

l'actualité chimique

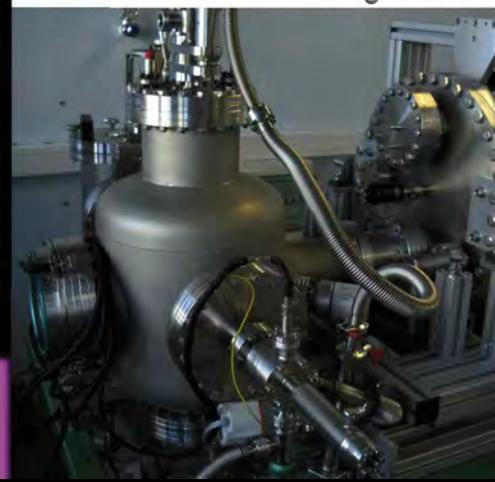
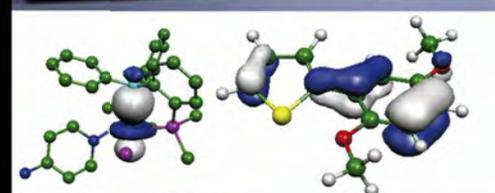
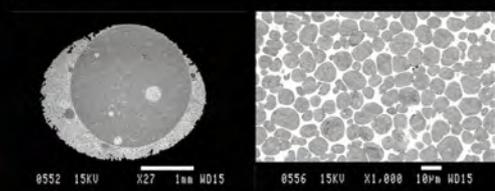
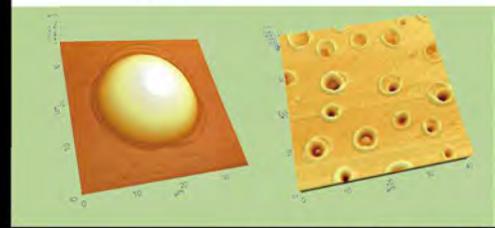
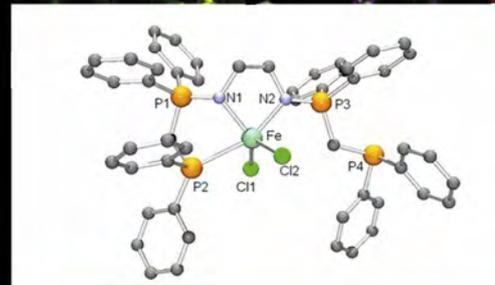
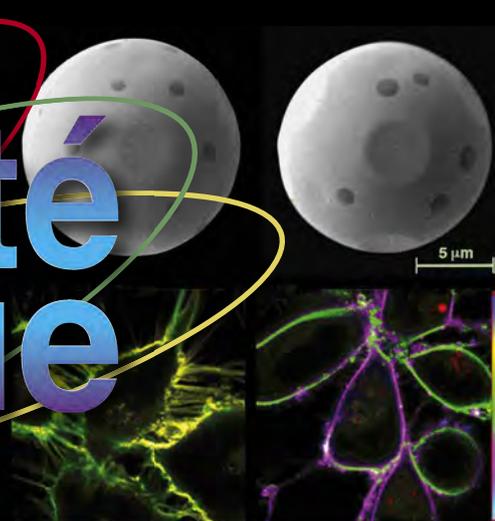
Mensuel - Janvier 2012 - N° 359

Dossier : Mouillage et interfaces

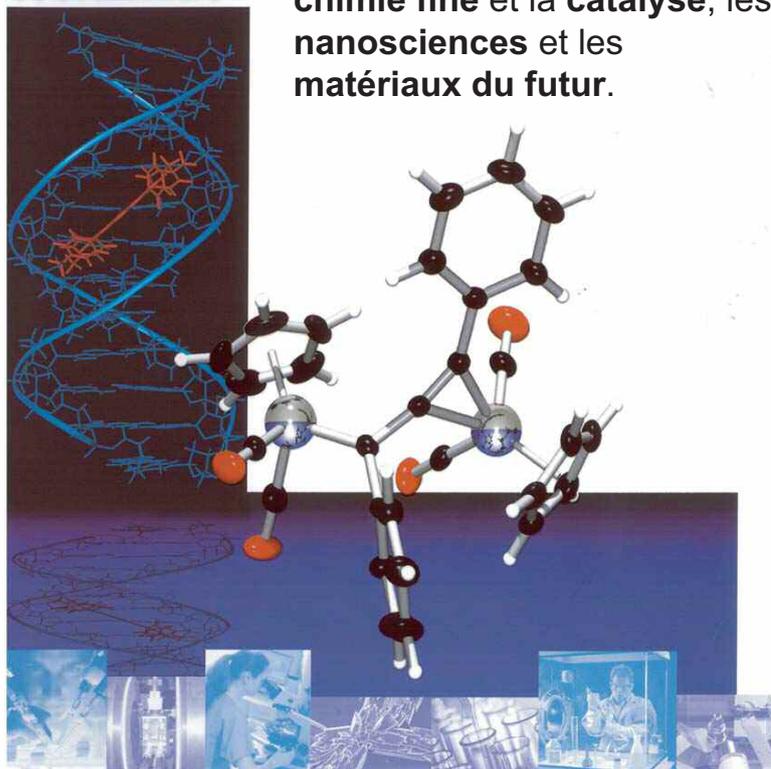
Et aussi :
De jeunes talents du CNRS
Recréer des parfums antiques



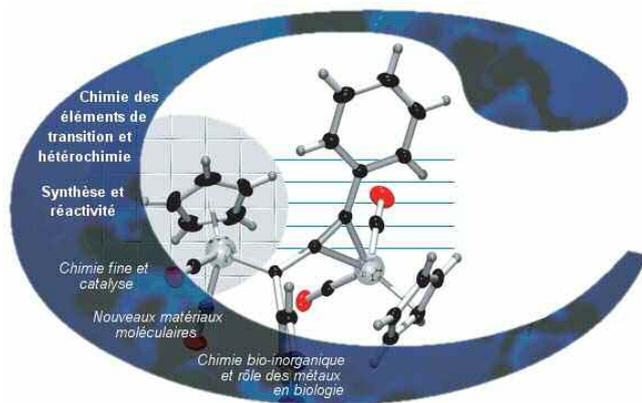
Société Chimique de France



Le **Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS** à Toulouse développe une recherche fondamentale de haut niveau en chimie moléculaire des métaux de transition et des hétéro-éléments dans le contexte du développement durable. Ses objectifs sont ciblés sur la **chimie du vivant**, la **chimie fine** et la **catalyse**, les **nanosciences** et les **matériaux du futur**.



Laboratoire de Chimie de Coordination



Laboratoire de Chimie de Coordination

UPR CNRS 8241

205 route de Narbonne

31077 Toulouse CEDEX 4

Tél: +33 (0)5 61 33 31 00

Fax : +33 (0)5 61 55 30 03



<http://www.lcc-toulouse.fr>

**"Made in Europe for the World"
Oui, mais avec vos contributions !**



NOUVEAU !

Analytical and Bioanalytical Chemistry
Springer
the language of science

Les journaux de ChemPubSoc*

* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- WILEY-VCH
- ChemPubSoc Europe
- Chemistry, a European Journal
- European Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Inorganic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemSusChem
- Nouveau !**
- ChemistryOPEN
- ChemPlusChem

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France

**Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications**

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
Secrétariat : Martine Maman
Webmestre : Jérémie Meyer de Ville
<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, 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, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Quarton, F. Rocquet, 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

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
 Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63
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 version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

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. 2

© SCF 2012 - Tous droits réservés

Dépôt légal : janvier 2012

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 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2012 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions :** 155 € - **Lycées :** 70 €

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@societechimiquedefrance.fr

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

Vœux pour une « année 2012 constructive pour les chimistes ! »

L'année 2012 qui s'ouvre promet d'être particulièrement exigeante. Les journaux sont remplis de mots de rigueur, de pannes de croissance, de risque de récession, voire de crises majeures. Même si la situation est certainement inquiétante, nous voulons malgré ce contexte vous souhaiter avec insistance une « année 2012 constructive pour les chimistes ! ».

Notre communauté de chimistes, en particulier en France, a démontré en 2011 son enthousiasme pour sa discipline et sa belle capacité de mobilisation tant nationale que régionale pour l'Année internationale de la chimie. Les manifestations de clôture de Bruxelles sous l'égide de l'UNESCO et de l'IUPAC, celle de Varsovie en l'honneur de Marie Curie, ainsi que les nombreuses conférences grand public que certains parmi nous ont données, puis l'installation récente de l'exposition « Regards sur la chimie » au Musée des arts et métiers ont été remarquées par l'affluence des participants et la présence d'un grand nombre de jeunes chimistes. C'est sur ces signes et ces succès de l'Année internationale de la chimie qu'il nous faut maintenant capitaliser, avec l'idée constante de promouvoir honnêtement la chimie et son rôle bénéfique pour la société. Les enthousiasmes et les volontés positives se sont manifestés ; il convient de les entretenir et de les adapter sans cesse aux contextes évolutifs qui nous attendent, bref de les rendre durables.

Les objectifs du développement durable, qui structurent notre dynamique depuis plusieurs années, la vaste transformation de notre système universitaire et de notre système de recherche qui sont en cours sont autant de défis majeurs à relever, dans un contexte s'annonçant particulièrement difficile si les mots d'ordre de la rigueur évoqués plus haut s'imposent effectivement à nous, comme on peut le

craindre. Mais ce sont aussi d'excellentes opportunités à saisir, et c'est exactement là que les liens qui unissent les chimistes doivent se renforcer et jouer leur rôle. En tant que Réseau des chimistes, la Société Chimique de France, vous le savez tous, est là pour impulser la solidarité, l'intercompréhension entre tous les chimistes, et en permettre des traductions concrètes, d'autant plus importantes que nous serons plus nombreux à adhérer. La SCF est en mesure de peser sur les choix qui s'imposeront à tous les niveaux – dans les laboratoires du public comme du privé, dans les établissements d'enseignement supérieur et de recherche, dans les organismes, mais aussi au niveau des autorités administratives, politiques, voire au niveau de l'Europe puisque c'est un de nos axes forts avec l'EuCheMS.

Plus que jamais, nous demandons à tous les chimistes de prendre en considération la nécessité de se rassembler, et à vous, lecteurs, d'inciter vos amis, vos collaborateurs à rejoindre la Société Chimique de France, votre association. Les séminaires qui réunissent les responsables des régions et des divisions scientifiques montrent que nous sommes tous prêts à nous mobiliser, comme en 2011, pour permettre des actions, des initiatives, et répondre aux demandes des adhérents.

C'est par ce moyen, par plus de contacts, plus de projets communs – en particulier entre chimistes de l'industrie et chimistes académiques – que nous parviendrons à conserver, et même à accroître notre efficacité et notre rôle dans la société. Mais nous n'oublions pas que chacun a aussi une vie personnelle, des projets, des proches : selon la tradition mais avec sincérité et solidarité, nous souhaitons que dans tous ces aspects de votre vie, vous trouviez satisfactions et épanouissement. En bref, nous vous souhaitons une « Très bonne année 2012 ! ».

Le Bureau de la SCF



« Regards sur la chimie », à découvrir jusqu'à mi-février sur les grilles du Musée des arts et métiers, puis à travers la France, www.regards-sur-la-chimie.fr

Le dossier

p. I-XII

Le mouillage et les interfaces dans les matériaux inorganiques, par **D. Chatain** (*Médaille d'argent 2010 du CNRS*)

Éditorial

1

Vœux pour une « année 2012 constructive pour les chimistes ! », par **le Bureau de la SCF**

1

Chroniques

3

Nous allons bientôt sonder les nuages..., par **J.-C. Bernier**

3

À propos de

4

Conséquences de l'application du règlement REACH pour les polymères. Compte rendu d'une expertise demandée par l'ANR, par **B. Sillion, A. Normand et B. de Guillebon**

4

Recherche et développement

8

La réaction de Suzuki-Miyaura, version supramoléculaire, par **L. Monnereau, D. Sémeril et D. Matt**

8

Jeunes chercheurs Médailles de bronze 2010 du CNRS

Exemples de catalyseurs à ligands iminophosphoranes, par **A. Aufrant**

13

Solvatochromic fluorescent dyes as universal tools for biological research, par **A.S. Klymchenko**

20

Empreintes électroniques de nouveaux systèmes : apport du couplage spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV/théorie, par **K. Miqueu**

27

Enseignement et formation

37

Relations entre la structure et le pK_A des acides : comment peut-on discuter de l'acidité relative des acides minéraux ?, par **P. Chaquin**

37

Histoire de la chimie

42

Les parfums antiques dans le bassin méditerranéen, par **C. Castel, X. Fernandez, J.-J. Filippi et J.-P. Brun**

42

Actualités de la SCF

50

Un point sur

51

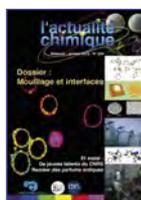
Les déchets : valorisation-traitement, par **P. Pichat**

51

Agenda

site*

* L'agenda est disponible uniquement en format pdf, téléchargeable librement sur le site de *L'Actualité Chimique* (lien dans le sommaire en ligne du numéro).



Couverture :

Conception graphique réalisée par Mag Design (www.magdesign.info).

Index des annonceurs

EDIF

p. 19

Laboratoire de Chimie de Coordination

2^e de couv.

EDP Sciences

p. 26

MANE

p. 41



Régie publicitaire : 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>

Nous allons bientôt sonder les nuages...

Deux circonstances m'ont interpellé récemment sur l'évolution de l'enseignement et les pratiques des étudiants. La première est la signature le 21 novembre dernier entre la Maison de la Chimie, le Centre national de documentation pédagogique (CNDP) et l'éditeur EDP Sciences, d'une convention visant à bâtir un site Internet pour fin 2012 qui devrait être un support innovant adapté à l'enseignement et aux nouveaux programmes de chimie dans le secondaire. La seconde est le 29 novembre, la conclusion et la finale du Quiz Chimie monté par les enseignants et les étudiants en chimie de Montpellier, où plusieurs centaines d'étudiants de l'UM2 ont répondu électroniquement à des QCM de plus de 450 questions élaborées par les enseignants. Ces exemples concrets s'ajoutent aux nombreux cours de e-learning bâtis par les universités et écoles avec des moyens rudimentaires il y a dix ans, mais maintenant de plus en plus élaborés avec vidéos, clips, modules interactifs, moteurs de recherche, suivi des travaux à distance et diplômes à la clé.

Ces nombreuses bases s'ajoutent aux données déjà existantes à la disposition des chimistes ou des non-chimistes sur la « toile » : le site de *L'Actualité Chimique* avec ses numéros numérisés, celui de la Société Française de Chimie avec l'accélération des connections pour l'Année internationale de la chimie, et de nombreux autres – udpp.asso.fr, UIC.fr, FFC-asso.fr, cnrs.fr/inc... –, sans oublier le *JCE Online (Journal of Chemical Education)* pour les adhérents à l'American Chemical Society. Tout ceci constitue un trésor exceptionnel d'informations et de données auquel on souhaiterait accéder en un clic et qu'on aimerait partager.

Parallèlement, l'évolution des matériels informatiques accompagne ou précède celle des esprits et des comportements. L'été dernier, le patron de HP annonçait qu'il stoppait la fabrication des ordinateurs, suivant IBM, les grandes compagnies se tournant vers les logiciels et les services car le marché bascule vers l'immatériel. À quoi bon posséder une machine, même du dernier cri avec le « double core » à 2,5 GHz et 200 Go ? À quoi bon stocker des centaines de dossiers, des milliers de musiques et des dizaines de films quand on peut télécharger à la demande ? Pourquoi attendre que mon ordinateur s'allume et chauffe pour rechercher une molécule sur le web alors que mon smartphone

le fait instantanément ? Les usagers suivent. Pour l'Europe, les ventes d'ordinateurs ont baissé de 20 %, et en France, à l'approche des fêtes, ce sont quelque 20 000 tablettes qui sont vendues par semaine. Devant mon écran 17" et mon clavier, je « ringardise grave » ! Au quotidien, l'étudiant 2012 envoie des e-mails, regarde des vidéos, lit le journal, partage des photos sur Tweeter ou Facebook ; il le fait de la bibliothèque, au restaurant, à la cité, en bus, (en amphî ?)... avec sa tablette ou son iPhone.

Nous sommes de plus en plus entourés d'objets numériques : les Vélib et Autolib sont connectés entre eux, les GPS avec l'application Coyotte le sont aussi sur la même autoroute, les téléviseurs se connectent au Web. Coexistent donc pleins d'instruments qui n'auront qu'une caractéristique commune : la possibilité d'accéder à d'immenses bases de données immatérielles. C'est l'évolution vers le « cloud computing » (le nuage informatique), qui se définit comme l'ensemble des technologies et modèles utilisés pour fournir des capacités informatiques (logiciels, plates-formes, matériels), à la manière d'un service à la demande, évolutif et élastique. Plusieurs modèles existent : la messagerie instantanée dont on se sert tous les jours en est un, financé par la pub ; le stockage déporté de données et plate-forme matérielle et services en est un autre, facturé à la consommation ou au forfait pour une entreprise, une administration, un organisme, qui économisent les investissements informatiques, le serveur et son entretien. D'immenses bases de données, l'accès à celles-ci, les mémoires nécessaires et les moteurs de recherche adaptés sont physiquement ailleurs et accessibles aux membres de l'entreprise par des codes personnalisés.

Le problème n'est plus alors pour l'entreprise et l'organisme d'investir dans un gros service informatique, mais d'apprendre à se servir au mieux de ce nouveau moyen virtuel. C'est alors que les statisticiens et le génie logiciel de « la pêche à la ligne » interviennent avec une nouvelle définition depuis 1990, le « data mining », qui est simplement l'exploration des données pertinentes dans des bases gigantesques. Depuis vingt ans, la recherche a grandement contribué à l'évolution et à l'amélioration des algorithmes de ces logiciels, qui ont permis des applications en marketing, dans la santé, la collecte de fonds, les sciences... Pour les sociétés commerciales, ils permettent un publipostage

(mailing) de meilleur rendement en sélectionnant les clients répondant à des critères ciblés dans une base générale. En science, ces techniques d'exploration des données ont été utilisées pour le décryptage du génome humain.

Il est clair qu'en vingt ans, l'évolution de l'accès aux connaissances a subi une accélération et des changements qui n'avaient jamais été observés en un siècle, mais elle pose au moins deux questions :

- L'apprentissage des élèves et des étudiants, voire du « public », à se servir de ces nouveaux instruments « virtuels » : dans une recherche, on sait l'importance des mots-clés bien choisis et du type de moteur de recherche, la façon de développer une arborescence par les liens annexes. Est-ce que cela implique que pour les professeurs du secondaire et du supérieur, à côté du métier traditionnel d'enseigner les bases de physique et de chimie, il faudra s'entraîner avec les élèves et les étudiants à consulter les bases déportées ? Donner les bonnes adresses et abonner les établissements à un « cloud » plutôt qu'investir dans les bibliothèques et l'achat de livres et périodiques qui, d'ailleurs, deviennent de plus en plus numériques ?
- La sûreté des informations et des données dans ces bases : même si en tant que chercheur, on sait aller chercher les auteurs, les molécules, les sujets dans nos « clouds » à nous (le Web of Science, ScienceDirect...), on reste parfois perplexe devant certaines informations de Wikipédia ou de quelques sites « verts » ou médicaux. C'est pourquoi on ne peut que souhaiter mettre à disposition des enseignants, élèves et étudiants, et même du grand public, des sites où des spécialistes à la façon d'un « editorial board » contrôlent et vérifient au mieux les informations qui y sont déposées.

C'est pourquoi je rêve d'un « cloud chimique » (non toxique), avec tous les trésors des sociétés savantes parentes et voisines de la SCF, du CNRS, des fac universitaires et écoles de chimie, sous le label Maison de la Chimie et consultable d'un petit clic... Mais hélas, on ne peut toujours être au septième ciel ; je me remets à mon bon vieux PC, je quitte mon « nuage » pour redescendre dans les vieilles données de mon disque dur, mais je compte bien sur les étudiants et le brassage avec les jeunes générations pour m'« upgrader ».

Jean-Claude Bernier,
le 6 décembre 2011

Conséquences de l'application du règlement REACH pour les polymères

Compte rendu d'une expertise demandée par l'ANR

Bernard Sillion, Adrien Normand et Benoit de Guillebon



© CNRS Photothèque/COT-Didier.

En 2009, la production mondiale de polymères était de 230 millions de tonnes (Mt), dont 55 en Europe. La récupération des plastiques en Europe porte sur 13,1 Mt, dont 5,5 sont recyclés et 7,6 utilisés pour la production d'énergie [1].

Le rapport d'expertise collective CNRS/INERIS « Comment les chercheurs peuvent-ils répondre aux enjeux de REACH ? » [2], commandé par les Ministères de l'Écologie, de l'Industrie et par l'ANR,

posait en 2009 la question de savoir si toute la chaîne industrielle produisant et utilisant les polymères se verrait affectée par la réglementation.

Considérés sous forme de « substances » – selon la terminologie de REACH –, les polymères ne sont pas aujourd'hui soumis à déclaration [3]. Cependant, certains monomères et additifs sont soit déjà inscrits à l'annexe XIV, soit sur une liste candidate. De plus, on a maintenant montré que certains polymères posent des problèmes car ils libèrent des substances toxiques lors de leur utilisation (c'est le cas des polycarbonates et d'autres polycondensats [4]). Enfin, un groupe de travail mandaté par l'OCDE chargé de réfléchir à une gestion rationnelle des produits chimiques a édité un rapport qui montre que certains polymères pourraient avoir un impact sur la santé et l'environnement s'ils contiennent des masses molaires faibles, des groupes fonctionnels réactifs et s'ils présentent une certaine solubilité dans l'eau [5].

L'ensemble de ces éléments a conduit le « 8th Meeting of the competent authorities for REACH and CLP » à envisager, pour la révision de REACH en 2012, une évaluation des données pour un enregistrement des polymères qui prendrait en compte une analyse des risques présentés par l'utilisation de ces matériaux [6].

Cette évolution prévisible d'une intégration, au moins partielle, des polymères dans le périmètre de REACH, pose des questions scientifiques et industrielles pour les acteurs, tout au long de toute la chaîne de valeur. L'ANR a donc demandé à la division de Chimie industrielle de la Société Chimique de

France d'animer un groupe de travail sur « les conséquences de l'application du règlement REACH dans le domaine des polymères ». Nous rendons compte ci-après de ses travaux et conclusions.

Les principales idées issues des travaux du groupe

Les réflexions ont été menées par un groupe d'une vingtaine de personnes issues des milieux industriel et académique (voir remerciements en fin d'article) et représentant l'ensemble des acteurs de la chaîne de valeur (voir figure). Les idées forces qui se sont dégagées sont :

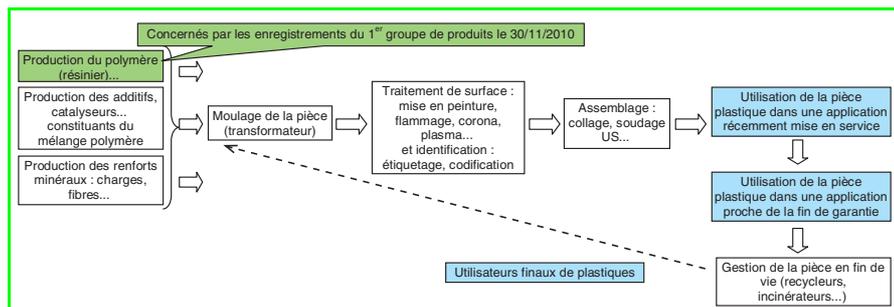
- une réflexion générale sur la nécessité d'avoir au niveau national un rôle actif en ce qui concerne l'enregistrement des polymères dans le cadre de la révision de REACH ;
- le besoin d'analyser les problèmes posés tout au long de la chaîne de valeur : production du matériau polymère formulé, évolution du matériau formulé tout au long de sa vie, recyclage ;
- les besoins en caractérisations analytiques qui peuvent être spécifiques pour chaque étape mais relèvent d'une même approche scientifique.

Certaines de ces idées appellent des travaux de recherche – ce qui est l'objet de la commande de l'ANR –, d'autres ont une portée plus générale mais peuvent avoir une influence indirecte sur les travaux de recherche.

La production du matériau polymère formulé

Une demande forte des utilisateurs : la transparence sur les constituants du polymère et les additifs de formulation

Avant même de se poser des questions sur les recherches à mener, les utilisateurs sont unanimes pour



Ensemble des acteurs de la chaîne de valeur pièces plastiques.

réclamer une plus grande transparence. La question posée est simple : comment connaître les constituants d'une matière plastique de manière transparente et exhaustive (polymère et additifs) ? Cette demande s'oppose à la confidentialité exigée par les producteurs pour protéger leur propriété industrielle et au secret des « compoundeurs » pour leur savoir-faire.

Il n'en reste pas moins que si on ne connaît pas les constituants, il est impossible pour le transformateur-intermédiaire de répondre à la demande de son client final vis-à-vis de REACH. La connaissance des systèmes d'additifs est en outre nécessaire pour pouvoir maîtriser les émissions et les risques d'extraction de substances non liées lors des différentes étapes du cycle de vie.

Cette transparence, réclamée par tous, a clairement des impacts en termes de recherche, car elle peut permettre à chacun de gagner beaucoup de temps. Il ne faudrait pas que des utilisateurs soient obligés de lancer des recherches pour développer des techniques analytiques leur permettant de retrouver des informations que le producteur n'a pas souhaité leur communiquer pour des raisons de confidentialité. On peut ajouter que cette nécessité d'information est demandée par le règlement REACH dans ses attendus (voir encadré).

Pour développer une recherche efficace sur REACH et les polymères, il sera donc probablement nécessaire d'établir des banques de données afin de capitaliser la connaissance (par exemple sur les produits de dégradation, en lien avec leur impact toxicologique et écotoxicologique).

L'enjeu de la substitution

Concernant la production du matériau formulé à base de polymère, il y a clairement des enjeux, tant au niveau des monomères et réactifs – actuellement visés par REACH – qui peuvent être libérés pendant l'usage, qu'à celui des additifs et charges intervenant dans la formulation, ou encore des catalyseurs dont certains sont (ou peuvent être) dans les listes de substances candidates à l'annexe XIV.

Pour les utilisateurs finaux, le besoin est clair : le sujet prioritaire de recherche est de trouver des solutions de substitution pour tous les composants à risque (y compris les monomères) pour lesquels il y a un risque de relargage.

Attendus du règlement REACH concernant l'information (extraits du règlement)

(55) Il conviendrait d'encourager les fabricants et les importateurs d'une substance telle quelle ou contenue dans une préparation à communiquer avec les utilisateurs en aval de ladite substance au sujet de leur intention d'enregistrer la substance. Ces informations devraient être communiquées aux utilisateurs en aval suffisamment tôt avant l'échéance d'enregistrement lorsque le fabricant ou l'importateur n'entend pas enregistrer la substance, afin de permettre à l'utilisateur en aval de rechercher d'autres sources d'approvisionnement.

(56) La responsabilité de la gestion des risques liés aux substances qui incombe aux fabricants ou aux importateurs suppose notamment la communication d'informations sur ces substances à d'autres professionnels, tels que les utilisateurs en aval ou les distributeurs. En outre, les producteurs ou les importateurs d'articles devraient fournir des informations concernant l'utilisation en toute sécurité des articles aux utilisateurs industriels et professionnels, ainsi qu'aux consommateurs à la demande. Cette importante responsabilité devrait s'appliquer également tout au long de la chaîne d'approvisionnement pour permettre à tous les acteurs de s'acquitter de leurs obligations en matière de gestion des risques résultant de l'utilisation de substances.

La chaîne des fournisseurs a ainsi besoin d'identifier rapidement les utilisations/applications des substances qui vont disparaître prochainement ou à moyen terme, leur rôle dans le matériau fini ou dans le procédé d'obtention du polymère vierge, de façon à imaginer des solutions de substitution en remontant au besoin fonctionnel.

Cette substitution nécessite un travail conjoint entre chimistes et utilisateurs finaux. D'une manière générale, REACH demande une collaboration entre les disciplines scientifiques – analyse, réglementation et normes, chimistes et physico-chimistes, toxicologues... – et les différents métiers de la chaîne de valeur – producteurs, formulateurs et utilisateurs finaux, spécialistes des cycles de vie et d'environnement.

La substitution est un axe fort de recherche pour les intermédiaires, qui doivent concevoir leurs produits à partir de substances moins toxiques, mais aussi pour les chimistes, qui doivent proposer à leurs clients de nouvelles solutions, même si ce n'est pas toujours simple. En effet, remplacer un monomère « toxique » par un autre « plus vert » acceptable pour la santé et l'environnement, ou remplacer les catalyseurs ou/et les additifs posant des problèmes d'hygiène et de sécurité par d'autres plus sûrs sont des projets de recherche de grande ampleur – l'expérience montre qu'ils peuvent prendre une dizaine d'années avant l'obtention de résultats opérationnels.

Un autre axe de travail, en lien avec le thème « évolution du matériau tout au long de sa vie », est de concevoir des additifs de façon à ce qu'ils ne soient pas libérés : il s'agit de limiter, voire d'empêcher les extractibles de sortir de l'objet polymère (effets scavenger, d'inhibition contrôlée, de désactivation thermique, chimique, UV...). Une attention particulière doit être portée aux procédés de mise en œuvre des polymères qui, si on s'écarte des conditions opératoires optimales, peuvent avoir un impact sur le relargage. La stabilité du polymère et de ses additifs et ainsi de la robustesse du procédé de mise en œuvre sont donc des éléments critiques pour les problèmes de relargage.

D'une manière générale, on peut noter un fort besoin pour les utilisateurs de changer de méthode de conception des produits et de réellement faire de l'écoconception, sans utiliser de substance toxique chaque fois que c'est possible. Ce faisant, non seulement l'utilisateur protège le consommateur final, mais il se protège aussi de risques importants (rupture de la chaîne d'approvisionnement, impact sur la santé et l'environnement sur ses sites industriels, mauvaise image...).

Par ailleurs, l'anticipation des enjeux de REACH peut permettre des économies substantielles par rapport à des schémas de reconception/validations multiples liés à des nécessités de substitution.

