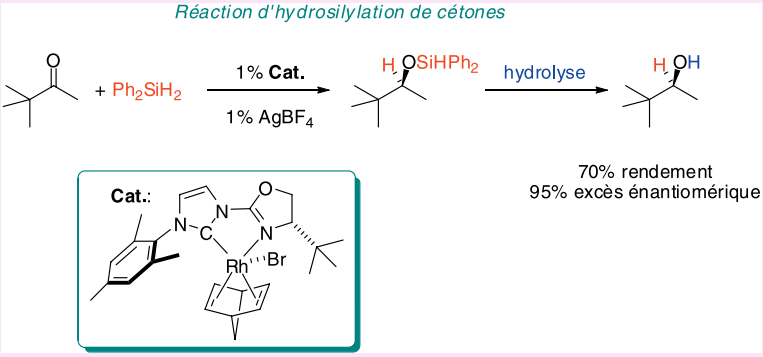


Figure 10 - Réaction d'hydrosilylation d'une cétone catalysée par un complexe rhodium/carbène N-hétérocyclique chiral.

Réaction d'hydrogénation énantiosélective

Une autre famille intéressante de ligands carbènes *N*-hétérocycliques bidentes et contenant également un synthon oxazoline chiral énantiopur est connue pour ses performances en hydrogénation asymétrique. Un exemple est décrit sur la *figure 11* [16]. Ce catalyseur à base d'iridium donne des résultats très impressionnants pour l'hydrogénation asymétrique d'alcènes non fonctionnalisés (comme le *E*-1,2-diphénylpropène cité en exemple). Dans ce cas, le produit est obtenu avec un excès énantiomérique de 99 % et un rendement de 98 %. La réaction est conduite en présence de 0,6 % molaire de catalyseur et 50 bars de H_2. Elle est complète après deux heures à température ambiante.

Réaction de métathèse des oléfines

Les réactions de métathèse sont des réactions intéressantes car elles s'opèrent dans des conditions douces et génèrent très peu (ou pas) de produits secondaires. La réaction asymétrique d'ouverture de cycle par métathèse peut aboutir à la formation d'une molécule chirale contenant plusieurs centres chiraux. Les catalyseurs chiraux pour ce type de réaction sont soit des complexes de molybdène de type Schrock, soit des complexes de ruthénium de type Grubbs. Un exemple est décrit *figure 12* [17]. Le dérivé pipéridine est mis en présence d'un excès de styrène et 5 % molaires du catalyseur de ruthénium contenant un ligand *N*-hétérocyclique chiral. Après 24 heures, le produit est isolé avec un rendement de 80 % et un excès énantiomérique supérieur à 98 %. Ainsi, il est possible d'obtenir une molécule chirale contenant trois centres chiraux en une étape. Il est important de noter que d'autres catalyseurs chiraux et ne contenant pas de carbène *N*-hétérocyclique existent pour ce type de réaction asymétrique (les complexes de molybdène). Cependant, ils sont très sensibles et ne tolèrent que peu de substrats fonctionnalisés (comme des hétéroatomes), ce qui est un frein pour une application en synthèse organique.

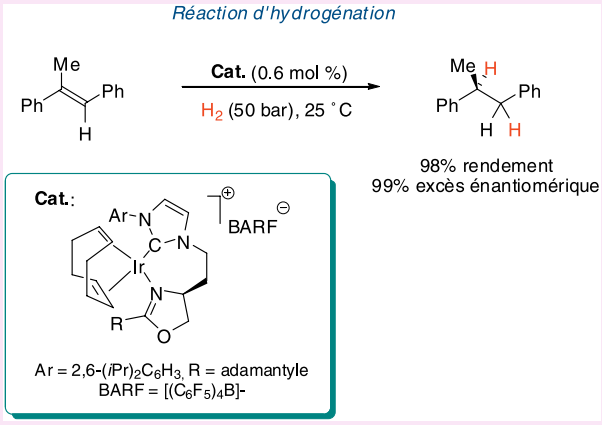


Figure 11 - Réaction d'hydrogénation énantiosélective catalysée par un complexe rhodium/carbène *N*-hétérocyclique chiral.

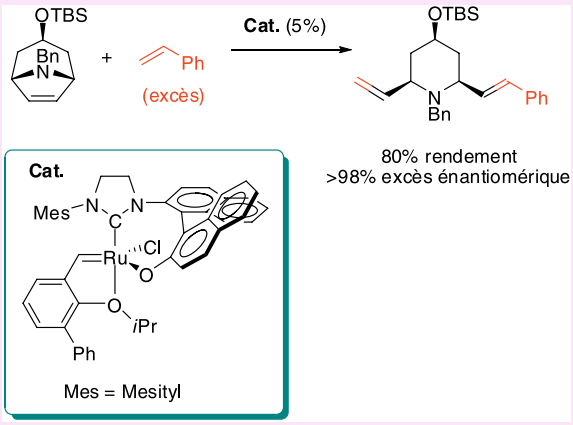


Figure 12 - Réaction de métathèse énantiosélective par ouverture de cycle.

cesse découvertes et décrites. Mais malgré cette réelle révolution, les facteurs gouvernant leur réactivité ainsi que des questions fondamentales ne sont pas encore totalement élucidés. Il n'est pas encore possible de décrire correctement et quantitativement leur structure tridimensionnelle, puis il reste à découvrir une corrélation structure-réactivité, ainsi que les paramètres importants pour une bonne induction asymétrique. La recherche en ce domaine est très active et il n'est pas à douter que de nouvelles et très intéressantes avancées seront découvertes dans le futur.

Références

[1] a) Bourissou D., Guerret O., Gabbai F.P., Bertrand G., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 29 ; b) Herrmann W.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 1290.
[2] Marion N., Diez-Gonzalez S., Nolan S.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 2.

[3] Diez-Gonzalez S., Nolan S.P., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, p. 874.
[4] Becker E., Stingl V., Dazinger G., Puchberger M., Mereiter K., Kirchner K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 6572.
[5] McGuiness D.S., Saendig N., Yates B.F., Cavell K.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 4029.
[6] Lavallo V., Canac Y., DeHope A., Donnadieu B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 7236.
[7] Yamashita M., Goto K., Kawashima T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 7294.
[8] Jazzar R.F.R., Macgregor S.A., Mahon M.F., Richards S.P., Whittlesey M.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 4944.
[9] Muehlhofer M., Strassner T., Herrmann W.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 1745.
[10] Boydston A.J., Rice J.D., Sanderson M.D., Dykhno O.L., Bielawski C.W., *Organometallics*, **2006**, *25*, p. 6087.
[11] Altenhoff G., Goddard R., Lehmann C.W., Glorius F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 15195.
[12] Trnka T.M., Grubbs R.H., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, p. 18.
[13] César V., Bellemin-Laponnaz S., Gade L.H., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, p. 619.
[14] Gade L.H., César V., Bellemin-Laponnaz S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 1014.
[15] César V., Bellemin-Laponnaz S., Wadepohl H., Gade L.H., *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, p. 2862.
[16] Perry M.C., Cui X., Powell M.T., Hou D.-R., Reibenspies H.J., Burgess K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 113.
[17] Cortez G.A., Baxter C.A., Schrock R.R., Hoveyda A.H., *Org. Lett.*, **2007**, *9*, p. 2871.

V. César

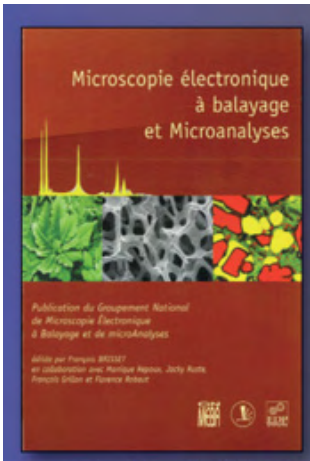
Vincent César est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de chimie de coordination (LCC).[1]
Stéphane Bellemin-Laponnaz est chargé de recherche CNRS à l'Institut de Chimie de Strasbourg.[2]

S. Bellemin-Laponnaz

[1] Laboratoire de chimie de coordination du CNRS (UPR 8241) 205 route de Narbonne, 31070 Toulouse Cedex 04
Courriel : vincent.cesar@lcc-toulouse.fr
[2] Institut de Chimie de Strasbourg Université Louis Pasteur-CNRS (UMR 7177) 1 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg
Courriel : bellemin@chimie.u-strasbg.fr

Index des annonceurs

EDIF	p. 4	UdPPC	2e de couv.
EDP Sciences	p. 14	UPMC	p. 24
Maison de la Chimie	4e de couv.		



Ce volume est le seul traitant du sujet de façon aussi exhaustive. Version actualisée et totalement refondue d'une précédente édition de 1979 épuisée, il regroupe les cours dispensés lors de l'école d'été de Saint Martin d'Hères en 2006, organisée par le Groupement National de Microscopie Électronique à Balayage et de microAnalyses (GN-MEBA). Particulièrement recommandé aux expérimentateurs, il intéressera aussi les spécialistes en science des matériaux désireux de s'investir dans toutes ces techniques d'imagerie et d'analyse. Il a été écrit par les enseignants de l'école d'été, tous chercheurs ou ingénieurs et spécialistes dans leur domaine.

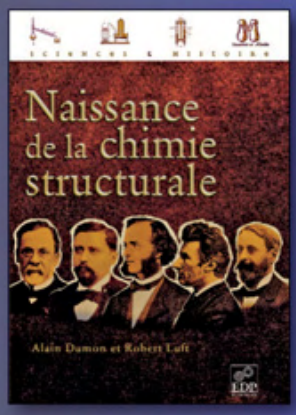
Théorie, caractéristiques techniques, et compléments pratiques d'utilisation et d'entretien liés à la microscopie électronique à balayage et les microanalyses sont développés dans cet ouvrage. Y sont exposés les microscopes sous haut vide ou vide contrôlé, et les microanalyses EDS et WDS de dernières générations. Autres techniques d'analyse ou d'observation abordées : analyse EBSD et imagerie 3D, FIB, simulations de Monte-Carlo, essais in-situ, etc.

Prix spécial membres SCF : 83,30 € (au lieu de 119 €)
ISBN : 978-2-7598-0082-7 / 984 pages

Dernières parutions EDP Sciences

Entre l'aube de la révolution lavoisienne, la présentation au public de la structure en double hélice de l'acide désoxyribonucléique par Watson et Crick et les structures supramoléculaires de Jean-Marie Lehn, près de deux siècles ont passé.

C'est le lent cheminement de la pensée chimique, avec ses percées et ses blocages, depuis la représentation d'un composé moléculaire par une formule brute globale, jusqu'aux dessins et modèles matériels actuels en trois dimensions, qui est restitué dans cet ouvrage. Une introduction fondamentale à l'étude de la chimie structurale…



Prix spécial membres SCF : 17,50 € (au lieu de 25 €)
ISBN : 978-2-7598-0055-1 / 256 pages

BON DE COMMANDE à renvoyer à :
EDP Sciences - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A

Titre (s)				Prix SCF	Quantité	Total
Microscopie électronique à balayage et Microanalyses				83,30 €	x	= ..... €
Naissance de la chimie structurale				17,50 €	x	= ..... €
Frais de port*	1 livre	2 livres	3 livres	4 livres	5 livres ou plus	
France métropolitaine	+ 4 €	+ 5 €	+ 6 €	+ 7 €	Gratuit	+ ..... €
DOM et Europe	+ 7 €	+ 9 €	+ 21 €	+ 23 €		
TOM et reste du monde	+ 9 €	+ 12 €	+ 15 €	+ 18 €		

* Aucune commande ne pourra être expédiée sans ajout des frais de port.

TOTAL GÉNÉRAL = ... €

AC_Janv09

Nom / Prénom : .....
Adresse : .....
..... Tél. : .....
Code Postal : ..... Ville : ..... Pays : .....

Paiement au choix : ☐ par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)
☐ par carte bancaire : ☐ Visa ☐ Eurocard ☐ American Express
N° de carte : | | | | | | | | | | | | | | | |
Date d'expiration : ..... / ..... CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : | | |

Date : ..... / ..... / .....
Signature :

TRANSDIP : un *trans*-chélateur authentique

Utilisation d'une cavité moléculaire pour confectionner une nouvelle classe de diphosphines

Laurent Poorters, Manuel Lejeune, Dominique Armspach et Dominique Matt

Résumé Depuis plus d'un siècle, les chimistes de coordination s'efforcent de synthétiser des ligands adaptés à la formation de complexes *trans*-chélatés. Rares sont les ligands bidentés manifestant cette propriété de façon exclusive, les réactions de complexation avec la plupart des prétendus *trans*-chélateurs conduisant fréquemment à des complexes de stéréochimie *cis*, voire à la formation d'oligomères inorganiques au détriment de complexes chélatés. Un *trans*-chélateur authentique, TRANSDIP, a été obtenu récemment après double ancrage régiosélectif d'unités $[PPh]^{2-}$ sur la face primaire d'une α-cyclodextrine. Le ligand est caractérisé par sa très grande rigidité. Son fort pouvoir chélatant, ainsi que son aptitude à former sélectivement des complexes de configuration *trans*, sont manifestes au regard de son comportement vis-à-vis de métaux du groupe 10.

Mots-clés **Ligands *trans*-chélateurs, métallocavitands, cyclodextrines, diphosphines, piégeage d'anion, dimérisation d'oléfines.**

Abstract **TRANSDIP: a *trans*-chelating ligand. Use of a molecular cavity to form a new class of diphosphines**
For over a century, coordination chemists have shown strong interest in the synthesis and use of *trans* chelating-ligands. However, bidentate ligands displaying such a binding mode as the sole coordination behaviour remain rare. Indeed, most diphosphines originally tailored as *trans*-chelators turned out to form also *cis* complexes, not to mention inorganic oligomers, as a result of their unexpected flexibility. A new diphosphine, named TRANSDIP, caracterized by its relative high degree of rigidity, has now been obtained from an α-cyclodextrin. Its rigidity was forced by anchoring regioselectively each phosphorus centre at two adjacent sugar units of a cyclodextrin, thereby forming a diphosphine with two facing P(III) donors. The high chelating power of TRANSDIP, as well as its ability to form selectively *trans* chelate complexes with group 10 transition metal halides was demonstrated.

Keywords ***Trans*-chelating ligands, metallocavitands, cyclodextrins, diphosphines, anion entrapment, olefin dimerization.**

Dès la fin du XIXe siècle, les chimistes de coordination ont été amenés à imaginer des ligands *trans-chélatants*, autrement dit des coordinats bidentés suffisamment longs pour complexer un ion métallique en formant avec celui-ci une entité cyclique où les deux atomes donneurs et le métal sont arrangés linéairement [1-2]. Curieusement, le premier complexe contenant un ligand répondant à ce critère, le complexe diamine **1** [3] n'a été décrit qu'en 1946, et il fallut même attendre 1975 pour que sa structure soit établie sans ambiguité (*figure 1*) [4]. La synthèse du premier complexe comportant une diphosphine *trans*-chélatante (**2**) remonte à 1961 [5]. Elle a été réalisée par les chimistes allemands Issleib et Hohlfeld.

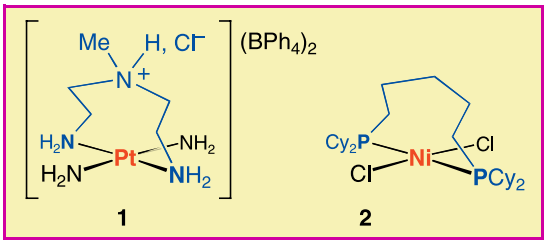


Figure 1 - Les premiers complexes diamine et diphosphine contenant un ligand *trans*-chélateur.

On peut légitimement se demander pourquoi il a fallu attendre si longtemps avant de pouvoir accéder à des complexes comportant un ligand *trans*-chélatant. Il se trouve qu'au cours des années 30, plusieurs chimistes de coordination s'étaient intéressés à la synthèse de composés métallocycliques à partir de coordinats bidentés. Toutes les tentatives d'obtention de complexes *trans*-chélatés réalisées à cette époque avec des coordinats de longueur appropriée se sont révélées infructueuses ou non concluantes. En fait, la complexation avec des bidentés de grande longueur conduit, en général, à des oligomères ou polymères de coordination, la formation de chélates restant un phénomène marginal. Le concept de coordinat *trans*-chélatant s'est finalement imposé avec les travaux de Venanzi lorsque celui-ci publia, au cours des années 70, sa fameuse TRANSPHOS (*figure 2*) [6-7]. La particularité de cette diphosphine est de comporter un fragment benzo[c]-phénantrènediyle plan capable de préfigurer la formation de complexes de stéréochimie *trans*. Ce ligand avait surtout un intérêt fondamental. Il était censé apporter une réponse à une question d'actualité au début des années 70 : des complexes du type *trans*-[Rh(diphosphine)(olé-

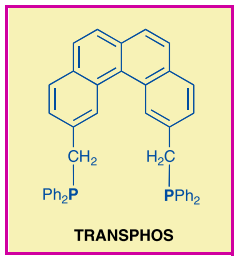


Figure 2 - Le *trans*-chélateur de Venanzi.

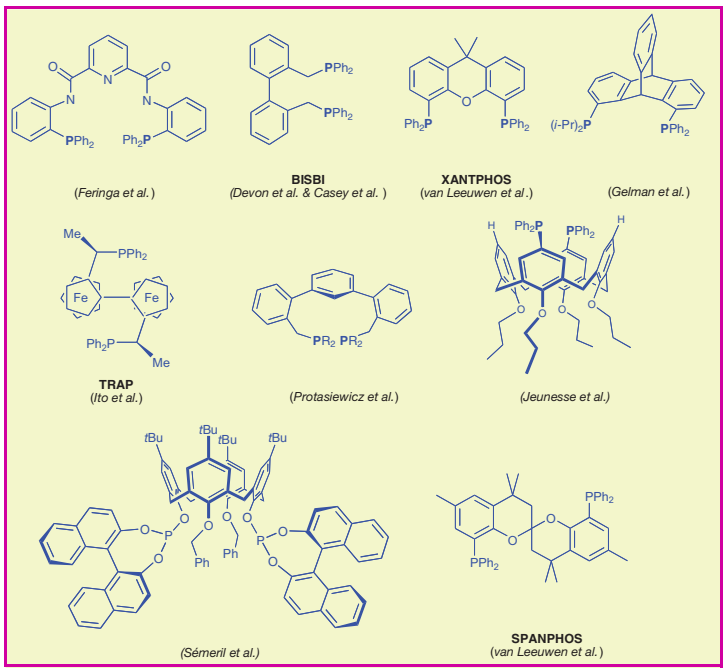


Figure 3 - Exemples de diphosphines chélatantes à grand (ou très grand) angle de chélation.

fine)$_2$]$^+$ peuvent-ils, à l'instar de leurs analogues *cis*, hydrogéner des oléfines ? Malheureusement, Venanzi et ses collobarateurs se rendirent rapidement compte que TRANSPHOS n'était pas appropriée à une telle étude [8], leur ligand étant plus déformable que prévu et pouvant de ce fait conduire à des complexes de stéréochimie *cis* !

Au cours de la période suivant les travaux de Venanzi, de nombreuses recherches furent entreprises en vue d'une élaboration rationnelle de diphosphines chélatantes empêchant la *cis*-chélation. Une variété de diphosphines à grand angle de chélation fut alors préparée (*figure 3*). La plupart d'entre elles reposent sur un squelette organique présentant une contrainte structurelle capable de prédisposer correctement les atomes coordinateurs. Certaines furent conçues comme des *trans*-chélateurs parfaits [9-11], c'est-à-dire donnant lieu à un angle PMP de 180° ; d'autres devaient permettre d'aboutir à des angles de chélation plus faibles, mais significativement supérieurs à 90° [12-17]. L'intérêt pour ces dernières résultait principalement d'une découverte de Casey en 1992, qui montra que des complexes de rhodium formés à partir de diphosphines à grand angle de chélation (notamment BISBI) pouvaient modifier de manière considérable la distribution des aldéhydes obtenus dans des réactions d'hydroformylation d'oléfines [18]. C'est probablement van Leeuwen [19-20] et Hofmann [21] qui firent les contributions les plus remarquables dans ce domaine. Ils apportèrent la preuve que la forte proportion d'aldéhyde linéaire observée en hydroformylation de l'octène avec des diphosphines de ce type a pour origine un effet de poche créé autour des sites réactionnels. Le confinement du centre catalytique favorise en effet des états de transition pouvant facilement évoluer vers la formation d'un intermédiaire Rh-alkyle linéaire, précurseur d'un aldéhyde linéaire.

Une analyse détaillée de la littérature montre que la quasi totalité des diphosphines autorisant de très grands angles de chélation (notamment TRAP, SPANPHOS et XANTPHOS) sont en fait suffisamment flexibles pour former également des complexes de configuration *cis*, et ce parfois au grand dam de leur concepteurs [22]. Par ailleurs, ces ligands sont souvent aussi de mauvais chélateurs, puisque leur utilisation dans des réactions de complexation conduit fréquemment à la formation de mélanges d'oligomères inorganiques et du complexe souhaité.

TRANSDIP : un ligand idéal

Les conditions d'obtention d'un *trans*-chélateur authentique ont récemment été réexaminées en considérant que pour qu'un ligand satisfasse à un tel critère, il convient avant tout d'en immobiliser ses atomes coordinateurs dont la séparation devra, bien entendu, être compatible avec le mode de coordination ciblé. La rigidification des positions relatives de ces deux atomes doit non seulement assurer un bon contrôle de l'angle de chélation, mais également favoriser la formation sélective de complexes chélates. Le ligand TRANSDIP illustre bien cette idée. Ce dernier a été obtenu par ancrage régiosélectif de deux unités « PhP », respectivement en deux points de la face primaire d'une cyclodextrine (*figure 4*) [23]. Au passage, on remarquera que cette diphosphine est de symétrie C_2.

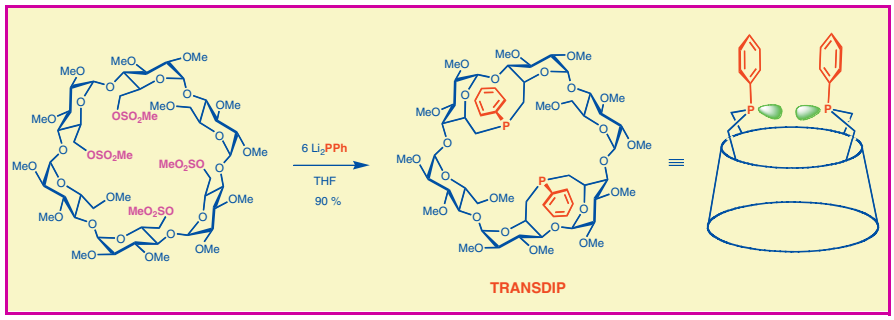


Figure 4 - Synthèse du ligand TRANSDIP.

C'est à la fois la rigidité de cette molécule, la convergence des doublets des atomes de phosphore et leur bonne séparation qui font de TRANSDIP un ligand idéal pour la formation de complexes chélatés de stéréochimie *trans*. Concrètement, ce ligand possède deux propriétés essentielles :

- sa réaction avec des dihalogénures de métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) conduit exclusivement à des complexes chélatés, sans que la moindre trace d'oligomère inorganique ne soit détectée ;
- seuls des complexes de stéréochimie *trans* sont alors formés et ce quantitativement.

Un examen attentif de la structure à l'état solide du complexe [PdCl$_2$(TRANSDIP)] révèle que la configuration du complexe n'est en fait pas rigoureusement *trans*, l'angle PMP étant de 171,3° pour l'une des molécules présentes dans la maille élémentaire (*figure 5*) [23]. Cette distorsion résulte probablement d'une légère introversion des doublets des atomes de phosphore dans le ligand libre. Une distorsion plus marquée (angle PMP de 163,4°), imposée par la taille importante de l'ion complexé, est observée dans l'espèce cationique [Au(TRANSDIP)]BF$_4$ (non représentée).

Au vu des investigations réalisées à ce jour, TRANSDIP semble inadapté à la formation de complexes présentant un arrangement *cis* des atomes de phosphore. Mais jusqu'à quel

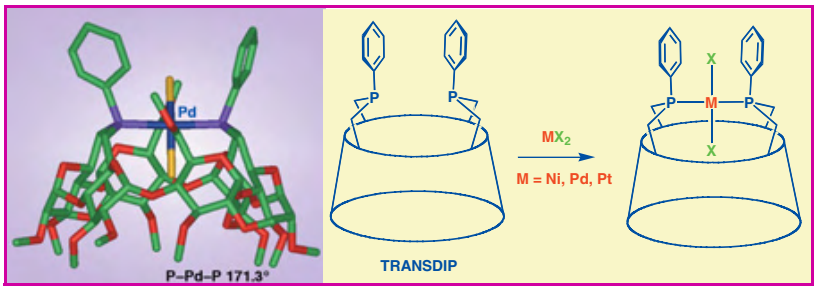


Figure 5 - Comportement *trans*-chélatant de TRANSDIP et structure de [$PdCl_2$(TRANSDIP)].

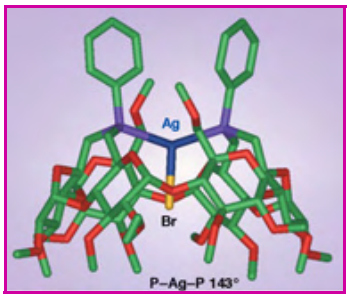


Figure 6 - Structure cristallographique du complexe [AgBr(TRANSDIP)].

point l'angle P–M–P peut-il s'écarter de la valeur idéale de 180° ? Pour répondre à cette interrogation, le complexe [AgBr(TRANSDIP)] a été synthétisé et sa structure a été élucidée par une étude de diffraction des rayons X (*figure 6*) [24]. Celle-ci révèle un angle de chélation de 143°, une valeur qui est bien supérieure à celle observée dans le complexe trigonal [$AgBr(PPh_3)_2$] (124°) [25]. La valeur de 143° est donc probablement proche de l'angle de chélation minimal réalisable avec TRANSDIP.

L'étude des propriétés complexantes de TRANSDIP a révélé d'autres propriétés importantes. L'une d'elles concerne un phénomène se produisant lors de la complexation d'entités M–X (X = Cl, Br, I). Une étude systématique a en effet montré que l'halogènure lié au métal a une affinité marquée pour la cavité dans laquelle il vient toujours se nicher. Des études cristallographiques et de RMN montrent clairement que dans les complexes formés, l'halogène forme des liaisons faibles avec certains C*H* glucosidiques orientés vers le cœur de la cyclodextrine, des interactions qui contribuent donc probablement à la localisation particulière de l'halogénure. Ce résultat confirme une découverte faite récemment, à savoir le caractère halogénophile des cyclodextrines [26]. Incidemment, on peut se poser la question si une telle cavité peut héberger d'autres espèces anioniques. La réponse à cette question a été apportée en étudiant la réaction entre TRANSDIP et $AgBF_4$. Celle-ci fournit le complexe [Ag(TRANSDIP)] ⊃ BF_4] où l'anion BF_4^- qui est coordiné à l'argent est piégé à l'intérieur de la cavité (*figure 7*). Là encore, la cavité cyclodextrine intervient en tant que seconde sphère de coordination et contribue ainsi à la stabilité de l'édifice. Ce complexe

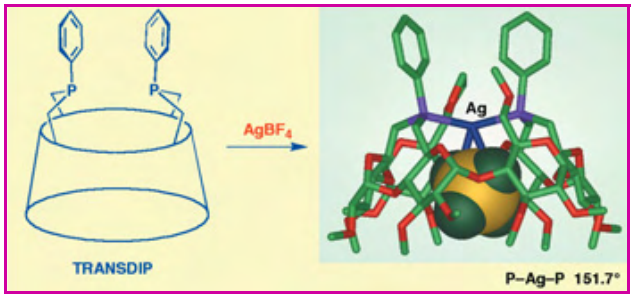


Figure 7 - Piégeage métallo-assisté de l'anion BF_4^- dans TRANSDIP.

constitue un exemple rare de piégeage total, métallo-assisté, d'un anion par un récepteur moléculaire.

À noter qu'on peut très facilement remplacer l'ion BF_4^- par les anions Cl^-, Br^-, ou I^-. Le métallocavitand $[Ag(TRANSDIP)]^+$ fixe aussi les ions acétate et nitrate. Avec ce dernier, on obtient un complexe qui, à l'état solide, présente un empilement monodirectionnel infini d'unités cyclodextrines (*figure 8*). Le lien entre deux métallocavitands successifs est assuré par des interactions faibles entre un C*H* aromatique de l'une des unités phosphinidène et l'atome d'oxygène exo-orienté du nitrate piégé dans la cyclodextrine suivante. Signalons que les propriétés d'encapsulation du cation $[Ag(TRANSDIP)]^+$ permettent d'utiliser celui-ci comme senseur pour la détection efficace des anions précédemment cités. La détection peut se faire par RMN du phosphore 31.

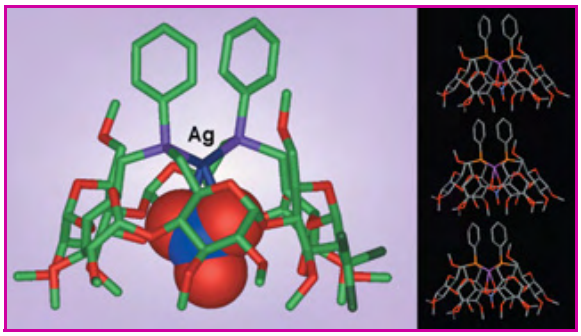


Figure 8 - Encapsulation de l'ion NO_3^- dans le métallocavitand $[Ag(TRANSDIP)]^+$ et arrangement monodirectionnel à l'état solide.

Le confinement de l'une des liaisons Ni–X dans les complexes [NiX_2(TRANSDIP)] décrits à la *figure 5* s'est avéré utile pour protéger cette liaison vis-à-vis de certains nucléophiles. Ainsi, par exemple, lorsqu'on fait réagir [$NiBr_2$(TRANSDIP)] avec un excès de MeLi, seul le produit de monosubstitution est obtenu (*figure 9*). Ce dernier est stable. Dans les mêmes conditions, le complexe [$NiCl_2(PPh_3)_2$] conduit au produit dialkylé, qui subit alors une élimination réductrice rapide après isomérisation.

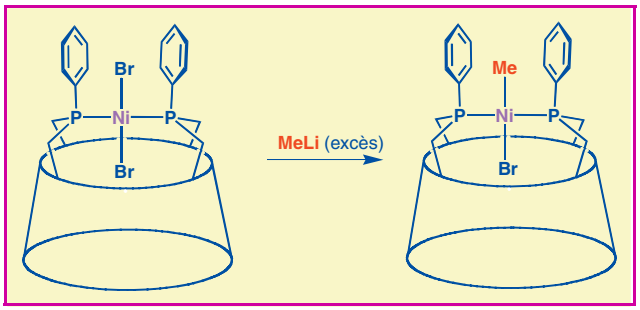


Figure 9 - Protection stérique de la liaison Ni–Cl encapsulée.

Pour terminer, on pourra mentionner que lorsqu'on traite [NiX_2(TRANSDIP)] (X = C, Br) ou [NiBrMe(TRANSDIP)] avec un excès de méthylaluminoxane (MAO) dans le toluène, on obtient un catalyseur performant de dimérisation de l'éthylène (TOF : 12 000-43 000 mol(C_2H_4) mol(Ni)$^{-1}$ h^{-1}) [23]. Ce résultat est plutôt inattendu quand on sait qu'une telle réaction, lorsqu'elle est catalysée par un complexe de type [Ni(phosphine)$_2X_2$], implique la formation d'intermédiaires où les deux

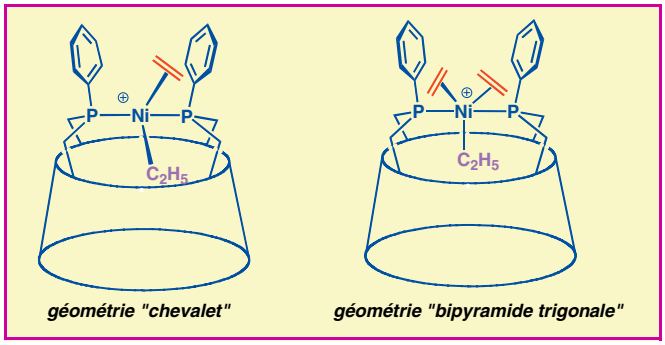


Figure 10 - Intermédiaires possibles de la dimérisation de l'éthylène avec des systèmes Ni/TRANSDIP.

ligands phosphine occupent des positions *cis*, en d'autres termes adoptent une géométrie non accessible avec TRANSDIP. Les résultats obtenus en dimérisation avec TRANSDIP suggèrent la formation d'intermédiaires catalytiques adoptant une géométrie « chevalet » ou « bipyramide trigonale » (*figure 10*). Ces géométries sont en effet compatibles avec la formation d'une espèce de type $[L_nNi(éthyle)(éthylène)]^+$ où, d'une part, l'angle P–Ni–P est très grand et où, d'autre part, les ligands *alkyle* et *éthylène* sont suffisamment rapprochés pour autoriser une étape d'insertion. La formation d'une liaison carbone-carbone semble donc pouvoir se produire à partir d'un complexe Ni/diphosphine où les atomes de phosphore ne sont pas cis-positionnés et où, *a fortiori*, l'angle entre les liaisons Ni–C_2H_5 et Ni–C_2H_4 est considérablement plus grand que 90°. D'un point de vue stérique, il n'est pas exclu que ce couplage se produise à l'intérieur de la cavité. C'est d'ailleurs l'une des applications recherchées pour ce type de ligand, qui ouvrirait des perspectives intéressantes pour la catalyse homogène en milieu confiné et pour la catalyse dans l'eau. Il faudra cependant rester prudent quant aux interprétations à donner à ces expériences, dans la mesure où une dissociation temporaire de l'un des atomes de phosphore au cours du processus catalytique n'est formellement pas à exclure. À signaler que le passage par un intermédiaire de structure bipyramide trigonale comportant deux liaisons Ni–C équatoriales serait compatible avec les propositions faites récemment par Jutand et Amatore, en chimie du palladium, pour les mécanismes de couplage croisé [27].