Les méthodologies et les bases de données nécessaires à l'écoconception sont à développer. Un outil informatique qui permettrait le partage de la composition des matières plastiques en substances pourrait être utile.

L'évolution du matériau formulé tout au long de sa vie

Le deuxième point est l'étude de l'évolution, tout au long de sa vie, du matériau formulé afin de déterminer les risques, liés au relargage, de substances toxiques lors de la mise en œuvre, de l'usage et du recyclage, pour mieux connaître le produit en fin de vie, qui deviendra la matière première secondaire.

On a vu plus haut que les conditions initiales de mise en œuvre avaient un rôle à jouer dans l'évolution du matériau au cours de sa vie. Il reste néanmoins du travail de recherche à faire pour obtenir une compréhension plus fine des évolutions du polymère et de ses additifs en conditions d'utilisation, ainsi que des interactions possibles entre les espèces chimiques en présence. Ces études doivent prendre en compte le fait que le polymère et les additifs se dégradent partiellement lors de l'usage et que les interactions polymère/additifs peuvent changer de nature. Des questions spécifiques concernent notamment le devenir des stabilisants thermiques et UV.

Il est nécessaire de plus de dissocier différentes conditions de fonctionnement : conditions normales avec une nuance selon l'âge du produit – état neuf ou proche de la date de fin de garantie – et conditions anormales.

Le recyclage

En ce qui concerne le recyclage, l'un des enjeux de recherche est de trouver des méthodes de caractérisation permettant d'évaluer de manière la plus fine possible et en ligne les produits (matière première secondaire) qui rentrent dans les procédés de recyclage (voir le paragraphe suivant sur les techniques analytiques).

Les matériaux arrivent au recyclage après une vie plus ou moins longue et certaines substances aujourd'hui interdites (mais pas hier) existeront encore pour quelques années dans le gisement recyclable ; il y a donc obligation d'avoir une traçabilité forte sur les entrants. Il faut aussi déterminer des seuils admissibles pour ces substances dans les recyclés, et ainsi définir le taux de matériaux vierges permettant une dilution acceptable.

Un autre enjeu est d'évaluer le rôle des additifs contenus dans les polymères entrant dans le processus de recyclage, qui peuvent être des impuretés dans la nouvelle utilisation ; de la même manière que défini plus haut, il est important d'évaluer les interactions de ces impuretés avec la matière polymère.

Il ne faut pas négliger non plus les auxiliaires de transformation (lubrifiants d'extrusion par exemple) que l'on peut aussi retrouver dans les produits entrant dans le processus de recyclage.

Ces impuretés peuvent avoir un impact sur les opérations de transformation, tant au niveau technique que pour la santé des opérateurs ; en particulier, il faut étudier finement les problématiques liées au broyage (poussières nanométriques émises lors d'un broyage mécanique et composés volatils relargués). D'une manière générale, la protection des travailleurs nécessite notamment une bonne connaissance des risques engendrés par les procédés de recyclage et de la mise en œuvre de la matière à recycler.

Des stratégies spécifiques peuvent être développées afin de limiter les émissions potentielles des matériaux recyclés et aboutir à des matériaux « REACH compliant », par exemple en développant des procédés visant à créer des structures cœur/peau avec le polymère régénéré à l'intérieur et un polymère vierge à l'extérieur.

Les caoutchoucs sont des cas particuliers car ce sont des matériaux contenant des taux élevés d'additifs (en moyenne, l'élastomère ne représente que 50 % du caoutchouc final). Dans le produit à recycler, on trouve des produits issus des élastomères eux-mêmes..., mais également des produits de décomposition des agents de vulcanisation... et des produits de transformation ou de décomposition des antioxydants.

Caractérisation analytique

Au niveau analytique, l'enjeu n'est pas l'analyse physico-chimique macromoléculaire des polymères, mais clairement l'analyse des « petites molécules organiques » et des composés inorganiques volatils, extractibles, relargables.

Les défis analytiques les plus immédiats apparaissent dans le domaine de l'analyse organique (monomères résiduels, additifs...) ou inorganique (catalyseurs et additifs) de composés (ou de leurs produits de dégradation) dans de très faibles quantités. Il faudra faire appel aux techniques analytiques les plus sensibles – spectrométrie de masse à temps de vol, ICP-MS haute résolution... – et développer les protocoles analytiques correspondants.

À côté de ces techniques, il faudra prendre en compte le besoin de méthodes de screening, avec des méthodes analytiques rapides, donnant parfois simplement des ordres de grandeur, utilisant des appareils portables et pouvant être installées « en ligne ».

En termes de programmes de recherche, un axe analytique doit être intégré avec comme premier objectif de pouvoir réaliser des dosages (éventuellement *in situ*) des composés « libres » dans le polymère, en conditions réelles d'utilisation (après formulation et mise en forme). Ceci serait très utile pour suivre l'évolution des « impuretés » dans le polymère dans le temps et au cours de son cycle de vie, impuretés qui peuvent évoluer en quantité et en qualité dans un polymère neuf et après usage et vieillissement.

Enfin, il sera probablement nécessaire de développer des techniques de déformulation de mélanges complexes afin de mieux cerner le rôle des différentes matières premières existantes ou nouvelles.

Conclusions et recommandations

Un besoin fortement exprimé d'approche systémique

À travers tout ce qui a été dit précédemment, on sent bien que les travaux de recherche à mener doivent dépasser les approches disciplinaires classiques. Beaucoup des participants au groupe de travail ont exprimé directement ou indirectement le besoin d'une approche systémique de la problématique « REACH et polymères » et la constitution de groupes de travail multidisciplinaires, mais intégrant aussi tous les acteurs de la chaîne de valeur.

Le développement de matières plastiques recyclées doit aussi pouvoir s'appuyer sur des qualifications de matériaux en rapport avec leurs propriétés fonctionnelles et sur des analyses de cycle de vie intégrant de manière précise les impacts environnementaux et toxicologiques afin d'aboutir à une acceptabilité par le public.

Les recommandations

L'implication des acteurs français dans la révision du règlement REACH

D'une manière générale au niveau européen, la nécessité de promouvoir et cadrer l'enregistrement REACH des polymères lors d'une révision du règlement apparaît souhaitable pour satisfaire le besoin de transparence concernant la constitution des matériaux polymères et des additifs, et les risques associés.

L'enjeu de cette évolution du règlement REACH est d'éviter une prise de position dogmatique et bureaucratique, mais de favoriser au contraire une approche proportionnée aux enjeux sanitaires et environnementaux. À ce titre, il est apparu à l'occasion de ces travaux qu'il est nécessaire et possible de **définir le cahier des charges de s dossiers d'enregistrement des polymères** en considérant le polymère comme un mélange pouvant libérer des substances sous certaines conditions d'usage.

Les acteurs français doivent donc s'impliquer fortement et positivement dans la révision du règlement REACH en contribuant à l'élaboration de ce cahier des charges. La révision de cette partie du règlement étant prévue au **tout début de 2012**, il est nécessaire que les représentants français auprès de l'ECHA (« European Chemical Agency ») soient alertés rapidement sur cette contribution qui peut leur être apportée.

Le besoin d'études en amont sur certains matériaux existants

Des recherches sont nécessaires pour connaître les mécanismes d'élimination de substances qui devraient être fixées aux polymères et mieux comprendre les phénomènes de vieillissement des mélanges polymères/additifs, ceci ayant un fort impact sur le recyclage.

Le besoin de définir des priorités en ce qui concerne la substitution

Il a été souligné par les représentants des industries automobiles et aéronautiques (entre autres) l'importance des délais nécessaires au lancement d'une nouvelle machine. Il faut donc anticiper et de se pencher dès aujourd'hui sur certaines substances préoccupantes qui sont actuellement incontournables pour la réalisation de certains matériaux.

Dans les monomères, ont été cités le styrène pour les SMC (« sheet molding compounds ») à base de polyesters, le formol pour les résines formophénoliques urée ou mélamineformol, etc., l'acrylamide, les amines aromatiques pour les polyuréthanes et certaines résines époxydes, le bisphénol A pour les polycarbonates et résines époxydes, ainsi que certains catalyseurs et amorceurs.

Dans les additifs, on peut citer les phtalates, les éthers de glycol, les alkyphénols, les retardateurs de flamme halogénés ou contenant de l'antimoine, les sels de Ni, Cr^{VI}, Co...

Pour toutes ces substances à risques connues – et non uniquement pour celles inscrites à l'annexe XIV –, il convient d'examiner les moyens de substitution ou les moyens d'éliminer les risques lors des manipulations, et de confiner la substance dans le matériau.

Tous les acteurs s'accordent sur le fait qu'il ne sera pas possible de tout faire tout de suite, tant en matière d'études plus poussées qu'en matière de substitution. Les priorités seront donc à définir en fonction des tonnages des matériaux et des conséquences d'une éventuelle interdiction pour l'industrie nationale. Il faut aussi prendre en considération le temps nécessaire entre la recherche et l'industrialisation ; si l'on considère un polymère formulé, la substitution d'une formulation par une autre sera plus rapide que le développement d'un nouveau polymère.

La caractérisation des entrants dans le domaine du recyclage

Cette caractérisation est le point clé. La question doit cependant se décliner à deux niveaux : la caractérisation

de familles au niveau du tri, mais aussi une caractérisation beaucoup plus fine prenant en compte les impuretés venant du vieillissement et les impuretés « externes » dues aux procédés de transformation.

L'importance d'intégrer les données analytiques

Les considérations analytiques pour toutes les approches visant à la compréhension des phénomènes de libération de produits à risques, au développement de matériaux de substitution formulés et aux technologies de recyclage doivent désormais participer à la conception du projet.

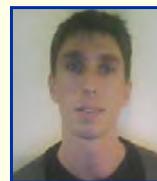
Les auteurs remercient Pascal Frou (S afran), Claude Janin (LRCCP), Jean-Jacques Lebrun (S CA-CNRS), José-Marie Lopez Cuesta (EMA), Brigitte Ohl (S chneider Electric), Philippe Rolland (Renault), Laurent Saint-James (Bluestar), Laurent Sarabando (PSA), Frédéric Viot (Plastic Omnium) pour leur aide à la rédaction de ce document, ainsi que l'ensemble des experts qui ont participé aux débats : Samira Abdesslam (CETIM), Bruno Andrioletti (UCB), Florence Andrioletti (Essex-IVA), Pierre Bardollet (Scheider Electric), Gérard Buisson (AR DI), Claude Cardinet (Hutchinson), Philippe Castaing (CETIM), Jean-Claude Daniel (GFP), Étienne Fleury (INSA Lyon), Jean-François Gérard (INSA Lyon), Henri Girard (HEXCEL), Éric Gravier (Fédération de la Plasturgie), Michel Guerbet (Université de Rouen), Mattieu Houdeville (IFTH), Amélie Huchet (SITA), Patrick James (consultant), Philippe Juvin (ANSES), Claude Lambert (Tracing Technologies), Jean-Luc Ponchon (Rhodia), Sandrine Rochat (Rhodia), Patrick Vuillemoz (Pôle de plasturgie), Didier Vanhoye (Arkema).

Références

- [1] *Plastics – the facts 2010. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009*, Plastics, 2010 (rapport téléchargeable sur www.plasticseurope.org/document/plastics—the-facts-2010.aspx?FolID=2).
- [2] Rapport téléchargeable sur www.agence-nationale-recherche.fr/magazine/actualites/detail/comment-les-chercheurs-peuvent-ils-repondre-aux-enjeux-de-reach.
- [3] Articles des titres II (Enregistrement des substances) et VI (Évaluation) du règlement (Règlement 1907/2006, Chap. I, Art. 2, par. 9, p. L396/53).
- [4] Yang C.Z., Yaniger S.I., Jordan V.C., Klein D.J., Bittner G.D., Most plastic products release estrogenic chemicals: A potential health problem that can be solved, *Environ. Health Perspect.*, 2011, 119, p. 989.
- [5] *Data analysis of the identification of correlations between polymer characteristics and potential for health or ecotoxicological concern*, OECD, 2009 (rapport téléchargeable sur www.oecd.org/dataoecd/3/23/42081261.pdf).
- [6] *Enterprise and industry: Thematic studies for review of REACH 2012*, European Commission (http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/documents/reach/review2012/commission_report_en.htm).



B. Sillion



A. Normand



B. de Guillebon

Bernard Sillion a été directeur de recherche à l'IFP, puis directeur du laboratoire des matériaux organiques du CNRS à Solaize. Il a animé l'expertise collective CNRS sur REACH*.

Adrien Normand est chargé de mission scientifique, programme « Chimie Durable – Industries, Innovations », Agence Nationale de la Recherche**.

Benoit de Guillebon est directeur de l'APESA, Centre Technologique Environnement & Maîtrise des risques***.

* b.sillion@sca.cnrs.fr

** Agence Nationale de la Recherche, 212 rue de Bercy, F-75012 Paris. Courriel : adrien.normand@agencerecherche.fr

*** APESA, Technopole Hélioparc, 2 avenue Pierre Angot, F-64053 Pau Cedex 09.

Courriel : benoit.deguillebon@apesa.fr

La réaction de Suzuki-Miyaura, version supramoléculaire

Laure Monnereau, David Sémeril et Dominique Matt

Résumé

La réaction de Suzuki-Miyaura permet de synthétiser des composés biaryliques par couplage d'un halogénure d'aryle et d'un acide phénylboronique en présence d'un complexe de palladium. Plusieurs catégories de phosphines se sont avérées très efficaces pour cette réaction, dont les calixarénylphosphines, une classe de ligands construits sur une entité réceptrice de forme conique. Les très bonnes performances de ces dernières (fréquences de rotation allant jusqu'à $321\,000 \text{ mol}(\text{ArBr})\cdot\text{mol}(\text{Pd})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) sont vraisemblablement liées à leur capacité à stabiliser des intermédiaires du type $[\text{PdL}(\eta^6\text{-ArX})]$ formés par suite d'interactions supramoléculaires entre la partie réceptrice du calix[4]arène et le substrat ArX.

Mots-clés

Calix[4]arène, complexes monophosphine, couplage de Suzuki-Miyaura, catalyse supramoléculaire.

Abstract

A supramolecular variant of the Suzuki-Miyaura reaction

The Suzuki-Miyaura reaction is the palladium catalysed cross-coupling between an aryl boronic acid and an aryl halide. Several classes of phosphine have recently been shown to efficiently catalyse this reaction. Of particular interest are the so-called calixarenylphosphines, a family of very robust ligands that combine a P(III) centre with a cone-shaped cavity. Their excellent performances in Suzuki-Miyaura cross-coupling (turnover frequencies up to $321\,000 \text{ mol}(\text{ArBr})\cdot\text{mol}(\text{Pd})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) possibly rely on their ability to stabilise monophosphine intermediates $[\text{PdL}(\eta^6\text{-ArX})]$, which form by supramolecular interactions involving the aryl halide and the calixarene receptor.

Keywords

Calix[4]arene, monophosphine complexes, Suzuki-Miyaura cross-coupling, supramolecular catalysis.

En 1981, Akira Suzuki et Norio Miyaura découvrent que l'acide phénylboronique réagit avec des halogénures d'aryle en présence de complexes de palladium en produisant des biaryles [1] (figure 1). Cette réaction, connue aujourd'hui sous le nom de réaction de Suzuki-Miyaura, a fait l'objet d'un développement spectaculaire au cours des trente dernières années et a été mise en œuvre dans un grand nombre de

synthèses totales. Son succès est principalement dû à la possibilité d'accéder facilement à des molécules sophistiquées, difficilement accessibles par les réactions classiques de la chimie organique [2]. Pour des raisons pratiques, elle est généralement réalisée avec des bromures d'aryle, plus réactifs que les chlorures correspondants. Trois étapes élémentaires se succèdent au cours de cette réaction, l'espèce active étant un complexe de palladium au degré d'oxydation zéro $[\text{L}_n\text{Pd}^{(0)}]$. Le cycle catalytique démarre avec la formation d'un intermédiaire de type $[\text{L}_m\text{Pd}^{(II)}(\text{Ar})(\text{X})]$, obtenu par addition oxydante de l'halogénure d'aryle. Le ligand halogénure est ensuite substitué par l'entité phényle de l'acide boronique au cours d'une étape de transmétallation. L'étape finale conduit à la formation d'un biaryle par élimination réductrice, avec régénération de l'espèce active [3] (figure 1).

Depuis cette découverte, de nombreux efforts ont été déployés pour rendre les systèmes catalytiques plus efficaces, notamment pour réaliser la réaction de couplage avec des substrats moins réactifs, tels que les chlorures d'aryle ou les halogénures d'aryle stériquement encombrés [4-5]. À l'heure actuelle, les catalyseurs les plus performants utilisent comme ligands des monophosphines basiques et encombrées, en particulier les phosphines de Buchwald, qui comportent le motif 2,2'-biphényle (I) [6-8], les *N*-aryl-pyrrolylphosphines (II) de Beller et Zapf [9], ainsi que la phosphine de Tsuji (III), une variante étendue des phosphines de Buchwald [10] (figure 2). Bien que des ligands monophosphines à substituants alkyle soient préconisés pour favoriser l'étape d'addition oxydante [11], Gebbink a montré récemment que les triarylphosphines de type IV, de structure dendrimère, pouvaient aussi catalyser efficacement le couplage

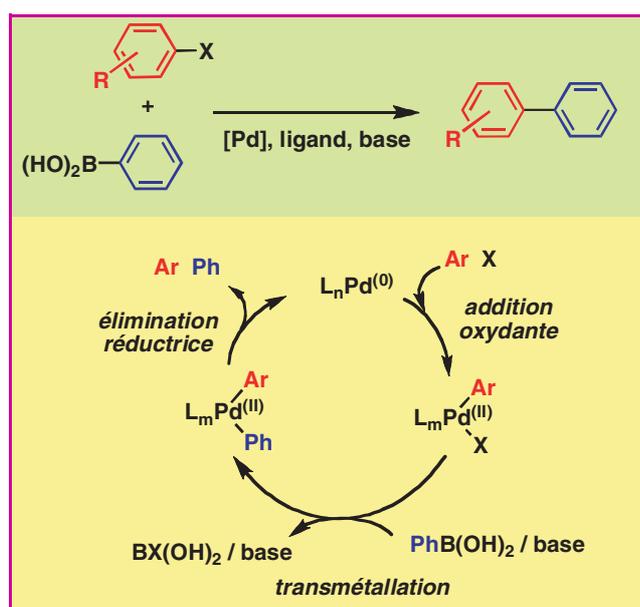


Figure 1 - Mécanisme de la réaction de Suzuki-Miyaura entre un halogénure d'aryle et l'acide phénylboronique.

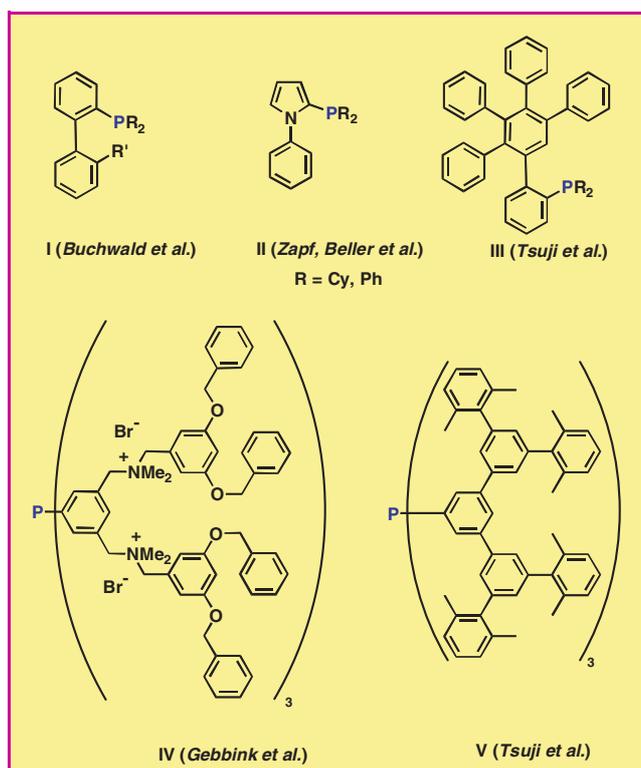


Figure 2 - Exemples de monophosphines (I-V) performantes en couplage de Suzuki-Miyaura.

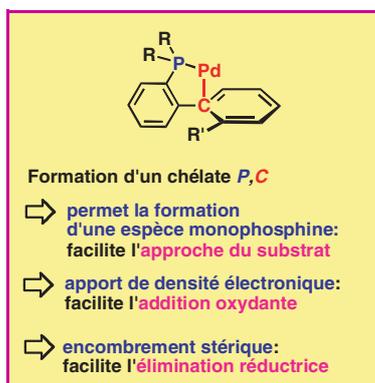


Figure 3 - Propriété des ligands de type I-III (interaction P,C via nuage π -aromatique).

entre halogénures d'aryle et acides arylboroniques [12]. Ces monophosphines possèdent toutes un second site de coordination, identifié dans le cas des ligands I-III comme étant l'atome de carbone *ipso* de l'aromatique non porteur de l'atome de phosphore (figure 3) ou, dans le cas de la phosphine IV, de l'un des atomes d'oxygène. Ce second point d'accroche confère potentiellement à ces ligands un comportement chélateur, voire hémilabile, durant le cycle catalytique. L'influence d'un tel comportement sur le mécanisme de la réaction est triple. La formation transitoire d'un chélate permet en effet : i) de déplacer l'équilibre $PdL_2 = PdL + L$ vers la formation d'une espèce monoligandée de palladium qui facilite l'approche du substrat ArX, ii) de maintenir une densité électronique élevée du centre métallique de façon à favoriser l'étape d'addition oxydante, iii) d'exercer une pression stérique renforcée sur les deux entités aromatiques liées au palladium, facilitant ainsi l'étape d'élimination réductrice [10, 13-15] (figure 4).

Goto et Tsuiji ont montré que l'utilisation d'une triarylephosphine ne constituait pas en soi un obstacle à la réalisation de réactions de couplage avec des chlorures d'aryle. Ainsi la phosphine très encombrée V, dans laquelle l'atome de phosphore se trouve niché au fond d'un bol, s'est avérée efficace pour ce type de transformation [16-17]. La

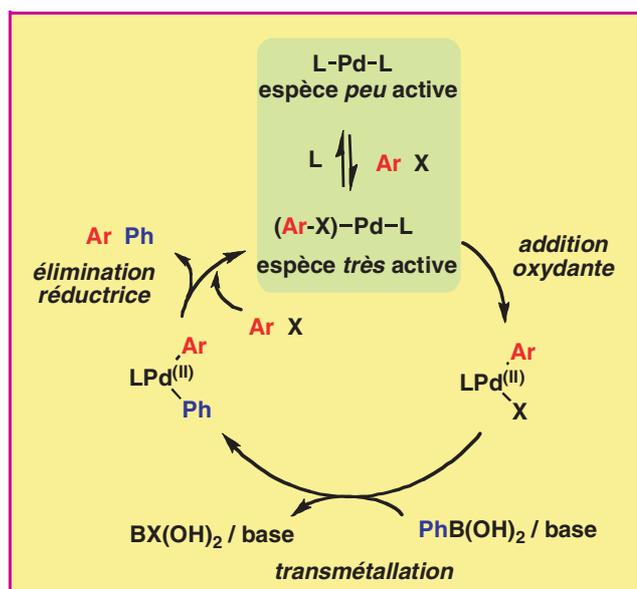


Figure 4 - Mécanisme du couplage de Suzuki-Miyaura catalysé par un système palladium/monophosphine encombrée.

particularité de ce type de ligand est de pouvoir engendrer uniquement des complexes monophosphine.

Les calixarénylphosphines

Un autre travail mettant en relief l'importance de facteurs stériques sur le déroulement d'une catalyse Suzuki-Miyaura concerne l'utilisation des calixarénylphosphines 1-5 [18] (figure 5). Ces coordinats bâtis sur une cavité conique sont chimiquement très robustes et leur synthèse ne présente aucune difficulté particulière (figure 6). À la différence des ligands I-IV, ces cinq triarylphosphines ne disposent, en dehors du phosphore, d'aucun autre atome coordonateur, ce qui exclut donc la formation d'un chélate.

L'étude des propriétés complexantes de ces ligands a montré que ceux-ci pouvaient aussi bien former des complexes dans lesquels l'atome métallique est positionné au-dessus de la cavité (figure 7a), que des complexes où l'axe P-M pointe vers l'extérieur de la cavité (figure 7b). Pour un complexe dans lequel le vecteur P-M pointe vers l'axe du

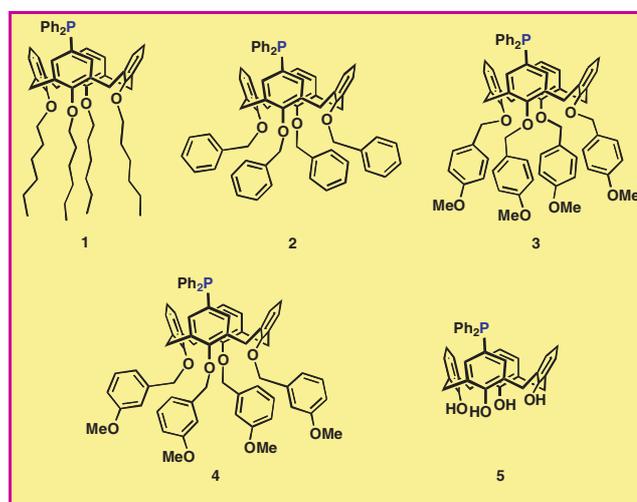


Figure 5 - Monophosphines bâties sur une plate-forme calix[4]arène.

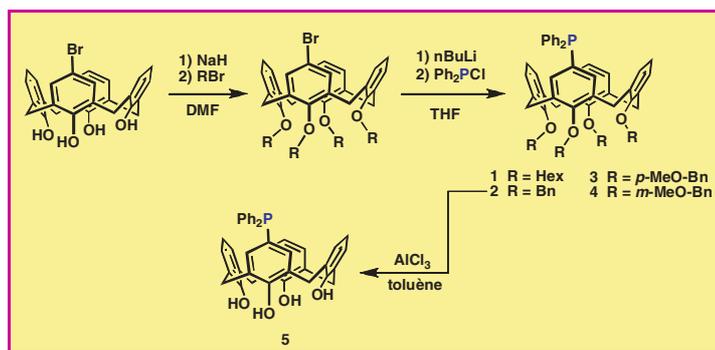


Figure 6 - Synthèse des monophosphines 1-5.

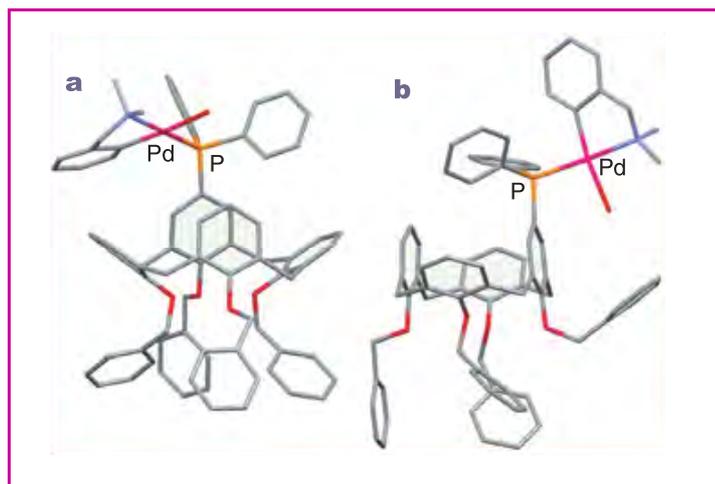


Figure 7 - Deux structures cristallographiques distinctes du complexe $[Pd(o-Me_2CH_2C_6H_4)(H_2O) \cdot 2]$ montrant deux orientations possibles du vecteur P-Pd.

Par souci de clarté, les anions $[BF_4]^-$ et le solvant de cristallisation, CH_2Cl_2 , ont été supprimés.

calixarène, l'angle de Tolman [19] du ligand complexé est d'environ 35° supérieur à son équivalent dans un complexe où la liaison P-M est exo-orientée (figure 8). On retiendra donc que l'encombrement stérique d'une calixarénylphosphine dépend de la position du métal par rapport à la cavité conique.

Les monophosphines 1-5 ont été évaluées en réaction de couplage de Suzuki-Miyaura catalysée par du palladium. Les systèmes catalytiques ont été générés *in situ* dans le dioxane en combinant acétate de palladium, monophosphine et NaH. Ils se sont avérés particulièrement performants vis-à-vis des bromures d'aryle montrés dans la figure 9. Des conversions quasiment totales ont été observées avec des substrats non stériquement encombrés, en une heure, à $100^\circ C$ et employant un ratio ArBr/Pd de 100 000:1 (soit une charge catalytique de 10 ppm en palladium). Le 2-bromoanisole, substrat stériquement encombré, est quant à lui converti à 80 % dans ces conditions. En réduisant la charge catalytique à 1 ppm en palladium, les activités des systèmes catalytiques augmentent (figure 9). La valeur maximale de la fréquence de rotation ($TOF = 321\ 000\ mol(ArBr) \cdot mol(Pd)^{-1} \cdot h^{-1}$) a été observée pour le couplage entre le 4-bromotoluène et l'acide phénylboronique, en employant le ligand comportant quatre fonctions *p*-méthoxybenzyle (3).

Comme constaté par d'autres auteurs [20], aucune différence significative d'activité n'a été enregistrée lorsque la réaction catalytique est réalisée avec un ou deux équivalents de monophosphine par atome de palladium. Cette observa-

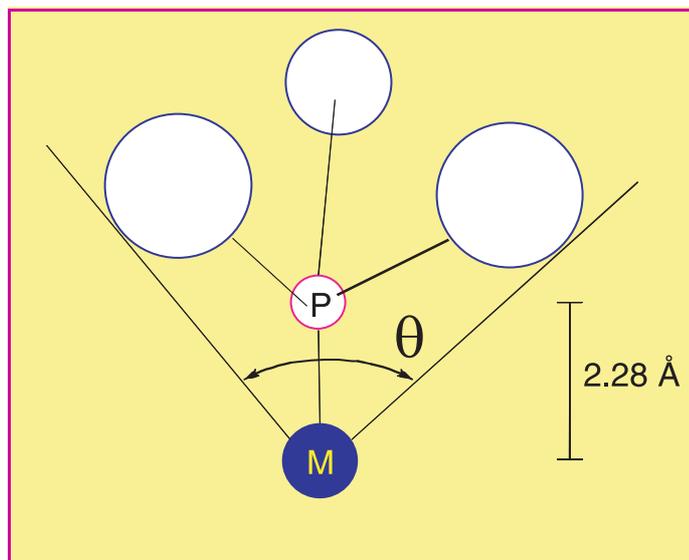


Figure 8 - Angle de Tolman θ d'une phosphine tertiaire. Cet angle est défini comme l'angle au sommet d'un cône partant du métal (placé arbitrairement à $2,28\text{ \AA}$ de l'atome de phosphore) et qui circonscrit les trois substituants de l'atome de phosphore.

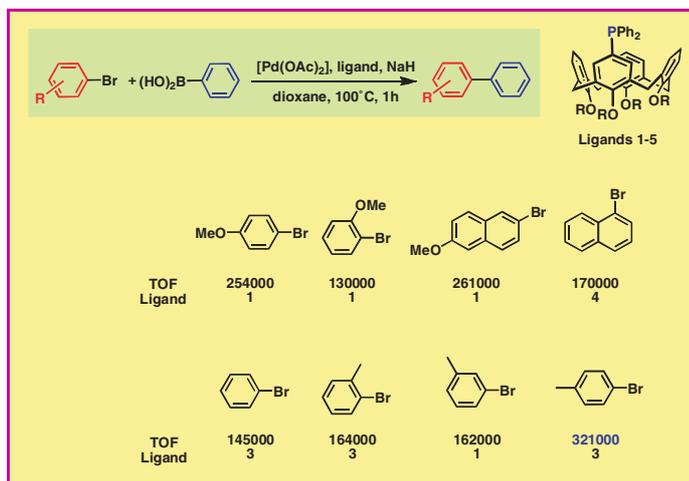


Figure 9 - Activités maximales observées lors du couplage de Suzuki-Miyaura de divers bromures d'aryle avec une charge catalytique de 1 ppm en palladium.

Fréquences de rotation (TOF) exprimées en $mol(ArBr) \cdot mol(Pd)^{-1} \cdot h^{-1}$.

tion suggère que les espèces actives contiennent une seule monophosphine par atome de palladium. Néanmoins, afin d'accroître la durée de vie du catalyseur, un ratio L/Pd de 2:1 a systématiquement été employé. Ainsi, lors de l'arylation du 4-bromotoluène catalysée par le système $[Pd(OAc)_2]/3$, qui a été réalisée avec un nombre de cycles catalytiques (TON) de $14,5 \times 10^6\ mol(ArBr) \cdot mol(Pd)^{-1}$ sur trois jours, aucune désactivation n'a été observée durant les seize premières heures de réaction.

Le couplage de Suzuki-Miyaura avec des chlorures d'aryle reste plus délicat, et en fait, peu de monophosphines permettent la formation de biaryles selon ces conditions [10, 17]. Les systèmes catalytiques à base de calix[4]arène-monophosphines convertissent quasiment quantitativement les chlorures d'aryle montrés en figure 10 avec une charge en palladium de 1 % à $100^\circ C$ dans le dioxane. Comme attendu, le 1-chloro-4-nitrobenzène, substrat activé, est plus facilement converti que le 4-chloroanisole et le

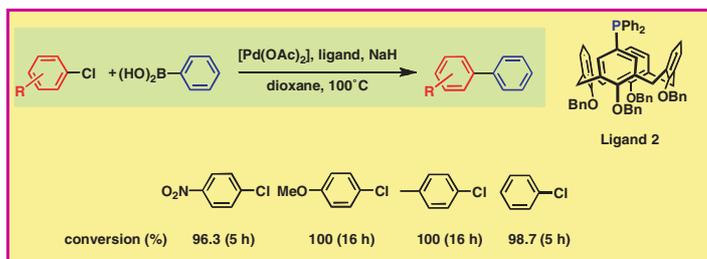


Figure 10 - Couplages de Suzuki-Miyaura de divers chlorures d'aryle réalisés avec **2** et une charge catalytique de 1 % en palladium.

4-chlorotoluène. Ceci s'explique par une étape d'addition oxydante plus rapide avec ce substrat qu'avec les substrats désactivés tels que le 4-chloroanisole ou le 4-chlorotoluène (figure 10).

Origine de l'efficacité des calixarène-monophosphines

Comment expliquer l'efficacité remarquable des calixarène-monophosphines ? Pour répondre à cette question et afin de déterminer l'influence éventuelle d'effets stériques et/ou électroniques, les triarylphosphines **1-5** ont été comparées à la triphénylphosphine ainsi qu'à la (4-benzyloxyphényl)diphénylphosphine, $\text{Ph}_2\text{P}(p\text{-BnOPh})$, cette dernière ayant une basicité très proche de celle des calixarénylphosphines. Ces deux ligands dont l'encombrement est comparable conduisent chacun à des conversions environ trois à quatre fois plus faibles que celles obtenues en présence des calixarénylphosphines. Avec une triarylphosphine beaucoup plus encombrée, la *tris*-2-tolylphosphine ($\text{P}(o\text{-tolyl})_3$), des conversions similaires ont été observées.

Pour savoir si les calixarénylphosphines ont un réel potentiel en catalyse Suzuki-Miyaura, il fallait naturellement les comparer aussi à une phosphine de type Buchwald, autrement dit à un coordinaat appartenant à une classe de ligands particulièrement performants en couplage de Suzuki-Miyaura [20-21]. Le ligand de référence choisi est le 2-diphénylphosphanyl-2'-méthylbiphényle (**7**). Cette phosphine à pouvoir σ -donneur moyen [19] n'est certainement pas la phosphine la plus performante issue de la famille de type Buchwald, mais s'agissant d'une triarylphosphine, elle peut directement être comparée aux ligands **1-5**. Les tests montrent que dans la grande majorité des cas, les performances des calixarénylphosphines sont supérieures à celles du ligand de référence (voir tableau).

Il est désormais admis que les intermédiaires monophosphine de Pd(0) possèdent une barrière d'activation plus faible pour l'étape d'addition oxydante que les intermédiaires $[\text{PdL}_2]$ [22-24]. Il en résulte que tout déplacement de l'équilibre entre les espèces $[\text{Pd}^{(0)}\text{L}_2]$ et $[\text{Pd}^{(0)}\text{L}(\text{ArX})]$ en faveur de l'espèce monoligandée favorise l'étape d'addition oxydante et, lorsque cette dernière est l'étape cinétiquement limitante (ce qui est généralement le cas pour les bromures d'aryle), augmente la vitesse globale du couplage (figure 4).

La formation d'une espèce $[\text{PdL}]$ à partir de $[\text{PdL}_2]$ dépendant principalement de l'encombrement stérique de la phosphine, il est raisonnable d'admettre qu'une fraction des complexes formés au cours de la catalyse avec les calixarénylphosphines sont des complexes comportant un ligand présentant un encombrement maximal, en l'occurrence où le vecteur P-M est orienté vers l'axe du calixarène. Un facteur qui pourrait contribuer à orienter préférentiellement le vecteur Pd-P vers l'axe du calixarène est la propension qu'ont ces ligands à piéger des fragments aromatiques au sein de la cavité. Cette propriété a été mise en évidence dans des complexes de type $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{calixarénylphosphine})]$ [25-26]. Elle est vérifiée aussi bien à l'état solide qu'en solution. Dans ces complexes, l'entité Ru-arène est maintenue de manière permanente à l'intérieur de la cavité via des interactions π - π entre le coordinaat η^6 -arène et deux noyaux phénoliques distaux du calix[4]arène (figure 11a). On peut imaginer qu'une interaction supramoléculaire analogue se produise en début de cycle catalytique lors des réactions de Suzuki-Miyaura avec les phosphines **1-5**, conduisant alors à des intermédiaires $[\text{Pd}^{(0)}\text{L}(\text{ArX})]$ ayant l'entité π -coordinée ArX piégée dans la cavité (figure 11b). La formation d'une

Tableau - Comparaison entre les monophosphines dérivées de calix[4]arène et la triarylphosphine **7** en couplage de Suzuki-Miyaura.

Conditions : $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (5×10^{-6} mmol), monophosphine (1×10^{-5} mmol, 2 équiv./Pd), ArBr (0,5 mmol), $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (1,0 mmol), NaH (1,0 mmol), dioxane (1,5 mL), décane (0,050 mL), 100 °C, 1 h.

ArBr	<chem>MeO-C6H4-Br</chem>	<chem>c1ccc(Br)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1Br</chem>	<chem>c1ccccc1Br</chem>
conv. (%)	25,4 (1)	32,1 (3)	16,4 (3)	20,1 (3)
(7) conv. (%)	35,5	21,4	11,9	9,7

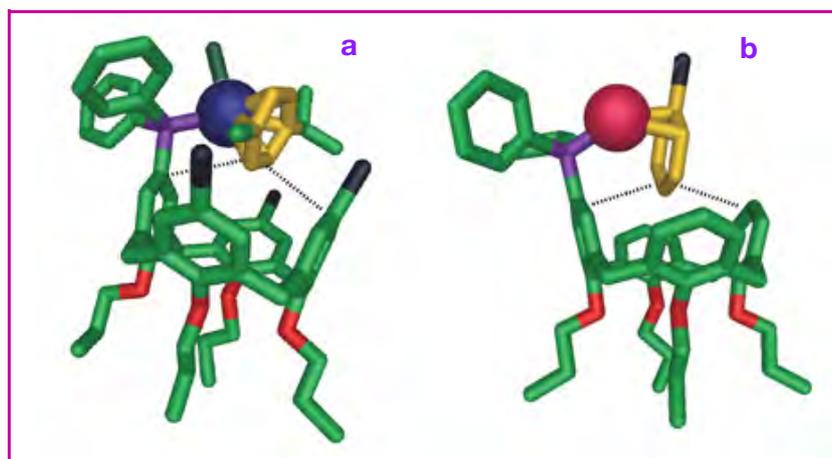


Figure 11 - Interactions supramoléculaires entre l'aromatique coordinaat au centre métallique et deux unités phénoliques du calix[4]arène a) dans un complexe $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})\text{L}]$ et b) dans l'espèce hypothétique $[\text{Pd}^{(0)}\text{L}(\text{ArX})]$ (L = calixarénylphosphine). Ru en bleu, Pd en rouge, P en violet. Les cycles aromatiques de couleur jaune sont des entités π -liées au métal.

telle espèce permettrait donc d'immobiliser le ligand dans un état d'encombrement maximum, et incidemment de favoriser la formation d'une espèce monoligandée.

Perspectives

Les résultats présentés ci-dessus constituent une nouvelle démonstration que le positionnement d'une cavité réceptrice à proximité d'un centre métallique peut considérablement influencer le comportement catalytique de ce dernier. La faculté pour les calixarénylphosphines de fonctionner, lors d'une réaction de Suzuki-Miyaura, en tant que chélateur supramoléculaire permet à ces ligands d'accroître artificiellement leur encombrement stérique et d'impacter ainsi favorablement sur la cinétique globale du cycle catalytique.

Cette étude ouvre donc de nouvelles perspectives pour l'utilisation de cavités coniques dans des réactions de catalyse homogène impliquant des intermédiaires dans lesquels un récepteur pourra jouer le rôle de seconde sphère de coordination. Des résultats très récents obtenus en couplage Kumada-Tamao-Corriu confortent cette idée [27].

Les auteurs remercient l'Université de Strasbourg et le CNRS pour leur soutien.

Références

- [1] Miyaura N., Yanagi T., Suzuki A., *Synth. Commun.*, **1981**, 11, p. 513.
 [2] Corbet J.-P., Mignani G., *Chem. Rev.*, **2006**, 106, p. 2651.
 [3] Suzuki A., *Nobel Lecture*, 8 déc. **2010** (www.nobelprize.org/mediaplayer/index.php?id=1426).
 [4] Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p. 2457.
 [5] Zapf A., Beller M., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 431.
 [6] Wolfe J.P., Singer R.A., Yang B.H., Buchwald S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 9550.
 [7] Yin J., Rainka M.P., Zhang X.-X., Buchwald S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 1162.
 [8] Billingsley K., Buchwald S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 3358.
 [9] Zapf A., Jackstell R., Rataboul F., Riermeier T., Monsees A., Fuhrmann C., Shaikh N., Dingerdissen U., Beller M., *Chem. Commun.*, **2004**, p. 38.
 [10] Iwasawa T., Komano T., Tajima A., Tokunaga M., Obora Y., Fujihara T., Tsuji Y., *Organometallics*, **2006**, 25, p. 4665.
 [11] Hill L.L., Moore L.R., Huang R., Craciun R., Vincent A.J., Dixon D.A., Chou J., Woltermann C.J., Shaughnessy K.H., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, p. 5117.
 [12] Snelders D.J.M., van Koten G., Gebbink K.R.J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 11407.
 [13] Walker S.D., Barder T.E., Martinelli J.R., Buchwald S.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 1871.
 [14] Barder T.E., Walker S.D., Martinelli J.R., Buchwald S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 4685.
 [15] Barrios-Landeros F., Hartwig J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 6944.
 [16] Ohzu Y., Goto K., Kawashima T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 5714.
 [17] Ohta H., Tokunaga M., Obora Y., Iwai T., Iwasawa T., Fujihara T., Tsuji Y., *Org. Lett.*, **2007**, 9, p. 89.
 [18] Monnereau L., Sémeril D., Matt D., Toupet L., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, p. 9237.
 [19] Tolman C.A., *Chem. Rev.*, **1977**, 77, p. 313.
 [20] Martin R., Buchwald S.L., *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, p. 1461.
 [21] Mauger C.C., Mignagni G.A., *Aldrichimica Acta*, **2006**, 39, p. 17.
 [22] Braga A.A.C., Ujaque G., Maseras F., *Organometallics*, **2006**, 25, p. 3647.
 [23] Li Z., Fu Y., Guo Q.-X., Liu L., *Organometallics*, **2008**, 27, p. 4043.
 [24] Xue L., Lin Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, p. 1692.
 [25] Lejeune M., Jeunesse C., Matt D., Kyritsakas N., Welter R., Kintzinger J.-P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, p. 1642.
 [26] Sameni S., Lejeune M., Jeunesse C., Matt D., Welter R., *Dalton Trans.*, **2009**, p. 7912.
 [27] Monnereau L., Sémeril D., Matt D., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 6626.



L. Monnereau



D. Sémeril



D. Matt

Laure Monnereau est chercheur au Karlsruhe Institut of Technology (KIT), Allemagne.

David Sémeril est chargé de recherche CNRS et **Dominique Matt**, directeur de recherche CNRS, à l'Université de Strasbourg, Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire et Catalyse*.

* Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire et Catalyse, Institut de Chimie, UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg, F-67008 Strasbourg Cedex. Courriels : dsemeril@unistra.fr ; dmatt@unistra.fr



www.lactualitechimique.org
Connaissez-vous bien le site de l'AC ?

Vous y trouverez :

- le sommaire et l'éditorial du dernier numéro
- des actualités
- un moteur de recherche

Et aussi :

- les articles en ligne (certains accessibles gratuitement, d'autres au prix de 4 €)
- les archives des numéros thématiques (depuis 1999) ou à rubriques (depuis 2000)

Sans oublier que vous pouvez également :

- acheter un numéro en pdf
- vous abonner à la version électronique

Alors vite, à votre souris !

Exemples de catalyseurs à ligands iminophosphoranes

Audrey Auffrant

- Résumé** La catalyse homogène est un des moyens privilégiés pour développer une chimie plus respectueuse de l'environnement. Dans ce contexte, les catalyseurs organométalliques jouent un rôle de premier plan et la mise au point de catalyseurs efficaces nécessite toujours un important travail de conception des ligands. Cet article montre au travers de quelques exemples comment des ligands iminophosphoranes, très électrodonneurs, ont pu être synthétisés très facilement et ont permis la mise au point de catalyseurs utilisant des métaux non toxiques (fer) ou permettant la préparation de biopolymères.
- Mots-clés** Iminophosphorane, ligand, métal, chimie de coordination, complexes organométalliques, catalyse.
- Abstract** **Some examples of iminophosphorane based catalysts**
Homogeneous catalysis offers great opportunities to develop environmental friendly chemical processes. In this context, organometallic catalysts play an important role and ligand design is a key to their efficiency. This article shows through some examples how highly electron-donating iminophosphorane based ligands, which are very easy to synthesize, were used to yield catalysts featuring a non toxic metal (iron) or allowing the preparation of biopolymers.
- Keywords** Iminophosphorane, ligand, metal, coordination chemistry, organometallic complexes, catalysis.

Dans le contexte actuel d'épuisement des ressources naturelles et de nécessaire diminution des rejets dans l'environnement, il est essentiel de parvenir à réaliser les transformations chimiques à un moindre coût écologique et économique. Cela suppose la mise au point de procédés efficaces et sélectifs. L'apport de la catalyse homogène est majeur ; c'est pourquoi ce domaine est en très forte expansion ces dernières années, faisant l'objet d'études aussi bien dans le monde industriel qu'académique.

L'un des moyens d'y parvenir est d'utiliser en quantité catalytique des complexes organométalliques [1] – qui résultent de l'interaction entre un métal et une ou plusieurs molécules organiques appelées ligands –, l'objectif étant d'améliorer l'efficacité et la sélectivité du catalyseur en jouant sur les modifications stériques et électroniques imposées par les ligands. Un peu à l'image du site actif d'une enzyme, le ligand doit créer autour du métal les conditions « guidant » la transformation chimique, par exemple l'encombrement généré d'un côté du métal force la réaction du côté opposé, induisant une certaine sélectivité. C'est pourquoi la mise au point d'un catalyseur demande un important travail de conception et d'élaboration du ligand, la difficulté étant de parvenir à allier une certaine stabilité avec une bonne réactivité et sélectivité, tout en maintenant le coût à un niveau acceptable. Le prix d'un catalyseur dépend en effet à la fois du coût du métal employé, mais aussi de celui engendré par la synthèse du ligand. Ces dernières années, une grande variété de ligands mettant en jeu la complémentarité de différents hétéroatomes (P, N, O, S) a été développée [2]. Nous nous sommes focalisés sur des dérivés iminophosphoranes P=N pour lesquels différentes structures ont été synthétisées, toujours avec un souci d'efficacité, de facilité et de minimisation des coûts. Après une description des particularités des iminophosphoranes, leur utilité en catalyse sera illustrée par deux exemples.

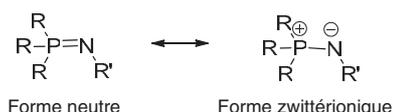
La fonction iminophosphorane N=P

Ce type de composé a été décrit pour la première fois par Staudinger et Meyer en 1919 [3] ; il s'agit de dérivés de formule $R_3P=NR'$ possédant une liaison double azote-phosphore. Ils peuvent être appelés iminophosphoranes, phosphinimines ou phosphazènes, cette dernière dénomination regroupant tous les composés possédant une ou plusieurs liaisons doubles azote-phosphore. Un iminophosphorane peut être vu comme un analogue phosphoré d'une imine ($R_2C=NR'$) ou un analogue azoté d'un ylure de phosphore (R_2CPR_3).

Nature de la liaison

Ces analogies amènent de nombreuses questions quant à la nature de la liaison P-N : est-elle double comme dans une imine ou simple comme dans un ylure de phosphore ? L'analyse des paramètres structuraux (longueur de la liaison P-N, angle P-N-R') serait en faveur d'une forme neutre P=N. Cependant, des calculs *ab initio* menés sur le composé modèle H_3PNH ont donné une très faible barrière de rotation autour de cette liaison P-N ($8,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [4], qui est plus en accord avec une liaison simple. Afin d'obtenir plus d'informations quant aux propriétés électroniques des iminophosphoranes, des calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été menés au laboratoire sur ce même composé modèle et ses analogues carbonés et azotés [5]. Une analyse dans la base des orbitales naturelles (NBO : « natural bond analysis ») a également été réalisée (voir *annexe**). Elle donne une description localisée des populations électroniques qui se rapproche de celle du modèle de Lewis et permet d'avoir accès aux indices de liaison (indice de Wiberg), charges NBO et taux d'occupation des orbitales, en particulier celles de symétrie π décrivant l'éventuelle liaison double. Les résultats obtenus rapprochent

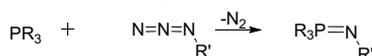
l'imino-phosphorane de l'ylure de phosphore, avec une liaison P-N polarisée, simple, mais raccourcie du fait de la délocalisation d'une partie de la charge du phosphore dans les orbitales antiliantes du phosphore (hyperconjugaison négative). Ainsi pour un imino-phosphorane, l'écriture sous forme zwitterionique ($\text{PR}_3^+-\text{NR}'^-$) est plus appropriée puisqu'elle rend bien compte de la présence de deux paires libres sur l'azote et montre bien que l'imino-phosphorane doit être vu comme un amidure masqué. En revanche, ce mode d'écriture passe sous silence le phénomène d'hyperconjugaison négative qui est responsable de la forte interaction entre le phosphore et l'azote. Finalement, l'écriture sous forme neutre d'une double liaison P=N est celle conventionnellement adoptée dans la littérature, bien qu'ayant le moins de réalité chimique. Cette notation sera également utilisée dans la suite de l'article :



Les différentes méthodes de synthèse

Il existe deux grandes méthodes de synthèse des imino-phosphoranes (figure 1). La plus ancienne et encore la plus employée est la réaction de Staudinger qui nécessite l'addition d'un azoture sur une phosphine. Cette réaction est extrêmement efficace, propre (pas de sous-produit, excepté du diazote); en revanche, elle implique le maniement d'azotures qui sont souvent sensibles, voire explosifs. De façon pratique, la plupart des groupes mettant en œuvre cette méthode utilisent des azotures commerciaux ou faciles à synthétiser, ce qui limite la nature du substituant sur l'azote à un groupement triméthylsilyle, phényle encombré ou phosphonate.

Réaction de Staudinger



Réaction de Kirsanov modifiée

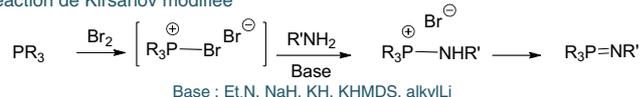


Figure 1 - Les principales voies de synthèse des imino-phosphoranes.

Une autre voie plus récente a été découverte en 1950 par Kirsanov [6] et modernisée par Horner et Oediger quelques années après [7]. Elle consiste en la formation d'un aminophosphonium par bromation d'une phosphine suivie de la réaction avec une amine primaire en présence de base. L'imino-phosphorane est ensuite obtenu par déprotonation de l'aminophosphonium, d'autant plus facilement que le substituant de l'azote est électrodonneur. Cette particularité est l'un des gros avantages de cette méthodologie de synthèse, car contrairement aux imino-phosphoranes, les sels d'aminophosphonium sont stables à l'air et l'humidité et peuvent donc être synthétisés en grosses quantités et conservés sans précaution particulière. Cette réaction permet d'autre part l'utilisation de multiples sources d'azote (amine, hydrazine, hydrazone, etc.), ouvrant la voie à une plus grande variété fonctionnelle.

Utilisation des imino-phosphoranes en chimie de coordination

Si les premiers exemples de complexes d'imino-phosphoranes datent des années 1960, une consultation de la base de données des structures de Cambridge montre que les premières structures à l'état solide n'ont été décrites qu'à la fin des années 1970 [8], et ce n'est qu'à partir de la fin des années 1990 que les descriptions de ce genre de complexes se sont multipliées.

L'intérêt d'un ligand tient à sa capacité à moduler les propriétés du métal. Pour cela, deux caractéristiques sont importantes : son encombrement, qui va déterminer l'accès au centre métallique des substrats, et sa capacité à enrichir ou appauvrir le centre métallique en électrons. Pour quantifier l'influence électronique du ligand sur un métal, une méthode classique consiste à synthétiser des composés d'un métal donné comportant des ligands carbonyles et le ligand d'intérêt $[\text{M}(\text{CO})_n\text{L}]$, et de déduire de la fréquence d'absorption des carbonyles la capacité électrodonneuse du ligand L étudié [9]. Pour notre part, nous l'avons évaluée par calcul théorique sur des complexes modèles en utilisant la méthode CDA (« charge decomposition analysis ») [10] (voir annexe*).

Les résultats montrent que l'imino-phosphorane est un meilleur donneur et un plus mauvais accepteur que l'imine correspondante. Ceci est en parfait accord avec la description électronique sommaire d'un imino-phosphorane donnée précédemment. En effet, elle avait mis en évidence la présence de deux paires libres sur l'atome d'azote qui en fait un excellent donneur σ et π , et l'absence de système π qui explique que ce soit un très mauvais accepteur. C'est pourquoi les ligands polyimino-phosphoranes sont bien adaptés à la stabilisation de métaux électro-déficients (lanthanides) et métaux de transition de la gauche du tableau périodique). En revanche, associés aux phosphines au sein de ligands mixtes, ils sont capables de coordonner une plus large gamme de métaux (voir annexe*). Des exemples d'utilisation de ces deux types de ligands sont présentés ci-après.

Ligands bis(imino-phosphoranyl)méthanure

L'un des systèmes de ligands imino-phosphoranes le plus utilisé est le ligand pinceur présenté ci-après qui a été synthétisé pour la première fois par Cavell en 1999 [11]. En particulier, ce type de ligand a fait l'objet de nombreux travaux visant à la synthèse et l'étude des complexes carbéniques de type $[\text{M}(\text{C}(\text{PPh}_2\text{N}=\text{R})_2)\text{L}_n]$ [12] (figure 2).

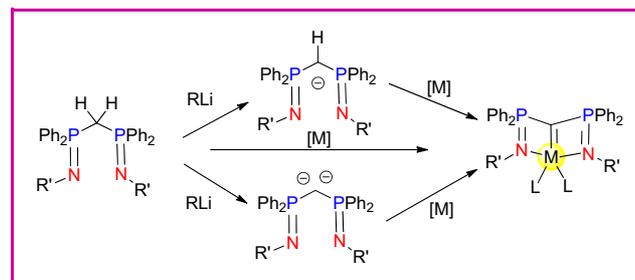


Figure 2 - Anions stabilisés par des groupements P(V) comme précurseurs de carbènes.

Description des différentes espèces chargées

De par la présence de deux atomes de phosphore, l'acidité des protons du méthylène central est exacerbée et l'ajout d'un ou deux équivalents de base forte permet l'accès aux dérivés mono- et dianioniques [13] (figure 2). Généralement, ce ligand est synthétisé par réaction de Staudinger ; c'est pourquoi le substituant de l'azote se limite au groupement triméthylsilyle (de loin le plus fréquent), phosphonate ou aromatique encombré.

Nous avons choisi une voie de synthèse fondée sur la réaction de Kirsanov et l'utilisation d'amines primaires, permettant en particulier l'accès aux dérivés alkyles (figure 3). Le sel de bis(aminophosphonium) peut ensuite être successivement déprotoné pour conduire aux dérivés monocationique, neutre, mono- ou dianionique. Le dérivé anionique a été le plus largement étudié, compte tenu de sa ressemblance avec le dérivé nacnac (1,3-β-céto-imines) [14]. Il est cependant important de préciser que du fait de l'absence de système π, la densité électronique portée par le carbone central reste localisée, étant seulement stabilisée par les atomes de phosphore par hyperconjugaison négative ; c'est pourquoi la meilleure forme de Lewis du décrivant est celle représentée figure 3.

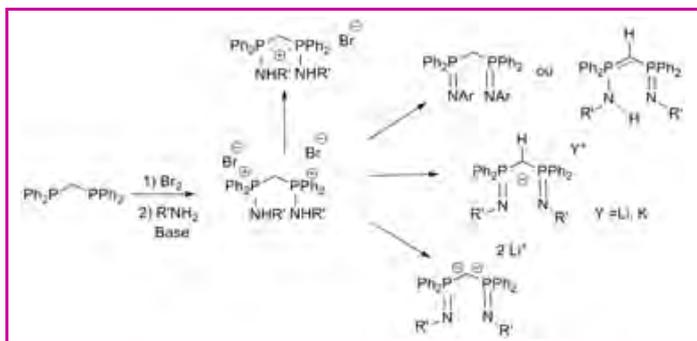


Figure 3 - Préparation des dérivés monocationiques, neutres, mono- et dianioniques.

Coordination et applications en catalyse

Comme évoqué précédemment, les ligands polyimino-phosphoranes et les dérivés bis(iminophosphoranyl)méthanes en particulier sont bien adaptés à la coordination de métaux électrodéficients. Nous nous sommes intéressés entre autres à la synthèse de complexes de néodyme(III). Plusieurs raisons ont motivé ce choix : le néodyme est l'un des lanthanides les plus abondants et les moins chers, la solubilité de ses sels dans les solvants organiques est bonne, comparée à d'autres lanthanides, et enfin son rayon de covalence (112 pm) est adapté à une sphère de coordination ouverte.

Deux ligands anioniques différents (R = Ph, iPr) ont été formés *in situ* à partir du bis(aminophosphonium) et mis à réagir avec un demi ou un équivalent de $[\text{NdI}_3(\text{THF})_3]$, pour conduire respectivement aux complexes $[\text{NdLi}_2(\text{THF})_2]$ et $[\text{NdL}_2]$ (figure 4). Il est à noter que dans le cas du ligand comportant un groupement phényle sur l'azote, le complexe $[\text{NdL}_2]$ ne peut être obtenu sélectivement, sans doute pour des questions d'encombrement stérique. Malgré le paramagnétisme du néodyme(III), la réaction peut être suivie par spectroscopie RMN du phosphore. De façon générale, ces complexes ont été caractérisés par RMN (^{31}P , ^1H), analyse élémentaire et cristallographie des rayons X.