Les résultats présentés ci-dessus montrent comment, ce qui à l'origine constituait pour des chercheurs un simple défi synthétique, à savoir l'élaboration d'un *trans*-chélateur authentique, a non seulement conduit au résultat souhaité, mais encore permis d'aboutir à de nouveaux récepteurs d'anions ainsi qu'à la découverte de complexes *alkyle* remarquablement stables. Les performances inattendues observées en dimérisation de l'éthylène avec des systèmes nickel/TRANSDIP soulèvent de nouvelles questions d'ordre mécanistique, en particulier celle de la réalisation d'un couplage carbone-carbone à partir d'une entité $[L_nNi(alkyle)(éthylène)]^+$ dans laquelle l'angle entre les deux liaisons Ni–C_2H_5 et Ni–alkyle est largement supérieur à 90°.

Références

[1] Werner A., *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, *3*, p. 267.
[2] Werner A., *Ber.*, **1907**, *40*, p. 15.
[3] Mattern J.A., Thèse, **1946**, University of Illinois.
[4] Mochida I., Mattern J.A., Bailar Jr. J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, p. 3021.
[5] Issleib K., Hohlfeld G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, *312*, p. 169.
[6] DeStefano N.J., Jonhnson D.K., Venanzi L.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1974**, *13*, p. 133.
[7] DeStefano N.J., Johnson D.K., Lane R.M, Venanzi L.M., *Helv. Chim. Acta*, **1976**, *59*, p. 2674.
[8] Bracher G., Grove D.M., Venanzi L.M., Bachechi F., Mura P., Zambonelli L., *Helv. Chim. Acta*, **1980**, *63*, p. 2519.
[9] van den Beuken E.K., Meetsma A., Kooijman H., Spek L., Feringa B.L, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *264*, p. 171.
[10] Wieser-Jeunesse C., Matt D., De Cian A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 2861.
[11] Freixa Z., Beentjes M.S., Batema G.D., Dieleman C.B., van Strijdonck G.P.F., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., Fraanje J., Goubitz K., van Leeuwen P.W.N.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 1284.
[12] Sawamura M., Hamashima H., Ito Y., *Tetrahedron: Asymm.*, **1991**, *2*, p. 593.
[13] Kranenburg M., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, p. 155.
[14] Smith R.C., Protasiewicz J.D., *Organometallics*, **2004**, *23*, p. 4215.
[15] Grossman O., Azerraf C., Gelman D., *Organometallics*, **2006**, *25*, p. 375.
[16] Sémeril D., Jeunesse C., Matt D., Toupet L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 5810.
[17] Azerraf C., Grossman O., Gelman D., *J. Organometal. Chem.*, **2007**, *692*, p. 761.
[18] Casey C.P., Whiteker G.T., Melville M.G., Petrovich L.M., Gavney J.J.A., Powell D.R., *Am. Chem. Soc.*, **1992**, p. 5535.
[19] van der Veen L.A., Keeven P.H., Schoemaker G.C., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M., Lutz M., Spek A.L., *Organometallics*, **2000**, *19*, p. 872.
[20] van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J., Reek J.N.H., Dierkes P., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 8.
[21] Ahlers W., Roeper M., Hofmann P., Warth D.C.M., Paciello R., Brevet BASF WO01058589, **2001**.
[22] Jiménez-Rodríguez C., Roca F.X., Bo C., Benet-Buchholz J., Escudero-Adán E.C., Freixa Z., van Leeuwen P.W.N.M., *Dalton Trans.*, **2006**, p. 268.
[23] Poorters L., Armspach D., Matt D., Toupet L., Choua S., Turek P., *Chemistry, Eur. J.*, **2007**, *13*, p. 9448.
[24] Poorters L., Armspach D., Matt D., Toupet L., Jones P.G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 2663.
[25] Bowmaker G.A., Effendy, Hanna J.V., Healy P.C., Skelton B.W., White A.H., *Dalton Trans.*, **1993**, p. 1387.
[26] Engeldinger E., Armspach D., Matt D., Jones P.G., Welter R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 2593.
[27] Amatore C., Jutand A., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 314.

D. Matt

L. Poorters

M. Lejeune

D. Armspach

Dominique Matt (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS à l'Université de Strasbourg*.
Laurent Poorters est chercheur contractuel à l'Université de Sydney (University of New South Wales, Sidney, Australia).
Manuel Lejeune est post-doctorant à l'Université de genève (Suisse).
Dominique Armspach est professeur de chimie à l'Université de Strasbourg*.

* Laboratoire de chimie inorganique moléculaire et catalyse, Université de Strasbourg, Institut de Chimie UMR 7177, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.
Courriel : dmatt@chimie.u-strasbg.fr

Détermination des propriétés électroniques de complexes du manganèse

Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique à haut champ et calculs théoriques : une combinaison gagnante

Carole Duboc et Marie-Noëlle Collomb

Résumé Depuis une dizaine d'années, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique à haut champ et haute fréquence (RPE-HF) permet d'étudier les propriétés électroniques de complexes de métaux de transition à spin entier ou demi-entier (supérieur à ½) présentant une forte anisotropie magnétique. Si les paramètres électroniques ont un intérêt indéniable en eux-mêmes, ils servent aussi à établir des corrélations magnéto-structurales qui permettront soit de donner des informations sur la structure d'un complexe métallique qui n'est pas connue, soit de servir de sonde structurale (dans les enzymes par exemple) ou de contribuer à la conception de nouveaux matériaux. Pour mener à bien ces études, il est nécessaire de comprendre l'origine des paramètres physiques mesurés par RPE. Dans ce but, on fait appel à des calculs théoriques en utilisant les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et *ab initio*. Cet article illustre, à travers l'étude de complexes mononucléaires de manganèse(II) et (III), l'intérêt de cette double approche associant une technique expérimentale de pointe, la spectroscopie RPE-HF, et des calculs théoriques.

Mots-clés **Résonance paramagnétique électronique (RPE), anisotropie magnétique, calcul théorique, complexes de manganèse, paramètres électroniques, écart en champ nul.**

Abstract **Determination of electronic properties of manganese complexes: the efficient combination of high field EPR spectroscopy and theoretical calculations**
Since a decade, the high field electronic paramagnetic resonance spectroscopy (HF-EPR) has been allowing the study of the electronic properties of transition metal complexes with integer or half-integer (> ½) spin characterized by a large magnetic anisotropy. If the electronic parameters possess an undeniable interest by themselves, they are also used to establish magneto-structural correlations that allow to give some information on an unknown structure of a metallic complex, to be used as a structural probe (in enzymes for instance) and to contribute to the design of new materials. In order to successfully complete these studies, a detailed understanding of the origin of the physical parameters determined by EPR is necessary. In this aim, theoretical calculations based on density functional theory (DFT) and *ab initio* methods are used. This paper presents through the study of mononuclear manganese(II) and (III) complexes the interest of this double approach associating an experimental technique, the HF-EPR spectroscopy, and theoretical calculations.

Keywords **Electronic paramagnetic resonance (EPR), magnetic anisotropy, theoretical calculations, manganese complexes, electronic parameters, zero field splitting.**

Les complexes de manganèse interviennent dans de nombreux domaines dont la biologie, la catalyse ou encore la chimie des matériaux. Le manganèse, présent au cœur du site actif de nombreuses enzymes, joue un rôle fondamental dans plusieurs processus biologiques essentiels au monde du vivant comme la production de l'oxygène ou la protection des cellules contre les radicaux libres. En effet, c'est un complexe tétranucléaire de manganèse qui constitue le site actif du dégagement de l'oxygène du photosystème II, responsable de la catalyse d'oxydation de l'eau en dioxygène [1]. Quant à la superoxyde dismutase, elle réalise par l'intermédiaire d'un complexe mononucléaire du manganèse la dismutation du radical superoxyde en peroxyde d'hydrogène et eau [2]. Par ailleurs, de nombreux catalyseurs à base de manganèse sont utilisés en chimie pour des réactions d'oxydation dont l'hydroxylation d'alcanes, l'époxydation d'oléfines ou la *cis*-dihydroxylation [3]. Il existe en effet actuellement une forte demande pour le développement de catalyseurs capables de réaliser de telles réactions à faibles coûts financiers et environnementaux.

Le manganèse est aussi largement utilisé dans le domaine des matériaux, notamment pour la synthèse d'aimants moléculaires [4]. Ces molécules, contenant un nombre défini d'atomes, se comportent comme des aimants en dessous d'une certaine température dite de « blocage » et sont développés pour la fabrication d'ordinateurs « quantiques », afin de concevoir de nouveaux types de stockage. Ces aimants moléculaires doivent posséder des propriétés électroniques spécifiques dont une forte anisotropie[(1)] magnétique.

Dans ce contexte, notre objectif est de déterminer les propriétés électroniques de complexes du manganèse et plus particulièrement de définir l'origine physique de l'anisotropie

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) à haut champ et haute fréquence et anisotropie magnétique

Le spin de chaque électron non apparié subit sous champ magnétique un certain nombre d'interactions avec son environnement. Le déplacement des niveaux électroniques qui en résulte est mesuré directement par RPE, ce qui permet d'étudier les différentes interactions décrites par l'hamiltonien suivant :

$$H = \mu_B \hat{B}.[g].\hat{S} + D(\hat{S}_z^2 - 1/3\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + A.I.S$$

Le premier terme correspond à l'interaction Zeeman électronique (tenseur [g]). *D* et *E* (paramètres axial et rhombique) représentent l'écart en champ nul (« *zero field splitting* », *zfs*) qui décrit l'anisotropie magnétique des systèmes. Enfin, le couplage hyperfin (*A*) correspond à l'interaction du spin électronique (*S*) avec le spin nucléaire (*I*).
La RPE dite « classique » (bande X, 9,5 GHz soit 0,3 cm^{-1}, 1 tesla) a prouvé son efficacité pour les systèmes possédant un spin demi-entier associé à un faible *zfs* ($|D| < 0,3\ cm^{-1}$). Cependant, elle est mal adaptée pour l'analyse de composés caractérisés par un spin entier ou par une valeur de spin élevée pour lesquels le *zfs* est grand ($|D| > 0,3\ cm^{-1}$). L'énergie excitatrice fournie par le spectromètre n'est plus suffisante pour permettre une transition entre deux niveaux Zeeman, entraînant alors l'absence de signal (*figure 1*). Ainsi, plus le *zfs* sera grand, plus la fréquence et la gamme de champ magnétique du spectromètre RPE devront être élevées pour permettre l'observation d'une transition entre deux niveaux. Les spectromètres RPE à haut champ et haute fréquence (RPE-HF) développés au Laboratoire des champs magnétiques intenses (LCMI) de Grenoble permettent d'accéder à une plage de fréquences allant de 50 GHz à 1 THz associée à des champs magnétiques atteignant 32 teslas. Actuellement, seule l'Université de Floride (Tallahassee, États-Unis) dispose d'équipements équivalents alliant champs magnétiques intenses et technique RPE.

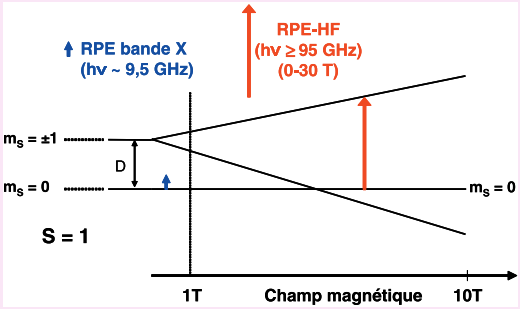


Figure 1 - Représentation des trois niveaux Zeeman (m_S) d'un système $S = 1$ soumis à un champ magnétique, caractérisé par un *zfs* (*D*) plus grand que l'énergie $h\nu$ fournie par un spectromètre RPE bande X (flèche bleue). Pour observer une transition RPE, il faut utiliser une fréquence plus élevée (flèche rouge) et une gamme de champ plus grande.

magnétique qui les caractérise. Ceci permettra de mettre en évidence des corrélations magnéto-structurales pour obtenir des informations sur la structure des complexes lorsque celle-ci n'est pas élucidée (enzymes ou intermédiaires réactionnels) afin de comprendre leur réactivité, ou inversement pour pouvoir prédire les propriétés physiques d'un système lors de la conception de nouveaux matériaux. Nous nous sommes focalisées sur l'étude de complexes de manganèse les plus simples, c'est-à-dire mononucléaires. Cette étape est essentielle pour appréhender, dans le futur, l'étude de systèmes plus complexes comportant plusieurs ions manganèse en interaction magnétique, comme par exemple dans le site tétranucléaire du photosystème II ou dans les aimants moléculaires.

Présentation de la RPE à haut champ et haute fréquence

Un outil de choix pour l'étude de la structure électronique de complexes de métaux de transition paramagnétique (présence d'un électron non apparié sur une couche de valence) est la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), présentée dans l'*encadré*. Le *zfs* est sensible à la nature de l'ion métallique, mais aussi à son environnement (géométrie, nombre de coordination, nature des ligands, etc.). C'est donc un paramètre potentiellement très riche en informations, mais également très complexe puisqu'il résulte de la somme de différentes contributions qui ne sont pas appréhendables par la théorie du champ de ligand. Notre démarche a été de synthétiser des séries de complexes de Mn(II) et de Mn(III) et d'en élucider la structure par diffraction des rayons X. Leurs paramètres électroniques, dont le *zfs*, ont été déterminés par RPE-HF et des calculs théoriques nous ont permis de comprendre l'origine physique de l'anisotropie magnétique.

Complexes mononucléaires de Mn(II)

Nous nous sommes concentrées sur la mesure du *zfs* qui est, pour l'ion Mn(II) haut spin ($S = 5/2$ et $I = 5/2$), le paramètre le plus pertinent puisque c'est le seul qui soit sensible à l'environnement du métal et qui présente une large gamme de valeurs (0 à 1,2 cm^{-1}) [5-9]. Les analyses RPE sont réalisées sur des échantillons de poudre solide (cristaux broyés) ou magnétiquement diluée. En conditions diluées, nous avons aussi accès au couplage hyperfin (*A*). Nos travaux ont porté sur des séries de complexes à sphère de coordination variées (nombre de coordination, force du champ de ligand,…) associés à des valeurs de *D* s'échelonnant de 0,04 à 1 cm^{-1}.

Étude RPE-HF sur poudre

La sphère de coordination des premiers complexes étudiés de type $[Mn(L)(X)_2]$, de coordinence 5 ou 6 comportent deux anions (X = I, Br ou Cl) et un ligand (L) tridentate (terpy et dérivés) ou tétradentate (tpa) azoté (*figures 2* et *3*) [10-12]. Pour chaque composé, il est possible d'estimer les paramètres du *zfs* (*figure 4*) à partir d'un seul spectre RPE-HF si celui-ci est enregistré dans des conditions de limite haut champ ($|D| \ll$ fréquence du spectromètre). Ces paramètres estimés grâce à l'écart en champ entre les transitions sont ensuite déterminés précisément par simulation des spectres.

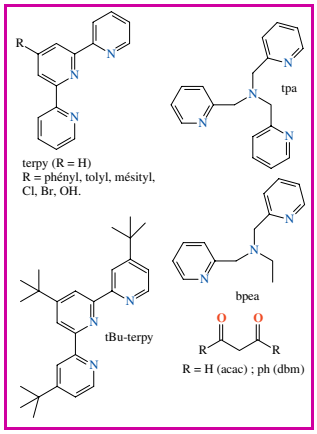


Figure 2 - Représentation des ligands (L) utilisés et discutés dans cet article.

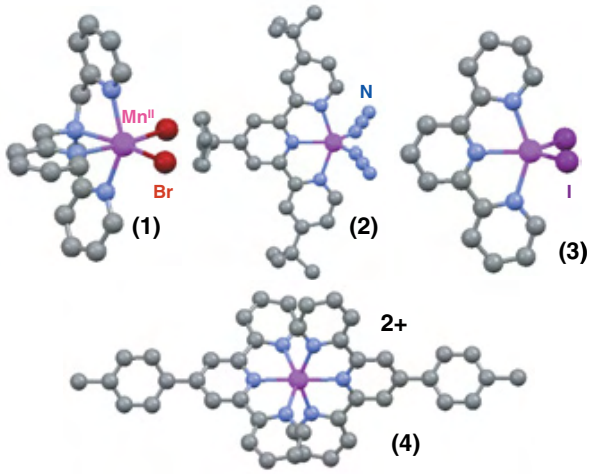


Figure 3 - Structures cristallographiques de $[Mn(tpa)(Br)_2]$ (1), $[Mn(t\text{-}Bu_3\text{-terpy})(N_3)_3]$ (2), $[Mn(terpy)(I)_2]$ (3) et $[Mn(tolyl\text{-terpy})_2]^{2+}$ (4).

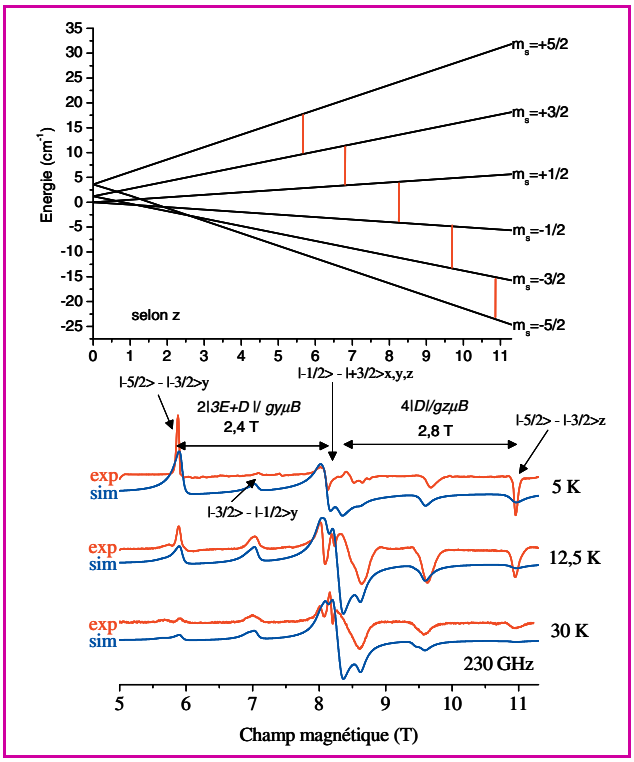


Figure 4 - Diagramme d'énergie des six niveaux Zeeman le long de l'axe z, soumis à un champ magnétique. Les transitions sont schématisées par des barres verticales rouges.
Spectres de poudre RPE-HF enregistrés (rouge) et simulés (bleu) à 230 GHz et à différentes températures (5, 12,5 et 30 K sur $[Mn(terpy)Br_2]$). Paramètres utilisés pour le diagramme et les simulations : D = + 0,605 cm^{-1} ; E = 0,159 cm^{-1} ; E/D = 0,26 ; g_x = 1,985 ; g_y = 1,975 ; g_z = 1,965.

Nos résultats alliés à ceux de la littérature [5-9], obtenus sur des complexes à sphère de coordination équivalente, ont permis de démontrer que l'amplitude de D est contrôlée par la nature de l'halogénure, avec $|D_I| > |D_{Br}| > |D_{Cl}|$ et ne dépend donc pas de la nature des autres ligands, ni du nombre de coordination du Mn(II) (*tableau I*). En revanche, la configuration des halogénures (*cis* versus *trans*) pour les complexes de coordinence 6 a un effet notable sur le *zfs* [7, 12].

La seconde catégorie de composés à laquelle nous nous sommes intéressées, de types $[Mn(L)_2]^{2+}$ et $[Mn(L)(Y)_2]$ (L = tpa ou terpy et dérivés et Y = NCS ou N_3), est caractérisée par une sphère de coordination à champ de ligand plus fort ($[MnL_{LF}]$), typique de celle présente dans le site actif de métalloenzymes (*figure 3*) [13-14]. La comparaison du *zfs* de ces complexes avec celui de systèmes de la littérature [15-17] a montré que l'amplitude de D est directement corrélée au nombre de coordination du Mn(II), avec des valeurs de D plus élevées pour les composés de coordinence 5 par rapport à ceux de coordinence 6 (*tableau I*).

Tableau I - Nombre de coordination et amplitude de D des complexes mononucléaires de Mn(II).

$[MnLX_2]$	Nombre de coordination	$\|D\|$ (cm^{-1})	Réf.
X = I	4, 5, *trans*-6	0,9 - 1,2	[5-12]
	cis-6	0,6	[7, 12]
X = Br	4, 5, *trans*-6	0,5 - 0,7	[5-12]
	cis-6	0,35	[7, 12]
X = Cl	4, 5, *trans*-6	0,16 - 0,30	[5-12]
	cis-6	0,12	[7, 12]
$[MnL_{LF}]$	5	> 0,2	[13, 17]
	6	< 0,15	[13, 17]

Il nous a ensuite semblé fondamental de comprendre l'origine microscopique de l'anisotropie magnétique mesurée pour permettre de valider les corrélations définies expérimentalement. Comme la théorie du champ de ligand, dans le cas de l'ion Mn(II), ne permet ni de reproduire les résultats expérimentaux, ni de comprendre l'origine du *zfs*, nous avons utilisé une approche théorique plus complète basée sur la fonctionnelle de la densité (« density functional theory », DFT). Nous avons utilisé le programme ORCA, récemment développé par F. Neese (Université de Bonn), qui est le seul programme adapté aux complexes de métaux de transition permettant de calculer directement les paramètres RPE [18]. Dans un premier temps, ces calculs ont été réalisés directement à partir des données issues des structures cristallographiques de nos complexes [19]. Pour l'ensemble des composés, l'amplitude et le signe de D calculés sont en bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement par RPE, validant l'utilisation de ce programme pour l'étude du *zfs* dans le cas de complexes de Mn(II).

Des modèles théoriques simplifiés (*figure 5*) ont également été développés afin de définir et de quantifier les différentes contributions au *zfs* [12,14]. Rappelons que deux

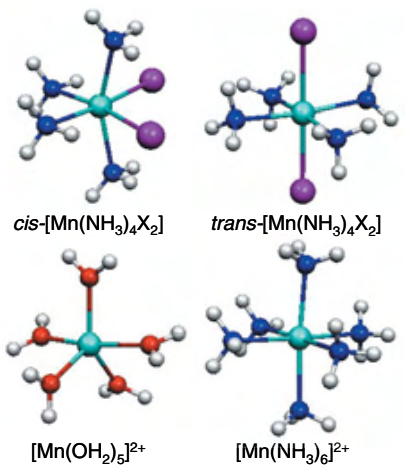


Figure 5 - Représentation des modèles théoriques simplifiés, *cis*-ou *trans*-$[Mn(NH_3)_4(X)_2]$, avec X = I, Br ou Cl, et de $[Mn(OH_2)_m(NH_3)_n]^{2+}$ avec m + n = 5 ou 6.

contributions sont impliquées dans le *zfs :* le couplage spin-orbite (SOC) et l'interaction spin-spin (SS) ; la théorie du champ de ligand ne prenant en compte qu'une seule des quatre excitations de la partie SOC [20]. Plusieurs conclusions sont issues de nos résultats :

- la contribution SS est négligeable pour les systèmes caractérisés par une amplitude de *D* élevée mais devient majoritaire pour les complexes de type $[MnL_{LF}]$ de coordinence 6 ;
- dans le cas des complexes de type $[MnL_{LF}]$, la contribution majoritaire est D_{SOC} pour les systèmes de coordinence 5 et D_{SS} pour ceux de coordinence 6 ;
- pour les complexes halogénures, les quatre excitations de la partie SOC contribuent de manière équivalente à *D* ;
- dans le cas des complexes halogénures, *D* est proportionnel au couplage spin-orbite de l'anion, expliquant ainsi pourquoi *D* est uniquement gouverné par la nature de l'anion [12].

Finalement, cette étude démontre la complexité existant pour définir des corrélations magnéto-structurales pour un ion métallique. Nous avons pourtant compris les facteurs structuraux qui contrôlent le *zfs* pour les différents complexes de Mn(II). On peut les diviser en deux catégories : l'une avec des ligands halogénures pour qui *D* est corrélé à la nature de l'halogénure, et l'autre pour qui *D* est lié au nombre de coordination.

Étude RPE-HF sur poudre magnétiquement diluée

Contrairement aux spectres RPE-HF enregistrés sur poudre pure qui présentent de nombreuses transitions, en conditions diluées, seule la transition centrale est observée, ne permettant pas une estimation directe du *zfs* (*figure 6*) [13, 16-17, 21].

Pour être dans des conditions diluées tout en maintenant intacte la sphère de coordination de l'ion Mn(II) dans nos complexes, nous avons dilué magnétiquement les échantillons à l'état solide (poudre). Cette procédure consiste à isoler un centre paramagnétique (Mn) de ces voisins en l'incorporant dans un hôte diamagnétique (le Zn par exemple). Une dizaine de composés dilués magnétiquement ont pu ainsi être synthétisés avec succès par dopage au manganèse (2 à 5 % en masse) de complexes isostructuraux[(2)] de zinc. Dans ces conditions de dilution, les paramètres RPE (*D* et *A*) peuvent être déterminés par l'enregistrement de spectres à différentes fréquences (de 95 à 285 GHz). La précision de la détermination de *A* est améliorée lorsque des conditions de limite haut champ sont atteintes (285 GHz, *figure 6B*) alors que pour le *zfs*, un gain en précision est atteint lorsque le multiplet présente un plus grand nombre de raies (95 GHz, *figure 6A*).

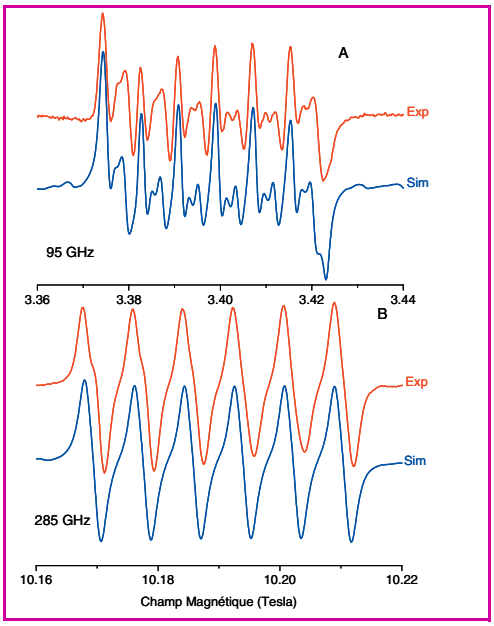


Figure 6 - Spectres RPE-HF expérimentaux (rouge) et simulés (bleu) de $[Zn^{II}(Mn^{II})(terpy)_2]^{2+}$ enregistrés à 95 (A) et 285 (B) GHz et à 25 K.

Les valeurs de *D* extraites des spectres RPE-HF dans ces conditions sont comparables à celles mesurées sur la poudre pure [13, 21]. C'est la première vérification expérimentale de ce type, et elle permet d'accorder un crédit certain à la détermination par RPE des paramètres électroniques dans les systèmes enzymatiques à Mn(II).

Complexes mononucléaires de Mn(III)

Le Mn(III) haut spin ($S = 2$), est un ion Jahn-Teller, c'est-à-dire qu'il subit une déformation le long d'un axe pour acquérir une symétrie de plus basse énergie. Ceci se traduit sur le *zfs* et en particulier sur le terme *D* qui présente une amplitude élevée (> 2 cm^{-1}). Ainsi le Mn(III) est largement utilisé pour la synthèse d'aimants moléculaires car ceux-ci doivent leurs propriétés à un paramètre *D* global d'une amplitude importante et de signe négatif, associé à un terme *E* non négligeable [4]. Un objectif majeur est donc de déterminer les facteurs structuraux qui conduisent à des complexes rhombiques ($E \neq 0$) possédant une valeur de *D* élevée pour permettre une synthèse « réfléchie » des aimants moléculaires.

Antérieurement à nos travaux, seuls quelques complexes mononucléaires de Mn(III) de symétrie axiale ($E = 0$) ou quasi-axiale avaient été étudiés par RPE-HF, technique indispensable pour l'étude de tels composés caractérisés par une forte anisotropie magnétique. Ces composés sont des complexes à ligands macrocycliques (porphyrines, corroles…) ($1{,}1 < |D| < 3{,}0$ cm^{-1}) [22-23], ou à sphère de coordination totalement oxygénée ($[Mn(L)_3]$, L = dbm ou acac, *figure 2*) [24-25] et $[Mn(OH_2)_6]^{3+}$ [26]) ($4{,}36 < |D| < 4{,}52$ cm^{-1}). Par ailleurs, ils présentent tous une élongation le long de l'axe tétragonal associé à un signe négatif de *D*. Ceci est en accord avec la théorie du champ de ligand qui relie le signe de *D* avec la déformation de l'octaèdre : le signe est négatif pour une élongation de l'axe tétragonal et positif pour une compression.

Nos travaux ont porté sur une série de complexes possédant une symétrie rhombique de coordinence 6 de type $[Mn(L)(X)_3]$ (L = bpea ou terpy et X = F, N_3 ou Cl) (*figure 7*) [27-29]. La résolution de leur structure par diffraction des rayons X a mis en évidence le fait que le manganèse est au centre d'un octaèdre fortement distordu. L'analyse RPE-HF de ces complexes a nécessité une étude multifréquence approfondie car comme les valeurs de *D* sont très élevées, il n'a pas été possible, même avec des champs magnétiques de 20 T, d'atteindre les conditions de limite haut champ (*figure 8*). La nature des anions n'a pas d'effet significatif sur le paramètre $|D|$ puisque celui-ci est comparable pour tous les complexes ($3{,}25 < |D| < 3{,}82$ cm^{-1}). L'amplitude de *D* semble donc probablement être gouvernée par la nature du ligand tridentate. Quant à la valeur de *E*, élevée dans chacun de ces complexes rhombiques ($0{,}085 < E/D < 0{,}234$), elle est corrélée

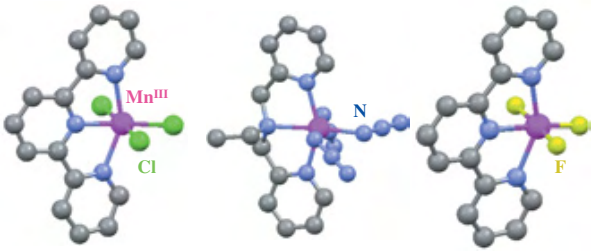


Figure 7 - Structures cristallographiques de [Mn(terpy)(X)$_3$] (X = Cl, F) et [Mn(bpea)(N$_3$)$_3$].

aux distorsions importantes observées autour du Mn(III). Soulignons également que seul [Mn(bpea)(N$_3$)$_3$] présente une compression, et non une élongation, le long de l'axe tétragonal de l'octaèdre. C'est aussi le seul à présenter un *D* positif.

La comparaison de nos résultats avec ceux décrits dans la littérature précédemment cités [22-25] ne permet pas actuellement de comprendre comment l'anisotropie magnétique varie en fonction de la nature des ligands et de la structure des complexes. Notre démarche a donc été d'utiliser des calculs théoriques DFT et *ab initio* (méthodes CASSCF et MRCI) [19] pour analyser les différentes contributions à *D* dans notre série de complexes.

La DFT se révèle capable de reproduire le signe de *D* ainsi que les variations relatives d'amplitude d'un composé à l'autre. Elle met également en évidence le fait que l'interaction SS contribue de manière notable au *D* total (environ 30 %). Quant à la partie SOC, elle provient majoritairement de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Cependant, les amplitudes du *D* total sont systématiquement sous-estimées d'un facteur 3. Quant aux calculs *ab initio*, ils prennent en compte tous les états triplets et quintuplets des complexes. L'accord entre la valeur théorique et expérimentale est bien meilleur que par DFT puisque les calculs sous-estiment les valeurs de *D* d'environ 20 % seulement. Cette différence correspond très probablement à la partie SS évaluée par DFT, mais qui n'est pas calculable par *ab initio*. Ces calculs ont aussi permis de montrer que la contribution majoritaire à *D* provient de l'état triplet de spin le plus proche (60 %) et non de l'état de spin fondamental (*S* = 2), comme suggéré dans des études antérieures de la littérature [23-24].

Conclusion

Nos travaux démontrent l'intérêt de la RPE-HF pour déterminer précisément les propriétés électroniques de systèmes caractérisés par une grande anisotropie magnétique. Des calculs théoriques associés ont conduit à identifier l'origine physique de cette anisotropie pour les ions Mn(II) et Mn(III). Ainsi sur la base de ces résultats, nous avons pu proposer certaines corrélations magnéto-structurales, notamment pour les complexes de Mn(II).

Cette double approche expérimentale et théorique ayant démontré son potentiel, nous souhaitons l'appliquer à d'autres degrés d'oxydation du manganèse, comme l'ion Mn(IV), mais également se diriger vers des systèmes plus complexes dans lesquels plusieurs ions manganèse interagissent magnétiquement. Un autre de nos objectifs est d'étendre ce type d'étude à d'autres complexes de métaux de transition paramagnétiques possédant une grande anisotropie magnétique, comme le Co(II), Fe(II), Ni(II)…,

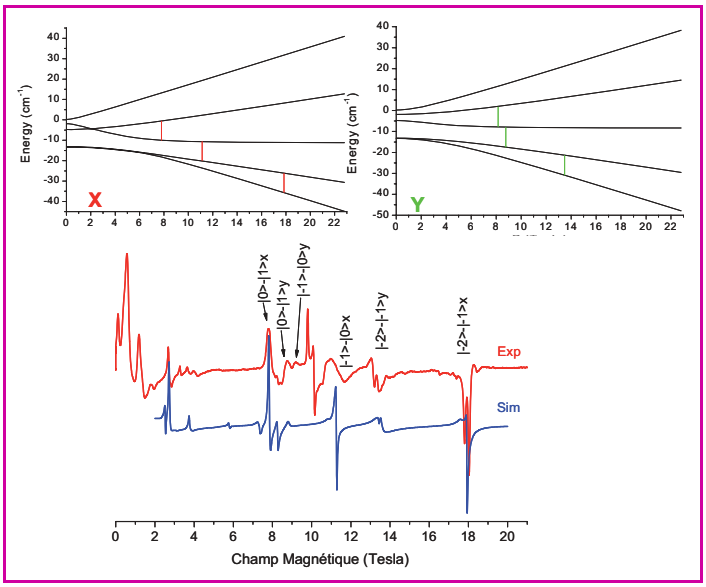


Figure 8 - Diagrammes d'énergie des cinq niveaux Zeeman, le long des axes x et y, soumis à un champ magnétique.
Les transitions sont schématisées par des barres verticales (rouge/x, vert/y) correspondant à une énergie de 285 GHz. Spectres de poudre RPE-HF enregistrés (rouge) et simulés (bleu) à 285 GHz et à 5 K sur [Mn(terpy)(N$_3$)$_3$]. Paramètres utilisés pour les diagrammes d'énergie et la simulation : D = - 3,29 cm^{-1} ; E = 0,50 cm^{-1} ; g_{iso} = 2,00.

potentiellement intéressants pour la synthèse d'aimants moléculaires.

Remerciements

Carole Duboc souhaite associer à ses récompenses Anne-Laure Barra, directrice de recherche au CNRS et responsable de l'équipe RPE à haut champ au LCMI de Grenoble et remercie également Frank Neese pour l'avoir formée aux calculs DFT et *ab initio.* Les auteurs remercient aussi toutes les personnes ayant participé à ces différents travaux ainsi que l'Agence Nationale de la Recherche pour son soutien financier (ANR-05-JCJC-0171-01).

Notes et références

(1) *Anisotropie* : un objet anisotrope présente des propriétés variables selon la direction dans l'espace.
(2) *Isoctructural* : de même formule chimique globale, de même groupe de symétrie et de même coordinence des atomes.

[1] a) The role of manganese in photosystem II, *Coord. Chem. Rev.*, Special issue, A.B.P. Lever, G. Brudvig (eds), **2008**, *252*, p. 231 ; b) Forum on making on oxygen, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, p. 1697.
[2] a) Miller A.-F., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2004**, *8*, p. 162 ; b) Barynin V.V., Whittaker M.M., Antonyuk S.V., Lamzin V.S., Harrison P.M., Artymiuk P.J., Whittaker J.W., *Structure*, **2001**, *9*, p. 725.
[3] a) Shimanovich R., Hannah S., Lynch V., Gerasimchuk N., Mody T.D., Magda D., Sessler J., Groves J.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 3613 ; b) Wieprecht T., Xia J., Heinz U., Dannacher J., Schlingloff G., *J. Mol. Catal A: Chemical*, **2003**, *203*, p. 203; c) Tanase S., Bouwman E., *Adv. Inorg. Chem.*, **2006**, *58*, p. 29.
[4] a) Gatteschi D., Sessoli R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 268 ; b) Gatteschi G., Barra A.-L., Caneschia A., Cornia A., Sessoli R., Sorace L., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, p. 1514.
[5] Birdy R.B., Goodgame M., *Inorg. Chim. Acta.*, **1981**, *50*, p. 183.
[6] Jacobsen C.J.H., Pedersen E., Villardsen J., Weihe H., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, p. 1216.
[7] Lynch W.B., Boorse R.S., Freed J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 10909.
[8] Wood R.M., Stucker D.M., Jones L.M., Lynch W.B., Misra S.K., Freed J.H., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, p. 5384.
[9] (a) Goodgame D.M.L., El Mkami H., Smith G.M., Zhao J.P., McInnes E.J.L., *Dalton Trans.*, **2003**, p. 34 ; (b) Mantel C., Baffert C., Romero I., Deronzier A., Pécaut J., Collomb M.-N., Duboc C., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, p. 6455.

[10] Mantel C., Baffert C., Romero I., Deronzier A., Pécaut J., Collomb M.-N., Duboc C., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, p. 6455.
[11] Duboc C., Astier-Perret V., Chen H., Pécaut J., Crabtree R.H., Brudvig G.W., Collomb M.-N., *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, p. 1541.
[12] Duboc C., Phoeung T., Zein S., Pécaut J., Collomb M.-N., Neese F., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, p. 4905.
[13] Mantel C., Philouze C., Collomb M.-N., Duboc C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, p. 3880.
[14] Duboc C., Collomb M.-N., Pécaut J., Deronzier A., Neese F., *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, p. 6498.
[15] Smoukov S.K., Telser J., Bernat B.A., Rife C.L., Armstrong R.N., Hoffman B.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 2318.
[16] Un S., Tabares L.C., Cortez N., Hiraoka B.Y., Yamakura F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 2720.
[17] Stich T.A., Lahiri S., Yeagle G., Dicus M., Brynda M., Gunn A., Aznar C., DeRose V.J., Britt R.D., *Appl. Magn. Reson.*, **2007**, *31*, p. 321.
[18] Neese F., *ORCA* – an ab initio, density functional and semiempirical program package, Version 2.4.55, Universität Bonn, Germany (programme en libre accès sur http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca).
[19] Zein S., Duboc C., Lubitz W., Neese F., *Inorg. Chem.*, **2007**, *47*, p. 134.
[20] Neese F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 10213.
[21] Duboc C., Phoeung T., Jouvenot D., Blackman A.G., McClintock L.F., Pécaut J., Collomb M.-N., Deronzier A., *Polyhedron*, **2007**, *26*, p. 5243.
[22] Harvey J.D., Ziegler C.J., Telser J., Ozarowski A., Krzystek J., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44* p. 4451 et références citées.
[23] Albela B., Carina R., Policar C., Poussereau S., Cano J., Guilhem J., Tchertanov L., Blondin G., Delroisse M., Girerd J.-J., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, p. 6959.
[24] Barra A.-L., Gatteschi D., Sessoli R., Abbati G.L., Cornia A., Fabretti A.C., Uytterhoeven M.G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, p. 2329.
[25] Krzystek J., Yeagle G.J., Park J.-H., Britt R.D., Meisel M.W., Brunel L.-C., Telser J., *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, p. 4610.
[26] Tregenna-Piggott P.L.W., Weihe H., Barra A.-L., *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, p. 8504.
[27] Limburg J., Vrettos J.S., Crabtree R.H., Brudvig G.W., de Paula J.C., Hassan A., Barra A.-L., Duboc-Toia C., Collomb M.-N., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, p. 1698.
[28] Mantel C., Hassan A., Pécaut J., Deronzier A., Collomb M.-N., Duboc-Toia C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 12337.
[29] Mantel C., Chen H., Crabtree R.H., Brudvig G.W., Collomb M.-N., Duboc C., *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, *6*, p. 541.

C. Duboc

M.-N. Collomb

Carole Duboc
est chargée de recherche au CNRS. Elle a intégré le département de Chimie moléculaire (DCM)[1] en janvier 2007 après avoir passé sept années au Laboratoire des champs magnétiques intenses (LCMI)[2]. En 2007, son travail a été récompensé par la Médaille de bronze du CNRS et par le prix jeune chercheur de la division Chimie Physique de la SCF.

Marie-Noëlle Collomb
est directrice de recherche au CNRS au département de Chimie moléculaire[1].

[1] DCM : UMR-5250, Université Joseph Fourier Grenoble 1/CNRS, Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble, FR-CNRS-2607, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.
Courriels : carole.duboc@ujf-grenoble.fr
marie-noelle.collomb@ujf-grenoble.fr
[2] LCMI : CNRS, UPR 5021, BP 166, 38042 grenoble Cedex 9.

Le chrome en synthèse organique

De la méthodologie à la synthèse totale de produits naturels

Rachid Baati, John R. Falck, Charles Mioskowski

Les auteurs dédient cet article à la mémoire du Dr. Charles Mioskowski qui a considérablement contribué au développement des organométalliques de chrome(III), en plus de ses innombrables recherches dans d'autres domaines.

Résumé Les organométalliques de chrome(III) ont connu un développement sans précédent depuis leur découverte en 1957. Initialement préparés en milieu exclusivement aqueux, ces outils puissants ont ensuite été synthétisés en milieu organique et développés pour la formation de liaisons carbone-carbone. Du fait de leurs propriétés intrinsèques remarquables, ces réactifs ont été avantageusement utilisés dans un nombre considérable de synthèses totales de molécules naturelles telles que la palitoxine, la brevetoxine et la brefeldine. Cette chimie a connu ses heures de gloire, avec la mise au point des réactions de Nozaki-Hiyama-Kishi (NHK) et des réactions de Takai, avec le développement de systèmes catalytiques en chrome(II) et avec l'optimisation des réactions de NHK, en versions asymétrique et catalytique en sels de chrome. Ces divers outils sont d'ailleurs amplement utilisés en chimie aujourd'hui. Depuis une dizaine d'années, la préparation d'organochromiques à partir de *gem* 1,1,1-trichloroalcanes et de $CrCl_2$ s'est révélée très riche sur le plan fondamental et synthétique. De nouveaux intermédiaires réactionnels ont été découverts tels les vinylidènes carbénoïdes de chrome(III), les carbènes halogénés de type Fischer et les carbynes de chrome. L'émergence des vinylidènes carbénoïdes a été appliquée avec succès au développement de nouvelles méthodologies pour la synthèse stéréosélective d'alcènes halogénés et pour la synthèse totale d'un produit naturel : l'hatéramulide. Cette remarquable transformation a été récemment baptisée par la communauté des chimistes : la réaction de Falck-Mioskowski. Son avènement et l'arrivée des carbynes de chrome(III) ouvrent de nouvelles perspectives dans le développement de transformations originales.

Mots-clés **Synthèse organique, produit naturel, chrome, chlorure chromeux, organochromique, carbénoïde, carbène, carbyne.**

Abstract **Chromium in organic synthesis. From methodology to natural products total synthesis**
Since their discovery in 1957, organochromium reagents have been the area of constant developments and innovations. Initially prepared in aqueous phase, the synthesis of these unrivaled synthetic tools has been optimized in organic solvents for the construction of carbon-carbon bonds. Due to their unique combination of chemical features, these reagents have become indispensable tools for advanced organic synthesis, as witnessed, by a rapidly growing number of impressive applications in total synthesis of natural products such as palitoxine, brevetoxine and brefeldine. Of particular interest the Nozaki-Hiyama-Kishi (NHK) and the Takai reactions are part of the most popular tools in organic synthesis. In this regard a great number of milestones and achievements have been made, such as the development of reactions using a catalytic amount of chromium and the discovery of asymmetric ligands for the preparation of chiral molecules. The last ten years have witnessed an enormous growth in terms of new reagents and reaction development. Most importantly, several chromium intermediates have emerged: chromium vinyliden carbenoids, carbenes and carbynes have been successfully generated and used for the stereoselective synthesis of halogenated olefins. Recently, the synthetic utility of these reactions have been elegantly demonstrated for the synthesis of halogenated olefins and for the total synthesis of the natural hateramulide. Accordingly, the use of chromium vinylidene carbenoids in organic synthesis has been recognized, by the chemical community, as the Falck-Mioskowski reaction. The rapid and exciting expansion of the area of organochromium reagents will no doubt spawn novel transformations and methodologies to complement the synthetic chemist's arsenal of selective reactions.

Keywords **Organic synthesis, natural product, chromium, chromous chloride, organochromium, carbenoid, carben, carbine.**

Les composés organométalliques ont contribué de façon considérable au développement de la synthèse organique au cours du siècle dernier. Le professeur Ei-Chi Negishi, de l'Université de Purdue (États-Unis), écrivait ainsi à juste titre dans la préface de son ouvrage intitulé *Organometallic in Organic Synthesis* : « *Today it is not only unwise but rather difficult to accomplish an efficient and selective multistep synthesis without using organometallics* ». Cette incroyable expansion des composés organométalliques en synthèse organique est intimement liée au fait qu'ils présentent une très large gamme de réactivité doublée d'une grande spécificité, les rendant très complémentaires les uns des autres. Ainsi, qu'ils soient employés en quantité stœchiométrique ou catalytique, leur recours est devenu incontournable dans l'arsenal des outils dont disposent les chimistes organiciens, qu'ils appartiennent au monde industriel ou académique. Ces

réactifs se distinguent en combinant à la fois les aspects pratiques et théoriques de la chimie organique et de la chimie inorganique. Ils interviennent dans un très grand nombre de transformations chimiques, dont l'une des plus importantes de la chimie organique est la formation de liaisons carbone-carbone. Le chrome, en particulier, est l'un des métaux de transition les plus utilisés en synthèse organique. La plus ancienne publication faisant état de son emploi date de 1909. Elle rapporte les travaux du chimiste français Marcelin Berthelot qui décrit l'utilisation du sulfate chromeux $CrSO_4$ pour la réduction de l'acétylène en éthylène, en milieu aqueux ammoniacal. Les organométalliques de chrome(III) ou organochromiques, composés possédant une liaison simple carbone-chrome, suscitent depuis leur découverte en 1957 un intérêt sans cesse croissant du fait de leur réactivité intrinsèque particulière [1]. Cette famille d'organométalliques, essentiellement préparés par réduction d'halogénures organiques avec du chlorure chromeux $CrCl_2$, s'est en effet avérée d'une très grande richesse, tant sur le plan fondamental, du fait de l'occurrence de nombreux intermédiaires de natures différentes (*figure 1*), que sur le plan synthétique. Comme cela sera illustré tout au long de cet article, les organométalliques de chrome(III), ainsi que les transformations faisant intervenir les sels de chrome(II), se distinguent notablement des autres organométalliques usuels par leurs caractéristiques uniques. Parmi ces propriétés intrinsèques, citons entre autres : le large spectre de substrats pouvant être réduits par $CrCl_2$ dans des conditions opératoires douces, la stabilité remarquable des organométalliques de chrome(III) préparés à température ambiante, la chimiosélectivité* prononcée des organochromiques pour les aldéhydes comme électrophiles de choix, une grande compatibilité chimique vis-à-vis d'autres groupements fonctionnels électrophiles, la très faible basicité des organochromiques, l'excellente stéréosélectivité des réactions et les conditions opératoires simples et pratiques de mise en œuvre de ces transformations [1].

L'objectif de cet article est de présenter de façon succincte l'évolution de l'usage des organométalliques de chrome(III) depuis leur découverte en 1957 jusqu'à nos jours, tout en soulignant les avancées les plus marquantes réalisées dans le domaine. Un demi-siècle de développements constants et de découvertes, réalisés pour la plupart au cours des trente dernières années. Le domaine des organochromiques a ainsi vu naître au cours de la décennie écoulée : de nouveaux intermédiaires réactionnels tels que les vinylidènes carbénoïdes de chrome(III), de nouveaux carbènes de Cr(III) de type Fischer, ou encore de nouveaux carbynes de chrome(III) (*figure 1*), permettant de réaliser des réactions hautement sélectives et stéréospécifiques. Durant cette même période, l'utilisation du chlorure chromeux en chimie organique a démontré sa pertinence dans un nombre important et varié de nouvelles transformations. Le champ d'application de $CrCl_2$ a par exemple été élargi à la chimie des groupements protecteurs d'alcools, à la chimie hétérocyclique, aux réactions tandems, aux réactions multi-composants et aux réarrangements moléculaires. Aujourd'hui, c'est un domaine de recherche en développement constant qui a atteint sa maturité et une certaine forme de notoriété. Cet article suivra une description chronologique des avancées les plus importantes survenues dans le domaine, tout en incluant les contributions récentes du Laboratoire de synthèse bio-organique de Strasbourg qu'a dirigé Charles Mioskowski. Celles-ci seront illustrées systématiquement par des exemples d'utilisations et d'applications concrètes, notamment en synthèse totale de

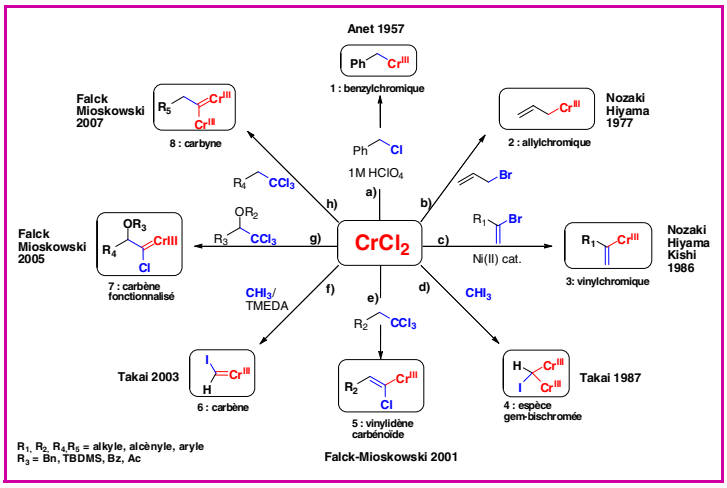


Figure 1 - Réactifs et principaux intermédiaires utilisés dans la chimie du chrome.

produits naturels. Louis Pasteur disait : « *on ne peut séparer l'arbre de son fruit* ». Il décrivait ainsi le lien inaliénable entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée. C'est ce lien qui continue à unir aujourd'hui le développement de nouvelles méthodologies en chimie organique et leurs applications « directes » en synthèse totale de substances naturelles.

Découverte et développement des organométalliques de chrome(III)

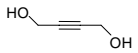
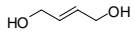
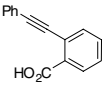
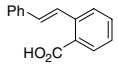
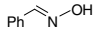
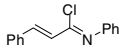
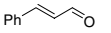
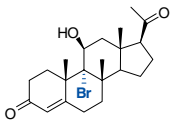
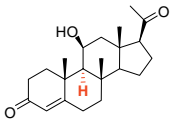
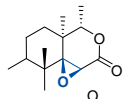
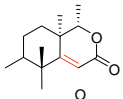
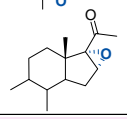
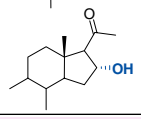
Historiquement, F.A. Anet, chimiste à l'Université d'Ottawa, est le premier à avoir rapporté en 1957 la préparation d'un organométallique de chrome(III), obtenu par réduction du chlorure de benzyle par le perchlorate chromeux ($Cr(ClO_4)_2$) (*figure 1a*) [2]. Il est important de noter que le benzyle chromique **1**, qui possède une liaison simple C-Cr(III), est préparé dans de l'acide perchlorique aqueux, démontrant l'exceptionnelle stabilité de ces organométalliques (temps de demi-vie, $t_{1/2}$ = 1,5 jour, à température ambiante dans l'eau), alors que la majeure partie des organométalliques se décomposent en milieu aqueux. Cette particularité remarquable est essentiellement liée à la très faible basicité des organochromiques comparée à celle des autres organométalliques. Cette propriété est une conséquence directe de la nature covalente de la liaison σ entre l'atome de carbone et l'atome de chrome(III).

Ces travaux pionniers dans le domaine des organochromiques marquent le début de nombreuses avancées, notamment sur le plan fondamental. Ainsi, se basant sur des études cinétiques et spectroscopiques, J.K. Kochi démontre dès 1964 que le mécanisme de réduction d'une liaison C-X (X = Cl ou Br) par le Cr(II) s'effectue *via* deux transferts successifs d'un électron. Deux équivalents de chrome(II) sont donc nécessaires pour réduire une liaison C-X [3]. Par ailleurs, la grande solubilité des sels de chrome(II) en milieu aqueux a permis de développer un ensemble de transformations variées très utiles en synthèse organique. Du fait de leurs propriétés réductrices (E° Cr(III)/Cr(II) = - 0,407 V), ces réactifs ont ainsi été abondamment utilisés pour réduire une grande variété de composés en milieu aqueux (*tableau I*) [4].

Ces transformations de groupes fonctionnels réalisées en milieu aqueux illustrent la remarquable chimiosélectivité

Tableau I - Réduction de divers composés organiques par les sels de chrome(II) en milieu aqueux.

Les halogénures d'alkyle et d'allyle, les dérivés carbonylés α-chlorés, ainsi que les alcènes conjugués sont réduits efficacement en l'alcane correspondant. Les alcynes substitués sont pour leur part réduits de façon stéréospécifique en alcènes de stéréochimie *trans*. Par ailleurs, $CrCl_2$ permet également de réduire la fonction oxime en une amine primaire, les chloro-imines en aldéhyde et les bromhydrines en alcool. D.H.R. Barton, E.J. Corey et W. Cole ont mis à profit les sels de chrome(II) dans la synthèse de stéroïdes.

Substrat	Conditions de réduction	Produit
	$CrSO_4$, H_2O	
	$CrSO_4$, H_2O	
	$CrCl_2$, NaOH aq.	
	$CrCl_2$, H_2O, DMF	
	$CrCl_3$, Zn acetone, H_2O	
	$CrCl_2$, H_2O, DMF	
	$Cr(OAc)_2$, CH_3CO_2H, H_2O	

et la tolérance des sels de chrome(II) et (III) à l'égard des alcools, cétones, lactones et acides carboxyliques. Toutefois, jusqu'au milieu des années 1970, l'insolubilité des sels de chrome(II) dans des solvants purement organiques a limité de façon considérable leur utilisation en synthèse organique et notamment pour former des liaisons carbone-carbone. Ce n'est que vingt ans après leur découverte que les organochromiques ont été utilisés avec succès pour la formation des liaisons C-C en milieu polaire non aqueux (DMF) et dans des conditions douces. Cette découverte, rapportée par Nozaki et Hiyama en 1977, permet de préparer des dérivés allylchromiques **2** (*figure 1b*) qui, par addition sur des aldéhydes, conduisent à des alcools secondaires homoallyliques [5]. Ces travaux marquent le point de départ de l'essor considérable d'une « nouvelle chimie » dans le domaine des organométalliques de chrome(III). Moyennant quelques innovations, la méthodologie est rapidement étendue et de nouveaux réactifs comme les vinyl- (*figure 1c*, **3**), les aryl-, les alkyl-, les alkynyl- et les propargylchrome(III) sont préparés, puis utilisés avec succès pour former divers alcools secondaires fonctionnalisés.

Ces avancées majeures marquent l'avènement des réactions d'allylation et de vinylation d'aldéhydes, nommées réactions de Nozaki-Hiyama-Kishi (NHK) [6]. Elles sont couramment utilisées comme étape clé dans la synthèse de produits naturels de structures complexes. Les *figures 2* et *3* illustrent l'emploi des réactions de NHK en synthèse totale de molécules naturelles telles que la brevetoxine B, toxine isolée du plancton marin *Karenia brevis*, et la brefeldine A, molécule aux propriétés antibiotiques isolée de moisissures de *Penicillium decumbens* [7-8].

En 1987, Takai décrit l'utilisation de $CrCl_2$ pour la réduction de composés géminés 1,1,1-trihalogénés permettant de préparer, par réaction avec un aldéhyde, des alcènes fonctionnalisés avec une haute stéréosélectivité *trans* [9]. D'un point de vue mécanistique, de nouveaux intermédiaires chimiques sont proposés pour rendre compte des résultats observés, à savoir les composés géminés bis-chromés **4** (*figure 1d*). L'utilisation en chimie organique de ce puissant outil de synthèse est illustrée à la *figure 4* à travers la synthèse totale de la rutamycine A, un

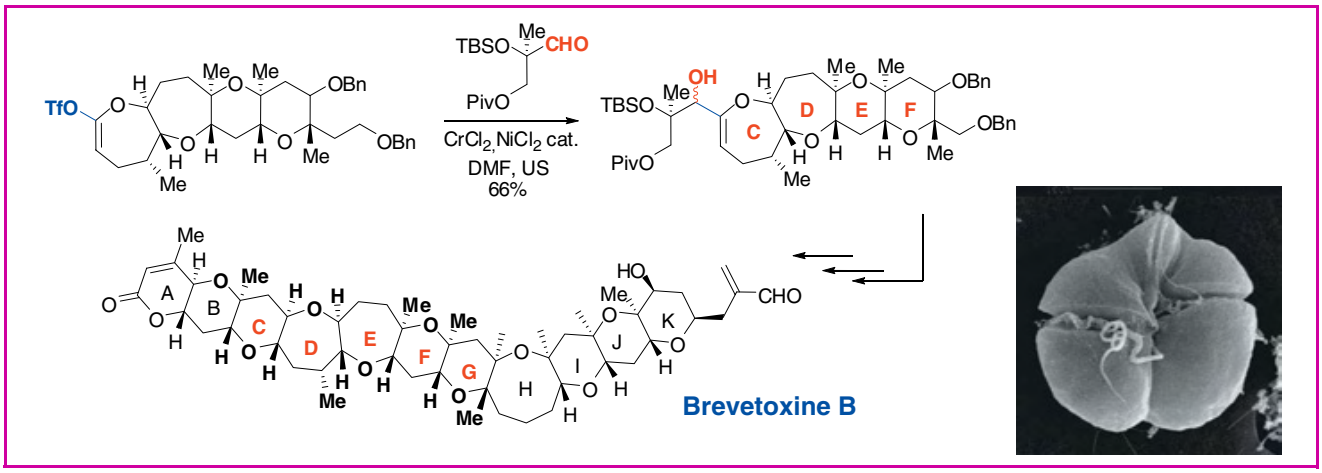


Figure 2 - Utilisation de la réaction de NHK dans la synthèse de la brevetoxine B, neurotoxine produite par la microalgue *Karenia brevis*.

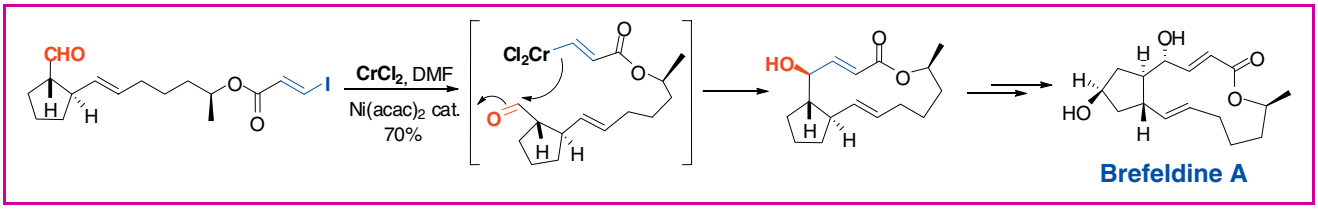


Figure 3 - Réaction de NHK intramoléculaire dans la synthèse totale de la brefeldine A.

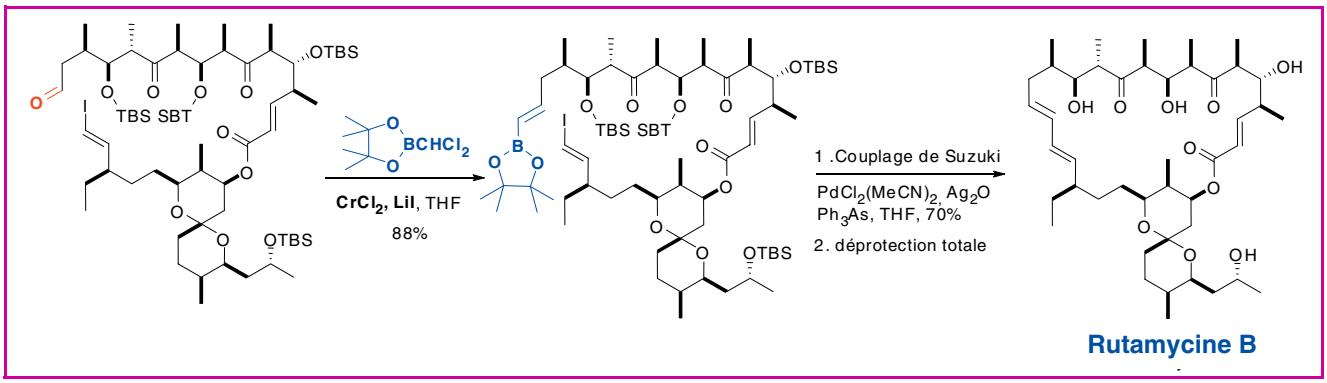


Figure 4 - La réaction d'oléfination de Takai-Utimoto, dans la synthèse totale de la rutamycine B.

antibiotique initialement extrait de la bactérie *Streptomyces griseus* [10].

Cet exemple témoigne une fois de plus de la compatibilité chimique exceptionnelle des organochromiques vis-à-vis d'un grand nombre de groupements fonctionnels ; en plus de leur compatibilité chimique avec les éthers d'alcools silylés et des esters α,β-insaturés, les cétones, les cétals et les spirocétals sont également bien tolérés.

Développement d'un système catalytique en sels de chrome(III)

L'utilisation de large excès de chlorure chromeux pour certaines réactions proscrit son développement à l'échelle industrielle. Comme il est nécessaire d'utiliser au moins deux équivalents de $CrCl_2$ pour réduire une liaison C-X, et compte tenu de la toxicité supposée des sels de chrome(III), le développement de méthodes utilisant une quantité catalytique de chrome(II) est devenu un axe de recherche important, mobilisant de nombreux chimistes. L'aboutissement de ce travail a été l'œuvre d'A. Fürstner, qui a publié en 1996 le premier système permettant de réaliser des réactions de NHK au moyen d'une quantité catalytique de sels de chrome(II) ou (III) [11]. Ce système ingénieux fait intervenir du manganèse(0) qui permet de réduire *in situ* le chrome(III) en chrome(II). Les réactions de NHK vont ensuite connaître deux développements majeurs : l'émergence de la première réaction énantiosélective et catalytique en chrome(II) [12], rapportée par P.G. Cozzi, et l'utilisation de cette réaction pour préparer des molécules polyhalogénées et notamment fluorées, rapportée par le groupe de C. Mioskowski [13].