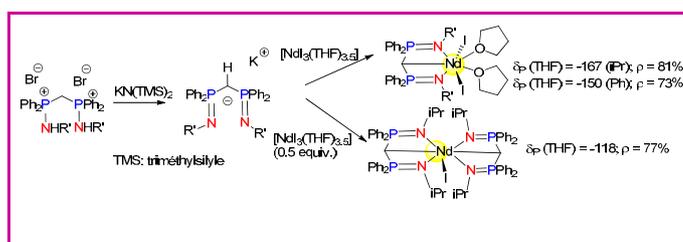


Figure 4 - Synthèse des complexes de néodyme(III).

Anticipant un manque de réactivité des dérivés iodés, la substitution des iodures par de meilleurs nucléophiles a été entreprise. Malheureusement, les réactions avec des alcoolates conduisent aux dérivés $[\text{Nd}(\text{OR})_3]$ via des phénomènes de redistribution bien connus en chimie des lanthanides. En revanche, la substitution par un amidure fonctionne mieux et les complexes bis-amidures sont facilement obtenus (figure 5).

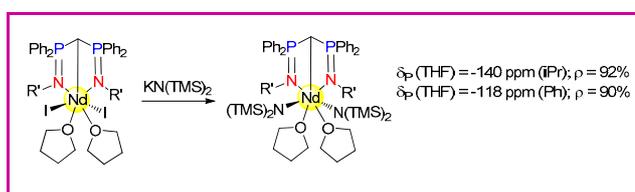


Figure 5 - Substitution par des amidures.

Au contraire dans le cas du dérivé $[\text{Nd}(\text{Li-Pr})_2]$, il y a déprotonation et non substitution pour conduire à un complexe alkyl-carbone de néodyme qui était inédit à l'époque. Ce dernier a en particulier été caractérisé par cristallographie des rayons X qui a mis en évidence une forte différence entre les deux types de liaisons néodyme-carbone, celle avec le carbone carbénique étant 10 % plus courte que la liaison Nd-CH [15] (figure 6).

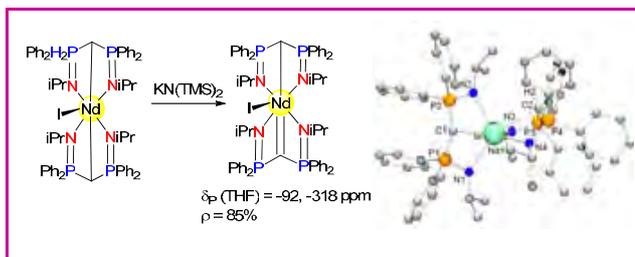


Figure 6 - Synthèse d'un complexe alkyle-carbone de Nd(III).

Ces complexes de néodyme(III) ont ensuite été utilisés comme catalyseurs de la réaction de polymérisation du lactide par ouverture dans le cadre d'une collaboration avec Charlotte K. Williams à l'Imperial College de Londres [16]. Le polylactide représente une alternative d'avenir aux plastiques issus de l'industrie pétrochimique puisqu'il est biodégradable et biocompatible. Son cycle de vie présenté à la figure 7 est donc neutre en carbone ; le polylactide s'hydrolyse en acide lactique qui se biodégrade en eau et dioxyde de carbone. Celui-ci peut alors être absorbé par les végétaux (maïs, betterave, blé), pouvant produire par fermentation l'acide lactique dont la condensation fournit le lactide monomère du polymère de départ. Ce polymère, actuellement manufacturé à petite échelle au Japon et en Europe et à plus grande échelle aux États-Unis, est utilisé

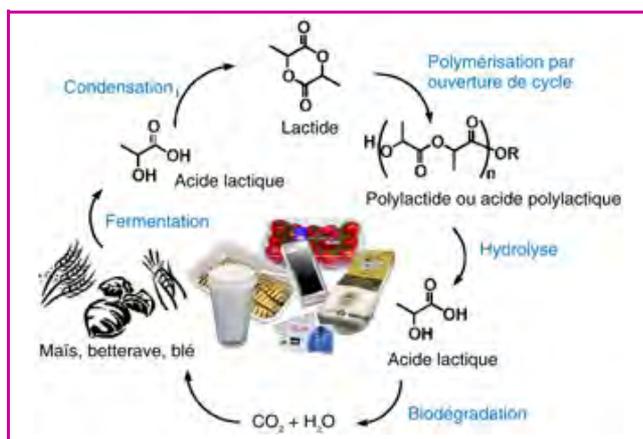


Figure 7 - Cycle de vie du polylactide et exemples d'utilisation.

pour les emballages, les cartes de crédit, les agrafes chirurgicales et le textile non tissé par exemple [17].

À l'échelle industrielle, le polylactide est produit par polymérisation par ouverture de cycle du lactide catalysée par des complexes d'alcoolates d'étain. Le mécanisme classique de ces réactions est présenté figure 8. Dans une première étape, le métal active la fonction carbonyle du monomère, ensuite attaqué au niveau du carbone par un initiateur nucléophile, l'intermédiaire tétraédrique supposé subissant alors une ouverture de cycle pour conduire à un lactide ouvert présentant en bout de chaîne le groupement initiateur (le plus souvent un amidure ou un alcoolate) et une nouvelle liaison M-alcoolate. Il est alors à nouveau possible d'activer et d'ouvrir le monomère, le cycle se répétant jusqu'à l'épuisement du lactide dans le milieu réactionnel.

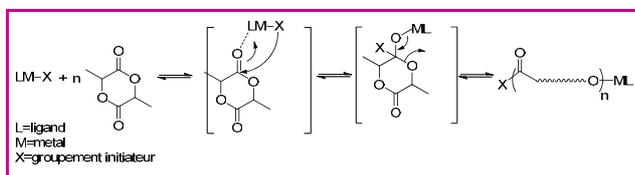


Figure 8 - Mécanisme de coordination-insertion pour la polymérisation par ouverture de cycle du lactide par un complexe organométallique.

Les premiers essais réalisés avec les complexes bis-amidure ont été décevants ; en effet, même si la polymérisation est rapide, le contrôle du poids moléculaire du polymère est mauvais et l'indice de polydispersité relativement élevé (1,3). De plus, un contrôle par spectroscopie RMN ³¹P en fin de catalyse montre qu'une large part du catalyseur n'a pas réagi, ce qui pointe en faveur d'une nucléophilie trop faible de l'initiateur. Afin d'améliorer l'activité, des complexes alcoolates ont été préparés *in situ* par addition d'un équivalent d'isopropanol au catalyseur. La formation d'un nouveau complexe de néodyme est confirmée par spectroscopie RMN ³¹P et la libération de l'hexaméthylsilazane est visualisée par RMN ¹H. Le complexe [NdL(OiPr)₂] formé est stable pendant 2 h dans le milieu réactionnel, ce qui permet la tenue des

réactions de polymérisation. Le tableau I donne les résultats de la polymérisation menée avec les catalyseurs engendrés *in situ* à un taux catalytique de 0,5 % : une polymérisation rapide avec un bon contrôle du poids moléculaire est observée et l'indice de polydispersité est faible. L'analyse par spectroscopie de masse MALDI-TOF des polymères obtenus montre que les chaînes sont terminées par des groupements ester d'isopropyle et hydroxyle. De plus, la polymérisation est vivante puisque l'ajout de monomère après la fin de la première polymérisation permet la reprise du processus, toujours de façon contrôlée. La nature du groupement R sur l'azote n'a pas d'influence sur les performances catalytiques. Des expériences de contrôle ont montré que la polymérisation menée avec l'éthanolate de potassium ou tris(isopropylate) de néodyme, même si elle est également rapide, se fait de manière non contrôlée.

Dans le cas du complexe alkyl-carbène, aucune catalyse n'est observée directement, ce qui s'explique par l'absence de groupes initiateurs sur le centre métallique. De plus, l'ajout d'un équivalent d'isopropanol au complexe entraîne une reprotonation et une décooordination d'un ligand iminophosphorane. En revanche, quand l'isopropanol est ajouté à un mélange de complexe et de lactide, une polymérisation contrôlée est observée, certes moins rapide que la précédente, mais qui suggère que le lactide est catalytiquement activé par le complexe de néodyme. Il s'agit de plus de la première utilisation en catalyse d'un complexe carbène de ce type.

Cet exemple illustre l'utilisation de ligands polyiminophosphoranes, faciles à synthétiser à partir de réactifs peu onéreux pour une réaction d'intérêt industriel.

Ligands mixtes phosphine-iminophosphorane

Comme précédemment évoqué, l'association d'un donneur mou comme une phosphine à un iminophosphorane conduit à des ligands mixtes capables de se lier à une plus large gamme de métaux. Les premiers travaux ont porté sur la synthèse de ligands bidentes (P,N) et leur coordination au Ni(II) ; ils ont conduit à d'excellents catalyseurs de dimérisation de l'éthylène (figure 9). L'intérêt des procédés d'oligomérisation de l'éthylène tient à leur capacité à fournir sélectivement une α -oléfine courte. Ces produits sont très recherchés car ils sont utilisés dans la préparation de différents dérivés commerciaux ; ils servent par exemple de co-monomère dans la synthèse de polyéthylène de basse densité. La catalyse est d'autant plus intéressante que le processus est sélectif (forte proportion d'un monomère et de

Tableau I - Polymérisation du lactide par les catalyseurs engendrés *in situ*.

R	[M]/[Nd]	t	conversion (%)	M _n (kg.mol ⁻¹)	M _n calculée (kg.mol ⁻¹)	Indice de polydispersité
iPr	200	5 min	96	11,5	13,7	1,07
Ph	200	6 min	95	12,6	13,7	1,05
-	KOEt (1 %)	5 min	93	19,2	13,4	1,66
[Nd(OiPr) ₃]	200	10 min	100	16,1	9,6	1,18

Conditions de polymérisation : [lactide]₀ = 1 M, 298 K, réaction précipitée dans l'hexane, conversion déterminée par RMN ¹H, M_n expérimental et indice de polydispersité (I_p = M_w/M_n) déterminés par GPC dans le THF.

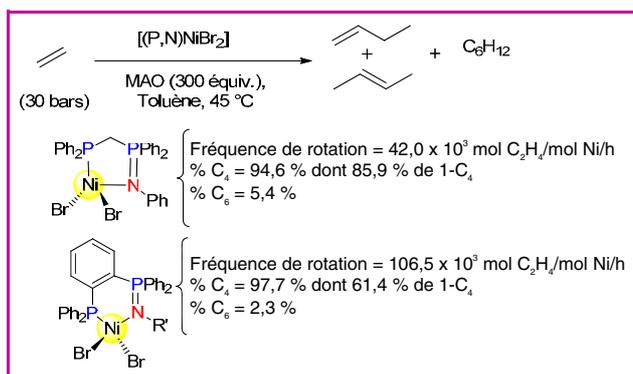


Figure 9 - Dim\u00e9risation de l'\u00e9thyl\u00e8ne par des complexes de Ni(II) \u00e0 ligand phosphine-iminophosphorane.

son isom\u00e8re α) et efficace (forte productivit\u00e9) [18]. Dans notre cas, le but\u00e8ne est produit avec une bonne s\u00e9lectivit\u00e9 (plus de 90 %), avec une bonne s\u00e9lectivit\u00e9 en but-1-\u00e8ne (jusqu'\u00e0 85 %) et une excellente productivit\u00e9 pouvant atteindre 10^5 mol C_2H_4 /mol Ni/h [19].

Ces premiers succ\u00e8s ont conduit \u00e0 l'\u00e9tude d'une deuxi\u00e8me classe de ligand mixte : un ligand t\u00e9tradente associant deux phosphines \u00e0 deux iminophosphoranes. Celui-ci peut \u00eatre vu comme l'analogie phosphor\u00e9 des ligands bis(phosphine-imine) qui ont \u00e9t\u00e9 utilis\u00e9s avec succ\u00e8s dans de nombreuses r\u00e9actions catalytiques en chimie du palladium, du ruth\u00e9nium, et plus r\u00e9cemment du fer [20].

Synth\u00e8se

Comme pour les ligands bident\u00e9s, la synth\u00e8se est extr\u00eamement ais\u00e9e. Elle s'effectue par monobromation s\u00e9lective du bis(diph\u00e9nylphosphinom\u00e9thane) suivie de l'addition d'un \u00e9quivalent de diamine (l'\u00e9thyl\u00e8nediamine) qui sert \u00e0 la fois de nucl\u00e9ophile et de base (figure 10). Le bis(phosphine-aminophosphonium) est obtenu avec un bon rendement ; son oxydation ou sa sulfuration conduit aux d\u00e9riv\u00e9s (P_2S_2) et (P_2O_2). Comme pr\u00e9c\u00e9demment, les ligands iminophosphoranes correspondants sont obtenus par d\u00e9protonation des bis(aminophosphonium) par deux

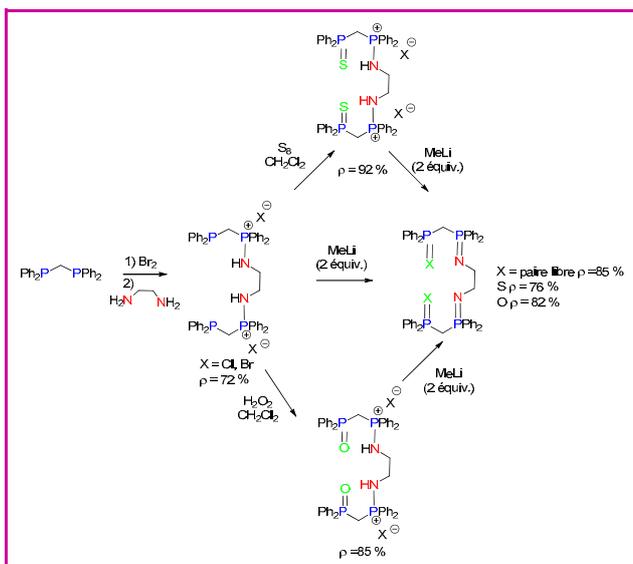


Figure 10 - Synth\u00e8se de ligands iminophosphoranes t\u00e9tradentes (P_2N_2), (P_2S_2), (P_2O_2).

\u00e9quivalents de base forte. Ils peuvent \u00eatre isol\u00e9s sans difficult\u00e9, mais de fa\u00e7on g\u00e9n\u00e9rale pour les r\u00e9actions de coordination, ils ont \u00e9t\u00e9 form\u00e9s *in situ*.

Coordination et catalyse

Les premi\u00e8res \u00e9tudes en coordination ont \u00e9t\u00e9 r\u00e9alis\u00e9es avec le ligand (P_2N_2) et des m\u00e9taux du groupe 10 [21]. L'ajout du pr\u00e9curseur m\u00e9tallique ($[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ ou $[\text{PdCl}_2]$) se fait apr\u00e8s avoir d\u00e9proton\u00e9 *in situ* le d\u00e9riv\u00e9 phosphine-aminophosphonium et s'\u00eatre assur\u00e9 par RMN ^{31}P de la qualit\u00e9 du ligand (P_2N_2) obtenu. Dans ces conditions, deux complexes dicationiques diamagn\u00e9tiques sont obtenus. Les spectres RMN des complexes de Ni(II) et Pd(II) sont tr\u00e8s similaires, ce qui suppose pour tous deux une g\u00e9om\u00e9trie plan carr\u00e9 autour du centre m\u00e9tallique qui a \u00e9t\u00e9 confirm\u00e9e par cristallographie des rayons X (figure 11).

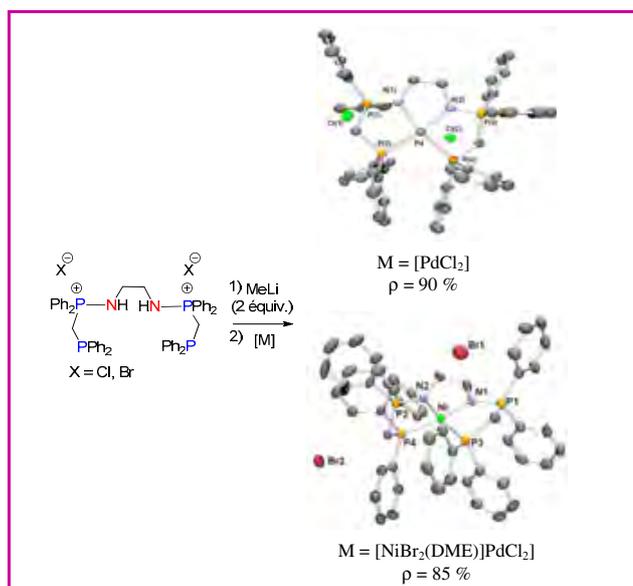
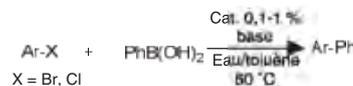


Figure 11 - Complexe de Pd et Ni \u00e0 ligand t\u00e9tradente.

Ces deux complexes ont la propri\u00e9t\u00e9 rarissime pour des complexes \u00e0 ligand iminophosphorane d'\u00eatre stables dans l'eau (et partiellement solubles du fait de leur charge). Cela a permis de les utiliser comme catalyseur de la r\u00e9action de Suzuki en milieu biphasique eau/tolu\u00e8ne en pr\u00e9sence d'un agent de transfert de phase :



La r\u00e9action est men\u00e9e \u00e0 $60\text{ } ^\circ\text{C}$, essentiellement avec le complexe de palladium (plus efficace que le complexe de nickel). Le couplage C-C se fait avec d'excellents rendements avec les bromoar\u00e8nes, m\u00eame d\u00e9activ\u00e9s, avec une charge catalytique de seulement 0,1 %. Pour les chloroar\u00e8nes, les rendements restent modestes, m\u00eame avec un taux catalytique de 1 %. L'int\u00e9r\u00eat du milieu biphasique tient \u00e0 la r\u00e9utilisation du catalyseur apr\u00e8s une simple s\u00e9paration de phase et l'ajout de nouveaux r\u00e9actifs. Dans ces conditions, le complexe de palladium a pu \u00eatre r\u00e9utilis\u00e9 quatre fois sans perte notable d'activit\u00e9. Ces performances \u00e9taient tr\u00e8s satisfaisantes pour un catalyseur en conditions biphasiques.

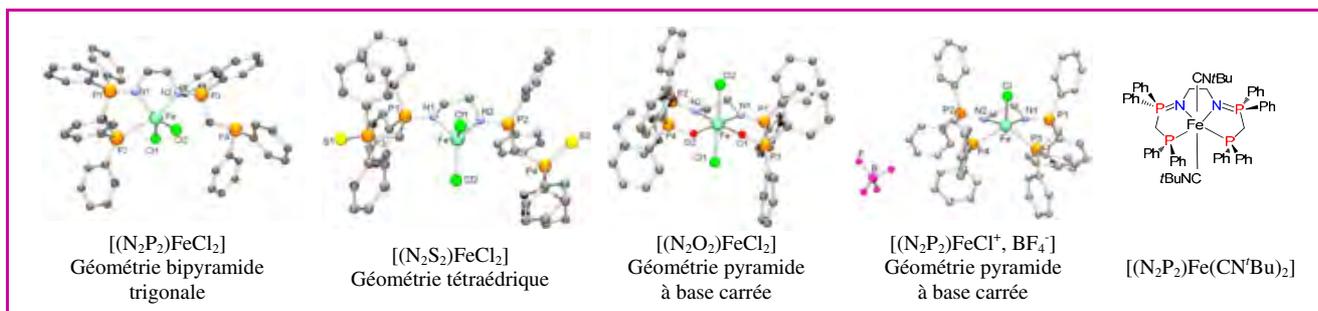
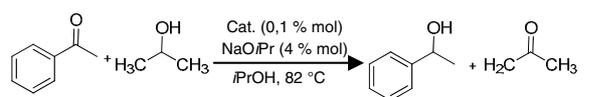


Figure 12 - Complexes de Fe(II) à ligand tétradente phosphine-iminophosphorane.

Toujours avec le souci de développer une catalyse plus « verte », nous avons cherché à mettre au point des catalyseurs à base de fer, qui a l'intérêt d'être non toxique et très économique. C'est pourquoi la coordination des ligands (P_2N_2), (P_2S_2) et (P_2O_2) au Fe(II) a été menée à bien [22]. La majorité des complexes sont paramagnétiques et leur structure a été élucidée par cristallographie des rayons X. La figure 12 montre la diversité des géométries obtenues : bipyramide trigonale, tétraédrique, pyramide à base carrée ou octaédrique suivant que le ligand se coordine de façon tridente, bidente ou tétradente.

Les cinq complexes synthétisés ont été utilisés pour l'hydrogénation de l'acétophénone par transfert d'hydruire (l'hydruire provenant de l'isopropanol) (tableau II). La réaction est conduite au reflux de l'isopropanol avec seulement 0,1 % de catalyseur et quatre équivalents de base. Dans ces conditions, les catalyseurs ont des performances comparables avec des conversions supérieures à 75 % en 8 h, et toutes sont terminées en un jour. Même si ce n'est pas le meilleur système, les performances sont très bonnes pour un catalyseur à base de fer (faible taux catalytique, nombre de rotations autour de 100). C'est en fait l'un des rares systèmes mettant en jeu ce métal capable de réaliser l'hydrogénation par transfert d'hydruire des cétones (seulement trois autres connus à l'époque) [23].

Tableau II - Hydrogénation par transfert d'hydruire avec les complexes de fer(II).



Complexe	Temps (h)	Conversion, RMN (%)
$[(P_2N_2)FeCl_2]$	8	80
$[(P_2S_2)FeCl_2]$	8	91
$[(P_2O_2)FeCl]Cl$	6	89
$[(P_2N_2)FeCl](BF_4)$	8	75
$[(P_2N_2)Fe(CNR)_2](BF_4)_2$	8	78

Ainsi des ligands tétradentes synthétisés de manière très simple ont permis de mettre au point différents systèmes catalytiques : complexe de palladium pour la création de liaisons C-C et complexes de fer ou rhodium [24] pour l'hydrogénation par transfert d'hydruire.

Conclusion

Ces quelques exemples montrent que des ligands *a priori* sophistiqués peuvent être préparés très efficacement et rapidement à partir de réactifs tout à fait communs et bon

marché. Même si le choix de la fonction iminophosphorane peut dans un premier temps paraître contraignant du fait de la sensibilité de ces dérivés à l'eau, cette difficulté est aisément levée en les conservant sous forme protonée. De plus, après coordination, les complexes de ligands iminophosphoranes sont le plus souvent très stables, pouvant même être mis en solution aqueuse dans certains cas. Tout ceci fait des dérivés iminophosphoranes des ligands d'avenir qui devraient gagner en popularité, d'autant que les systèmes catalytiques auxquels ils conduisent présentent des réactivités qui peuvent être bien différentes de leurs homologues carbonés. Si les débuts de la catalyse par des complexes à ligands iminophosphoranes datent de la fin des années 1990, et même si les publications en ce domaine se sont intensifiées durant la dernière décennie, ces systèmes de ligands restent encore sous-exploités par comparaison à leur homologue carboné. En particulier, il n'y a quasiment pas d'exemples de catalyseurs énantiosélectifs hormis les systèmes décrits dès 1998 indépendamment par les équipes de R. Réau et M. Reetz qui mettent en jeu des ligands bis-iminophosphoranes [25]. Ceux-ci devraient se multiplier dans les années à venir. D'autre part, ces ligands sont bien adaptés pour des métaux comme le titane, le fer ou le cobalt, dont les utilisations en catalyse devraient se développer puisqu'il s'agit de métaux peu coûteux et écoresponsables.

L'auteur souhaite associer à ces résultats le Pr. Pascal Le Floch, qui lui a permis de rejoindre le Laboratoire Hétéroéléments de l'École Polytechnique et avec qui elle a travaillé jusqu'à son décès en mars 2010. Pascal était un scientifique de grand talent, enthousiaste, un chef à l'écoute et toujours attentif à ce que chacun donne le meilleur de lui-même, bref un Grand à plus d'un titre. Elle remercie également Antoine Buchard avec qui ont été réalisés lors de son doctorat les travaux présentés dans cet article, ses collègues du laboratoire qui y ont également participé, Élina Payet, et Phuong Anh Thi-Cao, qui poursuivent les projets « iminophosphorane », ainsi que le CNRS pour l'attribution de la Médaille de bronze.

Notes et références

* Annexe en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

- [1] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes, 2nd ed.*, B. Cornils, W.A. Herrmann (eds), Wiley-VCH, 2002.
- [2] Voir pour exemples *The Chemistry of Pincer Compounds*, D. Morales-Morales, C. Jensen (eds), Elsevier, 2007.
- [3] Staudinger H., Meyer J., *Helv. Chim. Acta*, 1919, 2, p. 635.
- [4] Gonbeau D., Pfisterguillouzo G., Mazieres M.R., Sanchez M., Phosphorus-nitrogen bonds - Quatochemical study of neutral and ionic models of H_3PNH , $H_3PNH_2^+$, $H_2PNH_3^+$, H_2PNH^- and $HPNH_2$, *Can. J. Chem. Rev. Can. Chim.*, 1985, 63(11), p. 3242; Molina P., Alajarin M., Leonardo C.L., Claramunt R.M., Focesfoces M.D., Cano F.H., Catalan J., Depaz J.L.G., Elguero J., Experimental and theoretical study of the R_3P^+ -X-bond-case of betaines derived from *N*-iminophosphoranes and alkyl isocyanates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111(1), p. 355; Sudhakar P.V.,

- Lammertsma K., Nature of bonding in phosphazoylides - A comparative study of N_2H_4 , NPH_4 and P_2H_4 , *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*(6), p. 1899.
- [5] La fonctionnelle utilisée est b3lyp et la base 6-31+G* pour tous les atomes ; Boubekur L., *Les iminophosphoranes : synthèse, propriétés en coordination et applications en catalyse*, Thèse de doctorat, École Polytechnique, **2006**.
- [6] Kirsanov A.V., Khimiya Amidov Sernoi Kisloty, *Izvestiya Akad. Nauk Ssr-Ser. Khim.*, **1950**, *4*, p. 426.
- [7] Horner L., Oediger H., Phosphororganische Verbindungen. 18. Phosphinimino-Verbindungen aus Phosphindihalogeniden und primären Aminen, *Annalen Der Chemie-Justus Liebig*, **1959**, *627*(1-3), p. 142.
- [8] www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd
- [9] Cotton A.F., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, **1988**, p. 1021-1051.
- [10] Frenking G., Frolich N., The nature of the bonding in transition-metal compounds, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 717. Pour les calculs comparatifs des iminophosphoranes, voir Buchard A., *Chimie de coordination des iminophosphoranes et développements de nouveaux systèmes catalytiques*, Thèse de doctorat, École Polytechnique, **2009**.
- [11] Cavell R.G., Babu R.P.K., Kasani A., McDonald R., Novel metal-carbon multiply bonded twelve-electron complexes of Ti and Zr supported by a bis(phosphoranimine) chelate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(24), p. 5805.
- [12] Cantat T., Mézailles N., Auffrant A., Le Floch P., Bis-phosphorus stabilised carbene complexes, *Dalton Trans.*, **2008**, p. 1957 ; Heuclin H., Fustier M., Auffrant A., Mézailles N., Bis-phosphorus stabilised carbene complexes, *Lett. Org. Chem.*, **2010**, *7*(8), p. 596.
- [13] Demange M., Boubekur L., Auffrant A., Mezailles N., Ricard L., Le Goff X., Le Floch P., A new and convenient approach towards bis(iminophosphoranyl)methane ligands and their dicationic, cationic, anionic and dianionic derivatives, *New J. Chem.*, **2006**, *30*(12), p. 1745.
- [14] Panda T.K., Roesky P.W., Main-group and transition-metal complexes of bis(phosphinimino)methanides, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*(9), p. 2782.
- [15] Buchard A., Auffrant A., Ricard L., Le Goff X.F., Platel R.H., Williams C.K., Le Floch P., First neodymium(III) alkyl-carbene complex based on bis(iminophosphoranyl) ligands, *Dalton Trans.*, **2009**, *46*, p. 10219.
- [16] Buchard A., Platel R.H., Auffrant A., Le Goff X.F., Le Floch P., Williams C.K., Iminophosphorane neodymium(III) complexes as efficient initiators for lactide polymerization, *Organometallics*, **2010**, *29*(13), p. 2892.
- [17] Voir pour exemples www.natureworksllc.com
- [18] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, D. Vogt (ed), Wiley-VCH, **2002** ; Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M., Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*(4), p. 1169 ; Gibson V.C., Spitzmesser S.K., Advances in non-metallocene olefin polymerisation catalysis, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*(1), p. 283.
- [19] Buchard A., Auffrant A., Klemp C., Vu-Do L., Boubekur L., Le Goff X.F., Le Floch P., Highly efficient P-N nickel(II) complexes for the dimerisation of ethylene, *Chem. Commun.*, **2007**, *15*, p. 1502.
- [20] Pour exemples voir Jeffery J.C., Rauchfuss T.B., Tucker P.A., Metal complexes of diiminodiphosphines. Structural and reactivity patterns, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*(11), p. 3306 ; Noyori R., Ohkuma T., Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 40 ; Trost B.M., Crawley M.L., Asymmetric transition-metal-catalyzed allylic alkylations: applications in total synthesis, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*(8), p. 2921 ; Morris R.H., Asymmetric hydrogenation, transfer hydrogenation and hydrosilylation of ketones catalyzed by iron complexes, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*(8), p. 2282.
- [21] Buchard A., Komly B., Auffrant A., Le Goff X.F., Le Floch P., A mixed phosphine-iminophosphorane tetradentate ligand: synthesis, coordination to group 10 metal centers and use as catalyst in the Suzuki-Miyaura coupling, *Organometallics*, **2008**, *27*, p. 4380.
- [22] Buchard A., Heuclin H., Auffrant A., Le Goff X.F., Le Floch P., Coordination of tetradentate X_2N_2 (X = P, S, O) ligands to iron(II) metal center and catalytic application in the transfer hydrogenation of ketones, *Dalton Trans.*, **2009**, p. 1659.
- [23] Bianchini C., Farnetti E., Graziani M., Peruzzini M., Polo A., Chemoselective hydrogen-transfer reduction of alpha,beta-unsaturated ketones catalyzed by isostructural iron(II), ruthenium(II), and osmium(II) cis hydride eta(2)-dihydrogen complexes, *Organometallics*, **1993**, *12*(9), p. 3753 ; Casey C.P., Guan H.R., An efficient and chemoselective iron catalyst for the hydrogenation of ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(18), p. 5816 ; Sui-Seng C., Freutel F., Lough A.J., Morris R.H., Highly efficient catalyst systems using iron complexes with a tetradentate PNNP ligand for the asymmetric hydrogenation of polar bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 940.
- [24] Buchard A., Payet E., Auffrant A., Le Goff X.F., Le Floch P., Iminophosphorane based $[P_2N_2]$ rhodium complexes: synthesis, reactivity, and application in catalysed transfer hydrogenation of polar bonds, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, p. 2943.
- [25] Reetz M.T., Bohres E., Goddard R., Chiral diiminophosphoranes: a new class of ligands for enantioselective transition metal catalysis, *Chem. Commun.*, **1998**, *8*, p. 935 ; Tardif O., Donnadiu B., Reau R., New chiral bidentate nitrogen donor ligands: synthesis of 1,2-diiminophosphoranes and their palladium complexes, *C. R. Acad. Sci. Ser. II C*, **1998**, *1*(10), p. 661.