Carbénoïdes, carbènes, carbynes de chrome(III) et nouvelles utilisations de $CrCl_2$

En 1999, le groupe de C. Mioskowski à Strasbourg et J.R. Falck à Dallas (États-Unis) publient conjointement la préparation d'alcools allyliques chlorés par réaction de 1,1,1-trichloroéthane avec un aldéhyde en présence de $CrCl_2$. Le mécanisme décrit dans la publication originale permettait de rationnaliser et de rendre compte de la nature du composé formé, sans pour autant identifier l'espèce organométallique réactive. Au Laboratoire de synthèse bio-organique à Strasbourg, l'étude intensive focalisée sur la réduction des 1,1,1-trichloroalcanes géminés par $CrCl_2$ s'est avérée riche en découvertes, tant sur le plan fondamental que sur le plan des applications [14]. Une étude mécanistique minutieuse a ainsi permis de mettre en évidence et de caractériser de nouveaux intermédiaires réactionnels : les vinylidènes carbénoïdes de chrome(III) **5** (*figure 1e*). Nous avons en effet démontré que la réduction des *gem*-1,1,1-trichloroalcanes conduit de façon stéréospécifique à des vinylidènes carbénoïdes de chrome(III) **5** de stéréochimie *trans* parfaitement contrôlée et de surcroît dans des conditions opératoires extrêmement douces (*figure 5*) [15].

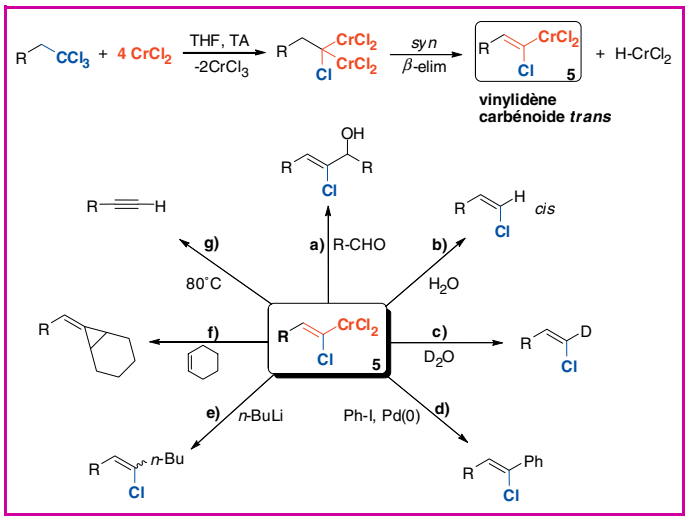


Figure 5 - Mécanisme de formation et réactivité des vinylidènes carbénoïdes de chrome(III).

Ces composés engendrés à température ambiante possèdent une réactivité dite « caméléonique ». Cette dénomination vient du fait qu'ils peuvent, en fonction des conditions opératoires, manifester indifféremment un caractère électrophile, nucléophile ou de type carbène. Ainsi, leur comportement nucléophile est vérifié par addition sur des aldéhydes, au travers de réactions de protonolyse et de deutériolyse, ou *via* leur engagement dans des réactions palladocatalysées (*figure 5a*, *b*, *c* et *d*). L'alkylation de ces mêmes espèces par des organolithiens comme le *n*-butyllithium a permis de mettre en évidence leur caractère électrophile (*figure 5e*). La réactivité de type carbène a pour sa part été démontrée *via* la cyclopropanation d'alcène et au travers du réarrangement de Frisch-Buttenberg-Wiechel qui conduit à un alcyne vrai (*figure 5f* et *g*). Les vinylidènes carbénoïdes ont été ensuite utilisés et valorisés par diverses équipes pour la synthèse stéréospécifique de (*Z*)-1-chlorooléfines et d'alcools allyliques chlorés de stéréochimie *trans* [16]. S.L. Fuchs a par exemple

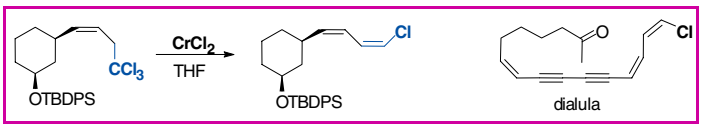


Figure 6 - Synthèse stéréospécifique de (*Z,Z*)-1-chloro-1,3-diènes.

employé cette transformation dans le cadre de la synthèse stéréospécifique de (*Z,Z*)-1-chloro-1,3-diènes que l'on trouve dans des molécules naturelles tel le dialula (*figure 6*) [17].

L'utilité synthétique des vinylidènes carbénoïdes de chrome(III) a également été exploitée récemment et de manière très élégante par J.M. Borhan, au travers d'une réaction de macrolactonisation intégrée à la synthèse totale de l'hateramulide NA, initialement isolé d'une éponge marine de la famille *Ircinia* (*figure 7*) [18]. Ce dernier exemple souligne la remarquable stéréosélectivité et diastéréoseléctivité de la réaction effectuée à température ambiante. Il démontre également l'exceptionnelle stabilité fonctionnelle et stéréochimique du carbénoïde de chrome(III) **2**-*trans*.

Le début des années 2000 a été une période faste pour la chimie du chrome. De nouvelles améliorations, doublées de nombreuses applications voient le jour, notamment dans le domaine de la chimie des groupements protecteurs d'alcools [19], et dans le développement de réactifs originaux hautement fonctionnalisés comme les *C*-glycosylchromiques, rapportés par J. Augé et K. Micskei [20]. Apparaissent également de nouveaux carbènes de type Fischer **6** (*figure 1f*) permettant de réaliser des réactions de cyclopropanation [21]. Outre la possibilité de créer des liaisons carbone-carbone de façon hautement sélective, la réduction de composés géminés 1,1,1-trihalogénés par le chlorure chromeux a permis de mettre en évidence, pour la première fois, des réarrangements moléculaires stéréospécifiques non usuels, conduisant à des produits dont l'accès par d'autres méthodes n'est pas aisé [22]. Nous avons en effet démontré que la réduction d'esters et d'éthers de 1,1,1-trichlorométhylecarbinol par $CrCl_2$ conduit stéréosélectivement à des esters d'énols halogénés **2** et des éthers d'énol halogénés **1** de configuration *cis*, *via* des réactions de migration suprafaciale faisant intervenir des carbènes de chrome(III) chlorés **7** de type Fischer (*figure 1g* et *figure 8*).

Plus récemment, C. Mioskowski et J.R. Falck ont démontré que la réduction des 1,1,1-trichloroalcanes par $CrCl_2$ en présence de LiI ou en milieu liquide ionique permet d'engendrer de nouveaux intermédiaires réactionnels : les carbynes de chrome(III) **8** (*figures 1h* et *10*) [23].

Leur récente découverte laisse augurer un avenir prometteur à ces nouveaux intermédiaires de chrome(III) dans le domaine de la synthèse, puisque l'exploitation de leur potentiel et le développement de nouvelles transformations commence à peine ! L'exploration de la réactivité de ces espèces peu courantes en synthèse organique est d'ailleurs en cours dans notre laboratoire.

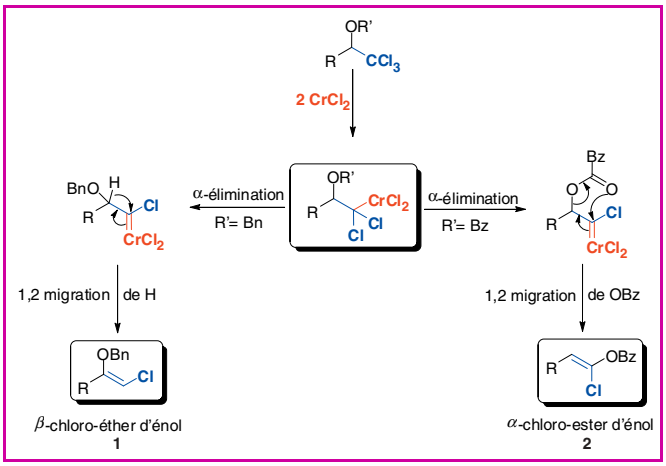


Figure 8 - Réarrangement intramoléculaire de 1,1,1-trichlorométhylcarbinol.

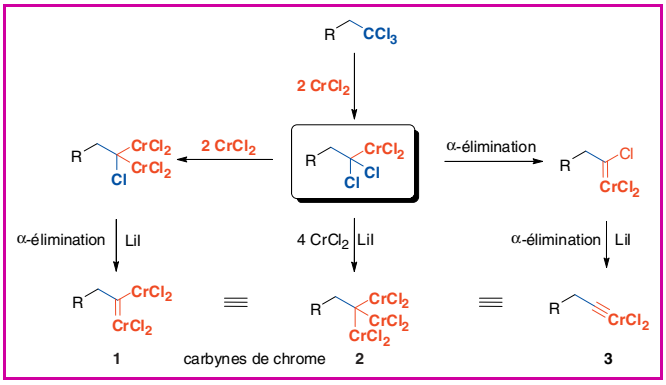


Figure 10 - Préparation des carbynes de chrome(III) par réduction de 1,1,1-trichloroalcanes géminés.

Conclusion et perspectives

L'analyse des avancées réalisées ces trente dernières années en synthèse organique dans le domaine des organométalliques de chrome(III) et du chlorure chromeux montre à quel point leur spectre de réactivité est large et combien leurs caractéristiques particulières sont inégalées. Les organochromiques se révèlent ainsi d'une excellente stabilité thermique et stéréochimique, et d'une très bonne compatibilité chimique avec un grand nombre de fonctions. Les réactions mises au point (NHK, Takai-Utimoto, Falck-Mioskowski) ont trouvé des applications dans un nombre important de synthèses totales de produits naturels. La complexité des espèces intermédiaires n'a cessé de croître au fur et à mesure des développements successifs, et de nouveaux carbénoïdes, carbènes et carbynes ont été

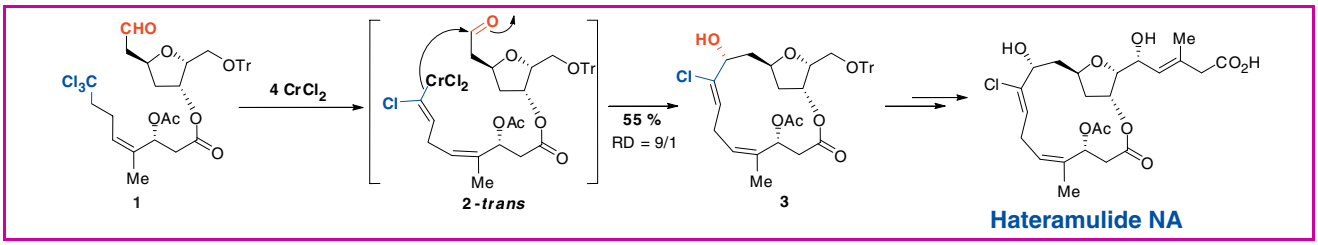


Figure 7 - Utilisation de la réaction de Falck-Mioskowski en synthèse totale de produits naturels.

découverts. Les perspectives sont nombreuses, notamment dans l'élaboration de nouveaux systèmes catalytiques en chrome(II) fonctionnant en milieux aqueux. Ce serait un retour aux sources pour la chimie du chrome puisqu'elle avait démarré dans l'eau en 1957. Pouvoir réaliser des liaisons carbone-carbone dans l'eau, au moyen de systèmes catalytiques en chrome(II), constitue l'un des défis majeurs de cette chimie des organochromiques, ô combien fascinante et exaltante.

Remerciements

Que soit infiniment remercié le Dr. Charles Mioskowski pour m'avoir donné la chance et le privilège d'aborder, de travailler et de développer les organométalliques de chrome(III) un certain jour de l'année 1998. Il y a dix ans déjà ! Je tiens également à exprimer toute ma gratitude au Pr. J.R. Falck et au Dr. D.K. Barma pour la fructueuse collaboration que nous avons. Je désire également manifester toute ma reconnaissance au Laboratoire Pierre Fabre ainsi qu'au CNRS pour le financement de ma bourse de docteur-ingénieur (BDI). C'est en effet dans le cadre de ma thèse que nous avons démarré ce projet en parallèle d'autres investigations. Je remercie également tous les collaborateurs et étudiants ayant participé au développement de cette fascinante chimie au Laboratoire de synthèse bio-organique : Dr. Thierry Schlama, Anne Briot, Corinne Baehr, Célia Billaud, Steve Tisserand, Romain Béjot, Dr. Sanjeeva Rao Kodepelly, Julien Freundenreich et Dr. Kashinath Dhurke. Je ne saurais terminer mon propos sans adresser mes plus vifs et chaleureux remerciements à Alain Valleix, du CEA de Saclay, pour son expertise en chimie analytique. Enfin, je remercie vivement le Dr. Laurent Schaeffer de la société Prestwick Chemical et le professeur Patrick Pale de l'Université Louis Pasteur qui ont offert un peu de leur temps à la relecture de cet article.

Note et références

* *Chimiosélectivité* : une réaction est chimiosélective quand au cours de celle-ci, le réactif employé produit, entre plusieurs transformations possibles, uniquement l'une d'entre elles.

[1] a) Fürstner A., Carbon-carbon bond formations involving organochromium(III) reagents, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 991 ; b) Baati R., Chromium chloride, *Synlett*, **2001**, *5*, p. 722.
[2] Anet F.A., Leblanc E., A novel organo-chromium compound, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, p. 2649.
[3] Kochi J.K., Davis D.D., Reduction of organic halides by chromium(II). Mechanism of the formation of benzylchromium ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, p. 5264.
[4] a) Hanson J.R., Application of chromium salts in preparative organic chemistry, *Synthesis*, **1974**, p. 1 ; b) Ho T.-L., Reduction of organic compounds with low-valent species of group IVB, VB, and VIB metals, *Synthesis*, **1979**, p. 1.
[5] Okude Y., Hirano S., Hiyama T., Nozaki H., Grignard-type carbonyl addition of allyl halides by means of chromous salt. A chemospecific synthesis of homoallyl alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, p. 3179.
[6] a) Jin H., Uenishi, J.-I., Christ W.J., Kishi Y., Catalytic effect of nickel(II) chloride and palladium(II) acetate on chromium(II)-mediated coupling reaction of iodo olefins with aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, p. 5644.
[7] 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. CDEFG framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 1171.
[8] Schreiber S.L., Meyers H.V., Synthetic studies in the brefeldin series: asymmetric enamine-enal cycloaddition and intramolecular nozaki reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 5198.
[9] Okazoe T., Takai K., Utimoto K., Simple and selective method for RCHO → (*E*)-RCH=CHX conversion by means of a CHX_3-$CrCl_2$ system., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 951.
[10] White J.D., Hanselman R., Jackson R.W., Warren J.P., Ohba Y., Tiller T., Wang S., Total synthesis of rutamycin B, a macrolide antibiotic from Streptomyces aureofaciens, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, p. 5217.
[11] Fürstner A., Shi N., A multicomponent redox system accounts for the first Nozaki-Hiyama-Kishi reactions catalytic in chromium, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 2533.
[12] Bandini M., Cozzi P.G., Melchiorre P., Umani-Ronchi A., The first catalytic enantioselective Nozaki-Hiyama Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 3357.
[13] Baati R., Gouverneur V., Mioskowski C., Nozaki-Hiyama reactions on halogenated allylchromium reagents, a new entry for the preparation of quaternary halogenated carbons, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, p. 1235.
[14] Baati R., Étude de la réactivité de vinylidènes carbénoïdes de chrome et mise au point de nouveaux procédés, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2000**.
[15] Baati R., Barma D.K., Falck J.R., Mioskowski C., Chromium vinylidene carbenoids: generation, characterization, reactivity. First evidence for an internal proton return phenomenon with vinylidene carbenoids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 9196.
[16] Barma D.K., Baati R., Valleix A., Mioskowski C., Falck J.R., Chromium vinylidene carbenoids: stereospecific synthesis of (*Z*)-2-chloroalk-2-en-1-ols, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, p. 4237.
[17] Karatholuvhu M.S., Fuchs P.L., 3,3,3-Trichloropropyl-1-triphenylphosphorane: a reagent for the synthesis of (*Z*)-1,3-enynes, (*Z*,*Z*)-1-chloro-1,3-dienes, and 1,3-diynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 14314.
[18] Schomaker J.M., Borhan B., Total synthesis of hateramulides NA and NC *via* a chromium-mediated macrolactonization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 12228.
[19] a) Falck J.R., Barma D.K., Baati R., Mioskowski C., Differential cleavage of arylmethyl ethers: reactivity of 2,6-dimethoxybenzyl ethers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 1281 ; b) Baati R., Valleix A., Mioskowski C., Falck J.R., Barma D.K., A convenient synthesis of 2-tetrahydrofuranyl ethers, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, p. 485.
[20] Augé J., Gil R., Kalsey S., Conjugate additions of alkylchromium reagents mediated by chromium(III) chloride/manganese, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, p. 67 ; b) Juhász Z., Micskei K., Gál E., Somsák L., Chromium(II)-complex mediated formation of *C*-glycosides from glycosyl halides under aqueous biphasic conditions, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, p. 7351.
[21] Takai K., Toshikawa S., Inoue A., Kokumai R., Stereoselective iodocyclopropanation of terminal alkenes with iodoform, chromium(II), and *N*,*N*,*N'*,*N'*-tetraethylethylenediamine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 12990.
[22] a) Bejot R., Tisserand, S., Reddy L.M., Barma D.K., Baati R., Falck J.R., Mioskowski C., Stereoselective transformations of trichloromethylcarbinols induced by chromous chloride, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 2008 ; b) Baati R., Mioskowski C., Barma D.K., Kache R., Falck J.R., Reductive olefination of aldehydes *via* chromium Brook-rearrangement, *Org. Lett.*, **2006**, *14*, p. 2949.
[23] Bejot R., He A., Falck J.R., Mioskowski C., Chromium-carbyne complexe: intermediate for organic synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 1719.

R. Baati

J.R. Falck

C. Mioskowski

Rachid Baati est chargé de recherche au CNRS à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg[1].
John R. Falck est professeur à l'Université du Texas (Southwestern Medical Center)[2].
Charles Mioskowski (1946-2007) était Directeur de recherche de Classe Exceptionnelle au CNRS, à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et chef de Service du Laboratoire de Chimie bio-organique et de Marquage du CEA à Saclay.

[1] Université Louis Pasteur de Strasbourg
Faculté de Pharmacie, UMR 7175 LC1
Laboratoire de synthèse bio-organique
74 route du Rhin, 67401 Illkirch
Courriel : baati@bioorga.u-strasbg.fr
[2] University of Texas Southwestern Medical Center, Department of Biochemistry, 5323 Harry Hines Blvd., Dallas, TX 75390-9038, États-Unis
Courriel : j.falck@usouthwestern.edu

L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs

Une méthode simple pour préparer des matériaux organiques et hybrides, orientés et nanostructurés

Martin Brinkmann

Résumé Les polymères conjugués semi-conducteurs sont largement exploités dans le domaine de l'électronique plastique, en particulier pour l'élaboration de dispositifs tels les transistors à effet de champ et les cellules solaires organiques. Les propriétés de transport de charge de ces matériaux dépendent étroitement de leur mise en forme et en particulier de la possibilité de les orienter sous forme de films minces. L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs tels les poly(3-alkylthiophène)s régio-réguliers et certains polyfluorènes permet d'obtenir des films minces à la fois orientés et présentant une nanostructuration régulière et périodique. Dans le cas des films orientés de polyfluorènes tels le poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorène-diyl), le degré de cristallinité très important observé dans les films épitaxiés permet une analyse structurale poussée par diffraction électronique et modélisation moléculaire. Par ailleurs, il est possible de fabriquer des matériaux hybrides particulièrement adaptés à des applications dans le photovoltaïque organique, à partir de ces polymères épitaxiés en présence de nanoparticules de semi-conducteurs inorganiques du type CdSe.

Mots-clés **Polymères conjugués, épitaxie, microscopie électronique en transmission, nanostructuration, nanocomposite polymère.**

Abstract **Epitaxy of conjugated semi-conducting polymers: a simple method to prepare oriented and nanostructured organic and hybrid materials**
Semi-conducting conjugated polymers are widely used in the field of plastic electronics especially for the fabrication of organic field effect transistors (OFETs) and organic solar cells. Charge transport properties are largely dependent on the elaboration conditions and can be improved by orienting the polymers in a thin film.Various conjugated polymers, e.g. regioregular poly(3-hexylthiophene)s and polyfluorenes can be oriented by epitaxy and lead to highly oriented thin films with a periodic nanostructuration. In the case of oriented thin films of poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorene-diyl), the high crystallinity achieved in the epitaxied thin films opens the possibility for a thorough structural analysis using electron diffraction and molecular modelling. Moreover, it is possible to prepare nanostructured hybrid materials particularly suited for photovoltaic applications, by epitaxial growth of the conjugated polymer in the presence of inorganic semi-conducting nanoparticles of CdSe.

Keywords **Conjugated polymers, epitaxy, transmission electron microscopy, nanostructuration, polymer nanocomposites.**

Étymologiquement, le terme épitaxie vient du grec « *épi* » qui signifie « sur » et « *taxis* » qui signifie « arrangement ». L'épitaxie est une technique de croissance orientée de deux entités cristallines (cristaux, plans moléculaires), possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins [1]. On distingue *l'homo-épitaxie*, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique, et *l'hétéro-épitaxie*, dans laquelle les deux cristaux sont de nature chimique différente.

Bien connue dans le domaine des matériaux inorganiques tels les semi-conducteurs classiques du type silicium et germanium, l'épitaxie peut aussi être appliquée à des matériaux organiques moléculaires et polymères. Si la nature des liaisons chimiques diffère entre les systèmes inorganiques et organiques, les règles fondamentales de l'épitaxie sont similaires et reposent sur des conditions d'accord de maille entre le substrat, qui peut être inorganique (NaCl, KCl, saphir) ou organique (cristal moléculaire ou substrat polymère orienté), et le film polymère [1]. J.-C. Wittmann et B. Lotz ont longuement étudié les possibilités d'orienter des systèmes polymères par épitaxie sur des substrats de cristaux moléculaires aromatiques tels l'acide benzoïque ou les polyphényles linéaires [2-3]. L'étude de l'épitaxie a permis en outre de mieux appréhender les mécanismes de nucléation(1) hétérogène des polyoléfines induite par la présence d'agents nucléants [3].

Dans le prolongement de ces recherches, nous nous sommes penchés sur l'orientation de matériaux polymères électro-actifs, tels les poly(3-alkyl-thiophène)s (P3AT) régio-réguliers et les polyfluorènes, qui sont largement utilisés pour la fabrication de dispositifs électroniques organiques tels les transistors à effet de champs ou les diodes organiques électroluminescentes (« organic light emitting diodes », OLED) [4-5] (*figure 1*). L'intérêt de l'orientation de ces

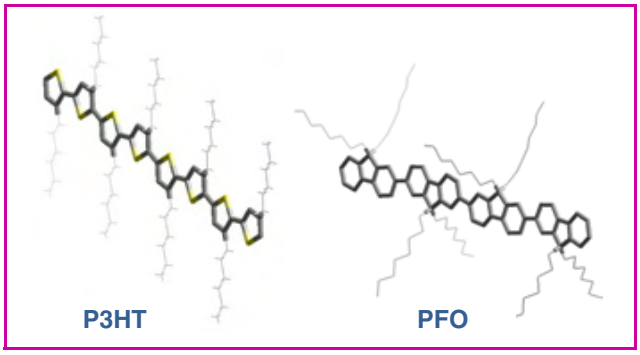


Figure 1 - Structures moléculaires des polymères conjugués : poly(3-hexylthiophène) régio-régulier (P3HT) et poly(9,9-di-*n*-octyl-2,7-fluorène-diyl) (PFO).

matériaux réside dans les propriétés très anisotropes des systèmes moléculaires et polymères conjugués (anisotropie[2] de la mobilité de charges, émission polarisée de la lumière…) [6-7]. Mais la croissance de polymères semi-cristallins par épitaxie permet aussi d'atteindre une organisation périodique à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. En effet, la structure semi-cristalline des polymères implique l'alternance de lamelles cristallines et de zones interlamellaires amorphes. Cette structuration est bien connue dans les films épitaxiés de polyoléfines tels les films de polyéthylène. Toutefois, dans le cas des polymères conjugués comme les P3AT, cette organisation semi-cristalline n'a été que récemment mise en évidence par M. Brinkmann et J.C. Wittmann [8-9].

Une méthode d'orientation de polymères conjugués originale : la cristallisation directionnelle épitaxiale

De manière pratique, l'épitaxie de polymères conjugués peut se réaliser selon deux méthodes différentes. Dans une première approche, on se sert d'un substrat polymère tel un substrat de polyimide brossé [10], un film de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) [11] ou un cristal moléculaire [12] pour orienter le polymère qui peut être déposé à la tournette sur le substrat. Le film polymère peut ensuite être fondu et refroidi lentement afin d'induire sa croissance orientée sur le substrat. Le passage du polymère par un état liquide cristallin favorise très souvent la croissance épitaxiale lors du refroidissement lent du film. C'est en particulier le cas pour certains polyfluorènes tel le poly(9,9-bis(2-éthylhexyl)fluorène-2,7-diyl) (PF26).

Dans une seconde approche, l'épitaxie du polymère se fait à l'aide d'un solvant cristallisable, qui joue deux rôles successifs. Sous sa forme fondue, il sert de solvant pour le polymère conjugué. Sous sa forme cristallisée, il joue le rôle de substrat pour l'épitaxie du polymère. Certaines molécules aromatiques du type 1,3,5-trichlorobenzène (TCB) sont particulièrement bien adaptées pour jouer le rôle de solvant cristallisable. De manière pratique, on dissout d'abord le polymère conjugué dans une quantité donnée du solvant cristallisable en laissant la solution ainsi obtenue se répartir par capillarité entre les surfaces de deux lames de verre. On provoque ensuite la cristallisation orientée du solvant fondu dans un gradient de température (sur un banc Koefler). On génère ainsi des cristaux du solvant cristallisable orientés dans le plan du substrat parallèlement à la direction du gradient de température. Dans le cas du TCB, les cristaux présentent un plan de contact du type (1 0 0) sur le substrat de verre. Les surfaces relativement « grandes » de ces cristaux servent ensuite à induire la croissance épitaxiale du polymère qui est rejeté hors de la phase cristallisée du solvant cristallisable. Le solvant cristallisable peut ensuite être retiré par simple évaporation sous vide ; il reste alors un film mince orienté du polymère sur le substrat de verre.

Sur la *figure 2a*, nous montrons la morphologie observée par microscopie électronique en transmission d'un film de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régio-régulier orienté par cristallisation épitaxiale directionnelle dans le TCB. L'observation en champ clair permet de bien distinguer les zones cristallines (bandes sombres) des zones interlamellaires amorphes (en clair). Cette alternance de zones cristallisées et amorphes est périodique et régulière, avec une périodicité caractéristique de l'ordre de 25-30 nm ; elle met en évidence le caractère semi-cristallin du P3HT, *i.e.* la possibilité de repliement des chaînes de P3HT [13]. L'observation en haute résolution des films permet de visualiser l'arrangement régulier des chaînes polymères au sein des lamelles cristallines (*figure 2b*). Les chaînes polymères sont séparées par une distance de l'ordre de 1,6 nm qui correspond parfaitement à la distance entre les chaînes de polythiophènes séparées par des plans de chaînes alkyles non interdigitées[3] (cf l'encart de la *figure 2b*).

Le diagramme de diffraction électronique (*figure 2c*) montre en outre le caractère très orienté des films minces avec des pics de diffraction caractéristiques (h 0 0) (h = 1, 2, 3) sur l'équateur et la réflexion (0 0 2) sur le méridien, *i.e.* la direction correspondant à l'axe des chaînes de P3HT (c_{P3HT}) qui est perpendiculaire au plan des lamelles cristallines. L'explication de l'orientation du P3HT sur le TCB repose essentiellement sur un mécanisme d'épitaxie à une dimension [8]. On observe que les chaînes de P3HT sont

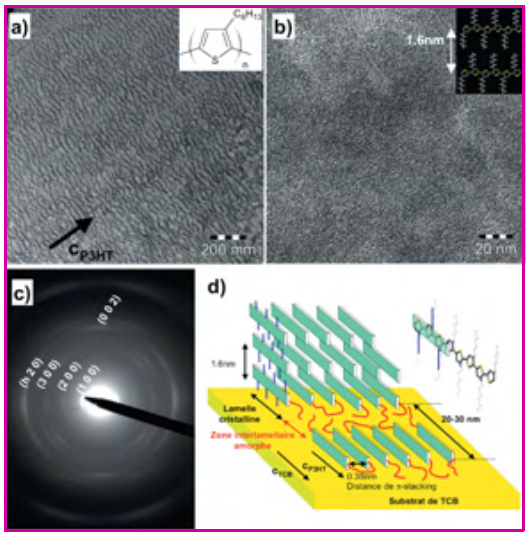


Figure 2 - a) Image en champ clair d'un film orienté de P3HT (structure dans le coin supérieur droit) obtenu par cristallisation épitaxiale directionnelle dans le TCB. Les lamelles cristallisées apparaissent sous forme de bandes sombres. b) Image en haute résolution montrant l'organisation des chaînes polymères au sein des lamelles cristallisées de P3HT. L'image dans le coin supérieur droit correspond à l'arrangement de deux chaînes de polythiophène séparées par les groupements hexyles non interdigités[3]. c) Cliché de diffraction électronique du film orienté de P3HT. d) Illustration schématique de l'organisation semi-cristalline du P3HT qui présente trois distances caractéristiques : la distance de pi-stacking (0,38 nm), la distance entre plans de chaînes de polythiophène séparés par des plans de groupements alkyles non interdigités[3] et la périodicité lamellaire comprise entre 20 et 30 nm.

orientées parallèlement à l'axe c_{TCB} du substrat (*figure 2d*). Dans cette direction, nous constatons un accord remarquable entre la distance de répétition du motif monomère le long de la chaîne (0,38 nm) et la périodicité d'empilement des molécules de TCB du substrat selon l'axe c_{TCB}, avec c_{TCB} = 0,39 nm. Des études complémentaires ont montré que ce type de structure lamellaire se retrouve pour l'ensemble des poly(alkylthiophène)s régio-réguliers allant du poly(3-butylthiophène) (P3BT) au poly(3-décylthiophène) (P3DT). Les périodicités lamellaires mesurées pour ces différents P3AT dépendent peu de la longueur des chaînes alkyles et sont comprises entre 20 et 30 nm [8].

La mise en évidence de la structure semi-cristalline des P3AT a des implications importantes sur la compréhension des propriétés de transport de ces polymères. Plusieurs groupes de recherche ont souligné le rôle très important de la masse moléculaire moyenne du P3HT sur la mobilité des porteurs de charge mesurée dans les transistors à effet de champ (« organic field effect transistor », OFET) [14]. De fait, il a été observé que la mobilité de charge augmente avec la masse moléculaire (M_w) du polymère. Nos résultats sur la croissance épitaxiale du P3HT permettent de mieux comprendre les effets de la morphologie sur le transport de charge dans les films de P3HT. En accord avec les résultats d'autres chercheurs, nous avons montré que la périodicité lamellaire augmente avec M_w, puis sature pour une valeur de M_w autour de 10 kg/mol [9, 14]. Cet effet est attribué à une transition du mécanisme de cristallisation allant d'un mode sans repliement de chaînes (typique d'un oligomère) vers un régime de cristallisation avec repliement de chaînes, caractéristique d'un polymère semi-cristallin. Ainsi pour les masses élevées, l'existence de chaînes polymères liant des zones cristallisées successives au travers des zones amorphes permet d'augmenter le transport de charge entre les zones cristallisées. À l'opposé, pour les faibles masses moléculaires, l'existence de joints de grain entre domaines cristallins voisins freine le transport de charge entre ces zones [9].

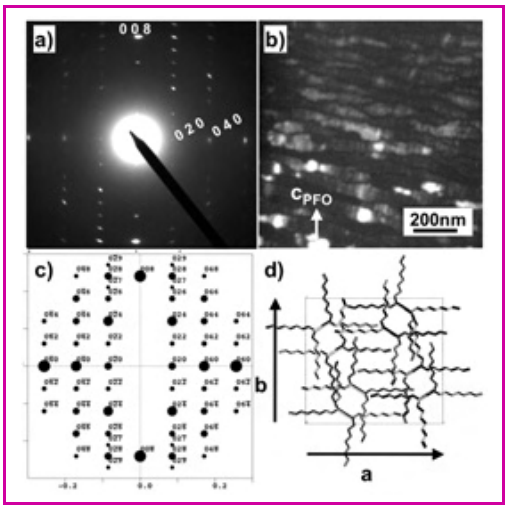


Figure 3 - a) Cliché de diffraction électronique d'un échantillon orienté de PFO obtenu par épitaxie directionnelle dans le TCB et soumis à un recuit thermique à 210 °C pendant 10 min, suivi d'un refroidissement lent à 0,4 °C/min. b) Champ sombre obtenu en sélectionnant la réflexion 0 0 8 du PFO et montrant la succession de lamelles cristallines de PFO séparées par des joints de grains très étroits (lignes sombres). c) Cliché de diffraction calculé à partir de la structure cristalline modélisée. d) Projection parallèle à l'axe de chaîne de la structure cristalline du PFO.