Audrey Auffrant

est chargée de recherche au Laboratoire Hétéroéléments et Coordination, UMR CNRS 7653, à l'École Polytechnique*.

Pour ses travaux, elle a reçu la **Médaille de bronze du CNRS en 2010**.

* Laboratoire Hétéroéléments et Coordination, École Polytechnique, CNRS, F-91128 Palaiseau Cedex.
Courriel : audrey.auffrant@polytechnique.edu

les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

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

edition@edif.fr - www.edif.fr

Solvatochromic fluorescent dyes as universal tools for biological research

Andrey S. Klymchenko

Résumé

Les sondes fluorescentes solvatochromes : des outils universels en recherche biologique

Les sondes fluorescentes à même de changer de couleur et de luminosité en réponse à des modifications de polarité de leur environnement, qualifiées de solvatochromes, se sont révélées récemment être de puissants outils en recherche biologique. Parmi ces sondes, les mieux caractérisées sont celles qui présentent un transfert de charge à l'état excité amenant à un déplacement vers le rouge de leur unique bande d'émission lorsque la polarité du solvant augmente. Les sondes présentant un transfert intramoléculaire de proton à l'état excité constituent une autre classe prometteuse, montrant une émission duale sensible au solvant. Ces sondes solvatochromes ont été utilisées avec succès pour suivre l'ordre lipidique des biomembranes et étudier leurs domaines lipidiques, leur asymétrie et le phénomène d'apoptose. En outre, ces sondes greffées sur des peptides ont permis de suivre les interactions de ceux-ci avec des oligonucléotides, des protéines et des membranes lipidiques.

Mots-clés

Fluorescence, sondes solvatochromes, membranes lipidiques, peptides, ADN.

Abstract

Fluorescent dyes capable of changing their color and brightness in response to changes of their environment polarity, so-called solvatochromic dyes, have recently emerged as a powerful tool for biological research. The most well-established are dyes that undergo excited state charge transfer showing red shift of their single emission band with increase in the solvent polarity. The other promising class is dyes undergoing excited state intramolecular proton transfer and showing solvent-sensitive dual emission. Solvatochromic dyes were successfully applied for monitoring lipid order in biological membranes and to study lipid domains, transmembrane asymmetry and apoptosis. Moreover, these dyes grafted to peptides enable monitoring their interactions with oligonucleotides, proteins and lipid membranes.

Keywords

Fluorescence, solvatochromic dyes, lipid membranes, peptides, DNA.

It is difficult to imagine modern biological research without fluorescence techniques, which allow rapid and highly sensitive monitoring of biological processes at the molecular level. As biological systems are poorly fluorescent, these techniques rely on synthetic fluorescent probes or markers, commonly based on organic dyes. They could be divided into "classical" dyes (rhodamine, cyanines, bodipy, etc) and environment-sensitive dyes.

Unlike the "classical" dyes, the environment-sensitive dyes can change their fluorescence properties, fluorescence intensity or emission color, in response to changes in the physico-chemical properties of their molecular environment. While classical dyes are perfect markers of biological molecules, the environment-sensitive dyes are "smart molecules" that can be used as sensors for probing local biological environment and monitoring biomolecular interactions. Their response to the environment is driven by excited-state reactions (conformational change, charge, electron and proton transfer, etc) and their non-covalent interactions with surrounding: universal interactions (van der Waals, dipole-dipole, dipole-external electric field, etc), and specific H-bonding interactions. Here, we do not consider pH- and ion-sensitive dyes as environment-sensitive, since the response of these dyes is associated with changes in their

chemical structure: protonation/deprotonation or formation of a complex with an ion.

A widely used class of environment-sensitive fluorophores is *solvatochromic dyes* exhibiting shifts in their emission maxima as a function of polarity and hydration of their environment [1-2]. Typical example is 2-propionyl-6-dimethylaminonaphthalene (Prodan, *figure 1*) [3]. In this fluorophore, the dipole moment increases dramatically upon

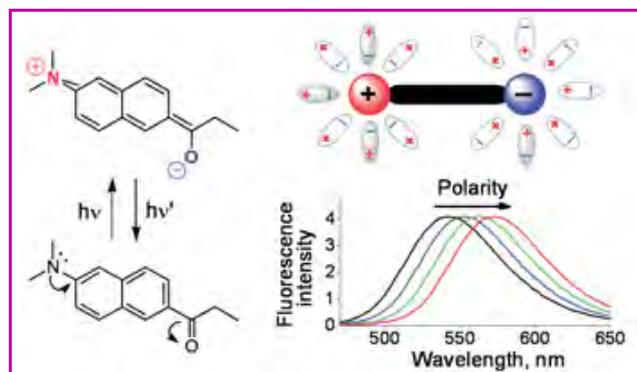


Figure 1 - Typical solvatochromic fluorescent dye (Prodan) and its excited state intramolecular charge transfer.

electronic excitation due to an intramolecular charge transfer from the electron donor, dialkylamino group, to the electron acceptor, carbonyl group (*figure 1*). The polar solvents, which present highly dipolar groups, affect the fluorophore through dipole-dipole interactions, while protic solvents, which contain hydrogen atom bound to oxygen (hydroxyl) or nitrogen (amine, amide, etc), interact with the fluorophore through H-bonding. Due to relaxation of its excited state dipole by these dipole-dipole and H-bonding interactions, this fluorophore exhibits a red-shift of its emission spectrum in response to an increase in solvent polarity. In this work, single- and two-band solvatochromic fluorophores will be presented.

Single-band solvatochromic dyes

The most common single-band solvatochromic dyes are aromatic conjugated molecules containing electron acceptor and electron donor groups at the opposite poles (*figure 2*). One of the simplest examples is Prodan [3], which was already mentioned above. Though its sensitivity to solvent polarity is remarkable, its absorption in ultraviolet region (360 nm) limits its applications in cellular studies. In order to shift the absorbance of Prodan to the red, Lu *et al.* have synthesized its benzo-analogue, 2-propionyl-6-dimethylaminoanthracene, Anthradan [4]. This dye showed desired red-shifted absorption (around 430 nm); however, its brightness was limited due to low absorption coefficient. Recently in our group, we extended the electronic conjugation of Prodan by substituting its naphthalene core with fluorene [5]. The obtained fluorene derivative FR0 (*figure 2*) showed a red-shifted absorption (close to 400 nm), with twice as large absorption coefficient, and a manifold larger two-photon absorption cross section (400 Goeppert-Mayer) compared to Prodan. Moreover, studies in organic solvents revealed much stronger dependence of its emission maximum on solvent polarity, which is connected with its twice as large change in the dipole moment (14.0 Debye) (*figure 3*).

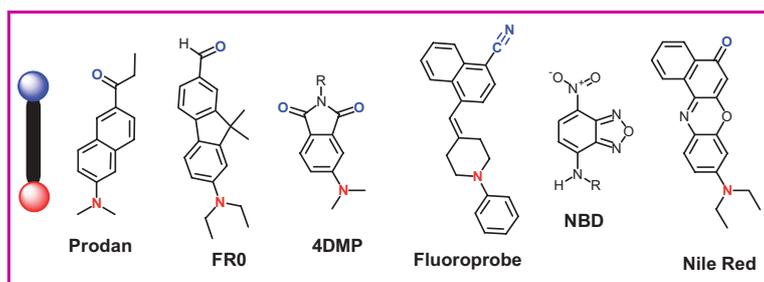


Figure 2 - Examples of fluorescent solvatochromic dyes.

4-*N,N*-dimethylaminophthalimide (4DMP) is another fluorescent solvatochromic dye, which recently attracted attention of biophysicists. This relatively small and rigid molecule presents a very strong solvent sensitivity; however, similarly to Prodan, it shows absorption in UV region (380-390 nm) and very low extinction coefficient. To improve its properties, the 4DMP fluorophore was extended, giving a new environment-sensitive dye, 4-*N,N*-dimethylamino-1,8-naphthalimide (4DMN) [6]. It should be noted that 4DMP and all its analogues are nearly non-fluorescent in water, and become highly fluorescent in aprotic media, which is important for detection of biomolecular interactions [6]. On the other hand, their poor fluorescence in water makes them

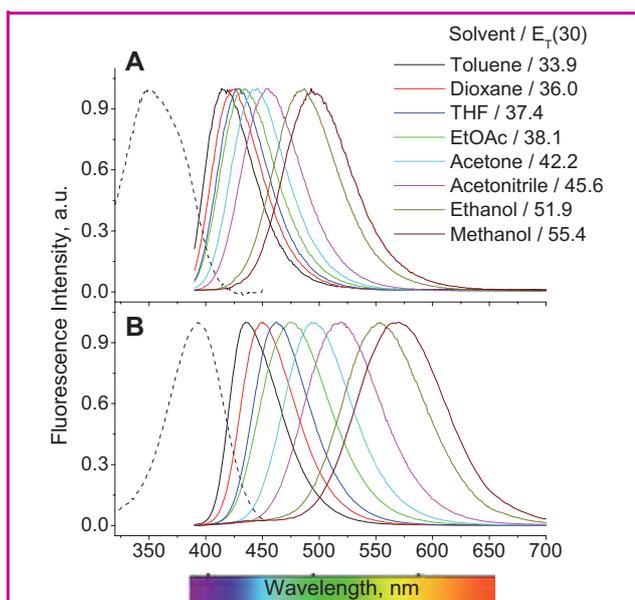


Figure 3 - Absorption (dash) and fluorescence (solid) spectra of Prodan (A) and FR0 (B) in organic solvents of different polarity. Absorption spectra were recorded in toluene. $E_T(30)$: empirical polarity index [1].

inefficient in the cases where the label shows significant water exposure at all steps of the interaction.

In the search for advanced environment-sensitive dyes, a bichromophoric dye Fluoroprobe was developed [7] (*figure 2*). This dye exhibits a charge transfer through space, which generates an exceptional change in the dipole moment (27 Debye) and thus solvent sensitivity. For the moment, Fluoroprobe remains the most solvatochromic fluorescent dye. However, it found no applications in biology, due to the extremely strong quenching of its fluorescence in polar media, UV absorption maximum (308 nm) and very low absorption coefficient.

The vast majority of environment-sensitive dyes show absorption in the UV or near-UV region, while few dyes present significantly red shifted absorption and emission. Remarkable exceptions are NBD and Nile Red dyes and their analogues (*figure 2*) showing absorption maxima around 460-480 nm and 530 nm, respectively. However, both dyes show limited fluorescence solvatochromism, which is much lower than that for other dyes mentioned above. Thus, the critical overview on the existing environment-sensitive dyes shows that there is a strong need for solvatochromic fluorescent dyes presenting both strong solvatochromism and good fluorescence properties.

Two-band solvatochromic dyes based on ESIPT

An alternative mechanism of solvent sensitivity can be realized by utilization of so-called excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). Particularly interesting, ESIPT dyes are 3-hydroxychromones (3HC), presenting dual emission originated from the normal excited state (N^*) and the ESIPT tautomer (T^*) [8] (*figure 4*). The pathway for ESIPT in 3HCs is provided by the intramolecular H-bond through a 5-membered cycle, which is much weaker than the 6-membered cycle presented by other ESIPT systems. Therefore, it can be easily

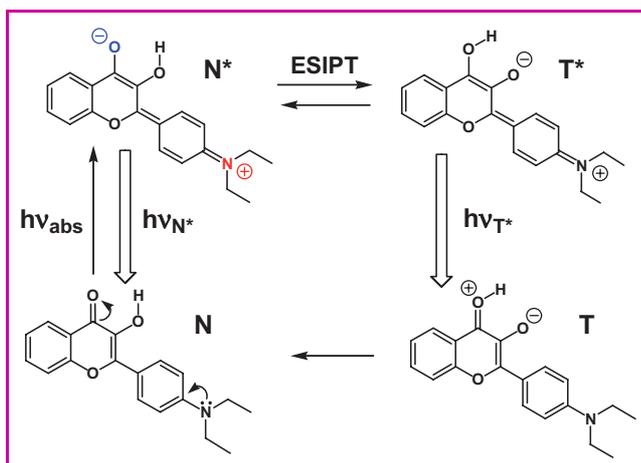


Figure 4 - Photophysical cycle of 4'-(*N,N*-diethylamino)-3-hydroxyflavone dye.

On electronic excitation ($N \rightarrow N^*$), a charge transfer from 4'-dialkylamino group to 4-carbonyl takes place followed by an ESIPT process. It should be noted that after $T^* \rightarrow T$ transition the proton remains at the 4-carbonyl group, producing a zwitterionic T state that rapidly converts into the stable N state.

perturbed by H-bonding interactions, thus modulating dual emission of 3HCs.

Among 3HCs developed so far, 4'-(dialkylamino)-3-hydroxyflavone (see 3HC-A in figure 5) is probably the most interesting solvatochromic dye [9-10]. Due to the 4'-dialkylamino group, the N^* excited state in this compound exhibits a large dipole moment, where the electronic charge is transferred from the dialkylamino group to the chromone moiety (figure 4) [9]. In contrast, the excited state tautomer T^* exhibits much lower charge separation and, thus, lower dipole moment. Therefore, the N^* state, unlike the T^* state, shows a significant shifts to the red on increase in solvent polarity (figure 5). This red shift is accompanied by an increase in the relative intensity of the N^* band, because this state becomes energetically more favorable than the T^* state [10]. Therefore, intensity ratio of the N^* and T^* bands, N^*/T^* , is an important indicator of solvent polarity [10]. However, 3HC-A shows dual emission only in the range between low polar and polar aprotic solvents (figure 5). In polar protic solvents, including water,

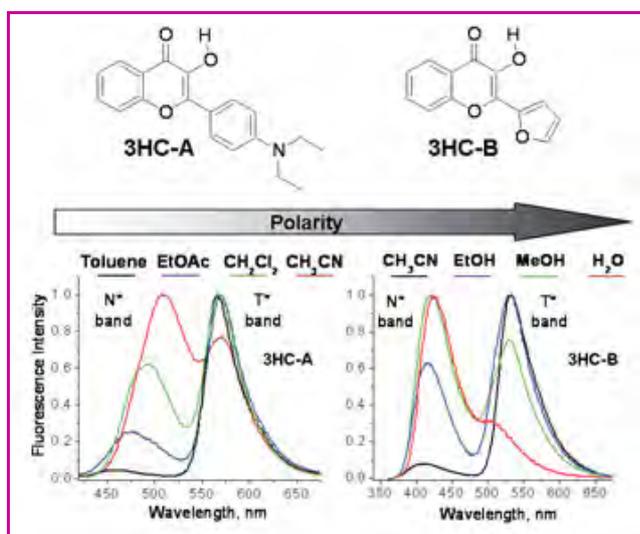


Figure 5 - Chemical structure of 3HC dyes and their solvent-dependent dual emission.

the ESIPT is efficiently inhibited, so that the T^* emission is no more observed [10]. Therefore, this dye could be applied for probing biological environments of relatively low polarity and hydration, namely biological membranes (see below).

Another interesting 3HC derivative is 2-(2-furyl)-3-hydroxyflavone (3HC-B). Due to much weaker electron donor 2-aryl group (2-furyl vs. 4-dialkylaminophenyl in 3HC-A), the dipole moment of its N^* state is relatively low. Therefore, this relatively apolar state cannot be stabilized in polar aprotic solvents, so that in acetonitrile the N^* band emission is almost negligible (figure 5). Moreover, in contrast to 3HC-A, the ESIPT inhibition by protic solvents is not complete, so that a clear dual emission, which depends on polarity of protic solvent, is observed [11]. Thus, the 3HC-B dye is suitable for probing polar protic environments characterized by high hydration, which corresponds well to peptides and nucleic acids (see below).

We should note the key differences between single-band solvatochromic fluorescence dyes and 3HC dyes. While the former shift their emission maximum in response to solvent polarity, 3HC dyes change also the intensity ratio of their two emission bands. This ratio is an additional channel of spectroscopic information, which allows more detailed (multiparametric) characterization of the probe environment [10]. Moreover, due to ESIPT, 3HC dyes are focused in a more narrow polarity range, where they can show higher sensitivity to properties of environment compared to single-band solvatochromic dyes.

Applications of solvatochromic dyes for biomembrane research

Biological membranes are an interesting object of study with fluorescent solvatochromic probes because the key biological functions of biomembranes are strongly dependent on their physical properties. Here, the importance of membrane probes for monitoring membrane composition and lipid order will be shown.

Monitoring lipid order

Lipid order and membrane phase state define the membrane mechanical properties, permeability and insertion and activity of membrane proteins. Two phases could be found in biological membranes. Liquid disordered (Ld) phase, mainly composed of unsaturated phospholipids and cholesterol, is characterized by relatively poor ordering of the fatty acid chains. In contrast, liquid ordered (Lo) phase, presented by saturated lipids and cholesterol, is characterized by high level of lipid order. The latter phase is believed to be responsible for the formation of so-called lipid rafts, "swimming in the sea" of disordered phase in cell membranes, and plays a key role in the function of certain membrane proteins [12]. Therefore, visualization of these lipid membrane structures is of particular importance.

Solvatochromic dyes are powerful tools for distinguishing Lo and Ld phases, as these two phases present very different polarity and hydration of their interior. The solution is to place a solvatochromic dye into the lipid membrane region at the level between alkyl chains and polar head groups, where the level of water should be strongly affected by the lipid order. One of the most known examples is a derivative of Prodan, Laurdan. Due to its apolar fluorophore and a long alkyl chain, it incorporates strongly inside lipid bilayers. Being bound to Lo phase, it shows significantly blue shifted emission

compared to the Ld phase, because the former is characterized by much lower hydration and polarity. These changes in the color were used for color imaging of Lo and Ld phases in giant lipid vesicles [13]. However, this dye has limited applications for cellular research because it absorbs in UV region and it internalizes rapidly inside the cells.

To overcome these problems, our group selected Nile Red, which is a solvatochromic dye presenting strongly red shifted absorption (~ 530 nm) and emission (~ 600 nm). Moreover, we found that Nile Red can undergo reversible redox cycle by action of sodium dithionite and air, allowing a controlled “on-off” switching of the dye. To localize the fluorophore at the lipid bilayers interface and avoid probe internalization inside the cells, we conjugated Nile Red fluorophore with an “anchor” containing zwitterionic group and long hydrophobic chain (probe NR12S, *figure 6*) [14]. By using the “on-off” switching capability of Nile Red fluorophore, we could evidence the selective binding of NR12S to the outer membrane leaflet with almost negligible flip-flop. Moreover, the emission maximum of NR12S in model vesicles exhibited a significant blue shift in Lo phase as compared to Ld phase. As a consequence, these two phases could be clearly distinguished in NR12S-stained giant vesicles by fluorescence microscopy based on two-color ratiometric imaging (*figure 7*). Being added to living

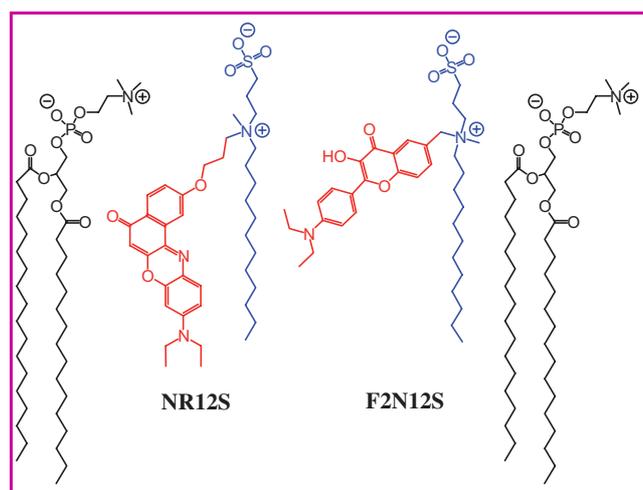


Figure 6 - Chemical structure of membrane probes NR12S and F2N12S and their approximate localization with respect to lipids (in black) in lipid bilayers. Anchor group is shown in blue, while the fluorophore is shown in red.

cells, NR12S binds selectively cell plasma membranes and its emission color correlates well with the cholesterol content (*figure 7*), which defines the content of Lo phase in the biomembranes. Remarkably, after cholesterol extraction with methyl- β -cyclodextrin, the cells appeared in different colors, which could probably reflect the different efficiency of the extraction process from cell to cell. However, we could not detect the presence of lipid rafts in intact live cells, as the color of the membranes in our ratiometric images remained rather homogenous. It was already proposed that lipid rafts are highly dynamic nanoscopic objects; therefore their visualization will probably require utilization of recently introduced fast super-resolution fluorescence techniques in combination with our probe. The attractive photophysical and switching properties of NR12S, together with its selective outer leaflet staining and sensitivity to cholesterol and lipid order make it a new powerful tool for studying model and cell membranes.

Monitoring membrane asymmetry and apoptosis

Normal cells exhibit a remarkable asymmetry of their lipid distribution between inner and outer leaflets of cell membranes, which is lost during the early steps of apoptosis (programmed cell death) [15] (*figure 8*). These changes in the plasma membrane can be used to detect apoptosis. In this respect, the most common detection method relies on the use of fluorescently labeled annexin V, which interacts with phosphatidylserine (PS) exposed on the membrane surface of apoptotic cells [16].

We made an attempt to monitor apoptosis using probe based on 3HC-A fluorophore, which is highly sensitive to membrane surface charge and phase state [17]. The sensitivity to the surface charge is important to detect exposure of the negatively charged PS during apoptosis. Moreover, the sensitivity to the lipid phase could also be important for detection of apoptosis, because the phase state can be modified by the apoptotic loss of the transmembrane asymmetry. To detect the loss of transmembrane asymmetry, we needed a probe that binds selectively the outer leaflet of the cell plasma membrane. Therefore, we have developed a fluorescent probe F2N12S bearing anchor group, similar to that of NR12S (*figure 6*). Fluorescence spectroscopy, flow cytometry and microscopy measurements showed that the ratio of the two emission bands of the probe changes dramatically in response to apoptosis (*figure 8*) [18]. This response reflects the exposure of PS lipid together with the decrease in the lipid order at the

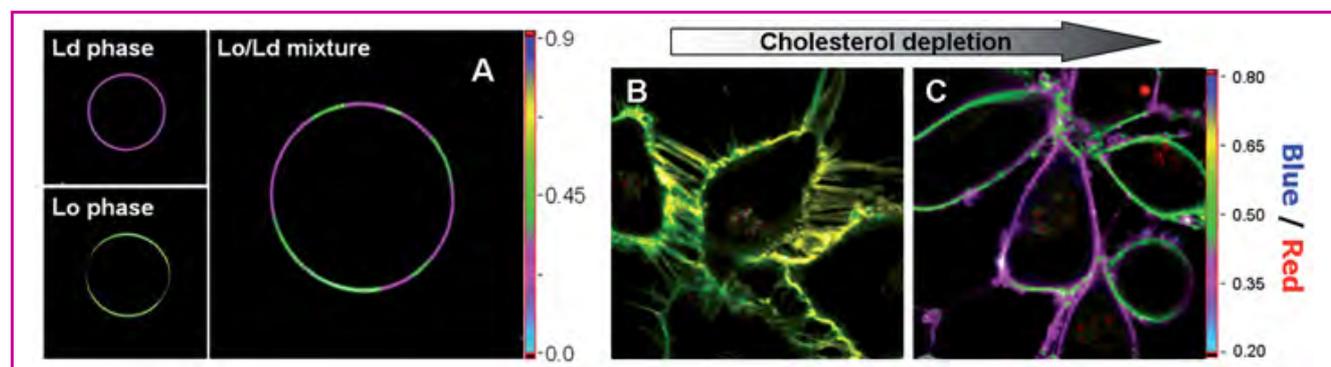


Figure 7 - Application of NR12S for fluorescence imaging of separate Lo and Ld phase domains in giant vesicles (A) and changes in the lipid order in cell membranes on cholesterol depletion by methyl- β -cyclodextrin (B and C).

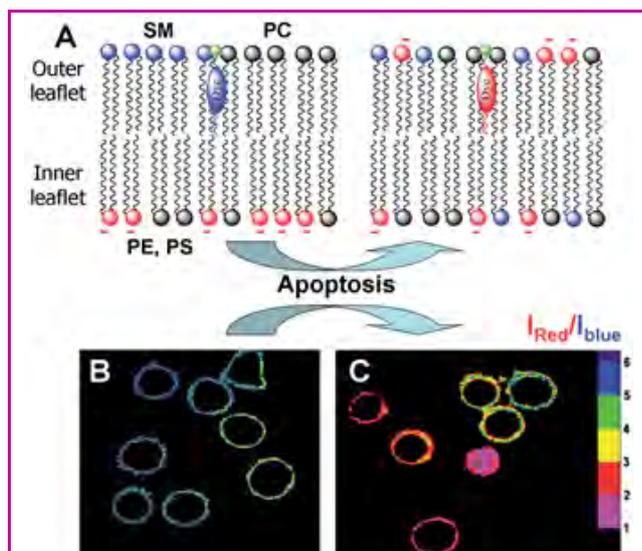


Figure 8 - Apoptosis detection using probe F2N12S: changes in membrane asymmetry on apoptosis (A) and ratiometric images of normal (B) and actinomycin D-treated (C) CEM cells stained with F2N12S. The size of the images is 60×73.1 μm . SM: sphingomyelin; PC: phosphatidylcholine; PE: phosphatidylethanolamine; PS: phosphatidylserine.

outer leaflet due to apoptotic loss of the transmembrane asymmetry. Being ratiometric, the response of F2N12S can be easily quantified on an absolute scale. This allows monitoring by laser scanning confocal microscopy the degree and spatial distribution of the apoptotic changes at the cell plasma membranes [18], a feature that can be hardly achieved with the commonly used fluorescently labeled annexin V assay.

Applications for monitoring biomolecular interactions

Monitoring biomolecular interactions is a fundamental problem in biosensing with numerous applications ranging from biological research up to clinical diagnostics. The fluorescence techniques suggest several approaches. The most established one is Förster resonance energy transfer (FRET) based assay, where interacting partners are labeled with donor and acceptor molecules. Then, the interaction event results in the efficient energy transfer between the proximal donor and acceptor, providing the analytical signal. Though the approach is robust, it requires double labeling, which is complicated and cannot be realized in many screening assays. Therefore, the single fluorescence labeling techniques, where only one of the partners is labeled, are of high interest. The most well-established single-labeling approach is based on monitoring by fluorescence anisotropy changes in the mobility of the fluorescent label, grafted to one of the interacting partners. The other, which emerged recently, is the utilization of solvatochromic dyes. In this approach, the interaction between the molecules decreases the polarity of the local site of interaction, which can affect fluorescence properties (emission maximum or intensity) of the solvatochromic labels (figure 9). The representative examples are works of Imperiali *et al*, presenting applications of environment-sensitive dyes based on Prodan, 4DMP and its analogues for monitoring protein-protein interactions [6]. Below, some recent developments of our laboratory will be presented.

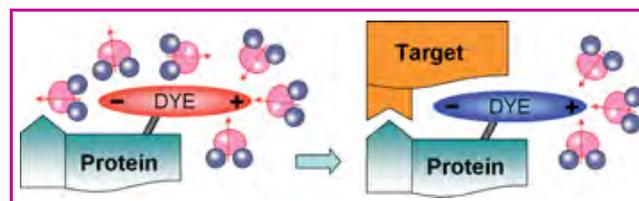


Figure 9 - Monitoring biomolecular interactions by a solvatochromic fluorescent dye.

Polycation-DNA interactions

A simple example of interaction of two (bio)molecules is binding of oligocation spermine to DNA. In this study we labeled spermine with a reactive derivative of 3HC-B, because the latter is optimal for working in highly polar environments. On binding to a double-stranded DNA (dsDNA), the ratio of the two emission bands of the 3HC conjugate changed about 16-fold, while only moderate changes were observed on binding to a single-stranded DNA (ssDNA) (figure 10) [19]. The results suggested that in the dsDNA complex, 3HC fluorophore is efficiently screened from the bulk water due to its intercalation between the bases, while in the ssDNA the screening is much less efficient. Thus, the 3HC fluorophore being conjugated to spermine discriminates the binding of the polycation to dsDNA from that to ssDNA.

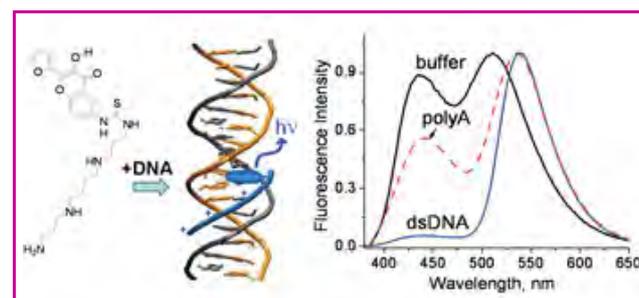


Figure 10 - Conjugate of spermine with 3HC label and its fluorescence response to binding to dsDNA (double-stranded DNA from calf thymus) and ssDNA (single-stranded DNA, poly A).