Détermination structurale du PFO

Les premiers résultats de cristallisation épitaxiale directionnelle ont été obtenus sur les P3AT régio-réguliers, et d'autres polymères conjugués ont pu être orientés à l'aide de cette méthode. Récemment, plusieurs polyfluorènes, dont le poly(9,9-di-*n*-octyl-2,7-fluorène-diyl) (PFO) et le poly(9,9-bis(2-éthylhexyl)fluorène-diyl) (PF26) ont été orientés par épitaxie directionnelle dans le TCB [15]. Le degré d'orientation obtenu pour le PFO orienté sur le TCB et recristallisé par recuit thermique est tout à fait remarquable. En effet, le cliché de diffraction obtenu présente des réflexions extrêmement bien définies sans trace de dispersion d'orientation, ce qui traduit l'absence de désordre d'orientation des domaines lamellaires dans le plan du substrat (*figure 3a*). Contrairement aux P3AT, les polyfluorènes sont plus rigides et possèdent une longueur de persistance plus grande [16]. Nos résultats de microscopie électronique en champ sombre pour le PFO et le PF26 suggèrent un mode de cristallisation en chaînes étendues sans repliement de chaînes (*figure 3b*). Ceci se traduit par l'absence de zones interlamellaires amorphes étendues séparant les lamelles cristallines telles que nous les avons observées pour les P3AT.

La possibilité de faire croître des films très orientés des polymères conjugués permet de contourner la difficulté de préparation de systèmes monocristallins ou de fibres orientées pour la détermination structurale de ces polymères. Dans le cas des polymères conjugués, la préparation de monocristaux reste marginale et aucune étude ne fait mention de la croissance de monocristaux lamellaires étendus de P3AT ou de polyfluorènes, bien que des domaines lamellaires de P3HT aient été observés en films minces [9]. Dans le cas du PFO, la combinaison de la microscopie électronique en mode diffraction électronique et l'utilisation de films orientés nous a permis de proposer un premier modèle structural pour ce polymère [15]. En tournant l'échantillon autour de certains axes cristallographiques, il est possible d'obtenir différents clichés de diffraction électronique correspondant à des axes de zone définis. L'étude de ces clichés de diffraction permet dans un premier temps de définir le groupe d'espace grâce à l'établissement des conditions d'extinction systématiques de certaines réflexions. Dans le cas du PFO, nous avons pu identifier un groupe d'espace $Pnb2_1$. Partant de là, nous avons construit un premier modèle structural impliquant des chaînes polymères dépourvues de substituants alkyles afin d'identifier la position des chaînes polymères dans la maille cristalline, grâce à l'analyse semi-quantitative des clichés de diffraction électronique et leur comparaison avec les clichés calculés (*figure 3c*). Une méthode itérative permet ainsi d'identifier la position des chaînes dans la maille cristalline (*figure 3d*). Nos résultats ont aussi montré que la conformation des chaînes alkyles linéaires (*n*-octyl) permet de conférer à la chaîne polymère un sens, permettant de distinguer des chaînes droites et gauches. Le modèle structural obtenu pour le PFO suggère l'existence d'un motif structural constitué de deux chaînes liées par une opération de symétrie (centre d'inversion). Par ailleurs, notre modèle ainsi que les résultats expérimentaux obtenus soulignent que la structure du PFO et la planarisation du squelette conjugué du polyfluorène sont déterminées par la cristallisation des chaînes latérales *n*-octyles. Dans le modèle structural obtenu, nous remarquons l'orientation des chaînes latérales *n*-octyles parallèlement aux axes **a** et **b** de la maille cristalline (*figure 3d*).

Polymères conjugués épitaxiés : une nouvelle voie à la nanostructuration de matériaux électro-actifs

L'épitaxie en solvant cristallisable a permis d'obtenir une organisation très originale des P3AT, à savoir une alternance régulière et périodique de lamelles cristallines de P3AT séparées entre elles par des zones interlamellaires amorphes. Des travaux non publiés de Lotz *et coll.* avaient montré que la surface d'un film orienté de polyéthylène (PE) pouvait être décorée par des nanoparticules d'or formées par démouillage sur la surface du film polymère [17]. Il a été observé que les nanoparticules d'or sont préférentiellement nucléées en surface des films de PE sur des lignes marquant la frontière entre les zones cristallines et amorphes, donnant lieu à un réseau périodique de lignes parallèles de nanoparticules. Ce résultat montrait qu'il est possible d'exploiter la structure semi-cristalline périodique des polymères pour induire une nanostructuration en surface des films orientés par épitaxie.

Récemment, nous nous sommes penchés sur la possibilité de créer des matériaux hybrides orientés et nanostructurés en films minces, en utilisant l'épitaxie en solvant cristallisable. Dans le cadre d'une collaboration avec le CEA à Grenoble (SPrAM), nous avons réalisé la cristallisation épitaxiale du P3HT dans le TCB (1,3,5-trichlorobenzène) en présence de nanoparticules inorganiques semi-conductrices de sélénure de cadmium (CdSe) fonctionnalisées en surface par des groupements du type oxyde de tri(octyl)phosphine. L'association du P3HT et des nanoparticules de CdSe permet ainsi de combiner deux matériaux : l'un donneur d'électrons et l'autre accepteur d'électrons. De manière très intéressante, nous avons observé que les nanoparticules de CdSe sont rejetées hors des zones cristallines du polymère et sont localisées principalement dans les zones interlamellaires amorphes du P3HT (*figure 4a*) [18]. Dans le cas particulier de nanoparticules sous forme de nanobâtonnets, on observe en outre une tendance des nanoparticules à s'aligner parallèlement à l'axe des chaînes de P3HT. Comme le montre le schéma de la *figure 4b*, on obtient de cette manière un matériau hybride orienté et nanostructuré avec une périodicité correspondant exactement à la périodicité de la structure semi-cristalline du P3HT, *i.e.* 20-30 nm. Ce type de morphologie est particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine du photovoltaïque organique qui nécessitent d'obtenir des domaines percollants de matériaux donneurs et accepteurs à une échelle correspondant à la longueur de diffusion des excitons, soit quelques dizaines de nanomètres [19].

Conclusion

La cristallisation directionnelle épitaxiale des polymères conjugués semi-conducteurs ouvre de nouvelles perspectives tant dans le domaine fondamental de la détermination structurale des polymères conjugués que dans le domaine plus appliqué de la fabrication de nouveaux matériaux électro-actifs. Pour ce qui concerne l'étude structurale de polymères conjugués, la combinaison des méthodes d'orientation épitaxiales et de la microscopie électronique en transmission constitue une approche très fructueuse qui permettra certainement d'affiner les modèles structuraux existants des polymères conjugués. Dans le cas des matériaux hybrides nanostructurés, l'épitaxie en solvant cristallisable devrait permettre d'obtenir une nouvelle classe de matériaux hybrides alliant les propriétés semi-conductrices des polymères conjugués ainsi que leur facilité de mise en œuvre aux propriétés électroniques originales des nanoparticules qui peuvent être magnétiques, métalliques ou semi-conductrices.

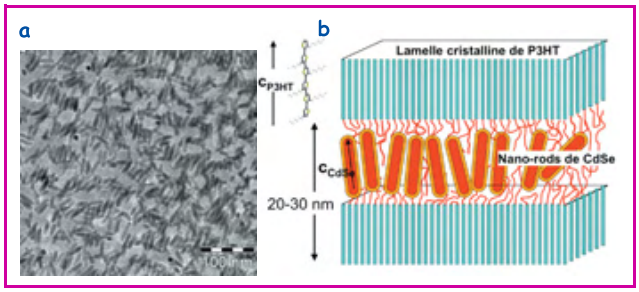


Figure 4 - a) Champ clair d'un film mince de P3HT épitaxié dans le TCB en présence de nanobatonnêts de CdSe fonctionnalisés en surface. b) Schéma de l'organisation des nanoparticules de CdSe au sein des zones interlamellaires amorphes du P3HT.

Notes et références

(1) *Nucléation* : phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins.
(2) *Anisotropie* : un objet anisotrope présente des propriétés variables selon la direction dans l'espace.
(3) *Interdigités* : relié à la façon des doigts de deux mains qui se croisent.

[1] Hooks D.E., Fritz T., Ward M.D., Epitaxy and molecular organization on solid substrates, *Adv. Mat.*, **2001**, *13*, p. 227.
[2] Wittmann J.C., Lotz B., Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates, *Prog. Polym. Sci*, **1990**, *15*, p. 909.
[3] Wittmann J.C., Lotz B., Epitaxial crystallization of polyethylene on organic substrates: a reappraisal of the mode of action of selected nucleation agents, *J. Poly. Sci. Polym. Phys.*, **1981**, *19*, p. 1837.
[4] Sirringhaus H. *et al.*, Two-dimensional charge transport in self-organized, high mobility conjugated polymers, *Nature*, **1999**, *401*, p. 685.
[5] Kim Y. *et al.*, Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular pol(3-hexylthiophene) and soluble fullerene, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, p. 63502.
[6] Redecker M., Bradley D.D.C., Inbasekaran M, Woo E.P., Mobility enhancement through homogeneous nematic alignment of a liquid-crystalline polyfluorene, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, p. 1400.
[7] Misaki M., Ueda Y., Nagamatsu S., Chikamatsu M., Yoshida Y., Tanigaki N., Yase K., Highly polarized polymer light-emitting diodes utilizing friction-transferred poly(9,9'-dioctylfluorene) thin films, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, p. 243503.
[8] Brinkmann M., Wittmann J.C., Orientation of regio-regular poly(3-hexylthiophene) by directional solidification: a simple method to reveal the semi-crystalline structure of a conjugated polymer, *Adv. Mat.*, **2006**, *18*, p. 860.
[9] Brinkmann M., Rannou P., Effect of molecular weight on the structure and morphology of oriented thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene) grown by directional epitaxial solidification, *Adv. Funct. Mat.*, **2007**, *17*, p. 101.
[10] Lieser G., Oda M., Miteva T., Meisel A., Nothofer H.G., Scherf U., Ordering, graphepitaxial orientation and confromation of a polyfluorene derivative of the "Hairy-Rod" type on an oriented substrate of polyimide, *Macromolecules*, **2000**, *33*, p. 4490.
[11] Wang J., Kaito A., Ohnishi S., Tanigaki N., Yase K., Epitaxial crystal growth of poly(*p*-oxybenzoate) on highly oriented poly(tetrafluoroethylene) with various support substrates, *Macromolecules*, **1996**, *29*, p. 8271.
[12] Da Costa V., Le Moigne J., Oswald L., Pham T.A., Thierry A., Thin film orientation by epitaxy of carbazolyl polydiacetylenes: guest-host interaction on a crystal surface, *Macromolecules*, **1998**, *31*, p. 1635.
[13] Mena-Osteriz E. *et al.*, Two-dimensional crystals of poly(3-alkyl-thiophene)s: direct visualization of polymer folds in submolecular resolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 2679.
[14] Zhang R. *et al.*, Nanostructure dependence of field-effect mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) thin film field effect transistors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 3480.
[15] Brinkmann M., Directional epitaxial crystallization and tentative crystal structure of poly(9,9'-di-*n*-octyl-2,7-fluorene), *Macromolecules*, **2007**, *40*, p. 7532.
[16] Grell M., Bradley D.D.C., Long X., Chamberlain T., Woo E.P., Soliman M., Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquid-crystalline conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene), *Acta. Polym.*, **1998**, *49*, p. 439.
[17] Loos L., Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1995**.
[18] Brinkmann M., Aldakov D., Chandezon F., Fabrication of oriented and periodic hybrid nanostructures of regioregular poly(3-hexylthiophene) and CdSe nanocrystals by directional epitaxial crystallization, *Adv. Mat.*, **2007**, *19*, p. 3812.
[19] Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, p. 1324.

Martin Brinkmann
est chargé de recherche CNRS à l'Institut Charles Sadron, Strasbourg*.

* Institut Charles Sadron, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg.
Courriel : brinkman@ics.u-strasbg.fr

Auguste Laurent (1807-1853)

Précurseur de la chimie organique moderne et de la théorie atomique

Christian Gérard

En juin 2007, le club Histoire de la chimie a consacré une journée de conférences pour célébrer le bicentenaire de la naissance d'Auguste Laurent. Nous avons publié en décembre 2007 l'article rédigé par Marika Blondel-Mégrelis à cette occasion et vous trouverez dans ce numéro les articles de Christian Gérard et Josette Fournier qui avaient donné des conférences sur des sujets complémentaires, que nous n'avons pas pu vous faire partager avant du fait d'un planning éditorial très chargé.
**Des documents complémentaires à cet article sont en téléchargement libre (format pdf) sur le site de* L'Actualité Chimique *(www.lactualitechimique.org, page liée à l'article).*

Résumé Auguste Laurent, né près de Langres le 14 novembre 1807, a consacré l'essentiel de sa courte vie à la recherche académique en chimie organique. Laissant une œuvre expérimentale importante, notamment en chimie des composés aromatiques, il s'est surtout attaché à mettre de l'ordre face au chaos qui régnait sur le plan théorique. Sa théorie des combinaisons organiques, élaborée dès les premières années de sa carrière, est l'ébauche d'une distinction entre réactions d'addition et de substitution ; il y valorise pour la première fois le rôle de l'arrangement des atomes, considéré comme aussi important que leur nature, ce qui en fait un précurseur des travaux sur la structure chimique. Ses propositions se heurtent au conservatisme de l'Académie des sciences pour qui la seule théorie acceptée est celle de Berzélius, la théorie dualiste électrochimique. Laurent va entrer dans un conflit de priorité avec Jean-Baptiste Dumas, « patron » de la chimie française, conflit qui va lui coûter une probable brillante carrière à Paris. « Exilé » à Bordeaux entre 1838 et 1845, il poursuit son objectif : mettre de l'ordre dans la chimie, que l'on s'appuie ou non sur des considérations théoriques. Considérant que les formules brutes sont inefficaces, il est à la recherche de formules « synoptiques » permettant de classer les composés organiques. S'intéressant aux composés azotés dans les années 1840, il propose une interprétation moderne des réactions impliquant les amides et les imides, ainsi que l'importante loi « des nombres pairs » dans les composés azotés, qui lui permet de remettre au premier plan la distinction entre atomes et molécules. Usé par l'incompréhension persistante de ses collègues (à l'exception de Charles Gerhardt avec qui il se lie d'amitié) et miné par la maladie, Laurent s'éteint à Paris le 15 avril 1853.

Mots-clés **Auguste Laurent, histoire, radicaux, composés azotés, substitution, atome.**

Abstract **Auguste Laurent (1807-1853), forerunner of the organic chemistry and the atomic theory**
Auguste Laurent, who was born near Langres (Haute-Marne, France) on November 14, 1807, devoted the most part of his short life to academic research in organic chemistry. He left a considerable experimental work, especially about chemistry of aromatic compounds, although he was mainly devoted to theoretical considerations. His theory of organic combinations (1835-37) was a first sketch of the distinction between addition and substitution reactions. He also pointed out the significant role of the atoms disposition in organic compounds while the dualistic electrochemical theory was the only one received by the chemists. His propositions were not understood by the conservative French "Académie des Sciences" and led Laurent to a durable conflict of priority with the leader of French chemistry, Jean-Baptiste Dumas. Since his theoretical propositions were not accepted, Laurent turned to a new approach of chemistry which was founded only on experiments. He evolved a classification with "synoptic" formulas which take into account chemical properties: similar formulas correspond to similar compounds, and similar compounds which go through the same transformations give compounds which are also similar. In 1846 Laurent published an important paper about the "law of even numbers" concerning nitrogened compounds which led him to specify the difference between "monobasic" and "polybasic" acids, between proportional numbers, "volumes", equivalents and formulas of compounds; he also specified the discrimination between atoms and molecules. His works about amides and imides were ones of the most important at this period. Isolated with his friend Charles Gerhardt, and sick, Laurent died on April 15, 1853.

Keywords **Auguste Laurent, history, radicals, nitrogened compounds, substitution, atom.**

Qualifié de « précurseur de la chimie organique moderne et de la théorie atomique » par les concepteurs du buste érigé à Langres (52) en son honneur (*figure 1*), Auguste Laurent aurait 200 ans en 2007. Si l'on en croit le grand chimiste anglais William Odling, dans la Préface à la traduction anglaise (1855) de l'ouvrage posthume de Laurent, *Méthode de Chimie*, Laurent peut être comparé à Lavoisier : « […] *and believing the generalities of* Laurent *to be in our day as important as those of* Lavoisier *were in his, I leave this translation in the hands of English chemists* […] » [1]. En France, Lavoisier est devenu une icône nationale, considéré un peu abusivement comme le fondateur de la chimie ; Laurent repose au cimetière Montparnasse dans le plus complet anonymat, alors que son collègue Jérôme Balard, dont les travaux marquants en chimie se résument à la très ancienne découverte du brome (1826) (« *Balard que le brome a découvert* », dixit Liebig et Laurent), y figure sur la liste des personnalités (sans oublier la seule station de métro parisien honorant un chimiste, si l'on excepte Pasteur qui ne le fut qu'au début de sa carrière) !

Figure 1 - Buste de Laurent érigé Place des États-Unis à Langres en 1967, en remplacement de celui qui se trouvait Place de l'Hôtel de Ville et qui fut enlevé par les troupes allemandes d'occupation en 1942.

La portée des travaux théoriques de Laurent a été reconnue très tôt par les chimistes, puis par les historiens des sciences anglais. Les chimistes français qui évoqueront sa mémoire le feront quasi systématiquement en l'associant à Charles Gerhardt, allant même parfois jusqu'à attribuer à ce dernier les idées de Laurent, notamment concernant la distinction entre atomes et molécules, problème fondamental à l'époque.

Après l'obtention du titre d'ingénieur des Mines en 1830, Laurent mit sa vie, au point de l'écourter, au service de l'avancement des idées en chimie, y consacrant l'essentiel de son temps, ainsi qu'une bonne partie de ses ressources personnelles. Dès ses premiers travaux en chimie organique, et suite à des remarques désobligeantes de Jean-Baptiste Dumas lui reprochant dans un cours public de « *combiner vaguement des formules d'une manière plus ou moins probable, plus ou moins possible* » [2], il affirme ses objectifs : « *Si je croyais que mes travaux ne dussent aboutir qu'à trouver de nouvelles combinaisons, ou à prouver que dans tel corps il y a un ou deux atomes de plus que dans tel autre, je les abandonnerais immédiatement. Le désir de trouver l'explication de quelques phénomènes et quelques théories plus ou moins générales peut seul m'engager à poursuivre une carrière dans laquelle j'ai trouvé si peu d'encouragement et tant d'obstacles à surmonter* » [3].

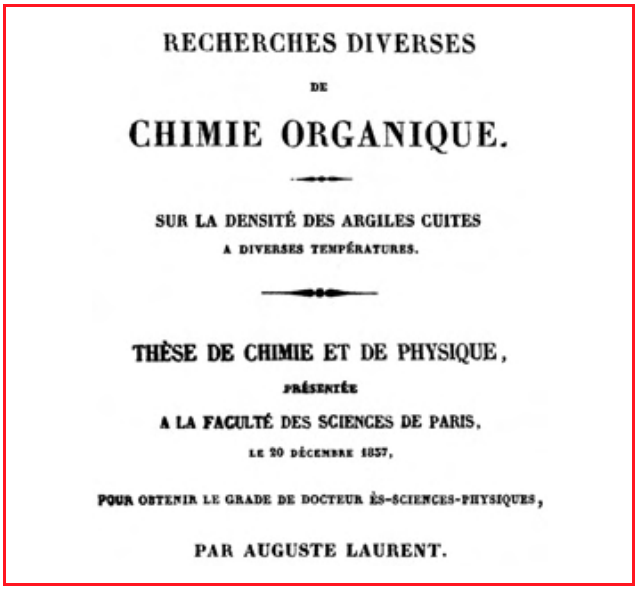
D'un caractère ombrageux, très sensible notamment aux questions de priorité, il chercha de façon quelque peu naïve à obtenir la reconnaissance de ses pairs sur la seule base de la qualité de ses travaux, sans considération de hiérarchie : « *Justice pour tout le monde, pour les grands comme pour les petits, c'est ce que je demande.* » Cela va le conduire très tôt à l'affrontement avec Dumas dont le pouvoir ne cesse de croître aussi bien sur la chimie française que dans la vie politique du pays, et par conséquent à l'isolement vis-à-vis de la plupart des autres chimistes, ces derniers étant plus enclins à courtiser le maître, soit par simple esprit de soumission, soit par intérêt.

Une trop brève carrière

Augustin Laurent naît le 14 novembre 1807 à 10 heures du matin, dans une modeste maison (voir *annexe* I*) au lieudit « La Folie », commune de Saint-Maurice, à une dizaine de kilomètres à l'est de Langres. Ce prénom d'Augustin n'apparaît que dans les registres liés à l'état civil, toutes ses publications seront signées Auguste Laurent.

Sorti fin 1830 de l'École des Mines, il préfère se lancer dans la recherche académique et entre en 1831 comme répétiteur du cours de Jean-Baptiste Dumas à l'École Centrale des Arts et Manufactures. Il entre dès 1833 dans une période d'instabilité professionnelle, à la recherche de temps pour effectuer des travaux de recherche : Manufacture de Sèvres, création d'une école privée, travail dans une parfumerie parisienne, dans une faïencerie à Eich au Luxembourg, où il rencontrera Anne-Françoise Schrobilgen (1820-1914) qu'il épousera le 23 juillet 1838 [4]. Il réussit malgré tout à accumuler suffisamment de résultats pour soutenir une thèse de doctorat d'État fin 1837 (*figure 2*). Déçu de ne pas obtenir de situation, et surtout de laboratoire à Paris, il accepte un poste de professeur à la toute nouvelle Université de Bordeaux, grâce à l'appui du baron Thénard, qui règne sur l'Académie des Sciences avec Gay-Lussac. Malgré une installation difficile et d'abord sans laboratoire [5], il n'en réalisera pas moins des travaux expérimentaux importants qui vont lui permettre de conforter ses vues théoriques. Mais le « centre » de la chimie est à Paris ; Laurent s'ennuie à Bordeaux, d'autant plus que ses conditions de travail sont difficiles, ce qu'il exprime parfois avec amertume dans ses mémoires : « *Exilé dans une ville de province, dont quelques habitants ne suivent mon cours que dans l'espérance que je leur apprendrai à falsifier l'indigo et les vins, ne subissant pas le frottement des savants, je m'absorbe peut-être dans des idées excentriques, mais elle me font travailler, à cause de cela on peut me les pardonner* » [6].

Au cours de l'année 1845, il obtient enfin un début de reconnaissance de la part de ses pairs : en avril, il est fait Chevalier de la Légion d'Honneur et devient en août membre correspondant de l'Académie des sciences en remplacement de Faraday, nommé membre associé. Peut-être a-t-il pensé que les portes du cénacle parisien allaient enfin s'ouvrir, toujours est-il qu'il décide pendant l'été 1845 de ne plus


RECHERCHES DIVERSES

DE

CHIMIE ORGANIQUE.

SUR LA DENSITÉ DES ARGILES CUITES

A DIVERSES TEMPÉRATURES.

THÈSE DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,

LE 20 DÉCEMBRE 1837,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES,

PAR AUGUSTE LAURENT.

Figure 2 - Couverture de la thèse d'Auguste Laurent, soutenue le 20 ou le 27 décembre 1837.

retourner à Bordeaux ; il demande un congé qu'il obtient jusqu'en 1847 avec demi-salaire. Commence alors à la fois une longue période de difficultés matérielles et de santé, mais aussi à partir de 1848, une période de collaboration intense avec Charles Gerhardt qui a pris lui aussi la décision de quitter son poste de Montpellier et demandé un congé. Privé de laboratoire permanent, Laurent va « bénéficier » d'aides ponctuelles de collègues parisiens dans les laboratoires desquels il pourra réaliser quelques travaux expérimentaux. Privé de ressources après sa démission en 1847, il finira par obtenir le poste d'essayeur à l'Hôtel de la Monnaie en mai 1848, où il installera un laboratoire dans des locaux insalubres. Sa dernière tentative pour obtenir un poste de professeur a lieu fin 1850-début 1851 [7] : il pose sa candidature au Collège de France, suite à la démission de Pelouze. Grâce au soutien appuyé du physicien Jean-Baptiste Biot, il parvient à rallier la majorité des suffrages du collège des professeurs, mais échoue face aux académiciens qui lui préfèrent Jérôme Balard, pourtant déjà titulaire de deux postes à l'École normale et à la Faculté des sciences. Laurent ne se remettra pas de cet épisode ; fatigué et déjà atteint par la tuberculose pulmonaire, son état va se dégrader et il s'éteindra à Paris le 15 avril 1853. D'après Charles Gerhardt, ses obsèques au cimetière Montparnasse se feront de nuit, en présence d'une vingtaine de personnes, sans un mot prononcé sur sa tombe.

L'état de la chimie organique

Le début du XIXe siècle voit une croissance rapide de la chimie organique, avec toujours plus de nouveaux composés qui contiennent seulement du carbone, de l'hydrogène, parfois de l'azote. L'analyse des composés se résume souvent au dosage de ces éléments. Les critères de pureté sont la constance de la température de fusion sans décomposition, la possibilité d'obtenir des cristaux. Pour les composés relativement volatils, la mesure de densité de vapeur apporte des informations, incomplètement exploitées à l'époque à cause de la confusion entre atomes et molécules.

Sur le plan des idées, la diversité de propriétés de ces composés conduit nécessairement à la question de l'arrangement des atomes, d'autant que certains d'entre eux sont isomères (mot proposé en 1830 par Berzélius) comme l'acide cyanique (HCNO) préparé par Wöhler en 1827 et l'acide fulminique (HNCO) par Liebig en 1826, ou pour des composés plus familiers aux organiciens comme l'acide acétique et le formiate de méthyle.

En France, la chimie est dominée à l'époque par Jean-Baptiste Dumas (1800-84) qui laissera une œuvre importante, tant sur le plan expérimental que théorique [8]. Personnage habité par l'ambition de pouvoir, il supporte mal qu'une théorie devienne opérante sans qu'il en soit l'auteur, d'où les conflits avec Laurent, mais aussi avec Liebig et Berzélius. Il est conscient que la chimie organique a besoin d'être organisée : « *en supposant que toutes les matières organiques fussent analysées, que leur poids atomique fût fixé d'une manière rigoureuse, la science existerait-elle si tous ces faits demeuraient isolés et sans lien ? Non sans doute, la véritable chimie organique resterait à créer, car si les sciences s'établissent sur des faits, elles ne datent que du jour où ces faits, groupés par une conception sûre, prennent chacun leur place systématique, et laissent à découvert les vides à combler, tout en mettant en évidence les idées générales et les prévisions qui ressortent de cet arrangement méthodique* » [9]. Mais Dumas est prisonnier des conceptions positivistes dominantes : « *Si on voulait se rendre compte des résultats laissés par les hommes éminens qui se sont essayés dans les spéculations de la philosophie moléculaire, on verrait qu'ils se réduisent à rien. Leur influence a souvent été funeste, en détournant les esprits de la méthode expérimentale* » [9].

Dans ce qui deviendra bientôt l'Allemagne, le patron est Justus von Liebig (1803-73), devenu professeur à l'âge de 21 ans, fondateur de la célèbre École laboratoire de Giessen, où la plupart des chimistes qui comptent à l'époque sont passés, y compris Laurent. D'un tempérament colérique, il intervient de façon vigoureuse dans les débats qui animent les chimistes à l'époque [10].

Mais le véritable maître européen de la chimie est Jöns Jacob Berzélius (1779-1848). Homme de la génération précédente, ses idées sont déjà élaborées quand débute vraiment l'essor de la chimie organique : sa théorie dualistique électrochimique est basée sur la nomenclature de Guyton de Morveau et Lavoisier publiée en 1787, ainsi que l'électrolyse mise au point en 1800. Une combinaison chimique résulte de l'interaction entre les charges électriques portées par chacun des composants : les combinaisons de premier ordre KO (potasse) et SO^3 (acide sulfurique) résultent de la combinaison de l'oxygène, élément considéré comme le plus électronégatif à l'époque, respectivement avec les deux autres éléments ; le sulfate de potassium KO,SO^3, composé de deuxième ordre, résulte de l'interaction des charges résiduelles, KO étant alors le pôle positif et SO^3 le pôle négatif [11]. Berzélius étend cette conception aux composés organiques, ce qui bien sûr va s'avérer rapidement intenable.

Chaque composé organique nouvellement découvert se voit attribuer une formule binaire dans laquelle deux groupes antagonistes sont combinés par attraction électrique. Ainsi l'acide acétique va s'écrire par analogie $C^4H^8O^3,H^2O$ (en France, sous l'influence de Dumas qui utilise la masse atomique C=6, il s'écrira $C^8H^8O^3,H^2O$), puis $(C^2H^6)C^2O^3,H^2O$, oxalate d'un composé imaginaire alors qu'aucune expérience ne peut montrer l'existence de l'acide oxalique dans l'acide acétique. Laurent ironise : « *On parviendrait à des résultats tout aussi satisfaisants, en mettant les lettres atomiques dans*

une urne, et en les tirant ensuite au hasard, pour en faire des groupes dualistiques » [12]. Les formules organiques sont le plus souvent doublées, toujours sous l'influence de Berzélius qui détermine par exemple celle de l'acide acétique à partir de l'acétate d'argent par pesée du précipité de AgCl résultant de l'action d'un chlorure ; or la masse atomique des métaux correspond alors à la quantité se liant à un équivalent d'oxygène (tous les oxydes ont pour formule MO), ce qui fait que les métaux alcalins et l'argent ont une masse double de leur masse atomique réelle.

La théorie dualistique s'appuie exclusivement sur la nature des atomes entrant en combinaison, ce que Laurent contestera dès ses premiers travaux en chimie organique. Il insistera sur l'idée que l'arrangement des atomes est tout aussi important que leur nature : ainsi, les sucres contiennent beaucoup d'oxygène et ne sont pas acides ; à l'inverse, les acides gras en contiennent très peu. Déjà limitée en chimie minérale (que dire du manganèse positif qui occupe la même place dans le permanganate que le chlore « négatif » dans un perchlorate, comme le fait remarquer Laurent ? [13]), cette théorie électrochimique ne résistera pas à l'essor de la chimie organique, chimie essentiellement covalente.

La théorie des radicaux

Développée par Berzélius et Liebig dans la continuité de la théorie dualistique, puis pour un temps par Dumas, cette théorie considère que certains groupements organiques, qui se retrouvent intacts après des transformations chimiques, pourraient jouer le rôle des corps simples de la chimie organique et pourraient donc être isolés. Laurent conteste cette théorie et considère qu'à part quelques cas comme celui du cyanogène qui donne des cyanures ou des nitriles, la plupart de ces radicaux ne sont pas isolables. Wurtz, qui préparera en 1855 des « *radicaux mixtes* » comme « *l'éthyle-butyle* » (hexane), « *l'éthyle-amyle* » (heptane), par action du sodium sur des mélanges d'iodures d'éthyle avec de l'iodure de butyle et d'amyle, respectivement, confirmera que la formule du « *butyle* » (octane) est $(C_4H_9)_2$ et non C_4H_9, le radical se combinant donc avec lui-même [14]. Wurtz s'étonnera de l'impossibilité de retrouver les chlorures des radicaux d'origine, même par action de PCl_5 ; or Laurent pose comme critère de l'existence d'un radical cette réversibilité, comme il considère dès 1846 qu'un radical ne peut exister qu'en se combinant avec lui-même.

On pourrait résumer ainsi avec Laurent l'état de la chimie organique : « *Parmi les sciences expérimentales, il en une que l'on classe volontiers dans les sciences exactes, et dont le but, cependant, est l'étude des corps qui n'existent pas : c'est la chimie* » [15].

Les sources de Laurent

Ancien de l'École des Mines, Laurent sera influencé par les travaux de Haüy, fondateur de la cristallographie scientifique [16]. Réputé expert dans le maniement du goniomètre, il étudie chaque fois que c'est possible et dès ses premiers travaux, les données cristallographiques des composés qu'il réussit à isoler sous forme de cristaux. Il est l'un des rares chimistes organiciens à étudier ses composés sous l'aspect cristallographique. Dès sa thèse de doctorat soutenue en 1837, il envisage l'isomorphisme des composés organiques après substitution de l'hydrogène par le chlore et l'utilise pour affirmer l'identité des arrangements atomiques.

À la conception stricte de l'isomorphisme des cristallographes qui privilégient le système cristallin, il proposera la notion plus opérationnelle d'isomorphisme chimique qu'il appellera « hémimorphisme » [13] : « *Certainement, au point de vue purement cristallographique, on ne peut pas faire de rapprochement entre les divers systèmes cristallins… Mais au point de vue chimique en est-il de même ?* » Ainsi le chlorure de naphtaline ($C^{40}H^{16}$+Cl^8) et le chlorure de chlonaphtase $C^{40}H^{14}Cl^2$ + Cl^8, obtenu à partir d'une solution dans l'éther, cristallisent respectivement en prisme oblique à base oblique et en prisme droit à base oblique. Pour les cristallographes, ils ne sont pas isomorphes, mais les angles sont tellement proches que d'un point de vue chimique, on peut les considérer comme tels, et que l'arrangement des atomes est le même : « *Pour que deux corps soient chimiquement isomorphes, il faut que l'arrangement symétrique de leurs atomes soit identique, mais leur distance respective peut légèrement varier* ». Cette question de l'arrangement des atomes sera une préoccupation constante de Laurent qui peut être considéré précurseur de ce que sera quelques années plus tard une approche structurale de la chimie [17].

À l'époque où Laurent commence ses travaux sous la direction de Dumas, celui-ci travaille entre autres sur l'action du chlore sur les composés organiques. Il va en résulter une « théorie » des substitutions (voir *annexe* II*) qui sera à l'origine de la théorie des combinaisons organiques de Laurent et deviendra le point de fixation d'un conflit durable entre les deux hommes. Un des premiers travaux de Laurent sous la direction de Dumas est d'améliorer l'extraction du naphtalène du goudron de houille : pour se faire, il utilise le chlore afin d'isoler les dérivés chlorés de l'hydrocarbure. C'est le point de départ d'un vaste programme de recherche qui le conduira à la préparation de plusieurs dizaines de dérivés du naphtalène.

Radical fondamental et radicaux dérivés

Les bases de cette théorie des combinaisons organiques apparaissent dans deux articles aux *Annales* en 1835, l'un sur les dérivés nitrés du naphtalène dans le n° 59 [18a], l'autre sur les dérivés chlorés et bromés dans le n° 60 [18b]. À la lecture des deux articles, il apparaît évident qu'ils ont été rédigés dans l'ordre inverse. Le second avait d'ailleurs été annoncé à l'Institut dès 1834. Laurent fait la distinction entre composés obtenus par substitution et ceux obtenus par ce qu'on appellera plus tard réactions d'addition. Le principe est basé sur la conservation ou non du nombre d'équivalents existants dans l'hydrocarbure de départ et la distinction va apparaître dans les formules.

L'action du brome sur le naphtalène (formules doublées ou à « 4 volumes », C=6) conduit à deux composés :

$$C^{40}H^{16} + Br^4 = C^{40}H^{14}Br^2 + H^2Br^2 \text{ qui se dégage,}$$

$$C^{40}H^{16} + Br^8 = C^{40}H^{12}Br^4 + H^4Br^4 \text{ qui se dégage.}$$

Dans les deux cas, il y a conservation des 16 équivalents combinés au carbone (somme H + Br). On est dans le cadre de la loi des substitutions de Dumas.

L'action du chlore sur le naphtalène conduit quant à elle à de nombreux dérivés selon la durée d'action du chlore, dont celui qui suit :

$$C^{40}H^{16} + Cl^4 = C^{40}H^{16}Cl^4$$

qui contient non pas 16 mais 20 équivalents (somme H + Cl).

L'action de la potasse alcoolique sur ce composé chloré donne $C^{40}H^{14}Cl^2$ et du chlorure de potassium. On retrouve un composé à 16 équivalents, qui n'est pas attaquable par la potasse. Laurent donne alors comme formule au chlorure initial $C^{40}H^{14}Cl^2 + H^2Cl^2$ (« chlorhydrate de chloronaphtalase »).

Ce radical dérivé semble relativement indestructible et possède donc un statut particulier : « *J'appellerai* RADICAL FONDAMENTAL *la naphtaline, et* RADICAUX DÉRIVÉS *ceux auxquels elle donne naissance par ses transformations* ». « *Ces nouveaux radicaux peuvent exister à l'état libre ou combiné. L'hydrogène qui a été enlevé se dégage ou reste combiné avec le nouveau radical à l'état d'acide hydrochlorique, d'acide hydrobromique ou d'eau* » [18a].

À la fin du deuxième article apparaissent trois tableaux qui sont une ébauche des classifications que proposera Laurent quelques années plus tard, tableaux qui concernent les dérivés du naphtalène, du benzène, ainsi que de l'éthylène sur lequel il reviendra (voir *annexe* III*).

Le cadre empirique de la loi des substitutions de Dumas est déjà dépassé, ce que revendiquera avec force Auguste Laurent dans les mois qui vont suivre, période pendant laquelle il va multiplier les travaux expérimentaux avec comme objectif affiché de conforter sa théorie ; sont également dépassées les formules dualistiques de Berzélius. Cette théorie a un caractère prédictif que Laurent va expliciter, notamment à propos de l'éthylène pour lequel il donne une liste de formules de dérivés chlorés encore inconnus [18c] et qui seront isolés un peu plus tard par Victor Regnault et Laurent lui-même. Il complète sa théorie dans un article des *Annales* [18d] et dans sa thèse de doctorat [19] (voir *annexe* IV*).

On voit ébauchées ici de nombreuses idées qui seront développées un peu plus tard :
- la différentiation entre les deux grands types de réactions organiques, la substitution et l'addition, ainsi qu'entre le squelette hydrocarboné et les groupements fonctionnels ;
- le rôle oxydant de l'oxygène et des halogènes (sixième proposition) ;
- le rapport simple entre carbone d'une part et hydrogène ou équivalent d'autre part, qui sert souvent à Laurent de critère pour le choix de la meilleure formule et conduira aux formules générales de Kekulé pour les hydrocarbures ;
- la déconnexion entre le caractère acide et la quantité d'oxygène, au profit de la position de celui-ci, à l'extérieur du radical.

Laurent insiste sur le fait que ses formules se rattachent à une théorie générale, alors que dès qu'un nouveau composé est analysé, les autres chimistes lui attribuent une formule dualistique de façon arbitraire, sans tenir compte de ses propriétés.

Le conflit avec J.-B. Dumas

Nous nous attarderons quelque peu sur ce conflit qui va durer plusieurs années, et finalement être l'élément déterminant du sort qui sera réservé à Laurent, de son vivant, mais peut-être aussi dans l'histoire de la chimie.

Les relations entre les deux hommes vont se dégrader très vite : entré au laboratoire de Dumas à l'École centrale en 1831, Laurent le quitte en 1833. On trouve les traces de discrètes passes d'armes à travers des mémoires cités dans la bibliographie de sa thèse et par ailleurs publiés sous le seul nom de Dumas [20]. Laurent mentionnera le conflit seulement en 1840 : « *après m'être laissé enlever mes premiers travaux sans en avoir jamais parlé, je ne pouvais plus me taire, lorsqu'en retour je vis qu'on ne cherchait qu'à me décourager et à s'emparer de mes idées* » [21].

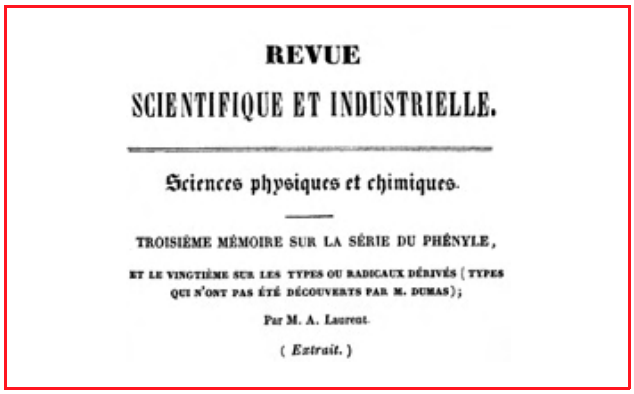
À la suite des travaux de Dumas sur le chloral (ou trichloroacétaldéhyde), de ceux de Laurent, mais aussi de Malaguti et Regnault sur l'action du chlore sur les composés organiques, Berzélius voit le danger pour sa théorie à laquelle il va s'arc-bouter jusqu'à la fin de sa vie en 1848. Il s'alarme dans une lettre à Pelouze en insistant sur le fait que « *un élément aussi électronégatif que le chlore ne saurait jamais entrer dans un radical organique : cette idée est contraire aux premiers principes de la chimie* » [22].

Dumas fera devant l'Académie une réponse qui, à défaut d'être courageuse, à le mérite de la clarté : « *Mais je n'ai jamais dit que le corps formé par substitution, eut le même radical, la même formule rationnelle que le premier. J'ai dit tout le contraire en cent occasions. M. Berzélius me prête là une opinion qui n'est pas la mienne ; que celui qui voudra la revendiquer pour lui la soutienne, elle ne me concerne pas* » [23a]. Il avait d'ailleurs inventé un nouveau mot pour éviter celui trop explicite de substitution : la métalepsie.

Le ton va changer à la suite des travaux de Dumas sur l'acide trichloracétique ; il va alors proposer une théorie dite « des types » : appartiennent au même type chimique « *les corps qui renferment le même nombre d'équivalents unis de la même manière et qui sont doués des mêmes propriétés chimiques fondamentales* » [23b].

L'annonce de cette théorie à l'Académie va provoquer une avalanche de protestations : Pelouze, d'abord, qui ne voit dans la loi des substitutions qu'un cas particulier de la loi des équivalents chimiques ; Persoz qui la conteste, Baudrimont qui revendique la paternité sur la classification des types moléculaires [24], et bien sûr Laurent qui s'estime plagié à propos de la théorie des types chimiques : « *Dans la séance du 3 février, M. Dumas a lu un Mémoire sur ce sujet : je réclame, et avec la conviction la plus profonde, comme m'appartenant, et n'appartenant qu'à moi seul, la plupart des idées qui y sont développées. Depuis cinq ans j'ai présenté à l'Académie divers Mémoires dans lesquels je me suis efforcé de les faire triompher. Pendant ce temps, elles ont été vivement critiquées dans le sein de l'Académie, par MM. Berzélius, Liebig et par M. Dumas lui-même, qui les ont regardées comme bizarres, monstrueuses et exagérées* » [25]. Quand on lit sous la plume de Dumas : « *M. Berzélius attribue à la nature des éléments le rôle que j'attribue à leur position* », ou encore : « *C'est donc que, sous peine de se détruire, la molécule de l'acide acétique doit prendre un équivalent de chlore pour remplacer l'équivalent d'hydrogène qu'elle perd, que cette substitution, ce remplacement s'effectue. C'est ainsi que la théorie des types explique la loi des substitutions* » [23b], on est au niveau du plagiat ! (voir *annexe* IV*).

Laurent est cité dans le mémoire de Dumas dans les termes suivants : « *Il importe de remarquer ici que M. Laurent a insisté sur l'identité du rôle du chlore avec celui de l'hydrogène dans les corps formés par substitution, longtemps avant que l'expérience eût prononcé d'une manière positive à cet égard* », autrement dit, quand moi, Dumas, en ai décidé ainsi ! On trouve également ce propos, qui pourrait paraître énigmatique, à propos de Victor Regnault : « *Non seulement par la date de ses observations, M. Regnault se place un des premiers à cet égard, mais par l'importance de ses recherches et par celle des idées qu'il en a déduites, on doit regarder ce jeune chimiste comme ayant avancé plus que personne l'état de la science sur ce point* ». Or, on l'a vu plus haut, les idées de Laurent ont été exprimées antérieurement à l'Académie, notamment sur le


REVUE
SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE.

Sciences physiques et chimiques.

TROISIÈME MÉMOIRE SUR LA SÉRIE DU PHÉNYLE,

ET LE VINGTIÈME SUR LES TYPES OU RADICAUX DÉRIVÉS (TYPES QUI N'ONT PAS ÉTÉ DÉCOUVERTS PAR M. DUMAS);

Par M. A. Laurent.

(*Extrait.*)

Figure 3 - Fac-similé du titre d'un article de Laurent contestant à Dumas la priorité sur sa théorie des types [51].

rôle de la distillation et de l'action de la potasse, mais publiées de façon « inexplicable » beaucoup plus tard dans les *Annales*, après le mémoire de Regnault qui traite des mêmes réactions sur les dérivés de l'éthylène. Regnault fera une très belle carrière à Paris.

Par la suite, Dumas va publier aux *Annales de Chimie et de Physique* une série d'articles intitulés : « *Premier mémoire sur les types chimiques* », « *Deuxième…* » ; Laurent va « riposter » en faisant dans ses articles des remarques du type « *la loi des substitutions se trouve encore ici en défaut* », en publiant à partir de 1842 dans la *Revue Scientifique et Industrielle du Dr Quesneville* (concurrente des *Annales* jugées trop conservatrices) une série de mémoires dont les titres mentionnent explicitement le conflit (*figure 3*). Lorsqu'on lui rappelle qu'il court ainsi à sa perte, il n'en a cure : « *L'on m'a comparé au pot de terre qui lutte contre le pot de fer. Vous perdez votre avenir, m'a-t-on dit. Ces considérations ne peuvent m'arrêter ; je réclame ce qui m'appartient, non parce que je le crois bon, mais parce qu'il est à moi* » [26a]. Toujours en quête de reconnaissance de ses droits, il tentera apparemment en vain d'impliquer Berzélius : « *Je vous écris ceci, Monsieur, afin que vous ayez la bonté, lorsque vous en aurez l'occasion, de rendre justice à qui de droit. Un mot de vous ferait plus d'effet que toutes les réclamations que je pourrais faire* » [6].

Dumas aura la rancune tenace puisqu'il reviendra à la charge en 1857, soit quatre ans après la mort de Laurent, en considérant comme négligeables les apports de Laurent et en s'accrochant à sa « théorie » des substitutions que non seulement personne ne lui contestait, mais que Laurent signalait avec insistance être mise en défaut dans la plupart de ses mémoires à partir de 1840. Quand, quelques années plus tard, il fera un retour en arrière sur la chimie de l'époque, ni Laurent, ni Gerhardt n'auront l'honneur d'être cités parmi les chimistes ayant marqué le XIXe siècle !

La classification chimique

Avec peut-être l'impatience de l'hyperactif, Laurent va s'essayer à des propositions de classifications qui vont varier dans la forme et la nomenclature, mais toujours avec la même idée directrice : « *une nomenclature qui indique la nature et le nombre et l'arrangement des atomes, ainsi que la nature du corps composé* » [13]. Cette nomenclature vaut bien, selon Laurent, celle qui a cours avec des noms « *barbares* », tels que « *hypersulfomolybdate potassique* », « *fluorure borico-stroncique* », « *chlorure de dodécatesseryle* », etc. La difficulté principale d'une classification vient du fait que de nombreux composés peuvent se placer dans des séries différentes.

La classification publiée en 1843 [13, 26b-d] propose pour chaque série une subdivision en cinq parties (voir *annexe* V*) :

1) le radical fondamental et ses dérivés de substitution ;
2) les combinaisons de ces radicaux (oxydes hydrures, chlorures, sulfures, etc.) correspondant formellement à des additions ;
3) les acides dans lesquels « *un excès d'oxygène transforme un radical en un acide, c'est-à-dire que sous l'influence de cet excès d'oxygène, ordinairement un équivalent d'hydrogène éprouve une modification, qui le rend susceptible d'être remplacé par un métal* » (Laurent se rallie ici à la proposition de Davy et Dulong concernant le rôle de l'hydrogène dans les acides) ;
4) les métaux, groupe quelque peu curieux dans lequel il groupe des hydrures de radicaux avec un statut pour l'hydrogène ajouté qu'il symbolise par h au lieu de H dans les formules ; ces groupements comme l'ammonium, le méthyle, l'éthyle sont susceptible de jouer le rôle de métaux dans des combinaisons (sels d'ammonium, méthanoates, éthanoates…) ;
5) les sels des acides et des métaux.

La classification a également pour ambition de regrouper chimie minérale et chimie organique avec comme premiers tableaux ceux de l'azote et du phosphore.

En 1844, Laurent reprendra cette classification sous forme de tableau général en introduisant des sous-classes : aldéhydes, amides, imides… À cette époque, il est prêt à faire des concessions aux Académiciens, avec en vue l'idée « *d'abattre l'ennemi avec ses propres arguments* » [27], c'est-à-dire de ne plus mettre en avant de théorie, ni la sienne, ni les hypothétiques radicaux : « *Ce sont bien des idées sur l'arrangement moléculaire qui m'ont guidé dans le système que j'expose ; mais on peut si l'on veut, en faire abstraction, et ne voir dans mes formules que les symboles dont l'aspect rappelle à l'instant même, non seulement la composition et la nature du corps qu'ils représentent, mais encore la série à laquelle ce corps appartient et la place qu'il doit occuper dans cette série* » [28].

Dans son tableau, on trouve tous les hydrocarbures sur une même ligne, de même que tous les aldéhydes, tous les acides… avec le même type de formules dans chacune d'elles.

Il s'agit avec des formules dites « synopiques », non pas de donner l'arrangement des atomes, inaccessible, mais d'indiquer que dans un corps « *cet arrangement est le même que dans tel autre corps qui est représenté par une formule analogue* » ; de même « *si à deux corps analogues on fait subir les mêmes modifications, les nouveaux produits seront encore analogues* » [29] : si l'acide acétique est $C^8H^8 + O^4$, le formique sera $C^4H^4 + O^4$. Cette classification est plus pertinente que celle de Gerhardt qui classe à cette époque les composés en séries homologues par progression de C^2H^4 (aujourd'hui CH_2) ; celle de Laurent prend en considération les radicaux composés comme dans les oxydes (éthers) et les esters sur la base des composés de départ et non à partir de leur formule brute (par exemple le formiate d'éthyle apparaît dans les séries « *palénique* » en C^4 ou « *éthénique* » en C^8 et non dans celle en C^{12}).

Dans l'isolement général en France, une grande satisfaction vient d'Allemagne, où Leopold Gmelin publie en octobre 1846 le quatrième volume de son *Traité de Chimie* (4e édition) [30], en reprenant les idées développées par Laurent.

Éléments et degrés d'oxydation

Les éléments à degrés d'oxydation multiples vont bien sûr poser des problèmes aux chimistes de l'époque. Si l'expression « degré d'oxydation » est utilisée, son explication basée sur le transfert électronique est bien sûr inconnue. La plupart des chimistes, après une incursion du côté des atomes, vont revenir en arrière suite à une confusion entre atomes et molécules ; on ne raisonnera le plus souvent qu'en « équivalents », notion qui va perdurer jusque dans les années 1970 à travers celle de normalité.

L'azote va d'abord conduire Laurent à des interprétations erronées sur les dérivés nitrés du naphtalène qu'il considère comme des nitrites (voir *annexe* III*). Une réponse satisfaisante sera apportée par Charles Gerhardt, avec une autre approche que celle de Laurent, dans son article sur les corps copulés : « *deux composés étant en réaction, il s'en sépare un composé très simple, tel que l'eau ou l'acide chlorhydrique, tandis que les élémens restans de l'un et de l'autre corps demeurent unis* » [31], classe de réactions qui inclut par exemple la formation des esters, des amides, des imides… et qui permet de faire l'économie des hypothétiques radicaux. Laurent va rencontrer un autre problème avec l'azote à l'occasion de l'analyse de l'hydrobenzamide qui le conduit à la formule $C^{28}H^{12}Az^{4/3}$, peu en accord avec son idée de rapport simple entre les équivalents de l'hydrogène et ses substituants avec le carbone (voir *annexe* IV*, première proposition), puis suite aux travaux d'Armand Bineau [32] à la formule $C^{28}H^{12}N^{2}$ (N étant l'équivalent de l'azote, Az l'atome) [33]. Ce rétablissement, même s'il fait la distinction entre atomes et équivalents, présente l'inconvénient de les associer dans une même formule.

Avec les métaux à degrés d'oxydation multiples, Laurent va prendre le problème à bras le corps, contrairement aux chimistes « orthodoxes » qui, bien qu'ayant constaté le phénomène, font comme si de rien n'était. Le cas le plus flagrant est le manganèse : qu'est-ce qu'un équivalent de manganèse, lorsque Laurent en dénombre quatre à l'époque : « *On cherche à faire accorder les atomes avec les équivalents* […] *mais cela est impossible puisque l'équivalent d'un même corps est variable. L'atome et l'équivalent ne peuvent pas être identiques* » [13].

Puisque la différence de propriétés d'isomères comme l'acide acétique et le formiate d'éthyle dépend de l'arrangement des atomes, pourquoi, demande Laurent, « *il ne pourrait pas en être de même pour les corps qu'on regarde comme simples ? Le manganèse qui est dans les sels de protoxide est-il le même corps que celui qui existe dans les sels de deutoxide, dans les manganates, dans les permanganates ? J'en doute fortement, et voici les motifs qui me font regarder les atomes des corps simples comme des groupes d'atomes plus petits que je nommerai éléments* » [13]. Cette hypothèse de la divisibilité des atomes permet alors de considérer des quantités différentes de ces éléments, organisées de façons différentes. Ainsi le manganèse métallique pourrait être constitué de 24 éléments, soit Mn^{24}, qui « *peut se transmuter en manganum = $4Mn^{6}$ dans les sels manganeux, en manganetum = $4Mn^{4}$ dans les sels manganiques, en mangan = $3Mn^{8}$ dans les manganates, et en manganores = $2Mn^{24}$ dans les permanganates* ».

Même si l'approche peut paraître simple, encore une fois Laurent est le seul à avoir tenté de donner une explication à ces phénomènes fondamentaux de la chimie, en tentant d'unifier chimie organique et chimie minérale, de conserver un rôle aux phénomènes électriques dans les combinaisons chimiques. Sa distinction entre atomes et équivalents est sans aucun doute une notable contribution au retour de l'atomisme et au développement de la notion de valence quelques années plus tard, alors qu'à la même époque, l'autre rénovateur de la chimie organique, Charles Gerhardt, proclame que « *Atomes, équivalents et volumes sont synonymes* » [34]. C'est avec Williamson, Odling et Kekulé que viendra à partir des années 1854-55 l'idée d'atomes indivisibles, ayant donc une masse atomique définie et unique, pouvant donner lieu à plusieurs « valeurs de substitution » [35].

L'extension de la loi des nombres pairs (1845)

À l'origine se trouve la série d'articles de Charles Gerhardt, « Recherches sur la classification chimique des substances organiques », publiée dans la Revue Scientifique et Industrielle du Dr Quesneville [36], puis sous un autre titre aux Annales de Chimie et de Physique [37]. Laurent se rallie aux propositions de Gerhardt en 1844 et en propose une extension dans l'une de ses plus importantes contributions, « Recherches sur les combinaisons azotées », présentée à l'Académie début 1845 et publiée aux Annales (c'est une habitude) seulement en novembre 1846 [38]. « M. Gerhardt a cherché à démontrer que le nombre des atomes de chaque élément devait être pair, et que, de plus dans les combinaisons qui ne renferment pas d'azote, le nombre des atomes de l'hydrogène devait être divisible par 4… J'ai été conduit à compléter la règle de M. Gerhardt en l'appliquant aux matières azotées par la proposition suivante : *Dans toute substance azotée, représentée par 4 volumes, la somme des atomes de l'hydrogène et de l'azote est toujours un multiple de 4* ». En utilisant la notation dite à deux volumes proposée par Gerhardt (nos formules actuelles) : « ***Dans toute substance organique, la somme des atomes de l'hydrogène, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, des métaux et des corps halogènes doit être un nombre pair.*** »

Laurent passe au crible 556 composés azotés, dont 408 répondent au critère. Les autres sont groupés en deux catégories. Certaines formules correspondent à des analyses fausses, dont celle de Liebig pour le « mellon ». La troisième catégorie pose la question des formules utilisées par les chimistes de l'époque, avec la confusion entre « volumes », atomes et équivalents. Lorsqu'il propose de ramener toutes les formules organiques à deux volumes comme celles des composés minéraux, Gerhardt ne va pas au bout de la démarche et utilise un volume pour les corps simples. Laurent a une vision beaucoup plus claire, du moins pour nous qui connaissons la suite de l'histoire : suivant la même démarche que pour le carbone et l'hydrogène, il constate par exemple que le chlore intervient toujours avec un nombre pair d'atomes, même lorsqu'un nombre impair est intégré à la molécule organique. « *Soyons conséquent, et puisque nous avons représenté les corps composés par 2 volumes, prenons le même volume pour les corps simples… Nous admettrons que chaque molécule de corps simple est au moins divisible en deux parties que nous pourrions nommer atome ; ces molécules ne peuvent se diviser que dans le cas de la combinaison…* ***L'atome de M. Gerhardt représente la plus petite quantité d'un corps simple qui puisse exister dans une combinaison. Ma molécule représenterait la plus petite quantité d'un corps simple qu'il faut employer pour opérer***

une combinaison… » On retrouve ici la démarche et les conclusions d'Avogadro [39] dans sa deuxième proposition permettant de concilier les résultats strictement expérimentaux du positiviste Gay-Lussac sur les combinaisons en phase gazeuse avec l'hypothèse atomique spéculative de Dalton.

Cette loi des nombres pairs permet également à Laurent de revenir sur la question des acides « *monobasiques* » et « *bibasiques* » dont la distinction, lorsqu'on utilise la notion d'équivalence comme le font la plupart des chimistes, n'a pas grand sens. Par exemple, dans la notation ordinaire de l'époque, $N^4H^8O^6$ représente le nitrate d'ammonium et $N^2H^8O^4S$ le sulfate d'ammonium ; or dans la deuxième formule, la somme N + H n'est pas divisible par 4. En fait, celle du nitrate est donnée à « 4 volumes » et celle du sulfate à « 2 volumes », il faut donc diviser la première par 2. « *Il s'agit, en définitive, de prouver que l'acide nitrique est monobasique, tandis que l'acide sulfurique est bibasique* ». Avec cette notation homogène à deux volumes, on voit pourquoi seuls les acides bibasiques donnent des sels acides, des sels doubles, des esters acides, etc., propriétés que Laurent regroupe dans un tableau (voir *annexe VI**), dans lequel il place de façon quelque peu audacieuse l'eau dans les acides bibasiques et surtout la potasse dans les sels acides ! La première colonne représente ce qui deviendra une partie de la série du « type eau » de Gerhardt quelques années plus tard.

Ainsi, à partir du simple énoncé de la loi des nombres pairs étendue à l'azote, Laurent fait le point sur les aspects fondamentaux de la chimie que sont les notions d'atome, de molécule, d'équivalent, et pointe ce qui sera la valence.

Amides et imides

Laurent propose à partir de 1844 une loi sur les acides amidés, à un moment où un certain nombre de composés de l'ammoniac avec des acides sont connus mais conduisent à une grande confusion dans l'interprétation :

« *1°) Toutes les fois qu'on met un anhydride en contact avec l'ammoniaque, il a toujours au moins deux équivalents de ce gaz qui se combinent avec l'anhydride ;*

2°) Un de ces équivalents joue le même rôle que l'eau, c'est à dire que le premier équivalent d'ammoniaque forme un composé analogue aux véritables acides dits hydratés, composé que je nommerai acide amidé…

3°) Le second équivalent d'ammoniaque se combine avec l'acide amidé pour former un sel d'ammonium analogue au chlorure, au nitrate…

Ces conclusions sont à l'abri de toute attaque, elles sont basées sur des faits et non des hypothèses » [40].

Précisons qu'à l'époque, seuls sont connus les anhydrides de polyacides, bien que la représentation de tous les acides soit la juxtaposition d'un « acide anhydre » et d'eau ($RO^3 + H^2O$). Les acides amidés ne contiennent pas d'ammoniac, ce qui fait justement dire à Laurent, avec d'autres collègues bien peu nombreux à l'époque, que les acides ne contiennent pas d'eau préformée et qu'une représentation correcte est qu'un acide échange de l'hydrogène.

Quant aux amides proprement dites, pour Dumas, dans le style habituel des formules dualistiques, « *le jeu des formules permettrait de voir dans ces amides un équivalent d'acide cyanhydrique uni à la molécule d'un alcool* » [41], soit pour l'acétamide $C^2H^5O^2Az$ (poids atomiques actuels) : $CAzH, CH^4O$; l'argument principal étant la formation de cyanure par action du potassium. Quant à la théorie des radicaux, elle apporte bien entendu deux êtres hypothétiques supplémentaires : l'amide ou amidogène NH^2 et l'imide. L'approche de Laurent est beaucoup plus productive : il a admis la théorie de Gerhardt sur les résidus « copulés ». Son application fournit une explication cohérente à la formation de tous les dérivés des sels d'ammonium, aussi bien avec les acides « *monobasiques* » que « *dibasiques* » acides ou neutres [29] (voir *annexe* VII*) ; elle permet, ce que fait Laurent, une extension aux « anilides » (dérivés de l'aniline). En somme un tableau très moderne d'une partie de la chimie particulièrement confuse à l'époque.

Ces propositions seront confortées par des travaux expérimentaux importants, menés en collaboration avec Charles Gerhardt [42] sur les dérivés de l'aniline avec différents acides mono- ou bi-« *basiques* ». Les deux auteurs établissent ainsi une grande série de composés issus du même type de réactions, des corps « copulés », que sont les amides, les anilides, les « éthers » (esters), auxquels on pourrait ajouter les éthers (au sens moderne).

L'oubli

Comment avec une œuvre théorique aussi importante, un homme comme Laurent peut-il être méconnu de la plupart des chimistes ? Ne serait-ce que par ses travaux expérimentaux, il méritait d'entrer dans l'histoire de la chimie : il contribua grandement à l'histoire des composés aromatiques avec de nombreux dérivés du naphtalène, isola l'anthracène, le chrysène, le pyrène, prépara l'anthraquinone par oxydation de l'anthracène, l'acide phtalique et son anhydride, le phtalimide, l'hydrobenzamide, prévit l'existence du phénol (1836) grâce à sa théorie puis l'isola (1841) et prépara son dérivé trinitré, montrant son identité avec un composé déjà connu, l'acide picrique ; ses importantes recherches sur l'indigo le conduisirent à en préparer de nombreux dérivés comme l'isatine.

Hormis Dumas et ses courtisans, Laurent dut affronter l'hostilité de Liebig qui, à trois reprises, se livra à des attaques publiques contre lui, notamment à ses débuts lorsqu'il proposa une composition (juste) du naphtalène différente de celle du maître de Giessen, et surtout à propos du mellon, que Liebig considérait comme un radical sur la base d'une analyse estimée fausse par Laurent et Gerhardt, ce qui valut à Laurent d'être considéré comme quelqu'un de « *tourmenté par un besoin incessant de domination et d'envie* ». Quant à Berzélius, qui par ailleurs appréciait ses qualités expérimentales, il considérait « *compliquée et bizarre* » sa façon d'aborder la question des combinaisons organiques.

« *Je sais bien qu'il recevra son dû seulement quand l'histoire impartiale se sera substituée à l'amour-propre et à l'esprit partisan* » écrivait Jérome Nicklès à *l'American Journal of Science* [43] pour annoncer la mort de Laurent. On peut dire que l'histoire a su se faire attendre. Le premier hommage public nous vient d'Adolphe Wurtz en 1862, à l'occasion d'une séance de la *Société des Amis des Sciences* [44], créée en 1857 pour venir en aide aux familles des savants décédés ou tombés dans la misère. Si l'hommage à la théorie des noyaux de Laurent (nouveau nom pour la théorie des radicaux fondamental et substitués) est sans ambiguïté, il n'est malheureusement pas exempt d'esprit partisan : Wurtz, en bon élève de Dumas, vient à la rescousse du maître pour lui attribuer la loi des

substitutions… que Laurent n'a jamais revendiquée, lui attribuant également mais cette fois sans discussion, la théorie des types dont Laurent revendiquait – à juste titre – la paternité. Dans cet hommage, Laurent est associé à Gerhardt à qui Wurtz attribue d'ailleurs les propositions de Laurent sur ce qui deviendra le « type eau ». Cette association de Laurent avec Gerhardt dans les dernières années de sa vie a contribué à lui donner une nouvelle motivation, quelque peu émoussée par l'hostilité ambiante ; elle a également contribué à brouiller la perception de l'apport de chacun des deux protagonistes aux progrès de la chimie. Ainsi Gerhardt présente dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* son ouvrage *Introduction à l'Étude de la Chimie* [45] comme un exposé des idées de Gerhardt et Laurent, mais l'ouvrage lui-même est signé par Gerhardt seul. Son *Traité de Chimie organique*, publié en quatre tomes entre 1853 et 1856 et traduit dans plusieurs langues, est rédigé de façon beaucoup plus claire et structurée que les articles de Laurent et sa *Méthode de Chimie* (conçue davantage comme un document de travail pour chercheurs que comme un manuel) ; en un mot Laurent était plus attaché au savoir-faire qu'au faire savoir. Le *Traité* contribuera ainsi à former de nombreux chimistes mais également à la confusion [46], d'autant plus que Gerhardt n'a pas la reconnaissance facile, ce que lui feront remarquer aussi bien Laurent lui-même que Williamson à propos de sa théorie des types. Que dire encore de l'appréciation formulée par Gerhardt dans une lettre à Chancel : « […] *aujourd'hui il s'agit d'édifier. Or, je ne pense pas que sous ce dernier rapport les idées de Laurent soient conformes aux besoins actuels de la science* » [47] ; appréciation qui manque quelque peu d'élégance exactement un mois après la mort de celui-ci, à une époque où Gerhardt rédige son *Traité* dans lequel il va intégrer sous son nom l'essentiel des idées de Laurent et valoriser à nouveau Dumas à propos de la théorie des types chimiques ! C'est sans doute cette attitude de Gerhardt, qui cherche alors à obtenir un poste à Paris, qui fait évoquer par l'auteur (probablement Williamson) de la nécrologie de Laurent présentée devant la London Chemical Society l'ingratitude qu'a pu rencontrer celui-ci : « *He sometimes met ingratitude, even from those on whom he had conferred the greatest benefits: such ingratitude, in fact, embittered his last moments* » [48].