Peptide-DNA interactions

To extend the application of 3HC-B fluorophore to peptides, it was attached to the N-terminus of a nucleocapsid peptide (NCp7) from human immunodeficiency virus (HIV1) using solid state peptide synthesis (figure 11). This peptide plays an important role in HIV-1 and shows high affinity to a viral oligonucleotide (ODN) cTAR, which is a complementary sequence of the transactivation response element from HIV-1 genome. The interaction of the labeled NCp7 fragment with cTAR changed dramatically the emission color of the 3HC probe [11]. Different ODN sequences have been tested and the obtained spectroscopic data were correlated with the known NMR structure of the peptide-ODN complexes (figure 11). The results suggested that the 3HC label senses proximity of the peptide labeling site (N-terminus) to the ODN bases. This approach allowed us to determine the peptide-ODN binding parameters and distinguish multiple binding sites in ODNs, which is rather difficult using other fluorescence methods. Moreover, this method was found to be more sensitive than

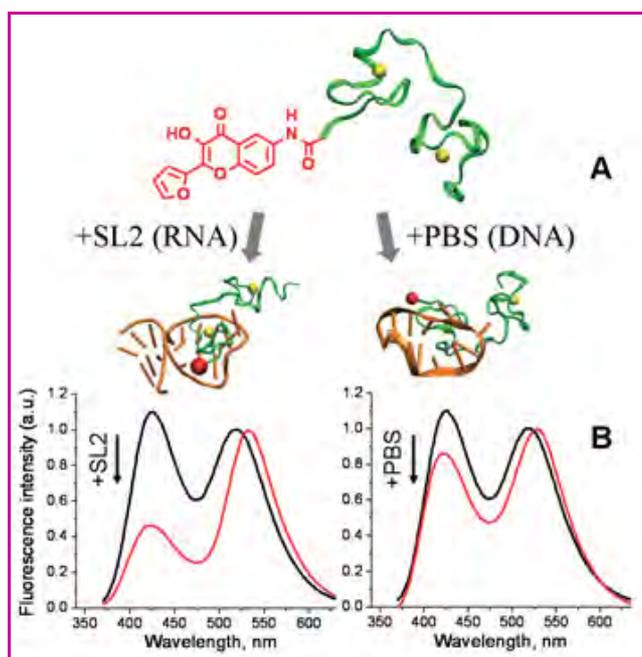


Figure 11 - A) Schematic structure of a conjugate of 3HC label with NCp7 peptide fragment and its complexes with different oligonucleotides, SL2 and PBS. B) Fluorescence spectra of the fluorescently labeled conjugate (NC-3HC) on addition of SL2 and PBS oligonucleotides.

the commonly used steady-state fluorescence anisotropy, especially in the case of small ODNs. Currently, we develop *L*-amino acids bearing 3HC fluorophore. This amino acid will be an important milestone in the probing of peptide-DNA interaction at any desired peptide site, which can be done by substituting the corresponding amino acid with the fluorescent analogue.

Protein-protein interactions

Monitoring protein-protein interaction is of key importance in the development of peptide based biosensors. To this end, an interaction between peptide labeled with SH-reactive 3HC-B dye and a target recombinant antibody fragment was studied in collaboration with Enander *et al* [20]. This protein-protein interaction changed significantly the intensity ratio of the two emission bands of the 3HC label, indicating that in the obtained complex the label is efficiently shielded from bulk water. The obtained results suggested a new methodology for development of ratiometric biosensors based on a single solvatochromic label.

Peptide-membrane interactions

Finally, we developed an approach for monitoring membrane binding and insertion of peptides using solvatochromic 3HC dye. As membrane is rather apolar medium, a reactive 3HC-A derivative was selected. It was attached to N-terminus of melittin and poly-*L*-lysine peptides, which interact with lipid membranes in a very different fashion. Binding of these peptides to lipid vesicles induced a strong fluorescence increase, which enabled to quantify the peptide-membrane interaction [21]. Moreover, the dual emission of the label in these peptides correlated well with the depth of its insertion measured by the parallax quenching method. Thus, in melittin, which shows deep

insertion of its N-terminus, the label presented a dual emission corresponding to a low polar environment, while the environment of the poly-*L*-lysine N-terminus was rather polar, in line with its surface binding. Imaging of labeled peptides bound to giant vesicles gave us some clues to orientation of the label within the membrane, which could help to estimate the peptide orientation. Thus, this label constitutes an interesting new tool for monitoring membrane binding and insertion of peptides.

Conclusions

Solvatochromic dyes, due to their ability to undergo excited-state reactions (charge and proton transfer), can change their emission color in response to variation of solvent polarity. Though a number of solvatochromic dyes has already been developed, there is a clear need in the new dyes presenting high solvatochromism together with high brightness and photostability. 3-hydroxychromones are particularly interesting example of the solvatochromic dyes due to the strong solvent-sensitivity of their dual emission generated by excited state intramolecular proton transfer. Sensitivity of the dyes to the environment polarity can be applied for probing local molecular environment in biological systems. Thus, solvatochromic molecules modified with amphiphilic anchor group can bind specifically lipid biomembranes and can monitor their lipid order and transmembrane asymmetry, which enables imaging of lipid domains and detection of apoptosis. On the other hand, solvatochromic dyes, covalently attached to peptides enable monitoring their interactions with nucleic acids, proteins and lipid membranes. Therefore, solvatochromic dyes could become a universal tool for detecting almost any kind of biomolecular interactions. However, the further success of the approach will strongly rely on the development of new improved solvatochromic fluorescent dyes.

References

- [1] Reichardt C., Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, p. 2319.
- [2] Lippert E.L., Laser-spectroscopic studies of reorientation and other relaxation processes in solution, *Organic Molecular Photophysics*, Birks, J.B. (ed), Wiley, **1975**, *2*, p. 1.
- [3] Weber G., Farris F.J., Synthesis and spectral properties of a hydrophobic fluorescent probe: 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene, *Biochemistry*, **1979**, *18*, p. 3075.
- [4] Lu Z., Lord S.J., Wang H., Moerner W.E., Twieg R.J., Long-wavelength analogue of PRODAN: synthesis and properties of Anthradan, a fluorophore with a 2,6-donor-acceptor anthracene structure, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, p. 9651.
- [5] Kucherak O.A., Didier P., Mely Y., Klymchenko A.S., Fluorene analogues of prodan with superior fluorescence brightness and solvatochromism, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, p. 616.
- [6] Loving G., Imperiali B., A versatile amino acid analogue of the solvatochromic fluorophore 4-N,N-dimethylamino-1,8-naphthalimide: a powerful tool for the study of dynamic protein interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 13630.
- [7] Mes G.F., De Jong B., Van Ramesdonk H.J., Verhoeven J.W., Warman J.M., De Haas M.P., Horsman-van Den Dool L.E.W., Excited-state dipole moment and solvatochromism of highly fluorescent rod-shaped bichromophoric molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, p. 6524.
- [8] Sengupta P.K., Kasha M., Excited state proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxyflavone and quercetin, *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *68*, p. 382.
- [9] Chou I.-T., Martinez M.L., Clements H., Reversal of excitation behavior of proton-transfer vs. charge-transfer by dielectric perturbation of electronic manifolds, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, p. 2618.
- [10] Klymchenko A.S., Demchenko A.P., Multiparametric probing of intermolecular interactions with fluorescent dye exhibiting excited state intramolecular proton transfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, p. 461.
- [11] Shvadchak V.V., Klymchenko A.S., de Rocquigny H., Mely Y., Sensing peptide - Oligonucleotide interactions by a two-color fluorescence label: Application to the HIV-1 nucleocapsid protein, *Nucl. Acids Res.*, **2009**, *37*, p. e25.

- [12] Simons K., Ikonen E., Functional rafts in cell membranes, *Nature*, **1997**, 387, p. 569.
- [13] Bagatolli L.A., To see or not to see: Lateral organization of biological membranes and fluorescence microscopy, *Biochim. Biophys. Acta*, **2006**, 1758, p. 1541.
- [14] Kucherak O.A., Oncul S., Darwich Z., Yushchenko D.A., Arntz Y., Didier P., Mely Y., Klymchenko A.S., Switchable Nile red-based probe for cholesterol and lipid order at the outer leaflet of biomembranes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 4907.
- [15] Zwaal R.F.A., Schroit A.J., Pathophysiological implications of membrane phospholipid asymmetry in blood cells, *Blood*, **1997**, 89, p. 1121.
- [16] Vermes I., Haanen C., Steffens-Nakken H., Reutelingsperger C., A novel assay for apoptosis. Flow cytometric detection of phosphatidylserine expression on early apoptotic cells using fluorescein labelled Annexin V., *J. Immunol. Meth.*, **1995**, 184, p. 39.
- [17] Demchenko A.P., Mely Y., Duportail G., Klymchenko A.S., Monitoring biophysical properties of lipid membranes by environment-sensitive fluorescent probes, *Biophys. J.*, **2009**, 96, p. 3461.
- [18] Shynkar V.V., Klymchenko A.S., Kunzelmann C., Duportail G., Muller C.D., Demchenko A.P., Freyssinet J.M., Mely Y., Fluorescent biomembrane probe for ratiometric detection of apoptosis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 2187.
- [19] Klymchenko A.S., Shvadchak V.V., Yushchenko D.A., Jain N., Mely Y., Excited-state intramolecular proton transfer distinguishes micro-environments in single- and double-stranded DNA, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, p. 12050.
- [20] Enander K., Choulier L., Olsson A.L., Yushchenko D.A., Kamert D., Klymchenko A.S., Demchenko A.P., Mely Y., Altschuh D., A peptide-based, ratiometric biosensor construct for direct fluorescence detection of a protein analyte, *Bioconjugate Chem.*, **2008**, 19, p. 1864.
- [21] Postupalenko V.Y., Shvadchak V.V., Duportail G., Pivovarenko V.G., Klymchenko A.S., Mely Y., Monitoring membrane binding and insertion of peptides by two-color fluorescent label, *Biochim. Biophys. Acta*, **2010**, 1808, p. 424.



Andrey S. Klymchenko

est chargé de recherche au Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie, à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Strasbourg*.

Il a reçu la **Médaille de bronze du CNRS en 2010**.

* Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie, UMR 7213 CNRS, Université de Strasbourg, Faculté de Pharmacie, 74 route du Rhin, F-67401 Illkirch Cedex.
Courriel : andrey.klymchenko@unistra.fr

Collection L'Actualité Chimique-Livres



Nouveauté

Octobre 2011
978-2-7598-0642-3
292 pages - 24 €



Juin 2010
978-2-7598-0527-3
228 pages - 24 €



Octobre 2010
978-2-7598-0562-4
244 pages - 24 €



Janvier 2011
978-2-7598-0596-9
264 pages - 24 €



Août 2009
978-2-7598-0426-9
208 pages - 24 €



Janvier 2010
978-2-7598-0488-7
182 pages - 19 €

Commandez-les sur www.edition-sciences.com

Empreintes électroniques de nouveaux systèmes

Apport du couplage spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV/théorie

Karinne Miqueu

- Résumé** La détermination des propriétés électroniques de nouveaux systèmes organiques ou organométalliques permet de mieux en appréhender la réactivité. Expérimentalement, la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV (SPE-UV) en phase gazeuse est la seule technique permettant d'avoir de telles informations grâce à la détermination des potentiels d'ionisation, véritables empreintes électroniques du système étudié. Le couplage des données obtenues avec des calculs théoriques s'avère être un outil puissant pour une description fine des systèmes analysés puisqu'il donne accès entre autres à la nature et l'énergie des orbitales moléculaires. Ce couplage nous a en particulier permis de préciser la structure électronique d'oligomères π -conjugués et de caractériser des espèces à courte durée de vie à coordinence non usuelle de l'arsenic et du phosphore.
- Mots-clés** Propriétés électroniques, spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV, études théoriques, espèces réactives, oligomères π -conjugués.
- Abstract** **Electronic “fingerprints” of new compounds: contribution of the joint experimental UV-photoelectron spectroscopy (UV-PES) and theoretical approach**
The determination of the electronic properties of new organic and organometallic systems allows a greater understanding of their reactivity. In order to have better insight onto these electronic properties, UV photoelectron spectroscopy (UV-PES) in the gas phase is an appropriate technique allowing the determination of the ionization potentials of molecules which are real electronic “fingerprints”. A joint experimental and theoretical approach is a powerful tool for the accurate description of many compounds as the nature and energy of the molecular orbitals can be obtained. Thanks to this approach, the electronic properties of π -conjugated oligomeric systems have been determined. Reactive species such low coordinated phosphorus and arsenic compounds have been also characterized and their electronic structure described.
- Keywords** **Electronic properties, UV photoelectron spectroscopy, theoretical studies, reactive species, π -conjugated oligomers.**

Réaliser une approche conjointe expérience/théorie s'avère de nos jours être un atout important pour aller plus loin dans la compréhension de nouveaux systèmes, qu'ils soient organiques, organométalliques ou inorganiques. L'une de nos thématiques de recherche s'inscrit dans cette problématique. Ainsi, pour mieux appréhender la réactivité de nouveaux systèmes, notre démarche est double et consiste :

- à réaliser d'une part des études théoriques permettant d'orienter les synthèses des chercheurs des laboratoires avec qui nous collaborons, mais également à décrire finement les nouveaux systèmes qui ont pu être caractérisés en confrontant les données théoriques et expérimentales (données RX, spectroscopiques ou avec une réactivité particulière observée) ;
- à coupler d'autre part les résultats expérimentaux obtenus dans notre équipe par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV (SPE-UV) à des calculs quantiques.

Détermination des propriétés électroniques de nouveaux systèmes

Approche théorique

Grâce au développement des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT) et grâce également à l'évolution informatique, les calculs quantiques permettent actuellement de décrire avec une très bonne précision les paramètres géométriques, les propriétés électroniques, spectroscopiques et magnétiques des molécules réellement synthétisées. Depuis l'attribution du prix Nobel à Roald Hoffmann et Kenichi Fukui en 1981, le rôle des orbitales frontières (HO : orbitale moléculaire haute occupée et BV : orbitale moléculaire basse vacante) dans les réactions chimiques est bien connu. Ces données, obtenues théoriquement à partir de méthodes de calculs dites *ab initio* ou DFT, sont importantes pour une meilleure compréhension

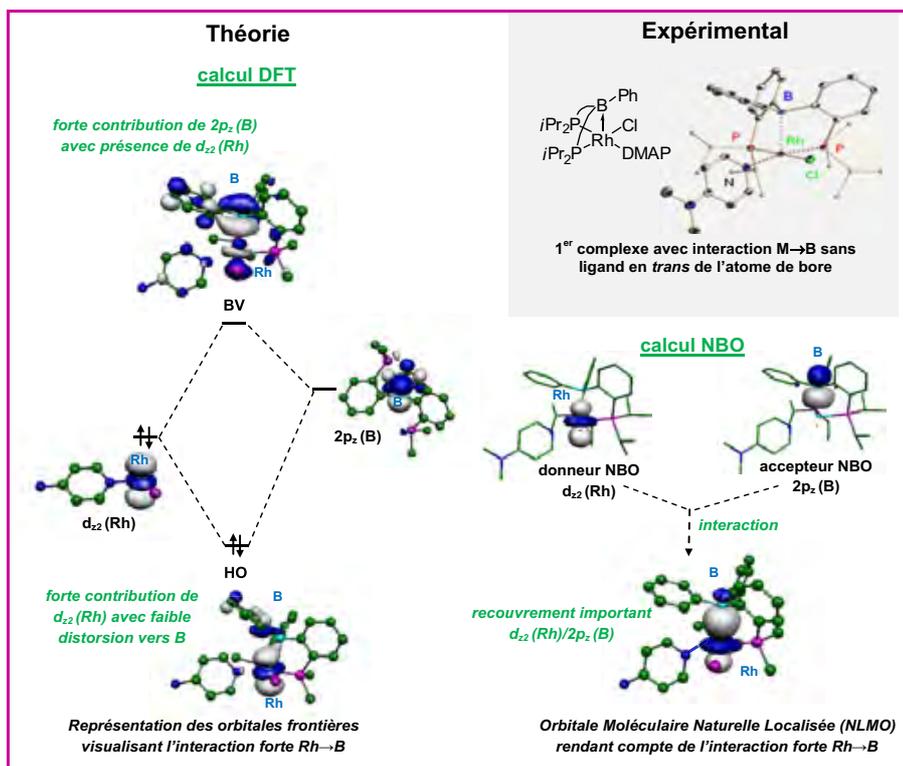


Figure 1 - Structure RX et visualisation de l'interaction Rh→B à partir de l'analyse des orbitales frontières et de l'analyse NBO (« natural bond orbital ») dans un complexe diphosphine-borane de rhodium.

de la réactivité. À côté de ces informations, l'analyse de la densité électronique et la description des liaisons ou des interactions métal-ligand particulières mises en jeu dans ces systèmes, à partir de calculs de type NBO* (« natural bond orbital »), AIM* (« atoms in molecules ») ou ELF* (« electron localization function »), permettent une connaissance plus approfondie des systèmes étudiés.

Ainsi ces dernières années, cette approche conjointe expérience/théorie nous a permis de décrire la structure électronique de nouveaux ligands, susceptibles d'avoir des applications en catalyse, ainsi que celle de leurs complexes de métaux de transition [1a-c]. La figure 1 illustre un exemple de travaux concernant la description des propriétés électroniques d'un complexe diphosphine-borane mettant en jeu une interaction Rh → B originale, à partir de l'analyse des orbitales moléculaires (OM) et d'un calcul NBO [1b].

Ces études théoriques permettent également de décrire des mécanismes réactionnels plus ou moins complexes. Récemment, nous nous sommes intéressés à l'étude de mécanismes mettant en jeu des carbènes ou leurs complexes [1d] et à celle de composés à coordinence inusuelle du germanium [1e].

Couplage SPE-UV/calculs théoriques

Les propriétés électroniques de systèmes moléculaires organiques ou organométalliques peuvent également être obtenues expérimentalement grâce à une technique spectroscopique originale en phase gazeuse, la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV (SPE-UV) que nous possédons au laboratoire (figure 2).

À côté de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), qui permet d'analyser à l'état solide la composition de surfaces et de matériaux et renseigne sur l'état et l'environnement chimique des atomes, la SPE-UV permet la caractérisation de systèmes moléculaires en phase gazeuse par leurs potentiels d'ionisation, véritables empreintes électroniques du système analysé. Ainsi, couplée à des calculs théoriques, elle donne accès à l'énergie et à la nature des premières orbitales moléculaires occupées de la molécule analysée. Cette spectroscopie existe également à l'état solide et permet d'accéder aux bandes de valence des matériaux (UPS solide)⁽¹⁾; elle est toutefois beaucoup moins répandue que l'XPS.

Ces dix dernières années, ce couplage SPE-UV (phase gazeuse)/calculs quantiques nous a permis d'accéder aux propriétés électroniques d'oligomères π -conjugués thiénylène-phénylène [2] et à celles de complexes stables d'imines *N*-zirconiées. Il s'est également avéré être bien adapté à la caractérisation d'espèces à courtes durées de vie telles que des composés à coordinence inusuelle mettant en jeu des atomes des groupes 13 (B) et 15 (P, As) [3], et des complexes instables de phosphinidènes.

C'est cette seconde approche qui sera abordée ici. Après une brève présentation de la technique, deux exemples seront développés : le premier concernant l'étude de systèmes oligomères π -conjugués, et le second celui de la caractérisation d'espèces à courtes durées de vie.

La SPE-UV en phase gazeuse, qu'est-ce que c'est ?

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV a été découverte dans les années 1960 au Royaume-Uni par le groupe de Turner [4]. L'analyse est faite en phase gazeuse sous un vide poussé de 10^{-5} mbar. Tout type de système

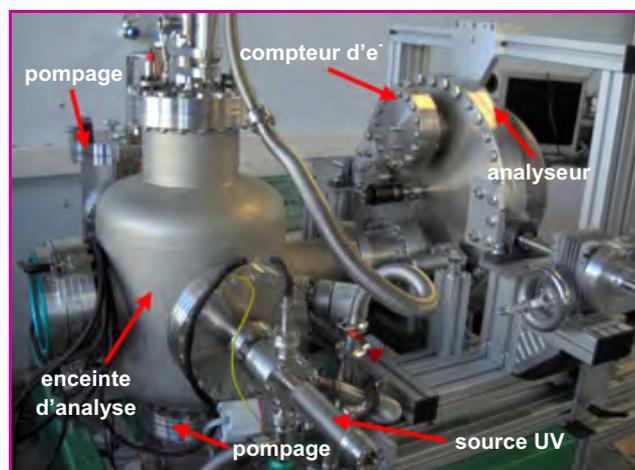


Figure 2 - Spectromètre photoélectronique à rayonnement UV (prototype MECA 2000-OMICRON).

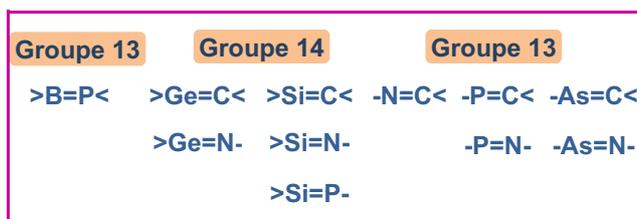


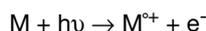
Figure 3 - Motifs caractérisés par SPE-UV au laboratoire.

moléculaire gazeux, liquide ou solide peut être analysé, à condition que le produit puisse être vaporisé sous vide et/ou sous l'action de la température. Par la suite, de nombreuses équipes, comme celles de Heilbronner [5], Bock [6], Schweig [7], Furlani [8] et Pfister-Guillouzo [9], ont utilisé cette technique spectroscopique pour déterminer les propriétés électroniques de nombreux composés (voir annexe 2⁽²⁾). La mise en place de bases de données utiles pour les chimistes a ainsi pu être réalisée. Des systèmes conjugués de types éthylénique, acétylénique et aromatique ont pu être analysés. Elle s'est également avérée bien adaptée à la caractérisation d'espèces à courtes durées de vie qui peuvent être générées par dégradation thermique d'un précurseur bien choisi, grâce à la présence d'un four de thermolyse à l'intérieur même du spectrophotomètre ; on parle alors de thermolyse éclair*. L'équipe de Bock a par exemple pu enregistrer en 1977 le spectre photoélectronique du thiocétène [6a], et en 1981, celui du silaéthène H₂Si=CH₂ [6b]. Notre équipe a pu également caractériser pour la première fois des espèces transitoires à coordinences non usuelles présentant un atome du groupe 14 (Si, Ge) [9b-d] ou 15 (N, P, As) en couplant thermolyse éclair ou réaction gazeuse avec la SPE-UV [3a-b, 9a et e] (figure 3).

En 2011, seuls quelques spectromètres photoélectroniques à rayonnement UV en phase gazeuse sont répertoriés dans le monde⁽¹⁾ (voir annexe 2⁽²⁾). Toutefois, les études reportées dans la littérature montrent que cette technique spectroscopique permet d'explorer la structure électronique de nombreux composés dans des domaines variés de la chimie [10].

Le principe

La SPE-UV est basée sur le principe de photoionisation. Quand une radiation monochromatique UV d'énergie suffisante $h\nu$ rencontre une substance M (atomes ou molécules), la photoionisation se produit. Ceci entraîne l'éjection de (photo)électrons d'orbitales moléculaires occupées et la formation d'un radical cation M^{*+} :



La source la plus couramment utilisée est une lampe à hélium (He I) de longueur d'onde 58,4 nm ou d'énergie 21,21 eV par photon. Cette énergie est suffisante pour ioniser les électrons de valence de toutes les molécules ou atomes à l'état gazeux. L'excès d'énergie des photons par rapport à celle nécessaire à l'ionisation est conférée aux (photo)électrons sous forme d'énergie cinétique. La mesure de l'énergie cinétique des électrons libérés par cette ionisation permet de déterminer les potentiels d'ionisation des molécules étudiées à partir de la relation d'Einstein. Après simplification, ce potentiel d'ionisation $PI_n(M)$ peut s'exprimer comme étant la différence entre l'énergie $h\nu$ du

rayonnement incident et l'énergie cinétique des électrons éjectés :

$$PI_n(M) = h\nu - E_c(e^{-})$$

Ce potentiel d'ionisation correspond en fait à la mesure de la différence d'énergie entre le radical cation et la molécule neutre :

$$E(M^{*+}) - E(M) = h\nu - E_c(e^{-}) = PI_n(M)$$

D'après l'approximation de Koopmans' [11], il peut être associé à l'énergie de l'orbitale moléculaire d'où l'électron a été arraché, au signe près⁽³⁾ :

$$PI_n(M) = -\varepsilon_i$$

Le phénomène peut être schématisé figure 4. Le principe se rapproche de celui de la spectrométrie de masse, à la différence près que ce sont les électrons éjectés qui sont analysés et non le radical cation.

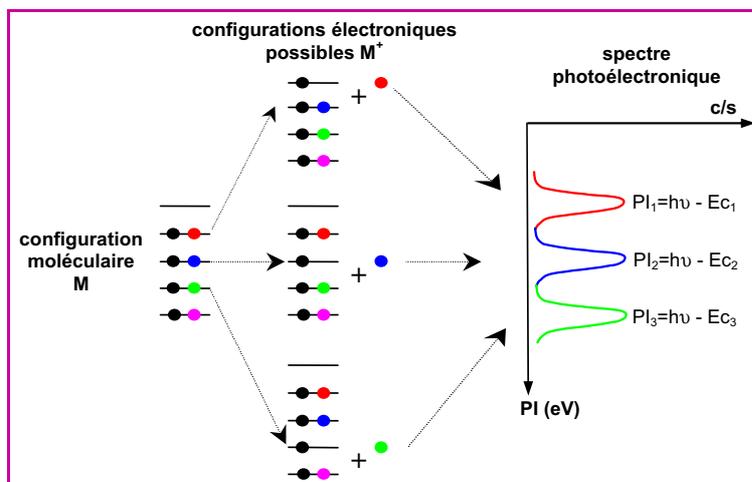


Figure 4 - Différentes ionisations d'un système moléculaire.

Interprétation des spectres photoélectroniques enregistrés

L'interprétation d'un spectre photoélectronique exclusivement sur la base de données spectroscopiques ne peut être réalisée que pour des modèles simples. Dans le cas de molécules plus complexes, l'utilisation de calculs quantiques est nécessaire afin d'accéder à la nature et l'énergie des orbitales moléculaires. La méthode la plus rigoureuse pour calculer les potentiels d'ionisation est la méthode dite Δ SCF (« self-consistent field ») qui permet de tenir compte des effets de réorganisation électronique. Elle consiste à calculer la différence entre l'énergie totale de l'ion formé et celle de la molécule neutre pour accéder aux différents potentiels d'ionisation de la molécule étudiée :

$$[PI_n(M) = E_{ion} - E_{mol.neutre}]$$

plutôt que d'utiliser le théorème de Koopmans' qui ne donne pas de bons résultats dans le cas de molécules complexes (il ne tient pas compte de la réorganisation électronique).

Ainsi, deux types de potentiels d'ionisation peuvent se distinguer. Si la structure géométrique de l'ion est fixée identique à celle de la molécule neutre (pas de réorganisation géométrique de l'ion), on atteint le potentiel d'ionisation vertical qui correspond au sommet de la bande sur le spectre photoélectronique (figure 5). Si la structure géométrique de

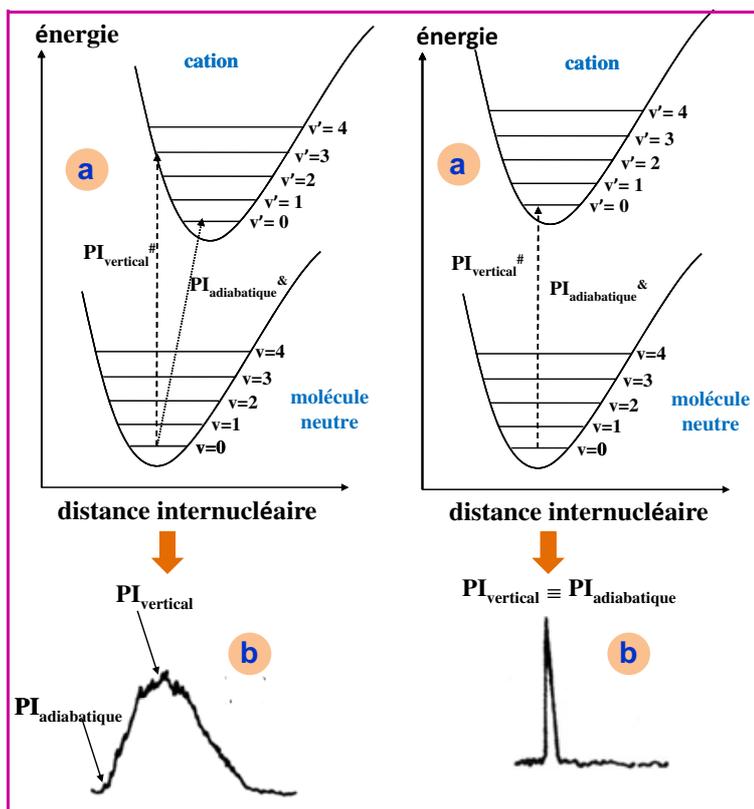


Figure 5 - a) Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire (v et v' : différents niveaux vibrationnels de la molécule et du cation) ; b) bande d'un spectre photoélectronique avec potentiel d'ionisation vertical ($PI_{vertical}$) et potentiel d'ionisation adiabatique ($PI_{adiabatique}$).
 # = transition verticale : transition de l'état vibrationnel le plus bas $v = 0$ de la molécule vers un état $v' \neq 0$ dans le cation. Pas de changement de la distance internucléaire entre la molécule neutre et le radical cation.
 & = transition adiabatique : transition de l'état vibrationnel le plus bas $v = 0$ de la molécule vers l'état le plus bas $v' \neq 0$ dans le cation. Changement de la distance internucléaire entre la molécule neutre et le radical cation.

l'ion est considérée dans son état fondamental (géométrie optimisée), il s'agit du potentiel d'ionisation adiabatique qui correspond au pic de plus basse énergie, bas de la bande sur le spectre photoélectronique (figure 5). Dans le cas de bandes fines (cas des paires libres), ces deux potentiels d'ionisation sont confondus.

Par la suite, l'expression potentiel d'ionisation correspondra au potentiel d'ionisation vertical.

Les oligomères π -conjugués

Nous avons appliqué ce couplage SPE-UV/quantochimie à l'analyse de la structure électronique d'oligomères π -conjugués thiénylène-phénylène [2].

Depuis la découverte dans les années 1970 des polymères conducteurs par Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa – découverte qui leur valut l'attribution du prix Nobel de chimie en 2000 –, les matériaux π -conjugués suscitent un grand intérêt, compte tenu de leurs applications potentielles pour la réalisation par exemple de cellules solaires, transistors à effet de champ, diodes électroluminescentes, capteurs ultrasensibles... [12]. Ce sont des polymères ou des oligomères dont le système π se délocalise sur plusieurs motifs de la chaîne. Leurs propriétés dépendent de la nature des unités monomères, mais également

des longueurs effectives de conjugaison. Cette délocalisation confère aux matériaux π -conjugués des propriétés électroniques et optiques.

La thématique « Architectures moléculaires conjuguées » de l'École de chimie de Montpellier, avec laquelle nous collaborons, explore de nouvelles méthodologies de synthèse d'oligomères π -conjugués ainsi que le contrôle de leurs propriétés électroniques, que ce soit au niveau moléculaire ou macromoléculaire. Ces dernières années, ils ont synthétisé des oligo(thiophène-phénylène)s de structure parfaitement définie par couplage organométallique de Stille*.

Dans un premier temps, des groupements alkoxylys ont été utilisés sur le cycle benzénique puisqu'il était connu que la présence d'un atome d'oxygène pouvait induire des interactions $S \cdots O$ spécifiques et ainsi conduire à des systèmes relativement plans. L'analyse structurale rayons X de l'un d'entre eux (figures 6, 1a) a en effet montré que pour ce composé, les angles de torsion entre les cycles aromatiques étaient faibles ($14-26^\circ$) et que la distance $S \cdots O$ était courte ($2,75 \text{ \AA}$; Σ rayons (van der Waals) : $3,35 \text{ \AA}$), mettant en évidence la présence d'une interaction $S \cdots O$. Toutes ces données structurales laissaient supposer une forte conjugaison dans cet oligomère.

Nous avons analysé par SPE-UV, couplée à des calculs quantiques, des composés modèles de petites tailles facilement vaporisables (enchaînements BT et TBT, avec B : benzène, T : thiophène ; figure 7) présentant des groupements différents sur le noyau aromatique (H, Me, OMe, F). Cette analyse en phase gazeuse permettait de s'affranchir de l'effet de cristal. Cette approche avait pour objectif de préciser le rôle du substituant et des interactions spécifiques ($S \cdots O$, $S \cdots F \dots$) sur cette conjugaison et ainsi guider les expérimentateurs pour obtenir des systèmes potentiellement intéressants pour les transistors organiques à effet de champ, les cellules solaires, etc.

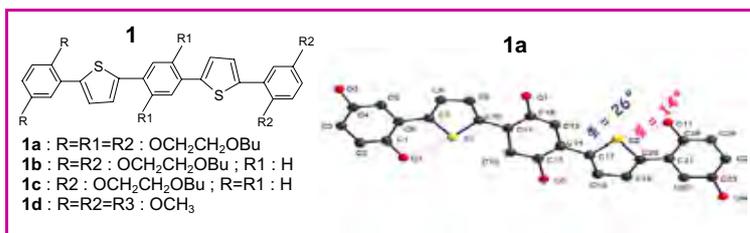


Figure 6 - Motifs oligomères thiénylène-phénylène synthétisés. Structure RX de 1a.

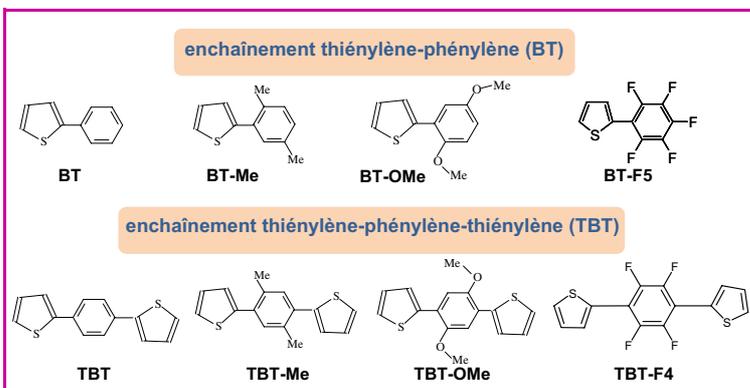


Figure 7 - Composés modèles caractérisés par SPE-UV (T : thiophène ; B : benzène).

Intérêt de la SPE-UV pour l'étude des oligomères π -conjugués

Pourquoi ce couplage de la SPE-UV avec les calculs quantiques est-il vraiment bien adapté à la compréhension de cette problématique ? Habituellement, la délocalisation d'un système peut être estimée, soit à partir de la détermination du gap HO/BV que l'on peut obtenir à partir d'études théoriques ou de données expérimentales provenant de la voltammétrie cyclique*, soit à partir de la détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max}) mesurée expérimentalement par spectrométrie UV/visible ou calculée (calculs TD-DFT*). Plus ce gap HO/BV est faible ou cette longueur d'onde λ_{\max} importante, meilleure sera la délocalisation. Bien que moins utilisé, un autre facteur renseignant sur la conjugaison est l'écart énergétique, que l'on notera ΔE^π , entre les deux OM formées (combinaisons liante et antiliante) suite à l'interaction entre les systèmes π des deux fragments isolés impliqués (figure 8). Cette quantité ΔE^π , plus importante lorsqu'il y a une forte interaction entre

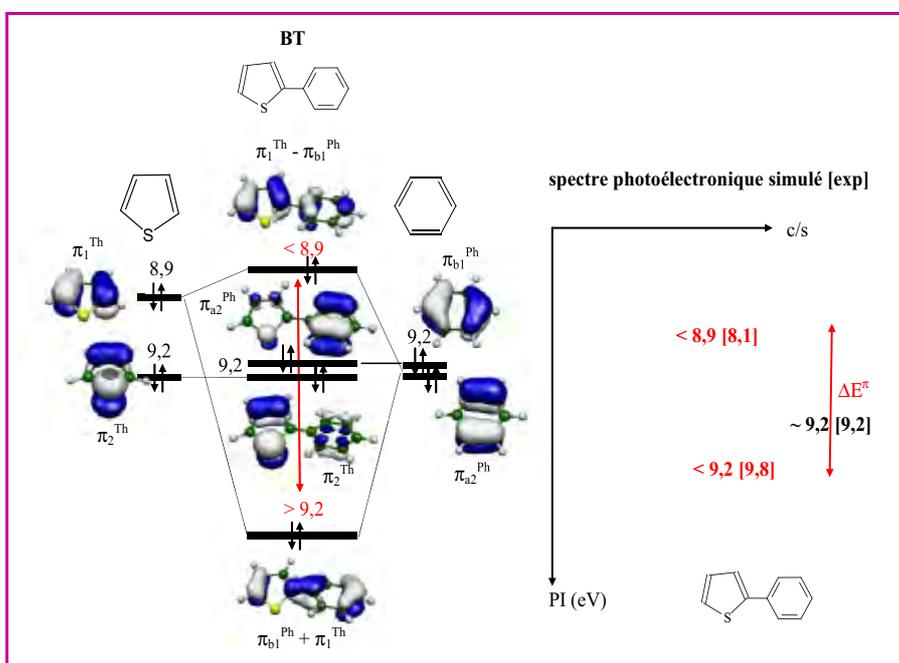


Figure 8 - Diagramme d'interaction entre les orbitales π du thiophène et celles du benzène pour conduire au composé BT. Spectre photoélectronique simulé et expérimental associé. Visualisation du ΔE^π .

les systèmes, dépend de deux facteurs : i) le recouvrement entre les deux cycles, qui peut être amélioré en diminuant l'angle dièdre Φ entre ces derniers (présence d'interactions spécifiques), et ii) les positions énergétiques des orbitales des fragments isolés (faible écart énergétique). La SPE-UV va nous renseigner sur la position énergétique de la HO, mais également sur ce ΔE^π mesuré directement sur le spectre photoélectronique. Il faut savoir que cette donnée est accessible expérimentalement uniquement par cette technique.

Spectre photoélectronique du thiophène-phénylène

Si l'on prend le cas du système thiophène-phénylène (figure 8), le spectre photoélectronique enregistré présente trois bandes aux basses énergies, deux d'intensités proches à 8,1 et 9,8 eV et une autre plus intense comprenant deux

ionisations à 9,2 eV. La confrontation avec les calculs quantiques a permis d'attribuer plus particulièrement la première et la troisième bande aux orbitales moléculaires délocalisées sur les deux systèmes et d'estimer ainsi la conjugaison à partir de la mesure de l'écart entre ces deux bandes (ΔE^π), qui est ici de 1,7 eV.

Dans ce cas simple, l'attribution des différentes ionisations sur le spectre photoélectronique pouvait être faite de façon semi-empirique en considérant le diagramme d'interaction entre les orbitales π des deux fragments isolés (orbitales π_1^{Th} et π_2^{Th} pour le thiophène ; orbitales π_{a2}^{Ph} et π_{b1}^{Ph} pour le benzène ; figure 8). Seules les orbitales de même symétrie pouvant se combiner entre elles, l'orbitale π_{a2}^{Ph} du groupement phénylène et celle fortement localisée sur la paire libre du soufre (π_2^{Th}), situées toutes les deux à 9,2 eV, ne vont pas être en interaction. On s'attend donc à avoir une bande comprenant deux ionisations centrées vers 9,2 eV, ce qui est observé expérimentalement. Par contre, l'orbitale π_{b1}^{Ph} du groupement phénylène située également à 9,2 eV va pouvoir être en interaction avec celle de même symétrie π du thiophène située à 8,9 eV (π_1^{Th}) pour former deux orbitales moléculaires, l'une correspondant à la combinaison liante de ces deux orbitales et l'autre à la combinaison antiliante située respectivement à un potentiel d'ionisation supérieur à 9,2 eV et inférieur à 8,9 eV, en accord avec le spectre photoélectronique enregistré.

Effet de la substitution par un groupement méthoxyle

Les spectres photoélectroniques des différents composés modèles ont été enregistrés. La figure 9 présente ceux associés aux composés TBT différemment substitués (H, OMe, F). Pour ces différents systèmes, la confrontation expérience/théorie a montré que l'interaction $\pi_{\text{phénylène}} - \pi_{\text{thiophène}}$ était plus importante (ΔE^π le plus grand) lorsque le noyau phénylène était substitué par un groupement méthoxyle (BT-OMe et TBT-OMe, figure 7), que le gap HO/BV était le plus faible, le λ_{\max} le plus grand et que le fait d'allonger la chaîne conduisait à une meilleure conjugaison (figure 10). En phase gazeuse, comme observé à l'état

solide, ce groupement s'avère donc important pour améliorer la délocalisation.

Afin de comprendre son rôle, nous avons analysé en détail les positions énergétiques des orbitales des fragments isolés ainsi que les interactions spécifiques (S...O, S...F...) présentes dans ces oligomères, interactions susceptibles d'influencer le recouvrement entre les deux cycles.

Rôle des positions énergétiques des fragments dans la conjugaison

La substitution du fragment benzène en positions 2 et 5 par deux groupements méthoxyles implique, suite à une perte de symétrie dans le fragment, une interaction à trois orbitales entre les deux orbitales du diméthoxybenzène (π_1^{Ph} : 7,9 eV, π_2^{Ph} : 9,3 eV) et l'orbitale π_1^{Th} (8,9 eV) du thiophène (figure 11, diagramme d'interaction pour l'enchaînement BT) et non plus à deux orbitales comme dans

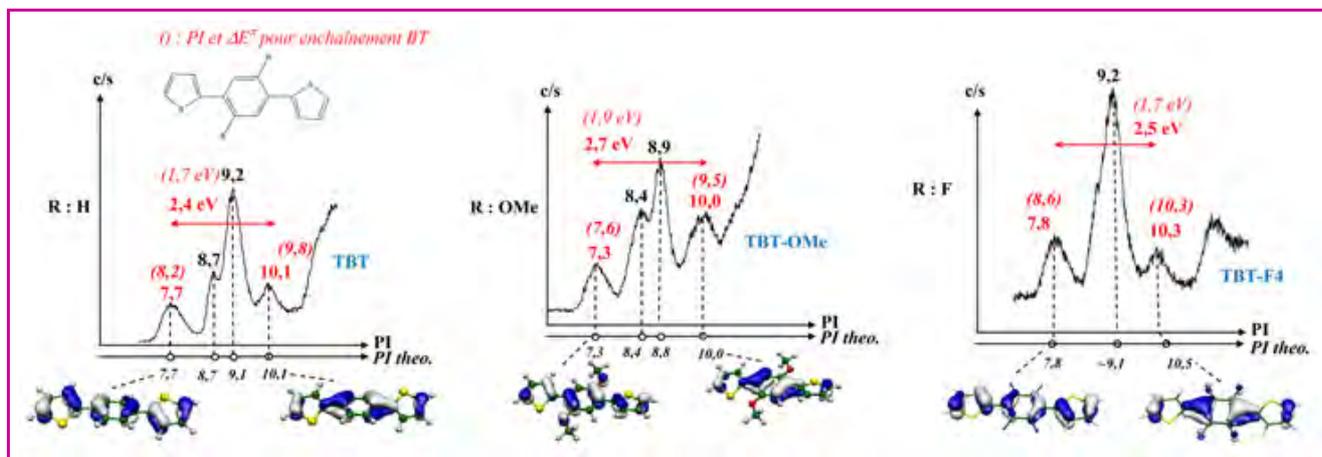


Figure 9 - Spectres photoélectroniques des composés TBT, TBT-OMe et TBT-F4. PI expérimentaux et potentiels d'ionisation (PI) théoriques. Visualisation du ΔE^π (valeur en rouge sur spectre).

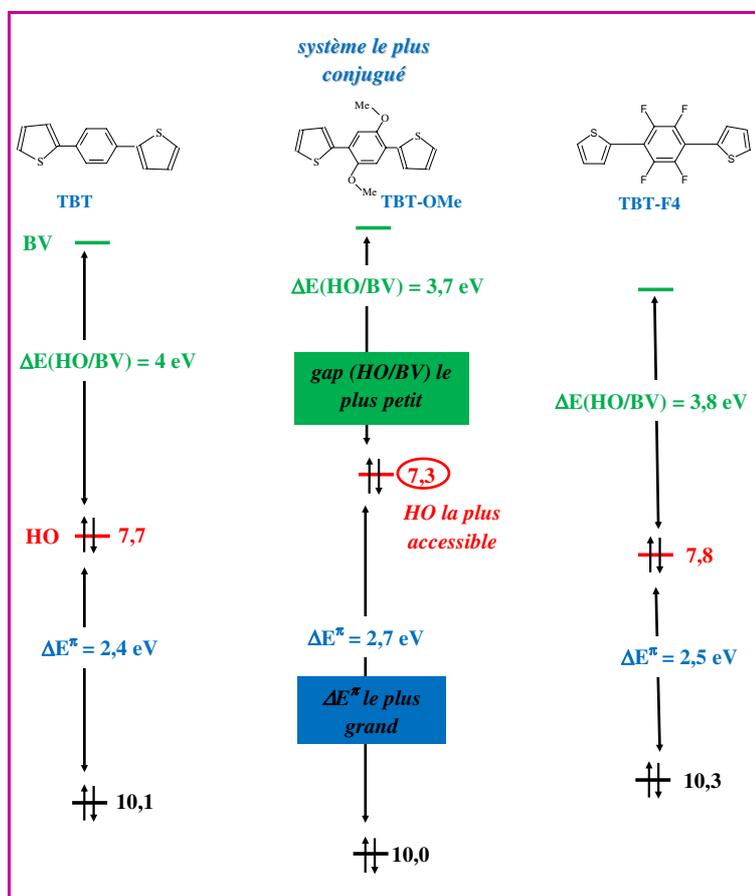


Figure 10 - Détermination de la conjugaison des composés TBT, TBT-OMe et TBT-F4 à partir de la mesure du ΔE^π expérimental et du gap HO/BV théorique.

Nature et rôle de l'interaction $S \cdots O$ dans la conjugaison : électrostatique ou orbitale ?

L'étude théorique a montré que dans ces oligomères, l'interaction $S \cdots O$ était conservée en phase gazeuse. Cette dernière est plutôt de type électrostatique entre un soufre positif et un oxygène négatif (charges naturelles provenant d'un calcul NBO : S + 0,49 et O - 0,53). La contribution orbitale $n_O \sigma \rightarrow \sigma^*_{CS}$ reste faible (8 à 13 kJ/mol) alors qu'elle est souvent avancée comme responsable de la forte conjugaison des systèmes dans laquelle elle est présente. De plus, même si cette interaction électrostatique $S \cdots O$ conduit à une très faible diminution de l'angle dièdre formé par le benzène et le thiophène (1 à 2,5° ; comparaison entre les isomères avec et sans interaction), elle n'est pas le facteur prédominant permettant d'expliquer la délocalisation des composés étudiés puisqu'elle n'améliore que très peu la planéité.

Effet de la substitution par des fluors

Une autre façon d'accéder à des systèmes présentant un faible gap HO/BV a été d'utiliser des substituants susceptibles d'abaisser le niveau de la BV. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à des motifs perfluorés pouvant présenter à la fois une interaction spécifique de type $S \cdots F$ et une BV basse en énergie compte tenu de la présence des atomes de fluor σ -attracteurs [13]. L'objectif était de voir si la conjugaison était améliorée ou pas avec ce type de substituant. De plus, des oligomères thiophènes présentant des groupements perfluorobenzène avaient été décrits récemment dans la littérature comme ayant des applications dans les transistors [14].

La synthèse des deux dérivés BT-F5 et TBT-F4 a donc été envisagée (figure 7). Leurs spectres photoélectroniques et UV/visible ont été enregistrés. Une étude théorique a permis de mettre en évidence le fait que les angles dièdres obtenus dans le cas des dérivés fluorés BT-F5 (Φ : 17,1°) et TBT-F4 (Φ : 1,4°) étaient plus faibles (meilleur recouvrement) que dans les composés dialcoylés correspondants - BT-OMe (Φ : 24,2°) et TBT-OMe (Φ : 21,1°). Les distances $S \cdots F$ (2,77 et 2,73 Å respectivement) et $H \cdots F$ (2,2 Å) sont courtes et les interactions mettant en jeu l'atome

le cas du benzène (interaction π_1^{Th} et π_{b1}^{Ph}). De plus, ce fragment possède une HO π_1^{Ph} déjà haute en énergie. Ces deux facteurs ont pour conséquence de rendre très accessible la HO (7,3 eV) des oligomères méthoxylés et donc de réduire le gap HO/BV. Il en résulte que les positions énergétiques des fragments jouent un rôle crucial dans la bonne conjugaison de ces oligomères.

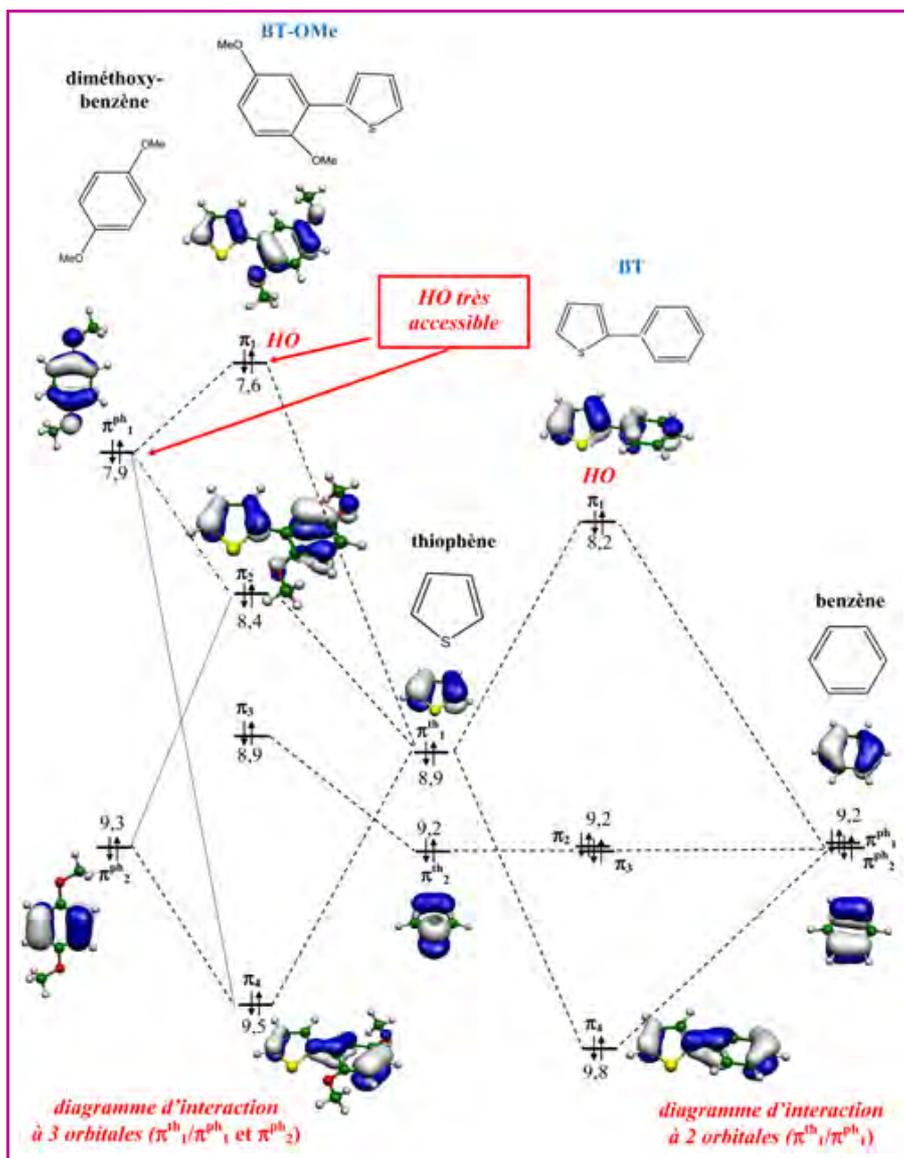


Figure 11 - Diagramme d'interaction entre les orbitales π du thiophène et celles du diméthoxybenzène ou du benzène pour conduire respectivement aux composés BT-OMe et BT.

de fluor ($S\cdots F$, $H\cdots F$) sont là également, essentiellement de type électrostatique et de même importance.

L'interaction $\pi_{\text{phénylène}}/\pi_{\text{thiophène}}$ quantifiée à partir de la mesure du ΔE^π s'est avérée être moins importante que dans les composés méthoxylés, montrant que l'on a une moins bonne délocalisation malgré un meilleur recouvrement intercycles. Ceci a été confirmé par les données UV/visible et les gaps HO/BV obtenus théoriquement. En effet, les composés fluorés présentent un gap HO/BV plus grand que les dérivés alcoxylés et une longueur d'onde maximale (λ_{max}) plus petite.

Comparaison de l'effet des groupements méthoxylés et fluorés

Pour ces oligomères, l'analyse des résultats expérimentaux et théoriques a permis de conclure que la différence essentielle entre dérivés méthoxylés et fluorés était due au fait que :

- la HO des dérivés diméthoxylés (fortement localisée sur le phénylène) est haute en énergie (7,3 eV), réduisant ainsi le gap HO/BV et accroissant le ΔE^π ;

– la BV des dérivés fluorés est très accessible en énergie compte tenu des effets inductifs σ -attracteurs des fluors, mais en même temps la HO (7,8 eV, fortement localisée sur le thiénylène) est fortement stabilisée (plus que la BV). Ainsi le gap HO/BV est augmenté par rapport à celui des dérivés diméthoxylés et l'écart ΔE^π est diminué (interaction moins forte entre thiophène et pentafluorobenzène).

Conclusion

Deux facteurs peuvent affecter la conjugaison dans ces oligomères : i) le recouvrement entre les deux cycles, qui peut être amélioré en diminuant l'angle dièdre Φ entre ces derniers (présence d'interactions spécifiques comme des interactions $S\cdots O$ ou $S\cdots F$ et $H\cdots F$) et ii) les positions énergétiques des fragments isolés. Notre étude conjointe expérience/théorie a montré que c'est plutôt la position énergétique des orbitales de départ qui est primordiale et semble être le point clé pour améliorer la délocalisation dans ces systèmes. À la vue des résultats obtenus, le groupement utilisé et la longueur de la chaîne jouent un rôle important au niveau de la conjugaison en amenant des propriétés électroniques spécifiques à ces oligomères. Bien évidemment, à l'état solide, l'effet de cristal améliore la planéité, mais il n'est pas à lui seul responsable de la conjugaison de ces systèmes. La substitution par un groupement alcoxyle s'avère pour le moment conduire aux oligomères les plus conjugués. Une étude est actuellement en cours sur des oligomères mixtes alcoxylés-fluorés pour combiner les effets des deux substituants.

Les composés à coordinence non usuelle présentant un atome du groupe 15

Nous nous sommes également intéressés à la caractérisation d'espèces à courtes durées de vie en couplant thermolyse éclair, SPE-UV et théorie.

À côté des composés stables que l'on rencontre couramment en chimie du phosphore tels que les phosphines et les phosphonates, il existe d'autres composés dits à coordinence non usuelle (figure 12).

Il a fallu attendre 1961 pour que le premier composé du phosphore à coordinence 1, le phosphoéthylène $HC\equiv P$, soit obtenu par Gier grâce au passage de la phosphine PH_3 à travers un arc électrique établi entre deux électrodes de graphite [15a]. Quinze ans plus tard, Hopkinson et Kroto ont pu synthétiser et caractériser par spectroscopie microondes le phosphoéthène $H_2C=PH$ par pyrolyse de la diméthylphosphine [15b]. À partir des années 1980, suite à la synthèse du premier diphosphène stable $-P=P-$ par Yoshifuji [15c], la chimie des dérivés à coordinence non usuelle du

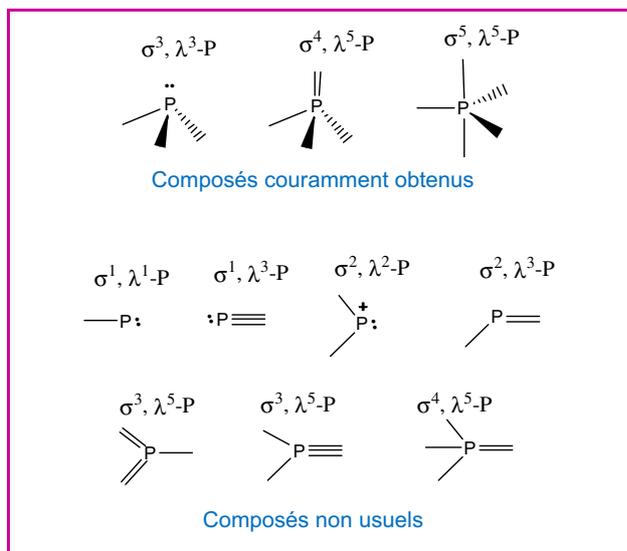


Figure 12 - Composés usuels et non usuels du phosphore. Ils sont nommés et différenciés à la fois par leur coordination σ et leur valence λ .

phosphore a connu un essor important. Bien évidemment, la résonance magnétique nucléaire ^{31}P a largement contribué à ce fort développement. Ainsi, l'imagination débordante des chimistes a donné lieu à des motifs tels que $-\text{P}=\text{C}-$, $-\text{P}=\text{P}-$, $-\text{P}=\text{N}-$, $-\text{P}=\text{Si}<...$ Toutefois, l'obtention de ces composés a nécessité l'utilisation, soit de groupements stériquement encombrants comme des groupements aromatiques substitués en *ortho* (stabilisation cinétique) qui protègent le système réactif en empêchant l'approche d'un autre composé ou bien les réactions de polymérisation (dimérisation), soit de groupements présentant des effets électroniques particuliers permettant par exemple une délocalisation électronique (groupement π -donneur comme des groupements amino, aromatique...). La chimie de leurs homologues arséniés est restée un domaine beaucoup moins exploré et seuls quelques exemples étaient reportés dans la littérature. La figure 13 présente quelques exemples de composés phosphorés ou arséniés synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons X.

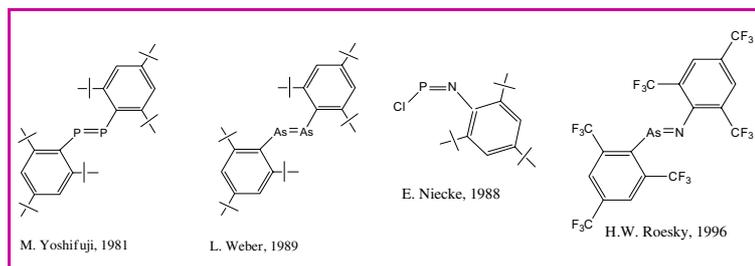


Figure 13 - Exemples de composés stables synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons X.

Lorsque l'on veut s'affranchir de ces groupements encombrants, ces espèces deviennent instables et il est possible d'avoir des informations sur ces entités, soit de façon indirecte par piégeage chimique, soit de façon directe en couplant des méthodes de synthèse adaptées (thermolyse éclair, réaction gaz-solide, photolyse...) et des techniques spectroscopiques spécifiques. En phase gazeuse, la spectrométrie de masse ou la spectroscopie photoélectronique à

rayonnement UV sont des méthodes de choix pour caractériser ces espèces transitoires. De même en phase condensée, le piégeage en matrice de gaz inerte couplé à l'infrarouge en matrice ou l'UV/visible permettent d'avoir des données physico-chimiques sur de telles entités.

Coordinnance non usuelle de l'arsenic et du phosphore $-\text{P}_n=\text{N}-$

Nous nous sommes intéressés à la caractérisation d'arsaamines $-\text{As}=\text{N}-$ peu encombrées très réactives et avons en parallèle étudié leurs homologues phosphorés $-\text{P}=\text{N}-$ pour anticiper leur comportement réactionnel. Différents précurseurs de type aminochloroarsine ou aminochlorophosphine ont été synthétisés, pouvant conduire par des réactions thermiques de déchlorosilylation en phase gazeuse à des arsa- et phosphamines substituées sur l'atome de pnictogène* P_n (R_1) par un halogène ou par un groupement amino (figure 14). Seul l'exemple des dérivés chlorés sera développé ici.