C'est seulement en 1896 qu'est publiée une biographie de Laurent par E. Grimaux [49], qui débute par « *Laurent et Gerhardt…* » ! Entre temps est apparu un nouveau personnage qui va marquer l'histoire de la chimie : Marcelin Berthelot. Positiviste encore plus intransigeant que Dumas, il se battra bec et ongles contre la théorie atomique et dominera la chimie française à partir des années 1860 jusqu'à sa mort en 1907.

Il n'est donc pas étonnant que Laurent, ce chimiste « *à qui tout fut refusé, et qui a fait son chef d'œuvre à partir de rien* » [43], n'ait pas obtenu de ses pairs la reconnaissance qu'il méritait.

Références

[1] Odling W., Préface anglaise à *Chemical Method*, **1855**, traduction de l'ouvrage posthume de Laurent, *Méthode de Chimie*, **1854**.
[2] Dumas J., *Leçons de Philosophie chimique*, 11 juin 1836, Gauthier-Villars, **1937**, p. 219.
[3] Laurent A., *Ann. Chim. Phys.*, **1836**, *63*, p. 215.
[4] Stumper R., *Archives de l'Institut du Grand-Duché de Luxembourg*, **1953**, *20*, p. 47.
[5] a) Jacques J., *C. R. Acad. Sc.*, **1997**, *324*, p. 275 ; b) Scheidecker-Chevalier M., *Congrès National des Sociétés Historiques et Scientifiques*, Toulouse, **2001** (publication électronique du CTHS, à paraître).
[6] Laurent A., Lettre à Berzélius, 5 janvier 1844, Söderbaum H.G., *Berzelius J, Lettres publiées au nom de l'Académie Royale des Sciences de Suède*, **1920**, *t. 7*, p. 206.
[7] Jacques J., *L'Act. Chim.*, **2001**, *242*, p. 46.
[8] Gérard C., *L'Act. Chim.*, **2002**, *250*, p. 38.
[9] Dumas J., *J. Pharm. Chim.*, **1834**, *20*, p. 261.
[10] Blondel Mégrelis M., *L'Act. Chim.*, **2003**, *268*, p. 50.
[11] Berzélius J., *Essai sur la Théorie des Proportions chimiques et sur l'Influence chimique de l'Electricité*, Méquignon-Marvis, Paris, **1819**.
[12] Laurent A., *Méthode de Chimie*, Mallet-Bachelier, **1854**, p. 29.
[13] Laurent A., *Rev. Sc. Ind. Dr Quesneville*, **1843**, *14*, p. 74.
[14] Wurtz A., *Ann. Chim. Phys.*, **1855**, *44*, p. 275.
[15] Laurent A., *C. R. Acad. Sc.*, **1845**, *21*, p. 852.
[16] Kapoor S., *Isis*, **1969**, *60(4)*, p. 477.
[17] Scheidecker-Chevalier M., *Rev. Hist. Sc.*, **2000**, *53(1)*, p. 133.
[18] a) Laurent A., *Ann. Chim. Phys.*, **1835**, *59*, p. 376 ; b) ibid, *60*, p. 196 ; c) ibid, *60*, p. 326 ; d) ibid, **1836**, *61*, p. 125.
[19] Laurent A., Thèse de chimie et de physique, Faculté des sciences, Paris, **1837** ; voir aussi [20].
[20] Jacques J., *Bull. Soc. Chim. France*, **1954**, *D54*, p. 31.
[21] Laurent A., *Rev. Sc. Ind. Dr Quesneville*, **1840**, *1*, p. 339.
[22] Berzélius J., *C. R. Acad. Sc.*, **1838**, *6*, p. 629.
[23] a) Dumas J., *C.R. Acad. Sc.*, **1838**, *6*, p. 647 ; b) ibid, **1840**, *10*, p. 149.
[24] Baudrimont A., *C. R. Acad. Sc.*, **1840**, *10*, p. 325.
[25] Laurent A., *C. R. Acad. Sc.*, **1840**, *10*, p. 409 ; le même texte est publié dans *Rev. Sc. Ind. Dr Quesneville*, **1840**, *1*, p. 53.
[26] a) Laurent A., *Rev. Sc. Ind. Dr Quesneville*, **1841**, *5*, p. 117 ; b) ibid, **1843**, *12*, p. 175 ; c) ibid, *14*, p. 313 ; d) ibid, *14*, p. 556.
[27] Blondel-Mégrélis M., *Dire les choses, Auguste Laurent et la Méthode Chimique*, Ed. Vrin, **1996**.
[28] a) Laurent A., *C. R. Acad. Sc.*, **1844**, *19*, p. 1089 ; b) *Actes Académie Royale des Sciences, Belles Lettres et Arts de Bordeaux*, **1845**, *7(1)*, p. 5.
[29] Laurent A., *Ann. Chim. Phys.*, **1848**, *22*, p. 97.
[30] a) Gmelin L., *Traité de Chimie*, Ed. Winter, **1846** ; b) cité par Gerhardt C., *J. Pharm. Chim.*, **1847**, *11*, p. 306.
[31] Gerhardt C., *Ann. Chim. Phys.*, **1840**, *72*, p. 184.
[32] Bineau A., *Ann Chim. Phys.*, **1838**, *67*, p. 225.
[33] Laurent A., *Ann. Chim. Phys.*, **1837**, *66*, p. 136.
[34] Gerhardt C., *Ann. Chim. Phys.*, **1843**, *8*, p. 238.
[35] Novitski M., *Auguste Laurent and the Prehistory of Valence*, Harwood Academic Publishers, **1992**.
[36] a) Gerhardt C., *Rev. Sc. Ind. Dr Quesneville*, **1842**, *10*, p. 145 ; b) *Rev. Sc. Ind. Dr Quesneville*, **1843**, *12*, p. 592.
[37] Gerhardt C., *Ann. Chim. Phys.*, **1843**, *7*, p. 129 et [36].
[38] Laurent A., *Ann. Chim. Phys.*, **1846**, *18*, p. 266.
[39] Avogadro A., *J. Phys. Chim. Hist. Nat.*, **1811**, *73*, p. 58. Dumas va occulter les travaux d'Avogadro au profit de ceux de son ami Ampère, dans ce qui sera en France d'abord l'hypothèse d'Ampère, puis celle d'Ampère et Avogadro, puis enfin à la suite des efforts de Cannizzaro, celle d'Avogadro ; sur l'approche comparée des deux chercheurs, voir Scheidecker-Chevallier M., *Rev. Hist. Sc.*, **1997**, *50(1-2)*, p. 159.
[40] Laurent A., *C. R. Acad. Sc.*, **1844**, *19*, p. 316.
[41] Dumas J., Malaguti F., Leblanc F., *C. R. Acad. Sc.*, **1847**, *25*, p. 656.
[42] a) Laurent A., Gerhardt C., *C. R. Acad. Sc.*, **1848**, *27*, p. 13 ; b) *C. R. Acad. Sc.*, **1848**, *27*, p. 165 ; c) *J. Pharm. Chim.*, **1848**, *14*, p. 130 ; d) *Ann. Chim. Phys.*, **1848**, *24*, p. 163.
[43] Nicklès J., *Am. J. Sc.*, **1853**, *16*, p. 103.
[44] Wurtz A., *Le Moniteur Scientifique*, **1862**, *4*, p. 473.
[45] a) Gerhardt C., *J. Pharm. Chim.*, **1848**, *14*, p. 63 ; Gerhardt C., *Introduction à l'Étude de la Chimie*, Chamerot, **1848**.
[46] de Milt C., *Chymia*, **1953**, *4*, p. 85.
[47] Gerhardt C., Lettre à Chancel, 16 mai 1853, *Charles Gerhardt, sa vie, son œuvre, sa correspondance*, E. Grimaux, C. Gerhardt, Masson, **1900**, p. 243.
[48] Anonyme, *J. Chem. Soc.*, **1855**, *7*, p. 144.
[49] Grimaux E., *Rev. Sc.*, **1896**, *6*, p. 203.
[50] Dumas J., *Mémoires Acad. Sc.*, **1835**, *(2)15*, p. 519.
[51] Laurent A., *Rev. Sc. Ind. Dr Quesneville*, **1842**, *9*, p. 5.

Christian Gérard
est maître de conférences à l'Université de Reims Champagne-Ardenne*.

* Université de Reims Champagne-Ardenne, Institut de Chimie Moléculaire de Reims (UMR CNRS 6229), Groupe de Chimie de coordination, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2. Courriel : christian.gerard@univ-reims.fr

La diffusion des idées d'Auguste Laurent (1807-1853)

Josette Fournier

Résumé Auguste Laurent (1807-53), considéré comme le fondateur de la chimie organique, a publié ses mémoires les plus originaux dans la *Revue scientifique du Dr Quesneville* entre 1840 et 1845.
Mots-clés Histoire, Quesneville, Laurent, Gerhardt, chimie organique.

Abstract Auguste Laurent (1807-53) is regarded as the founder of organic chemistry; he published his most inventive papers in the *Revue scientifique du Dr Quesneville*, between 1840 and 1845.
Keywords History, Quesneville, Laurent, Gerhardt, organic chemistry.

Un éditeur indépendant

Gustave-Augustin Quesneville (1810-89) a été l'éditeur des principales publications d'Auguste Laurent. Chimiste, médecin et pharmacien, indépendant des obédiences académiques, il était redouté des puissants pour sa franchise et son audience. À sa mort survenue le 14 novembre 1889, selon la rédaction du journal qu'il dirigeait [1], « *Un des principaux titres du Docteur Quesneville à la reconnaissance des savants français, et celui dont il était le plus fier, est la création, en 1840, de la* Revue scientifique et industrielle. »

La deuxième série de la *Revue du Dr Quesneville*, commencée en 1844, s'intitulait *Revue scientifique et industrielle, ou travaux des savants et des manufacturiers de la France, de l'Allemagne et de l'Angleterre*. En 1857, elle reparaissait sous le titre de *Moniteur scientifique du chimiste et du manufacturier* et se recentrait sur la physique, la chimie, la pharmacie et l'industrie.

La *Revue scientifique*, puis le *Moniteur*, étaient destinés à tenir les lecteurs informés du mouvement scientifique et industriel dans la médecine, l'hygiène, les sciences physiques, la pharmacie, l'économie rurale et domestique, l'industrie française ou étrangère. Le Docteur Quesneville y insérait des comptes rendus de sociétés savantes, des traductions de mémoires allemands et anglais, et des travaux originaux d'auteurs repoussés ailleurs qui venaient le solliciter. À la fin, le *Moniteur* s'était resserré dans le domaine de la chimie industrielle.

Son fondateur accueillait et diffusait volontiers les idées originales ; républicain, il ouvrait ses colonnes aux chimistes qui partageaient ses convictions, rebelles au clientélisme et les moins conformistes, et prenait au besoin leur défense. C'est ainsi qu'en 1858, il disculpait Gerhardt [2], accusé par Louis Figuier de s'être approprié les idées de Laurent [3]. Il mettait en relation ces chimistes entre eux et avec les chimistes étrangers.

Charles Gerhardt, Ferdinand Hoefer, Alfred Naquet, Jérôme Nicklès, Jacques Arnaudon et surtout Auguste Laurent, furent de ses collaborateurs.

Les publications de Laurent dans la *Revue scientifique*

La période pendant laquelle Laurent publie dans la *Revue scientifique* est sa période la plus productive. Il est à Bordeaux (1839-45). Grimaux [4] repère trois grands axes dans ses recherches : l'étude du goudron de houille, qui l'amène à la découverte du phénol et de ses dérivés, l'étude de l'indigo, et l'extension de ses travaux sur la série du naphtalène.

Jacques a établi une liste des publications de Laurent [5]. On relève, dans la *Revue scientifique*, quatre titres en 1840 dont trois sont des lettres de réclamations contre Dumas au sujet de la théorie des substitutions [6]. Le débat ne reste pas circonscrit aux deux protagonistes puisque Baudrimont, Persoz, Couerbe, Liebig et Berzélius s'en mêlent. Le quatrième titre de Laurent est un *Mémoire sur de nouvelles combinaisons azotées et sulfurées du benzoïle* [7], extrait du *Journal de l'Institut* (29 octobre 1840), enfin constructif. Ce mémoire a été publié *in extenso* dans les *Annales de chimie* et les *Annalen der Chemie und Pharmacie* de Liebig l'année suivante. En 1841, ce sont six titres. Laurent rompt encore des lances, avec Gerhardt et Marignac de Genève. Cependant, la *Revue scientifique* a la primauté ou la simultanéité de la publication du *Mémoire sur le phényle et ses dérivés* (découverte du phénol), des *Recherches* et *Nouvelles recherches sur l'indigo*, qui sont considérées par Berzélius comme le meilleur travail de recherche expérimentale en chimie végétale depuis la découverte du radical benzoyle par Liebig et Wöhler, et du long mémoire *Sur les acides nitrobromophénisique et ampélique, le chlorophényle, la chloralbine ; sur les rapports qui existent entre la composition de quelques substances organiques et leurs formes cristallines : sur les formes cristallines de quelques composés de la série phénique*. Laurent écrit : « *Dans les corps obtenus par substitution équivalente, les atomes ou mieux les équivalents, sont disposés comme dans le corps qui leur a donné naissance, et en général cette disposition semblable est accusée par une même forme cristalline* ». En 1842, Laurent bataille avec Erdmann. On

compte onze titres dans la *Revue scientifique* avec plusieurs mémoires originaux, dont les 20e, 30e et 31e *Mémoires sur les types ou radicaux dérivés (qui n'ont pas été inventés par M. Dumas)*, dans lesquels se trouve l'historique des recherches sur les séries du phényle, de l'indigo et du naphtalène : Laurent confirme sa position doctrinale contre les équivalents jugés incompatibles avec la théorie atomique, et sa conviction que « *dans certains corps, où le chlore joue le rôle de l'hydrogène, il est isomorphe avec lui ; le corps chloré et celui dont il dérive ont exactement la même constitution* ». C'est ce qui distingue sa théorie des substitutions de celle de Dumas. Selon R. Stumper [8], Laurent et Gerhardt se sont rencontrés en 1843 grâce à Quesneville : C'est à lui, « […] *l'éditeur de la* Revue scientifique, *que revient le mérite d'avoir mis les deux adversaires en présence en octobre 1843 ; l'entrevue fut des plus cordiales et ne tarda pas à porter ses fruits, bien qu'il fallût attendre encore des mois avant qu'un accord complet de leurs idées eût lieu* ».

Gerhardt avait critiqué les formules attribuées par Laurent à des produits d'oxydation de l'essence d'estragon : l'acide draconique et l'acide nitrodraconique (1842). Laurent reconnut ses erreurs et adopta les nouveaux équivalents de Gerhardt. En 1843, on trouve cinq titres de Laurent dans la *Revue*, dont la *Théorie des radicaux* [9], et trois mémoires sur la série naphtalique. Selon Grimaux, c'est la multitude de noms nouveaux dont il se sert qui a nui à la diffusion de ses idées ; pour Ladenburg [10], il « *devint de moins en moins intelligible, surtout par la nomenclature qu'il était presque seul à employer* ». Ses quatre grands mémoires (1842 et 1843) *Sur la série naphtalique* réunissent ses travaux sur les dérivés chlorés, bromés et nitrés du naphtalène ; Laurent modifie ses formules, il considère maintenant le tétrachlorure $C_{10}H_8Cl_4$ non plus comme un chlorhydrate de naphtalène bichloré $C_{10}H_6Cl_2$, 2 HCl, mais comme un composé d'addition. Ces mémoires se terminent par des tableaux dans lesquels il classe les combinaisons en les rapportant à l'hydrocarbure générateur : c'est le principe que nous avons conservé. En outre, il institue les « séries de combinaisons » dérivées d'un corps, c'est-à-dire ses propriétés chimiques, comme un outil de connaissance de sa constitution, à côté du volume, de la chaleur spécifique et de l'isomorphisme.

En 1844, on relève neuf titres, dont une *Note sur la constitution de l'aniline*. En février 1845, commencent à paraître les *Comptes rendus mensuels des travaux chimiques*, co-édités par Laurent et Gerhardt, et Laurent devient aussi correspondant de l'Académie des sciences le 11 août, ce qui lui offre un accès plus aisé aux *Comptes rendus* de cette institution. On ne relève que trois titres dans la *Revue scientifique de Quesneville*, parmi lesquels sa publication *Sur l'amarine*. 1846 est l'année de la grande querelle contre Liebig, lequel, moins de deux ans auparavant, avait reçu Laurent à Giessen avec de grands égards. La traduction par Jourdan du pamphlet de ce dernier contre Gerhardt et Laurent paraît dans la *Revue scientifique* à la mi-février : « *Depuis l'année dernière, deux chimistes français se sont associés ensemble pour exercer une nouvelle espèce de judicature.* […] *Je regarde M. Laurent comme l'un des chimistes de notre époque qui ont le plus de talent et d'esprit ; mais la nature l'a doué d'une envie démesurée de dominer et d'une jalousie implacable, dirigée surtout contre ses compatriotes* ». L'aptitude de Laurent à remettre en question ses résultats et à se réconcilier avec ses adversaires témoigne, au contraire, d'une émouvante humilité et infirme ce jugement. C'est Laurent qui répond avec une juste indignation : « *La diatribe que M. Liebig vient de publier contre M. Gerhardt et contre moi est tellement ignoble, que ce n'est qu'avec la plus profonde répugnance que je prends la plume pour y répondre* ». Cette même année, Laurent établit les définitions de l'atome et de la molécule ; on note quatre titres parmi lesquels son mémoire *Sur l'isomorphisme*. En 1847, quand paraît son *Précis de cristallographie*, on relève deux titres, dont celui *Sur les silicates*. En 1848, Laurent est nommé essayeur à la Monnaie de Paris, il n'y a rien de lui dans la *Revue de Quesneville*. En 1849, on note encore deux titres, ce sont les derniers dans la *Revue scientifique*.

Après 1846, ses préférences sont passées au *Journal de Pharmacie*, et aux *Comptes rendus des Travaux de Chimie* dont trois années seulement sont parues sous les noms associés de Gerhardt et Laurent : 1845, 1849 et 1850, imprimée au bureau de la *Revue scientifique* à l'adresse de Quesneville. La correspondance de Laurent et Gerhardt [11] montre que Laurent reconnaît ce qu'il doit au libéralisme du Dr Quesneville, sans s'illusionner sur le risque qu'il prend en publiant ses mémoires dans un journal qui peut paraître laxiste et dispersé. Le 15 septembre 1845, il écrit : « *Je ne sais pas encore si j'enverrai mes mémoires aux Annales ou à Quesneville. Je penche pour ce dernier parce que j'aurai mes coudées franches* » ; et le 29 octobre, à la recherche d'un éditeur pour son mémoire sur les combinaisons azotées : « *Mais je ne sais dans quel journal je dois le faire. Quesneville ? C'est bien gâchis. Les Annales ? On ne peut y dire tout ce que l'on veut* ».

La diffusion des idées de Laurent

Pourtant les idées de Laurent atteignent l'Europe et y sont adoptées avant même d'être acceptées en France [12]. En effet, selon Maurice Daumas [13] : « *En 1846, l'essentiel de la réforme était effectuée* ». Alexander William Williamson (1824-1904) s'était converti aux idées de Laurent et Gerhardt pendant son séjour à Paris (1846-49). Leopold Gmelin (1788-1853) adoptait la classification de Laurent en 1848, son ouvrage [14], traduit en anglais [15], faisait connaître les travaux des deux Français dans tous les laboratoires allemands et anglais. Leurs idées seront réintroduites en France, notamment par les chercheurs russes qui fréquentent la Société chimique de Paris dès sa fondation [16]. Ainsi à la séance du 22 décembre 1857, Chichkoff présente Bouttleroff, et le 20 novembre 1858 [17], Bekétoff, professeur à l'Université de Kharkoff, « *communique un résumé de ses recherches sur l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure de benzoïle* » : c'est la première communication à la Société exprimée en notation atomique, encore inemployée en France. Bekétoff est admis dans la Société le 14 décembre, en même temps que son compatriote Harnitky de l'Université de Kharkoff. Le 11 janvier 1859, la Société enregistre l'adhésion d'Andréeff, venu de Saint-Pétersbourg.

Le 8 février, Harnitski expose en notation atomique ses recherches au sujet de « *l'action du chloroxyde de carbone sur l'aldéhyde* ». Bouttleroff (1828-1886) [18] avait été l'élève de Zinin (1812-80), à Kazan, avant que celui-ci parte à Saint-Pétersbourg (1848). Il expliquait son adhésion aux idées de Laurent et Gerhardt par la formation qu'il avait reçue de son maître : « *De courtes entrevues suffirent* […] *pour que ce temps fît époque dans mon développement. M. Zinin me montra l'importance de la doctrine de Laurent et Gerhardt, m'indiqua leurs ouvrages récemment publiés, la* Méthode de

chimie *du premier, et le* Traité de chimie organique *du second, et me conseilla de suivre dans l'enseignement le système de Gerhardt. Je suivis ses conseils, qui me firent tant avancer dans la voie de la science, que mon séjour à l'étranger en 1857-1858 (y compris les cinq mois passés à Paris) me transforma d'élève en savant* ».

Les travaux de chimie organique préparative de Laurent ont contribué de façon décisive à l'émergence de la chimie organique avec la série du naphtalène.

Jacques [19] lui attribuait deux grandes idées modernes : la possibilité de connaître l'arrangement des atomes et la négation de la force vitale – deux idées qui le distinguent radicalement de Gerhardt, plus préoccupé de classification rationnelle. Delacre [20] lui reconnaissait aussi ces deux idées absolument neuves : à savoir que la place d'un atome est plus déterminante que sa nature, et sa classification fondée sur les hydrocarbures. Enfin, selon Kapoor [21], ses idées étaient largement assimilées dès 1839, y compris en France par Dumas, et malgré l'opposition nationaliste de Liebig, par les chimistes allemands et anglais vers 1845.

On peut donc conclure que si la personne de Laurent est restée dans l'ombre [22], ses idées, publiées dans la *Revue scientifique du Dr Quesneville*, ont été rapidement et largement assimilées.

Références

[1] *Le Moniteur scientifique*, **1889**, *33-34*, p. 1402-1414.
[2] *Le Moniteur scientifique*, **1858**, *1*, p. 654.
[3] Figuier L., La Presse, 24 avril 1858, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, **1855**, *t. XXVII*, p. 122-134.
[4] Grimaux E., *Revue scientifique* (Revue rose), **1896**, *VI*, p. 161-170 et 203-209.
[5] Jacques J., *Archives, Institut Grand-Ducal de Luxembourg*. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques, **1955**, *22*, p. 11-35.
[6] *Revue scientifique*, **1840**, *I*, p. 5.
[7] *Revue scientifique*, **1840**, *III*, p. 252-260.
[8] Stumper R., *Archives*, *Institut Grand-Ducal de Luxembourg*, Section des sciences, nouvelle série, **1951-1953**, *t. XX*, p. 43-93.
[9] *Revue scientifique*, **1843**, *12*, p. 175-183.
[10] Ladenburg A., *Histoire du Développement de la Chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos Jours*, Hermann & fils, Paris, **1911**, p. 134.
[11] *Correspondance de Charles Gerhardt publiée et annotée par Marc Tiffeneau*, t. 1, *Laurent et Gerhardt*, Masson et Cie, Paris, **1918**.
[12] Rocke A.J., The quiet revolution of the 1850s, *Chemical Sciences in the Modern World*, S.H. Mauskopf (ed), Univ. Pennsylvania Press, Philadelphie, **1993**, p. 87-118.
[13] Daumas M., *Chymia*, **1948**, *I*, p. 55-65.
[14] Gmelin L., *Handbuch der Chemie*, 13 vol., Heidelberg, **1843-1870**.
[15] Gmelin L., *Handbook of Chemistry*, 19 vol., **1848-1872**.
[16] Archives de la Société Française de Chimie.
[17] *Société chimique de Paris, Bulletin des séances 1858-1860*, publié par A. Wurtz et F. Le Blanc, Paris, **1860**.
[18] a) Organiciens russes au dix-neuvième siècle, *L'Act. Chim.*, oct. **1974**, p.41-43 ; b) Alexeyeff M., Notice nécrologique sur A.-M. Boutlerow, *Bull. Soc. Chim. Paris*, **1887**, *48*, V-X.
[19] a) Jacques J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1954**, D31-D39 ; b) Jacques J., *Rev. Hist. Sci.*, **1953**, *VI*, p. 329-349.
[20] Delacre M., *Histoire de la Chimie*, Gauthier-Villars, Paris, **1920**, p. 416.
[21] Kapoor S.C., in Ch. C. Gillispie, *Dictionary of Scientific Biography*, p. 54-61.
[22] Blondel-Mégrelis M., Auguste Laurent (1807-1853) : chimiste bicentenaire et inconnu, *L'Act. Chim.*, **2007**, *314*, p. 36-43.

Josette Fournier*
est professeur hors classe des universités.

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

La Fondation de la Maison de la Chimie tombe en enfance

Ambiance d'arbre de Noël, ce vendredi 7 novembre à La Maison de la Chimie : vingt-cinq gamins de Paris ou de Marseille (CM1-CM2) sont venus glorifier la chimie – mais point de feu d'artifice, de bonbonnière explosive ou de peinture maquillante ; beaucoup plus moderne… : le jeu électronique « Super Kimy » !
Bernard Bigot, président de la Fondation et Bernard Chambon, président de l'Union des Industries Chimiques (UIC) inauguraient ce jeu dont la mise en ligne est maintenant effective. Aboutissement d'un effort de deux années destiné à promouvoir la chimie dans les écoles primaires.

Trois temps dans cet après-midi. Le réalisateur du jeu, l'entreprise ParaSchool, a d'abord résumé ce copieux travail en ses trois phases : conception (choix de thèmes et de scénarios avec les experts chimistes), construction d'un catalogue graphique (invention des personnages, représentation des objets – les « scientifiques » comme les « quotidiens »), réalisation (développement du graphisme, montage du jeu). Deuxième temps : utilisation effective du jeu – les élèves se sont succédés à la console : faire apparaître les questions de « Super Kimy », puis s'interroger et discuter entre eux et avec les professeurs sur les réponses possibles. Troisième temps : avis des experts pédagogiques présents sur l'opération « Super Kimy » à la lumière des réactions observées chez les élèves.

Ce qu'on a aimé :
- l'intelligence de la sélection des dix thèmes proposés – de l'environnement, aux énergies nouvelles et au médicament –, évidemment des thèmes sur lesquels les enfants sont prêts à se motiver ;
- le rythme dynamique de ce jeu : difficile de s'ennuyer.

Ce qu'on a moins aimé :
- la voix de crécelle de Super Kimy – dure à supporter pour de vieilles oreilles, mais paraît-il exactement ce que les enfants comprennent…

Ce qu'on a compris :
- le jeu sensibilise à la chimie mais l'élève n'« apprend » pas la chimie. C'était bien le but de l'opération. On n'a pas de définition de la chimie, mais on sait que c'est « quelque chose » qui est relié à la solution de tous les problèmes !

Opération réussie, par conséquent ? On peut le penser en voyant l'accueil très positif des enfants présents. Également en observant que l'outil pourra être décliné en versions avancées pour le collège, pour le lycée. Que les universités se préparent dès maintenant : on annonce une abondance de vocations pour la chimie… dans quelque temps.

Paul Rigny

• www.superkimy.com

Prix et distinctions

Prix Irène Joliot-Curie 2008

Créé en 2001, le prix Irène Joliot-Curie est destiné à promouvoir la place des femmes dans la recherche et la technologie en France, et à mettre en lumière les carrières exemplaires de femmes de science qui allient excellence et dynamisme. La Mission pour la Parité du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche est chargée de son organisation.

Parmi les lauréates récompensées en 2008, **Catherine Langlais**, une spécialiste de la chimie du solide, de l'optique ou encore des mécaniques et sciences des matériaux, a reçu le prix du « parcours femme entreprise ». Ingénieur des mines de Nancy, elle mène ses recherches au sein du groupe Saint-Gobain depuis plus de trente ans. À la direction générale de Saint-Gobain Recherche depuis 2000, elle œuvre au quotidien pour une meilleure représentation des nouvelles générations de chercheuses.

- http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid22724/ceremonie-remise-prix-irene-joliot-curie-2008.html

Les lauriers de l'INRA 2008

Réalisée par Karen Finkelstein (École nationale supérieure des Beaux-Arts, Paris), l'œuvre d'art en bronze, à la forme inspirée de l'ADN, rappelle l'enjeu alimentaire mondial symbolisé par les épis de blé, et les enjeux de l'agriculture et de l'environnement représentés par les collines et les champs labourés.

Créés en 2006, les lauriers de l'INRA récompensent la créativité et les compétences exceptionnelles rencontrées en recherche agronomique. Parmi les lauréats 2008, **Christelle Lopez** (UMR Science et technologie du lait et de l'œuf, INRA Rennes) a reçu le laurier « Jeune chercheur » pour le développement de méthodes innovantes pour explorer *in situ* dans le lait et ses produits dérivés l'organisation et les propriétés des lipides, lesquels déterminent les qualités sensorielles et nutritionnelles des produits laitiers. Cette jeune chargée de recherche coordonne le projet « Agilait », soutenu par l'ANR, avec des chercheurs de l'INRA, du CNRS et de l'Inserm, et des industriels laitiers.

- http://www.inra.fr/les_hommes_et_les_femmes/portraits/tous_les_portraits/christelle_lopez

À propos du prix du CEA 2008 de l'Académie des sciences

Le département Chimie du CNRS a mis en ligne le parcours scientifique des trois lauréats – Jean Riess, Paul Rigny et Alain Tressaud – qui ont reçu ce prix de l'Académie des sciences pour leurs travaux concernant des aspects variés de la chimie du fluor et des produits fluorés : synthèse et utilisation des composés perfluorocarbonés comme substituts du sang, caractérisation fine par techniques de résonance (RMN, RPE) des produits fluorés solides de l'uranium, nouvelles familles de matériaux inorganiques fluorés à propriétés physiques remarquables.

- http://www.cnrs.fr/chimie/communication/documents/cea.htm
(voir *L'Act. Chim.*, **2008**, *322*, p. 47).

Recherche et développement

Pourquoi le manteau terrestre est-il conducteur ?

Depuis une trentaine d'années, les scientifiques ne savent pas comment expliquer la conductivité du manteau terrestre. Ce dernier est en effet traversé par des courants électriques naturels à des profondeurs situées entre 70 et 350 km. Or l'olivine, un minéral qui est le principal constituant du manteau supérieur, s'avère complètement isolant. Pour expliquer ces phénomènes, les chercheurs de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO, CNRS/Université de Tours/Université d'Orléans) se sont intéressés aux carbonates liquides, l'une des formes de carbone les plus stables au sein du manteau, avec le graphite et le diamant. Le volcan des Massaï en Tanzanie est le seul endroit au monde où l'on peut les observer. Ailleurs, ces carbonates sont dissous dans les

Image du volcan des Massaï, le Oldoinyo Lengia (Tanzanie), avec en blanc, une coulée de carbonate liquide récente, et image du lac de lave illustrant le caractère très fluide de ces laves aux extraordinaires propriétés électriques.
© Hannes Mattsson, ETH Zurich.

basaltes et émis dans l'atmosphère sous forme de CO_2. Sur la base de mesures en laboratoire menées à l'unité CEMHTI du CNRS, les chercheurs ont établi la forte conductivité des carbonates fondus, qui excède d'un facteur 1 000 celle du basalte, jusqu'alors reconnu comme étant le seul conducteur potentiel dans le manteau. Ils expliquent la conductivité du manteau terrestre par la présence de petites quantités de carbonates liquides baignant entre les grains de la roche solide. De prime importance pour quantifier le cycle du carbone qui joue un rôle majeur dans l'effet de serre, ces résultats n'ont pas d'équivalent. En effet, la teneur en CO_2 émise par le volcanisme n'avait encore jamais pu être évaluée à la source (au niveau du manteau). Enfin, les mesures électriques effectuées par cette équipe sur les carbonates liquides trouvent un intérêt dans le domaine des énergies propres puisque ces matériaux peuvent être utilisés comme électrolytes dans des piles à combustible de haute température (ex : carbonate de lithium).

Ce travail a été financé grâce à un projet ANR « Jeune chercheur », piloté par Fabrice Gaillard. Ce dernier espère poursuivre ses études sur les électrolytes liquides *via* un prochain projet ANR et lever ainsi une partie du voile sur les nouvelles hypothèses formulées.

• Pour en savoir plus :
http://www2.cnrs.fr/presse/communique/1471.htm
Contact chercheur : gaillard@cnrs-orleans.fr
Réf. : Gaillard F., Malki M., Iacono-Marziano G., Pichavant M., Scaillet B., Carbonatite melts and electrical conductivity of the asthenosphere, *Science*, 28 novembre **2008**.

Quand vitesse de solvatation ne rime pas avec viscosité du solvant

Le processus de solvatation est un phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'un composé chimique dans un solvant liquide. Les espèces dissoutes sont entourées par des molécules de solvant qui ont une affinité pour elles. Comprendre comment ces molécules de solvant interagissent avec l'espèce dissoute est essentiel pour prédire la réactivité chimique des molécules solvatées. Des chercheurs du Laboratoire de chimie physique (CNRS/Université Paris-Sud 11, Orsay) viennent de montrer que, contrairement à toute attente, la vitesse de la solvatation dans un solvant, en l'occurrence le glycérol, n'est pas directement liée à la viscosité mais dépend fortement de la structure moléculaire du solvant.

• Pour en savoir plus :
http://www.cnrs.fr/chimie/communication/direct_labos/mostafavi.htm

De nouvelles lignes de lumière à l'ESRF

Le Conseil d'administration de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) a voté en novembre dernier le lancement d'un programme d'extension de 177 millions d'euros sur les sept prochaines années (2009-2015). Ce programme prévoit le développement de nouvelles installations à la pointe des techniques actuelles, qui entreront progressivement en service dès 2011. Plus de dix mille scientifiques de toute l'Europe bénéficieront ainsi à Grenoble de ces lignes de lumière qui permettent de déterminer structures et propriétés à l'échelle atomique, avec une résolution et une précision inégalées. Les cinq principaux objectifs du programme portent sur les nanosciences et les nanotechnologies, la biologie structurale et les sciences de la vie, les processus moléculaires ultra-rapides, la science en conditions extrêmes et l'imagerie par rayons X.

Vue aérienne du site de recherche EMBL-ESRF-ILL.
Photo Denis Morel.

• http://www.esrf.fr/AboutUs/Upgrade/Start

Appels à projets européens

La Commission européenne a lancé un certain nombre d'appels à propositions dans le cadre du 7e Programme cadre de recherche et développement et du 7e Programme cadre Euratom. Parmi les thèmes retenus : nanosciences, nanotechnologies, matériaux, environnement, sources d'énergie renouvelables, technologies de l'information et de la communication, fission nucléaire et radioprotection.

• http://cordis.europa.eu/fp7/calls/

Appel à projets Recyclage

L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) lance un appel à projets de recherche et développement recyclage sur l'optimisation de procédés industriels, la mise au point de nouvelles technologies pour diversifier améliorer, pérenniser ou créer des filières de recyclage des matériaux issus des DEEE (déchets d'équipements électriques et électroniques), VHU (véhicules hors d'usage) et textiles, mais aussi de tri de tout type de déchets solides dans un souci de respect de l'environnement et de maîtrise des coûts. Cette consultation ne concerne pas le réemploi ni les traitements thermiques ou la valorisation sous forme de combustible.

Date limite de dépôt des candidatures : 2 mars 2009

• http://www.ademe.fr (rubrique « Actualités », puis « Appels à propositions »)

Industrie

Roquette : déjà 75 ans

L'histoire a commencé en 1933 lorsque deux frères, Dominique et Germain Roquette, se lancèrent dans l'extraction de la fécule de pomme de terre. Aujourd'hui, le groupe Roquette, toujours détenu à 100 % par un actionnariat familial (son président est Marc Roquette), est leader mondial des polyols et l'un des premiers transformateurs mondiaux de l'amidon (n° 2 européen, n° 4 mondial). Présent dans le monde entier au travers de 30 implantations dont 18 sites de production, le groupe emploie plus de 6 000 collaborateurs dont 3 600 en France. En 2007, Roquette a réalisé un chiffre d'affaires de plus de 2,5 milliards d'euros, en croissance de 50 % sur les dix dernières années. Chaque année, 6 millions de tonnes de matières premières renouvelables – maïs, blé, pomme de terre, pois, et demain les micro-algues, une nouvelle filière au service de la nutrition et de la santé – sont transformées en plus de 650 produits dérivés de l'amidon pour les industries de la nutrition humaine et animale, du papier-carton, de la pharmacie-cosmétologie ou de la biochimie.

Vue intérieure de Lestrem (Nord-Pas de Calais), siège et principale unité industrielle du groupe (Roquette Frères SA – Tous droits réservés, pour tout pays).

Soucieux d'affirmer son indépendance et de conforter sa position de leader tout en innovant et en se diversifiant, le groupe a choisi de se développer selon deux axes stratégiques : la chimie du végétal et la nutrition-santé. Pour ce faire, il investit plus de 40 millions par an dans la R & D. Deux programmes ont déjà été primés par Oséo Innovation : BioHub, pour le développement de nouvelles molécules issues notamment de procédés biotechnologiques, et AlgoHub, un programme multidisciplinaire consacré aux micro-algues. Avec ce dernier, Roquette et ses partenaires entendent étudier la biodiversité, développer des bioréacteurs à micro-algues et produire des micronutriments et ingrédients à haute valeur ajoutée.

• Source : Roquette.

Prudence pour 2009

Évolution en volume en %/an	Réelle 2007	Estimée 2008	Prévision 2009
Chimie minérale	0	- 5,7	- 0,3
Chimie organique	4,1	- 1,3	- 2
Spécialités chimiques	7,1	1,5	0
Savons, produits d'entretien et parfums	6,3	0,3	0,6
Chimie hors pharmacie en France	**4,9**	**- 0,7**	**- 0,8**
Chimie hors pharmacie en Europe	**2,2**	**- 0,6**	**- 1,3**

Perspectives de l'industrie chimique en France[1] et en Europe[2] (sources : UIC[1] et CEFIC[2]).

La détérioration persistante de la conjoncture internationale (crise financière aux États-Unis, flambée du coût des matières premières et de l'énergie, force de l'euro) conduit l'Union des Industries Chimiques (UIC) à anticiper une baisse de la production chimique en France en 2008, avec des perspectives 2009 incertaines. Reconnue comme un secteur stratégique pour l'économie française, l'industrie chimique doit poursuivre les efforts engagés pour améliorer sa compétitivité afin de répondre, par l'innovation, aux grands enjeux économiques à court et moyen termes.

• Source : UIC (24 novembre 2008).

Sécurité-Environnement

Maîtriser les rayonnements ionisants

L'utilisation de ces rayonnements ne touche pas uniquement le secteur électronucléaire ; la recherche scientifique, l'agroalimentaire ou encore la chimie tirent aussi profit des avancées rendues possibles par la maîtrise de la radioactivité. C'est pourquoi l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) a mis en ligne un dossier complet sur les rayonnements ionisants et la radioprotection pour mieux évaluer les risques et mettre en œuvre des solutions de prévention.

• http://www.inrs.fr/dossiers/radioprotection.html

Le nouvel étiquetage des produits chimiques

Le règlement « CLP » (« classification, labelling and packaging ») a été adopté le 28 novembre dernier par le Conseil de l'Union européenne. Le système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH)* entre donc en application. Une période de transition va permettre la mise en œuvre progressive de ce nouveau système qui abrogera, en 2015, les directives européennes actuellement appliquées.

• Pour en savoir plus :
* Voir *L'Act. Chim.*, **2008**, *319*, p. 48.
http://www.inrs.fr/dossiers/sgh.html

La chimie au quotidien

Un nouveau pôle « Science et culture alimentaire »

Après la Franche-Comté en 2006, le pôle Midi-Pyrénées a été inauguré en novembre dernier, avec entre autres la présence de Marion Guillou (PDG de l'INRA), Bernard Meunier (membre de l'Académie des sciences), Hervé This (le « père » de la gastronomie moléculaire) et Philippe Behra (enseignant chercheur au Laboratoire de chimie agro-industrielle, INRA/INP Toulouse-Ensiacet), coordinateur de ce second pôle destiné à réunir les divers acteurs de la culture alimentaire (scientifiques, industriels, cuisiniers, enseignants, grand public…).

• Philippe.behra@ensiacet.fr
http://www.inra.fr/fondation_science_culture_alimentaire

Les jeudis du CNAM

Parce que les innovations et les découvertes suscitent de nouvelles interrogations, le Conservatoire national des arts et métiers organise chaque jeudi des rendez-vous de culture scientifique et technique :

- *Paroles d'auteurs* : les chercheurs prennent la plume, en partenariat avec l'Association française pour l'avancement des sciences (AFAS). À retrouver sur « Les chemins de la connaissance » sur la web radio de France Culture (www.franceculture.com).
- *Rencontres du Café des techniques* : dialogues entre chercheurs, industriels, responsables politiques, citoyens, animés par un journaliste scientifique, en partenariat avec l'AFAS (19 mars : À quand la fin du pétrole ? ; 16 avril : Adhésifs ou comment ça colle ?).
- *Qu'en savez-vous vraiment* ? : les nouvelles technologies de notre quotidien livrées chaque mois à tous les utilisateurs curieux. Ce cycle de conférences est proposé en partenariat avec le magazine *La Recherche* et retransmis en direct par les centres régionaux du CNAM (22 janvier : Les céramiques ; 26 février : Le téléphone portable ; 26 mars : Les textiles intelligents : des cosmétofibres aux texticaments).

• http://www.arts-et-metiers.net

Prix Adolphe Pacault

Appel à candidatures

La division Chimie Physique de la SCF rend hommage au professeur Adolphe Pacault, l'un des leaders de la chimie physique en France qui s'est éteint en janvier 2008.

Ce prix, qui sera décerné uniquement en 2009, récompense des contributions scientifiques remarquables en rapport avec les multiples activités menées par le professeur Pacault, dans l'esprit de ses convictions et engagements intellectuels. Pour refléter son œuvre, l'ADERA (Association pour le Développement de l'Enseignement et des Recherches auprès des universités, des centres de recherche et des entreprises d'Aquitaine, dont A. Pacault fut l'un des créateurs) financera quatre prix, chacun de 7 000 € :

• **Prix de la recherche** : pour un jeune chercheur à l'origine de contributions scientifiques fondamentales originales en physico-chimie.
Contact : jc.rayez@ism.u-bordeaux1.fr

• **Prix de la valorisation** : pour un jeune chercheur à l'origine d'innovations scientifiques en physico-chimie ayant conduit à un transfert technologique.
Contact : richetti@crpp-bordeaux.cnrs.fr

• **Prix de la vulgarisation** : pour une association ayant réalisé des actions remarquables de diffusion de la culture scientifique (physique et chimie) vers le grand public.
Contact : vincent.besnard@ac-bordeaux.fr

• **Prix d'histoire des sciences** : pour un chercheur dont les travaux et le projet de recherche contribuent à éclairer des aspects fondamentaux de l'histoire des sciences (mathématiques, physique, chimie, biologie).
Contact : p.duris@episteme.u-bordeaux1.fr

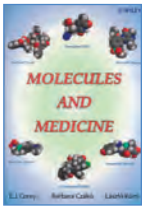
Date limite de réception des candidatures : 1er février 2009

Livres

Inorganic and organometallic macromolecules
Design and application
A.S. Abd-El-Aziz, Ch.E. Carraher Jr, Ch.U. Pittman Jr, M. Zeldin (eds)
475 p., 98,06 €
Springer, 2008

Le titre de cet ouvrage ne reflète pas exactement son contenu. Un intitulé aussi général aurait pu désigner soit un manuel didactique et exhaustif écrit par un nombre limité d'auteurs, à destination de jeunes chercheurs intéressés par le thème des macromolécules inorganiques et organométalliques, soit un recueil d'articles hautement spécialisés tirés des conférences présentées lors d'un congrès sur ce sujet : ce n'est pas le cas. Il s'agit ici d'une collection de mises au point sollicitées par les éditeurs auprès de chercheurs (41 auteurs !) spécialisés dans le domaine des macromolécules contenant des éléments généralement absents des entités organiques conventionnelles, essentiellement des métaux de transition.
Les 18 chapitres du livre ne peuvent couvrir qu'une infime partie du domaine des macromolécules inorganiques et organométalliques. Ils traitent cependant aussi bien de synthèse que de caractérisation structurale, de propriétés spécifiques ou d'applications.
Les chapitres dévolus à la synthèse de nouveaux polymères, après quelques généralités, montrent combien la présence de ces éléments limite les méthodes de polymérisation pouvant être mises en œuvre. Pour ce qui concerne l'analyse structurale de cette famille de polymères, seules la spectroscopie Mösbauer appliquée à l'étude des organostanniques et la spectrométrie de masse MALDI utilisée pour caractériser quelques entités organométalliques sont retenues.
Ce sont les applications spécifiques de ces polymères qui drainent le plus d'intérêt. En tant que matériaux ou précurseurs de matériaux, on peut noter qu'ils donnent des structures de grande stabilité thermique et conduisent à une grande variété de polymères thermostables. Certains présentent des propriétés utilisables en opto-électronique. Les applications en relation avec leur activité thérapeutique rendent ces polymères particulièrement intéressants : certains d'entre eux contenant du platine, de l'étain, du vanadium, etc. montrent des propriétés anticancéreuses, antivirales… prometteuses.
En conclusion, cet ouvrage s'adresse à des chercheurs déjà concernés par le domaine des macromolécules inorganiques ou organométalliques ou bien à des spécialistes de domaines différents, intéressés par certaines propriétés spécifiques de ces entités. Ils pourront y trouver soit des présentations d'études ciblées, soit des mises au point sur un sujet plus large, pourvues d'une bibliographie exhaustive. Il est à souligner que ces dernières sont écrites par les « éditeurs » eux-mêmes, lesquels ont dû affronter la difficulté de trouver des auteurs qui acceptent d'élargir la base de leur présentation.

Michel Fontanille



Molecules and medicine
E.J. Corey, B. Czakó, L. Kürti
254 p., 26,50 €
Wiley, 2007

Cet ouvrage se propose de fournir aux lecteurs de différents horizons les éléments de base pour comprendre facilement la chimie appliquée aux sciences de la vie, et notamment à la médecine. Il est structuré en six chapitres : Maladies inflammatoires, cardiovasculaires et métaboliques ; Maladies de l'appareil reproducteur, l'ostéoporose, glaucome et les anti-ulcéreux ; Maladies immunitaires et infectieuses ; Maladies malignes ; Maladies du système nerveux.
L'introduction, consacrée aux rappels sur les notions de stéréochimie qui conditionne la spécificité et l'efficacité, voire même les effets indésirables d'un pharmaceutique, est utile pour appréhender les éléments essentiels de la pharmacologie moderne qui se base souvent sur le modèle d'interaction du médicament vis-à-vis de sa cible thérapeutique.
Dans les chapitres suivants, les auteurs font des rappels succincts de la physiologie du système en question, de la description de son dysfonctionnement qui est à l'origine de la maladie, puis le recensement des principales molécules à visée thérapeutique. Une grande partie est consacrée à la pharmacologie de chaque molécule ainsi qu'à ses indications thérapeutiques. Enfin, les auteurs reprennent dans un glossaire les formules développées des molécules, ainsi que des termes et concepts cités dans le livre.
Cet ouvrage fait la synthèse des données de la littérature des différentes classes de médicaments, ce qui peut avantageusement compléter les autres recueils de monographies pharmaceutiques. Il est donc à recommander aux étudiants et chercheurs en sciences pharmaceutiques.

Hafid Belhadj-Tahar

Science des aliments
Vol. 1 : Stabilisation biologique et physico-chimique
Vol. 2 : Technologie des produits alimentaires
R. Jeantet, T. Croguennec, P. Schuck, G. Brulé (coord.).
Vol. 1 : 383 p., 55 €,
Vol. 2 : 456 p., 55 €
Éditions Tec & Doc, Lavoisier, 2006

Disons-le en une phrase : voici deux livres utiles… symptomatiques de plusieurs confusions qui règnent dans la « science des aliments ».
Pour éviter le *in cauda venenum* qui laisserait… un drôle de goût dans la bouche, examinons d'abord la question des confusions. Il suffit de lire le titre pour comprendre : le titre parle de « science », mais les sous-titres parlent de « technologie ». « Non, mille fois non », dirait-on pour pasticher Louis Pasteur, la science et la technologie ne sont pas solubles dans la science des aliments. La science est la recherche des mécanismes des phénomènes, par l'usage de la méthode expérimentale (laquelle ne se résume pas à faire des expériences !). La technologie, elle, est définie par son étymologie : *techne*, « faire » en grec, *logos*, étude ; la technologie est l'étude des techniques, sous-entendu « en vue de leur amélioration ». À la science revient la découverte, à la technologie l'invention, l'utilisation des connaissances produites par la science. Les deux activités sont également essentielles, merveilleuses,

mais elles sont différentes, et c'est un bon service à rendre à nos étudiants de les aider à clairement comprendre le chemin qu'ils empruntent : scientifiques ou ingénieurs.

La seconde confusion que je dénonce ici est celle de l'« aliment ». Par aliment, on regroupe aussi bien la carotte qui sort du champ, et le mets préparé. Toutefois, quand science il y a, je crois plus utile de bien distinguer la science des ingrédients (découverte – et non invention ! – des molécules présentes dans les tissus végétaux ou animaux, par exemple) et la science des transformations, notamment culinaires… et l'on voit la gastronomie moléculaire pointer son nez, car nous ne mangeons pas des carottes, mais des carottes à la Vichy, ou en julienne, ou braisées, ou… Ici, par exemple, il n'est pas question de pot-au-feu, ni de cassoulet, ni de coq au vin, ni de sauce béarnaise, mais essentiellement de données qui seront utiles pour l'industrie alimentaire : jus de fruit, bière, pain, produits laitiers, ovoproduits…

Cela dit, les deux livres présentent des données qui sont précisément celles dont ont besoin les lycéens, depuis que le thème de l'aliment a été introduit, les étudiants ou les ingénieurs de l'industrie alimentaire, parce qu'il s'agit là d'introduction aux principaux sujets considérés dans ce champ : les propriétés de l'eau, les autres constituants des aliments, les modifications microbiologiques ou chimiques (par exemple, l'oxydation des lipides, le brunissement enzymatique ou non enzymatique), les questions de transfert…, mais aussi des entrées par produits : laitiers, viandes, œufs et ovoproduits, blé et pain, jus de fruits, légumes, transformation et conditionnement… Il faut d'ailleurs signaler l'intéressant mélange entre les données de chimie (indispensables dans le champ alimentaire : il n'est jamais inutile de bien comprendre les procédés que l'on met en œuvre !), de physique (introduction à la loi de Fick, quelques diagrammes de phase…), de microbiologie (fermentations…), de botanique (structure du grain de blé…). Bref, beaucoup de champs sont couverts dans ces quelques 850 pages.

De nombreux auteurs – de bons spécialistes des champs retenus – ont été sollicités, surtout en Bretagne d'ailleurs… Le volume total est un peu inférieur à celui de l'excellent *Food Chemistry* de H.D. Belitz et W. Grosch (Springer), mais le texte est en français, et non en anglais, ce qui devrait aider considérablement tous les élèves devant préparer un TPE ou un TIPE, en classes de 1ère ou en classes préparatoires au concours des grandes écoles, puis les étudiants dans les dites écoles, les universités ou les établissements du ministère de l'Agriculture.

On n'oubliera pas, à la lecture, que ces livres sont des introductions… et donc des simplifications. Par exemple, il est dit que les pectines sont constituées d'acides *D*-galacturoniques liés en α(1-4)…, mais c'est aller un peu vite en besogne… et occulter ainsi tous les beaux travaux effectués autour de J.-F. Thibault, à Nantes, qui ont montré que les pectines sont des molécules bien plus compliquées que cette vision simpliste (voir « Histoire d'une pièce d'argent » dans *L'Act. Chim.**). De même, il est écrit dans un autre tome que les protéines sont des enchaînements d'acides aminés : les auteurs ont évidemment voulu dire que les protéines sont des enchaînements de résidus d'acides aminés, ou bien qu'elles sont constituées par enchaînement d'acides aminés !

Ce qui pose, une fois de plus, la question passionnante des sciences et de la technologie : vaut-il mieux donner des idées claires et fausses, ou bien des idées justes et excessivement touffues ? Pour la science, la question se double de : enseigne-t-on les sciences, ou bien les résultats des sciences ? Pour la technologie : enseigne-t-on vraiment à mettre en œuvre les résultats des sciences ? Ce ne serait pas inutile qu'une discussion naisse dans ces pages de *L'Actualité Chimique*. Puisse ce texte y contribuer… en vous invitant à consulter ces deux intéressants volumes.

Hervé This

* *L'Act. Chim.*, **2008**, *315*, p. 9.

(*Ndlr : ces deux ouvrages ont reçu la mention spéciale des prix Roberval 2008 dans la catégorie Enseignement supérieur*).

À signaler

Chemistry
Structure and dynamics
J.N. Spencer, G.M. Bodner, L.H. Rickard
880 p., 122,90 €
Wiley, 2008

Comment je suis devenu chimiste
R.-E. Eastes, E. Kleinpeter
224 p., 20 €
Éditions Le Cavalier bleu, 2008

Comprehensive organic name reactions and reagents
Z. Wang
2 vol., 2 572 p., 232,20 €
Wiley, mars 2009

Structure and reactivity in organic chemistry
M.G. Moloney
320 p., 42,90 €
Wiley, 2008

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

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° 909 (1) (décembre 2008)
- Un nouvel étiquetage des produits chimiques, par A. Mathis.
- Synthèse d'uréthane : une approche développement durable, par P. Herin, A. Bihan, C. Randria, O. Mignotte, Y. Talneau et D. Couturier.
- Suivi potentiométrique du titrage « fer-cérium » : modélisation et acquisition simple des courbes intensité-potentiel, par S. Lampert.
- Concours Haïkus - Jardins chimiques, par H. Monfeuillard, R.-E. Eastes, C. Darrigan et S. Querbes.

N° 909 (2) (décembre 2008)
Énoncés des concours 2008 (uniquement en version électronique)
- Agrégation de sciences physiques (concours externe et interne)
- CAPES de sciences physiques (concours externe et interne)

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

3-4 février 2009
Chemical and biochemical wood valuation
Solutions for new materials and products?
Épinal
- http://www.ffc-asso.fr/fichs/html/manifestations_ffc.html

4-5 février 2009
23e Forum Horizon Chimie
Paris
- http://www.horizon-chimie.fr

8-11 mars 2009
BioVision
Le forum mondial des sciences de la vie
Lyon
- http://www.biovision.org

1-2 avril 2009
EcoChem09
Chemistry and ecodesign for a sustainable development
Montpellier
- http://www.ffc-asso.fr/fichs/html/manifestations_ffc.html

7 avril 2009
RCO 2009
Rencontres de chimie organique
Paris
- http://www.rco-idf.net

21-22 avril 2009
Électrochimie dans les nanosciences 3
Paris
- http://www.univ-paris-diderot.fr/elecnano

26-29 avril 2009
EuroCombiCat 2009
European conference on combinatorial catalysis research and high-throughput technologies
Gandia (Espagne)
- http://www.eurocombicat.org/2009/index.php

29-30 avril 2009
Renacom 2009
Symposium international sur la chimie organométallique et la catalyse
Tétouan (Maroc)
- http://www.fst.ac.ma/renacom2009

3-8 mai 2009
Trends in drug research
7th Noordwijkerout-Camerino-Cyprus conference
Noordwijkerout (Pays-Bas)
- http://www.ldorganisation.com

10-14 mai 2009
ABC-6
6th World congress on catalysis by acids and bases
Genève (Suisse)
- http://www.catalisidichep.unige.it/ABC-6.htm

11-13 mai 2009
SCF-BPL 2009
Journées scientifiques de la section régionale Bretagne-Pays de Loire
Trégastel
- http://www.scf-bpl09.univ-rennes1.fr

11-15 mai 2009
Achema 2009
29e Exposition et congrès international du génie chimique, de la protection de l'environnement et des biotechnologies
Frankfurt am Main (Allemagne)
- http://www.achema.de

13-15 mai 2009
Chemical reactions in foods VI
Prague (République Tchèque)
- http://www.carolina.cz/webmagazine/kategorie.asp?idk=239

16-21 mai 2009
Spatio-temporal radiation biology
Transdisciplinary advances for biomedical applications
Sant Feliu de Guixols (Espagne)
- http://www.esf.org/conferences/09287

17-20 mai 2009
15th International symposium on pollutant responses in marine organisms
Bordeaux
- http://primo15.ism.u-bordeaux1.fr

17-22 mai 2009
Euchem conference on stereochemistry
Bürgenstock conference 2009
Brunnen (Suisse)
- http://www.stereochemistry-buergenstock.ch

18-20 mai 2009
ISSF 2009
9th International symposium on supercritical fluids
New trends: energy, materials, processing
Arcachon
- http://www.issf2009.cnrs.fr

24-29 mai 2009
Gecom-Concoord 2009
Chimie de coordination et chimie organométallique
Albe
- http://gecom2009.u-strasbg.fr

26-27 mai 2009
Nanofair 2009
Dresdes (Allemagne)
- http://www.nanofair.com

26-28 mai 2009
Arts, sciences et technicités
30e Journées internationales sur la communication, l'éducation et la culture scientifiques, techniques et industrielles
Chamonix
- http://www.stef.ens-cachan.fr/manifs/jies/jies.htm

4-5 juin 2009
MAOPS 2009
Microwave assisted organic and peptide synthesis
La Grande Motte
- http://maops.ibmm.cnrs.fr/accueil.php

14-17 juin 2009
GPE 2009
2nd International congress on green process engineering
Venise (Italie)
- http://www.GPE-EPIC2009.org

14-17 juin 2009
ICCE 2009
12th EuCheMS international conference on chemistry and the environment
Stockholm (Suède)
- http://www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm

22-25 juin 2009
EuCOMC XVIII
EuCheMS conference on organometallic chemistry
Göteborg (Suède)
- http://www.chemsoc.se/sidor/KK/comc18/index.htm

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

Made in Europe for the World

Analytical & Bioanalytical Chemistry

Springer

Les magazines de ChemPubSoc

WILEY-VCH

- ***Chemistry, a European Journal***
- ***European Journal of Organic Chemistry***
- ***European Journal of Inorganic Chemistry***
- ***ChemMedChem***
- ***ChemPhysChem***
- ***ChemBioChem***
- ***ChemSusChem***

ChemPubSoc Europe

FONDATION INTERNATIONALE DE LA MAISON DE LA CHIMIE

Depuis sa création en 1934, l'association a pour objet :

- **de développer les relations entre savants, techniciens et industriels**
- **de contribuer à l'avancement de la science chimique dans toute l'étendue de son domaine et au développement de ses applications**

PROGRAMME D'ACTION 2008

Promouvoir l'image d'une chimie au service de l'Homme et de la société

SUPER KIMMY TOUJOURS PRET

Création d'un jeu pédagogique interactif pour enfants illustrant les plus récents apports et innovations de la chimie dans des domaines tels que santé, environnement, agro-alimentaire, énergie et matériaux. Résultat d'un partenariat étroit entre les experts scientifiques et industriels et les concepteurs de jeux électroniques, *Super Kimmy* sera en libre accès sur Internet à partir de septembre 2008.

Récompenser une œuvre concernant la chimie au bénéfice de l'Homme, de la vie, de la société ou de la nature

GRAND PRIX DE LA FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

Attribué cette année conjointement à John T. Groves de l'université de Princeton, et à Jean-Pierre Maffrand du groupe Sanofi-Aventis pour leurs travaux qui, de façon complémentaire, ont abouti à la synthèse de plusieurs médicaments de grande importance dans le traitement des maladies cardio vasculaires . Le Grand Prix 2008 sera remis lors du colloque *CHIMIE ET SANTE*, le 1er octobre 2008.

Récompenser la mise en valeur ou la préservation du patrimoine scientifique ou industriel dans le domaine de la chimie et de ses applications

PRIX FRANKLIN-LAVOISIER PRIZE

Prix franco-américain créé conjointement, en 2007, par la Fondation de la Maison de la Chimie, Paris, et la Chemical Heritage Foundation, Philadelphia.

Être un lieu de rencontre et d'échange pour tous ceux qui, acteurs, utilisateurs ou simples citoyens, s'intéressent aux sciences de la chimie

La Fondation met ses locaux et équipements à la disposition de ses partenaires, afin de faciliter leurs rencontres, la promotion de leurs actions et de contribuer ainsi à la stimulation de l'innovation technologique.

✓ ORGANISER des relations plus vraies et plus confiantes entre la chimie et la société,
✓ S'IMPLIQUER dans les débats qui y sont associés,
✓ FAVORISER la tenue de ces débats et leurs approfondissements,

afin de permettre à chacun de mieux connaître le rôle de la chimie dans le quotidien, dans le passé, actuellement, et dans ce que l'on peut imaginer pour l'avenir.

La série des colloques " Chimie et …… " rassemble le monde de la recherche et les industriels concernés sur des thèmes d'intérêt majeur pour la Société.
Les conférences et débats, d'accès gratuit sont ouverts à la presse et au public, notamment scolaire et universitaire.

Les programmes des prochains colloques " Chimie et … " seront consultables sur le site internet de la Fondation - Les bulletins d'inscription seront téléchargeables sur le site ou pourront être envoyés par fax, sur demande, au 01 40 62 27 18.

- **COLLOQUE CHIMIE ET SANTE - 1er octobre 2008**
- **COLLOQUE CHIMIE ET ARTS - 28 janvier 2009**

Les exposés de ces colloques sont publiés dans une version accessible à tout public dans la collection l'ACTUALITE CHIMIQUE LIVRE éditée par EDP Sciences.

LA CHIMIE ET LA MER sera disponible à partir de décembre 2008

COLLOQUES ORGANISES
PAR LE GROUPE CHIMIE ET SOCIETE

- **CHIMIE ET TERROIR, du 29 au 31mai 2008 à Brive-la-Gaillarde**
- **LES NOUVEAUX ENJEUX DE L'EXPERTISE SCIENTIFIQUE, les 14 et 15 mai 2008 à la Maison de la Chimie**

CONTRIBUER AU DEVELOPPEMENT D'UNE CHIMIE INNOVANTE

Promotion des études doctorales en chimie auprès des étudiants en Master, aide au partage des informations et des formations utiles à l'insertion des Docteurs en chimie

par le soutien à la création d'un "ESPACE CHIMIE" sur le site web de l'Association Bernard Grégory (ABG), accessible :

- à tous publics pour leur information sur les carrières de cadres docteurs en chimie en France et dans le monde, le déroulement et les offres de thèses en France, les règles d'éthique et bonnes pratiques de formation
- aux Doctorants et Docteurs pour définir une base **d'annuaire des docteurs en chimie** et une CVthèque, et diffuser les offres de formations d'aide à l'insertion professionnelle
- aux professionnels et institutionnels pour définir un espace contenant les principales informations sur l'emploi des Docteurs en chimie : offre de sujets de thèse, de post Doc, d'emplois

Aide au développement de la Recherche et de l'Innovation en favorisant les collaborations entre les chercheurs de la Recherche publique et ceux des entreprises, en particulier en direction des PME, sans qu'elles soient exclusivement chimiques.

PROGRAMME JUNIOR CONSULTANCE

Service de consultance assuré par de jeunes scientifiques (30-40 ans) d'origine universitaire ou travaillant dans les grands organismes publics de recherche, proposé aux entreprises et co-financé (50/50) de manière partenariale par la Fondation.

28, rue Saint-Dominique - 75007 Paris, France - Tél. : +33 (0)1 40 62 27 18 - http://www.maisondelachimie.asso.fr