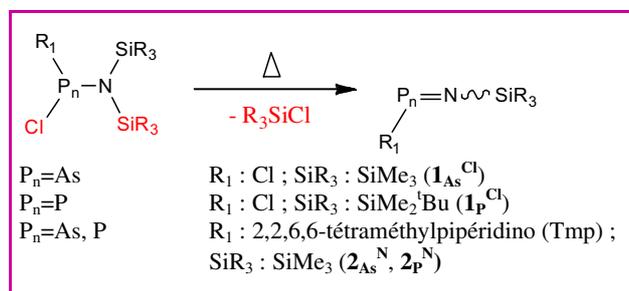


Figure 14 - Synthèse de chloro- et aminoarsa(phospha)imines.

Première caractérisation par SPE-UV d'une chloroarsamine peu encombrée

Après thermolyse éclair à 773 K du précurseur $\text{Cl}_2\text{AsN}(\text{SiMe}_3)_2$ $1_{\text{As}}^{\text{Cl}}$, nous avons pu caractériser pour la première fois par son spectre photoélectronique une chloroarsamine *cis* $\text{ClAs}=\text{NSiMe}_3$ par ses trois premiers potentiels d'ionisation à 9,2, 9,8 et 11,1 eV. La confrontation avec une étude théorique réalisée en DFT nous a permis d'avoir des informations sur la structure géométrique et électronique de cette espèce transitoire (figure 15).

L'étude théorique a montré que l'effet σ -push-pull* (Cl sur As et SiMe_3 sur N) conduisait à une structure géométrique particulière *cis* avec une liaison As-N courte (1,65 Å comparée au composé parent $\text{HAS}=\text{NH}$: 1,74 Å) et un angle ouvert à l'azote (151,78°). La stabilisation électronique de ce dérivé halogéné s'est avérée être due essentiellement à la présence de deux interactions stabilisantes, une antipériplanaire de 83,6 kJ/mol entre la paire libre de l'azote n_{N} et l'orbitale σ_{AsCl}^* , qui a pu être quantifiée par un calcul NBO, et une seconde entre la paire π du chlore n_{Cl}^π et le système π_{AsN}^* (37,6 kJ/mol). Sur le spectre photoélectronique, la première bande à 9,2 eV a été associée à l'éjection d'un électron de l'orbitale correspondant à la combinaison antiliante des paires libres de l'azote et de l'arsenic $n_{\text{N}} - n_{\text{As}}$, n_{Cl} . La combinaison totalement liante $n_{\text{N}} + n_{\text{As}}$, n_{Cl} apparaît à 11,1 eV. L'ionisation de l'orbitale π_{AsN}^* en interaction avec la paire libre du chlore de symétrie π intervient à 9,8 eV. Ainsi il apparaît que pour ce composé, le système π devrait être moins réactif que la combinaison antiliante des paires libres de l'arsenic et de l'azote.

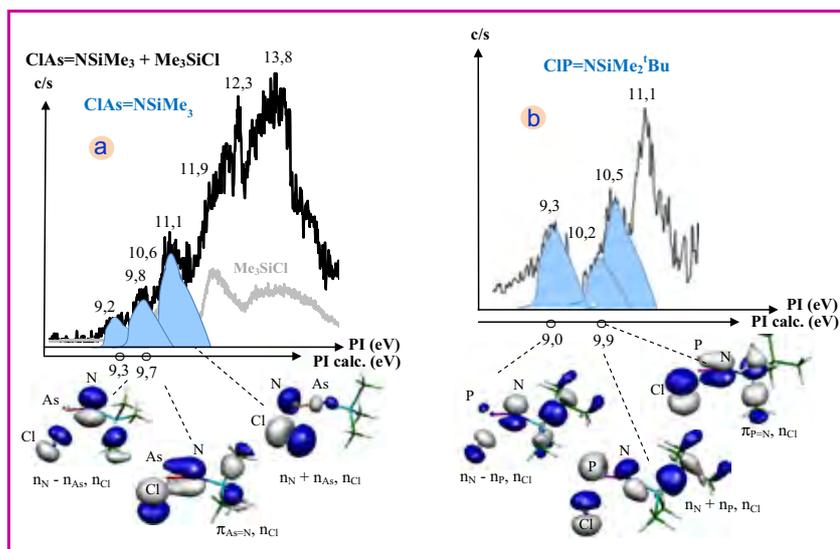


Figure 15 - Caractérisation par SPE-UV de $\text{CIAs}=\text{NSiMe}_3$ (a) et $\text{CIP}=\text{NSiMe}_2^t\text{Bu}$ (b). Potentiels d'ionisation (PI) expérimentaux et calculés. Attribution des spectres photoélectroniques.

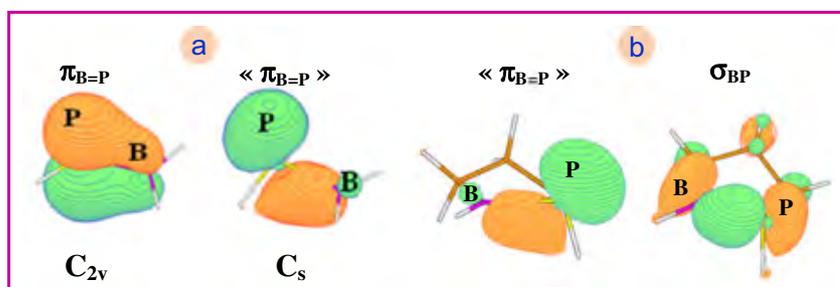


Figure 16 - Principales orbitales moléculaires du composé parent $\text{H}_2\text{B}=\text{PH}_2$ (a) et du composé cyclique à cinq chaînons **3a** (b).

Caractérisation par SPE-UV de $\text{CIP}=\text{NSiMe}_2^t\text{Bu}$

L'homologue phosphoré n'a pu être obtenu car le précurseur $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ est instable. Par la suite, nous avons utilisé un groupement silylé légèrement plus encombré tel que SiMe_2^tBu pour stabiliser ce précurseur. La thermolyse à 593 K de $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 1_P^{Cl} a conduit à la phosphimine correspondante $\text{CIP}=\text{NSiMe}_2^t\text{Bu}$, cinétiquement instable, qui présente deux ionisations principales à 9,3 et 10,2 eV (figure 15). La première ionisation a été attribuée à la combinaison antiliante des paires libres du phosphore et de l'azote ($n_N - n_P - \sigma_{\text{SiCl}}$) et la seconde à l'orbitale $\pi_{\text{P}=\text{N}}$ en interaction avec la paire libre du chlore de symétrie π ainsi qu'à la combinaison liante des paires libres du phosphore et de l'azote ($n_N + n_P + \sigma_{\text{SiCl}}$). Comme pour le dérivé arsénié, le système π est moins accessible que la combinaison antiliante des paires libres de l'azote pnictogène. La réactivité devrait donc se faire en priorité sur le système σ .

Caractérisation de phosphinoboranes $>\text{B}=\text{P}<$

Le couplage thermolyse éclair/SPE-UV a également été utilisé pour caractériser pour la première fois des phosphinoboranes cycliques peu encombrés.

Les structures analogues de l'éthylène contenant un atome de bore occupent une position fondamentale en chimie. L'intermédiaire aminoborane $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$, espèce la plus simple contenant une liaison multiple BN, a été

caractérisé en 1986 par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV [3c]. Cet intermédiaire hautement réactif est intéressant comme précurseur du trimère isolobal du benzène, mais surtout comme source de nitrure de bore. Par contre, l'analogue phosphoré $\text{H}_2\text{P}=\text{BH}_2$ n'a jamais été identifié. Les calculs prévoient que la structure non plane de symétrie C_s devrait être plus stable que la forme plane de symétrie C_{2v} (figure 16), la principale explication étant la tendance bien connue de l'atome de phosphore à rester pyramidal, avec une grande barrière d'inversion.

Par conséquent, les phosphinoboranes ont tendance à s'associer pour donner des cycles ou des oligomères ayant des simples liaisons B-P avec une coordination de 4 pour le bore et 4 pour le phosphore. Dans les années 1980, différents travaux ont montré que de tels composés pouvaient exister sous forme monomère s'ils étaient stabilisés cinétiquement grâce à l'utilisation de groupements encombrants sur le bore et/ou le phosphore, ou électroniquement par substitution par un groupement π -donneur (amino) sur le bore [16]. Afin d'étendre le nombre de composés présentant des liaisons multiples avec l'atome de bore et plus particulièrement avec des groupements peu encombrés, nous avons étudié la décomposition thermique des complexes phosphine-boranes cycliques présentés figure 17. Nous avons choisi des dérivés cycliques afin de limiter après thermolyse la rupture de la liaison dative $\text{P}\rightarrow\text{B}$ observée dans le cas de dérivés acycliques peu encombrés $\text{RH}_2\text{P}\rightarrow\text{BH}_3$ ($\text{R} : \text{Me}, ^t\text{Bu}$; formation de la phosphine RH_2P et de B_2H_6). Compte tenu de l'instabilité des espèces supposées se former, le couplage de la thermolyse éclair avec la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV ou la spectrométrie de masse semblait bien adapté pour synthétiser et caractériser de telles entités. Des études réalisées par Gaumont et Denis ont permis d'identifier les phosphinoboranes **3a,b** après thermolyse des précurseurs phosphine-boranes **1a,b** par spectrométrie de masse haute résolution (figure 17). Le suivi par SPE-UV de la thermolyse des précurseurs phosphine-boranes à cinq et six chaînons a permis de caractériser ces composés par

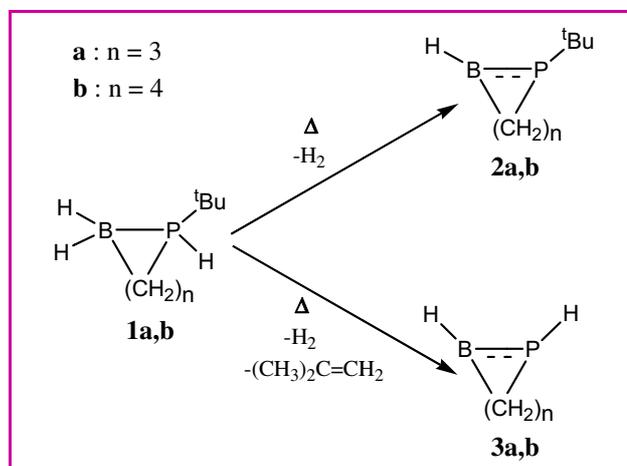


Figure 17 - Dégradation thermique des phosphine-boranes cycliques à cinq et six chaînons.

leurs potentiels d'ionisation, notamment celui de l'orbitale pseudo « $\pi_{B=P}$ », caractéristique de ces entités.

Ainsi, à partir du composé à cinq chaînons **1a**, nous avons pu caractériser d'une part le composé **2a** à 713 K après perte de H₂, avec ses deux ionisations principales à 8,6 et 10,3 eV, et d'autre part le phosphinoborane **3a** à 993 K après perte d'isobutène, avec deux bandes principales à 9 et 10,6 eV. Les ionisations à 8,6 et 9 eV ont été associées à l'éjection d'un électron de l'orbitale pseudo « $\pi_{B=P}$ » et celles à 10,3 et 10,6 eV à l'éjection d'un électron de l'orbitale σ_{BP} (figure 16) à partir de calculs DFT. Le phosphinoborane cyclique à six chaînons **3b** présente les mêmes empreintes électroniques que son homologue à cinq chaînons **3a**.

Les calculs théoriques ont montré que ces phosphinoboranes cycliques présentaient un bore plan et un phosphore pyramidal (ΣP : 300-310° comme suggéré pour H₂P=BH₂). Le recouvrement en π de ces deux atomes n'est donc pas favorable à la formation d'une double liaison. On parle plutôt de liaison pseudo « $\pi_{B=P}$ » puisque cette dernière a un fort caractère de paire libre sur l'atome de phosphore, conférant une grande instabilité à ces composés. Ceci explique pourquoi expérimentalement il est nécessaire de mettre des groupements encombrants sur l'atome de phosphore, permettant ainsi sa « planéarisation » et donc un meilleur recouvrement avec l'atome de bore. Dans notre cas, la contrainte de cycle a permis de limiter l'encombrement stérique et ainsi de surmonter les difficultés liées à la synthèse de ces dérivés. Cette contrainte cyclique impose des modifications faibles entre les paramètres géométriques du produit de départ et de celui d'arrivée, ce qui est favorable à leur obtention.

Conclusion

Le couplage de données expérimentales provenant de la SPE-UV avec des calculs quantiques nous a permis de déterminer les propriétés électroniques d'oligomères π -conjugués thiénylène-phénylène et celles d'espèces transitoires telles que des chloroarsa(phospha)imines (-As=N-, -P=N-) peu encombrées et des phosphinoboranes (>B=P<), en précisant notamment la nature et la position des principales orbitales moléculaires de ces systèmes. Pour les systèmes oligomères, la présence d'un groupement alkoxy confère à ces espèces des propriétés électroniques spécifiques conduisant à une bonne conjugaison. La position énergétique des fragments de départ et plus particulièrement celle du diméthoxybenzène en est à l'origine et non pas l'interaction spécifique S...O, souvent avancée comme primordiale. En ce qui concerne les espèces à courtes durées de vie, nous avons pu montrer que les arsamines et phosphamines caractérisées avaient des propriétés électroniques similaires et donc une réactivité comparable, avec un système π (~ 11 eV) moins accessible que la combinaison des paires libres pnictogène/azote (~ 9 eV). Nous avons également pu préciser la position de l'orbitale pseudo « $\pi_{B=P}$ » du motif phosphinoborane, mettant en jeu un phosphore pyramidal. Celle-ci est très accessible, expliquant la réactivité de ces derniers.

Ces travaux ont été réalisés en étroite collaboration avec Jean-Marc Sotiropoulos et Geneviève Pfister-Guillouzo à qui l'auteur adresse ses plus sincères remerciements. Ils vont également à ses collaborateurs – Didier Bourissou, Ghenwa Bouhadir, Abderrahmane Amgoune, Blanca Martin-Vaca, Marie Sircoglu (équipe LBPB, LHFA Toulouse), Sébastien Bontemps (LCC Toulouse), Françoise Serein-Spirau et Jean-Pierre Lère-Porte (École de Chimie de Montpellier), Jean-Marc Denis (Rennes), Annie Claude Gaumont (Caen) et Vadim Romanenko (Institut de Chimie Biorganique et de Pétrichimie, Académie des sciences de Kiev) – pour leur

contribution à ces différents travaux, leur enthousiasme et leurs nombreuses discussions très fructueuses, ainsi qu'à Stéphane Latbat pour son aide dans la préparation de cet article. L'auteur remercie également le CNRS, le Ministère de l'Éducation nationale et de la Recherche, ainsi que l'Agence nationale de la recherche pour le financement de ces recherches (ANR-06-BLAN-0034).

Notes et références

- * Les définitions des termes suivis d'un astérisque* sont regroupées dans le glossaire situé dans l'annexe 1, téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.
- On peut trouver l'XPS et l'UPS solide dans des laboratoires de recherche nationaux et internationaux, mais également dans l'industrie (plutôt XPS) – les « Radiation Laboratory » aux États-Unis par exemple. L'UPS (phase gazeuse), aussi appelée SPE-UV, n'est à l'heure actuelle utilisée que dans des laboratoires de recherche nationaux et internationaux et est de ce fait beaucoup moins répandue (dix laboratoires maximum dans le monde). Des expériences peuvent également être mises en œuvre sur des sites présentant des lignes de lumière synchrotron à condition de pouvoir amener ses propres spectromètres sur place (SOLEIL en France, Elettra en Italie, Daresbury en Angleterre...).
 - Annexe 2 téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.
 - Cette approximation est d'autant plus vraie dans le cas de l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO). Elle est moins bonne lorsque l'on s'éloigne de cette HO.
 - a) Bontemps S., Sircoglu M., Bouhadir G., Puschmann H., Howard J.-K., Dyer P.-W., Miqueu K., Bourissou D., *Chemistry-A Europ. J.*, **2008**, *14*, p. 731 ; b) Bontemps S., Gornitzka H., Bouhadir G., Miqueu K., Bourissou D., *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, *45*, p. 1 ; c) Sircoglu M., Bontemps S., Bouhadir G., Saffon N., Miqueu K., Gu W., Mercy M., Chen C.-H., Foxman B., Maron L., Ozerov O.-V., Bourissou D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 16729 ; d) Romain C., Miqueu K., Sotiropoulos J.-M., Bellemin-Lapontaz S., Dagome S., *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2010**, *49*, p. 2198 ; e) Ghereg D., Andre E., Sotiropoulos J.-M., Miqueu K., Gornitzka H., Escudie J., *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2010**, *49*, p. 8704.
 - Lois S., Florès J.-C., Lère-Porte J.-P., Serein-Spirau F., Moreau J.-J.E., Miqueu K., Sotiropoulos J.-M., Baylère P., Tillard M., Belin C., *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, p. 4019.
 - a) Miqueu K., Sotiropoulos J.-M., Pfister-Guillouzo G., Romanenko V.-D., *New J. of Chemistry*, **2001**, *25*, p. 930 ; b) Miqueu K., Sotiropoulos J.-M., Pfister-Guillouzo G., Romanenko V.-D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 477 ; c) Miqueu K., Sotiropoulos J.-M., Pfister-Guillouzo G., Gaumont A.-C., Denis J.-M., *Organometallics*, **2001**, *20*, p. 143.
 - Turner D.-W., Baker A.-D., Baker C., Brundle C.-R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, **1970**.
 - Voir par exp. : Heilbronner E., *Some aspects of UPS in the World of Quantum Chemistry*, R. Daudel, B. Pullman (eds), D. Reidel Publ. Co., Dordrecht : *Pure and Applied Chemistry*, **1974**, *40*, p. 549.
 - Voir par exp. : a) Bock H., Solouki B., Bert G., Rosmus P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, p. 1663 ; b) Rosmus P., Bock H., Solouki B., Maier G., Mihm G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, p. 598.
 - Voir par exp. : Simon J.-G.G., Specht H., Schweig A., *Chem. Physics Letters*, **1992**, *200*, p. 459.
 - Caulletti C., Furlani C., Comments on inorganic chemistry, *A Journal of Critical Discussion of the Current Literature*, Taylor and Francis, **1985**, *5(1)*, p. 29.
 - Voir par exp. : a) Pfister-Guillouzo G., Joantéguy S., *Organometallics*, **2005**, *24*, p. 1766 ; b) Lefèvre V., Ripoll J.L., Dat Y., Joantéguy S., Métail V., Chrostowska-Senio A., Pfister-Guillouzo G., *Organometallics*, **1997**, *16*, p. 1635 ; c) Foucat S., Pigot T., Pfister-Guillouzo G., Lavayssière H., Mazières S., *Organometallics*, **1999**, *18*, p. 5322 ; d) Chrostowska A., Joantéguy S., Pfister-Guillouzo G., Lefèvre V., Ripoll J.-L., *Organometallics*, **1999**, *18*, p. 4795 ; e) Lacombe S., Gonbeau D., Cabioch J.-C., Pellerin B., Denis J.-M., Pfister-Guillouzo G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 6964.
 - Voir par exp. : a) Wang W., Ge M., Yao L., Zeng X., Sun Z., Wang D., *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, *7*, p. 1382 ; b) Novak I., Kova B., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, p. 5005 ; c) Harb M.-K., Apfel U.-P., Kbel J., Gorst H., Felton G.-A.N., Sakamoto T., Evans D.-H., Glass R.-S., Lichtenberger D.-L., El-Khateeb M., Weigand W., *Organometallics*, **2009**, *28*, p. 6666 ; d) Innocenti F., Eypffer M., Beccaccesi S., Morris A., Stranges S., West J.-B., King G.C., Dyke J.-M., *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, p. 6939 ; e) Bercauw J.-E., Durrell A.-C., Gray H.-B., Green J.-C., Hazari N., Labinger J.-A., Winkler J.-R., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, p. 1801 ; f) Guillemain J.-C., Bajor G., Riague E.-H., Khater B., Veszprémi T., *Organometallics*, **2007**, *26*, p. 2507.
 - Koopmans' T., *Physica*, **1934**, *1*, p. 104.
 - Carsten B., He F., Son H.-J., Xu T., Yu L., *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, p. 1493.
 - Florès J.-C., Lacour M.-A., Sallenave X., Lère-Porte J.-P., Serein-Spirau F., Moreau J.-J.E., Miqueu K., Sotiropoulos J.-M., Flot D., *Chemistry-A Europ. J.*, soumis.
 - Fachetti A., Yoon M.-H., Tern C.-L., Katz H.-E., Marks T.-J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, *42*, p. 3900.
 - a) Gier T.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *81*, p. 1769 ; b) Hopkinson M.-J., Kroto H.-W., Nixon J.-F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, p. 513 ; c) Yoshifuji M., Shima I., Inamoto N., Hirotsu K., Higuchi T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 4587.
 - Voir par exp. : a) Power P.P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, p. 449 ; b) Bartlett R.A., Feng X., Power P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, p. 6817 ; c) Power P.P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, p. 449.



Karinne Miqueu

est chargée de recherche CNRS dans l'équipe de chimie-physique de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)*. Ses travaux lui ont valu la **Médaille de bronze du CNRS en 2010**.

* IPREM, UMR CNRS 5254, Équipe de Chimie-Physique, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue du Président Angot, F-64053 Pau Cedex 09.
Courriel : karinne.miqueu@univ-pau.fr

Relations entre la structure et le pK_A des acides

Comment peut-on discuter de l'acidité relative des acides minéraux ?

Patrick Chaquin

Résumé Dans les acides organiques RCO_2H , la règle classique liant le pouvoir attracteur de R à l'acidité implique des approximations qui la rendent peu fondée pour interpréter de faibles variations de pK_A . On constate cependant que l'acidité en phase aqueuse est approximativement corrélée à l'énergie de déprotonation en phase gazeuse, aussi bien pour les acides organiques que minéraux (formule générale AH). L'acidité relative de ces derniers peut alors s'interpréter essentiellement à partir de l'énergie de la liaison A-H et de l'affinité électronique de A. Cette donnée n'étant pas souvent accessible, comme pour les oxyacides, elle peut être discutée à partir d'un modèle électrostatique classique simple de l'anion A^- . On justifie ainsi la règle empirique de Pauling. Ce modèle peut être étendu aux acidités successives des polyacides.

Mots-clés Acidité, pK_A , acides organiques, acides inorganiques, enseignement.

Abstract **Relations between structure and pK_A of acids. How to deal with relative acidity of mineral acids?** The classical rule according to which the acidity of RCO_2H increases with the attracting power of R involves such approximations that it is ill-founded to explain small variation of pK_A . Nevertheless, the water phase acidity is roughly correlated to gas phase deprotonation energy, as well for organic as for inorganic acids (AH). Thus their relative acidity can be interpreted from the bond energy of A-H and electron affinity of A. The latter data are not often available, especially in the case of oxygenated acids, but can be discussed from a simple classical electrostatic model of the anion A^- . So by this way, the empirical "Pauling rule" is justified. This model can be extended to the successive acidities of polyacids.

Keywords Acidité, pK_A , organic acids, inorganic acids, education.

Les cours de chimie organique s'efforcent de rendre compte des variations de l'acidité des acides carboxyliques sous l'effet de substituants, et la plupart des étudiants sont capables de prévoir et justifier le fait que, par exemple, l'acide chloracétique est plus fort que l'acide acétique. Ces tentatives sont beaucoup plus rares avec les acides minéraux, de sorte que les mêmes étudiants pensent souvent que l'acide fluorhydrique est plus fort que l'acide iodhydrique, « *parce que le fluo r est plus électronégatif que l'iode et que, la liaison HF étant la plus polarisée, elle se dissocie plus facilement en H^+ et F^- .* » Or, on sait que la force des acides halohydriques suit l'ordre $HI > HBr > HCl > HF$, exactement inverse de celui des l'électronégativité des halogènes, donc de la polarité des liaisons.

Nous nous proposons de présenter quelques remarques sur l'interprétation classique de l'acidité des acides organiques et d'en induire quelques pistes prudentes pour une rationalisation de la force des acides inorganiques à partir de données familières.

Acidité des composés RCO_2H

L'acidité est caractérisée par le pK_A de l'équilibre de dissociation en solution aqueuse $AH_{aq} + H_2O = A^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$:

$$\ln K_A = \frac{\Delta_r G^0}{RT},$$

$$\text{soit } pK_A \approx 0,18 \Delta_r G^0,$$

à la température ambiante, si l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^0$ est en kJ/mol.

L'acidité des acides RCO_2H semble bien obéir à la règle : « *l'acidité augmente avec le pouvoir électronique attracteur de R* » (règle 1). Cette règle est justifiée habituellement en deux temps : (i) l'effet dominant du substituant est celui exercé sur l'anion RCO_2^- (et non sur le neutre RCO_2H) ; (ii) un substituant attracteur stabilise cet anion par un effet de « dispersion de la charge » en accaparant une partie de la charge du groupement $-CO_2^-$. Ceci renvoie à un modèle électrostatique classique de l'anion : un conducteur sphérique de charge Q et de rayon R a pour énergie $Q^2/4\pi\epsilon_0 R$. À charge Q égale, la stabilité augmente quand R augmente. L'argument de dispersion de charge, très général en chimie organique, s'étend, quant au substrat, aux carbocations, carbanions, etc., et, quant aux substituants, aux effets inductifs, méso-mères, conjuguants.

Cette interprétation de la règle 1 sous-entend un certain nombre d'approximations. Tout d'abord, la variation d'entropie est négligée, et l'on raisonne donc uniquement sur la variation d'enthalpie. Considérons le cycle de transformations de la figure 1. L'acide AH en solution est porté à l'état gazeux en échangeant $-\Delta H_s(AH)$, énergie de solvation de AH, puis dissocié de manière homolytique en recevant D_{AH} , énergie de dissociation de la liaison A-H. Les ions A^- et H^+ gazeux sont formés par apport de $E_I(H)$, énergie d'ionisation de H, et perte de $A_E(A)$, affinité électronique de A. Les ions sont ensuite remis en solution en libérant leurs énergies de

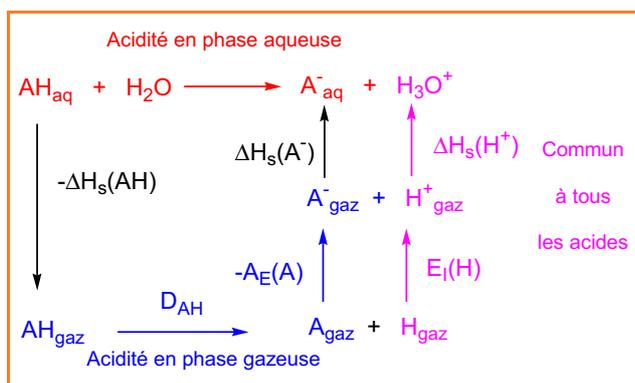


Figure 1 - Cycle de transformations acide/base entre phase aqueuse et phase gazeuse.

solvation $\Delta H_s(\text{A}^-)$ et $\Delta H_s(\text{H}^+)$. Les termes $E_l(\text{H})$ et $\Delta H_s(\text{H}^+)$ sont les mêmes pour tous les acides et n'interviennent donc pas dans leur comparaison. Parmi les grandeurs thermodynamiques restantes, la différence des énergies de solvation de AH et A^- est considérée comme n'étant pas prépondérante. Tout ceci revient donc à supposer que le pK_A en solution est proportionnel à l'enthalpie de déprotonation en phase gazeuse, soit :

$$\text{pK}_A \propto [D_{\text{AH}} - A_E(\text{A})] + \text{constante} \quad (\text{Éq. 1})$$

En outre, dans les acides carboxyliques, la liaison A-H est toujours une liaison O-H. La règle 1 implique encore que son énergie de dissociation D_{OH} est pratiquement constante, soit :

$$\text{pK}_A \propto [-A_E(\text{A})] + \text{constante} \quad (\text{Éq. 2})$$

La « stabilité de RCO_2^- » s'identifie finalement à l'affinité électronique du radical RCO_2 en phase gazeuse.

Bien des observations mettent en cause la validité des approximations implicites dans la justification de la règle 1, dont le succès (incontestable) peut donc sembler assez souvent résulter d'heureux hasards. Par exemple, dans la série $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}/\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ en solution aqueuse, la variation du terme $T\Delta_r S^0$ (-28/-21/+2,5 kJ/mol) est beaucoup plus importante que celle du terme $\Delta_r H^0$ (-0,4/-4,6/+6,3 kJ/mol) [1] mais va dans le « bon » sens (alors que l'enthalpie ne varie pas de façon monotone). Ceci peut s'interpréter par le fait que, quand la charge est plus concentrée (CH_3CO_2^-), la solvation de l'ion est plus forte et la cage de solvant présente moins de degrés de liberté, d'où une diminution de l'entropie standard de l'ion en solution et donc de $\Delta_r S^0$. Dans certains cas, l'acidité en milieu aqueux ne suit pas celle en phase gazeuse. Ainsi, en milieu aqueux, on a par ordre d'acidité croissante de RCO_2H , selon la nature de R : $\text{iPr} < \text{Et} \approx \text{Pr} < \text{Me} < \text{H}$, et en phase gazeuse : $\text{Me} < \text{Et} < \text{Pr} < \text{iPr} < \text{H}$. De même, on observe pour les acides haloacétiques en phase aqueuse : $\text{CH}_2\text{I} < \text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2\text{F}$, et un ordre inverse en phase gazeuse. Dans ces deux exemples, quand de gros groupements polarisables sont présents, ils stabilisent l'ion en phase gazeuse par une interaction charge-dipôle induit qui peut l'emporter sur l'effet de substituant. En phase aqueuse, milieu polaire et polarisable, cet effet devient peu discriminant, de sorte qu'ici, paradoxalement, la règle 1 s'applique mieux en phase aqueuse. Cependant, pour obtenir théoriquement des

valeurs de pK_A des acides haloacétiques comparables aux valeurs expérimentales, il faut tenir compte de l'entropie et inclure explicitement des molécules d'eau dans un calcul statistique [2].

D'un autre côté, si on renonce à interpréter de faibles différences de pK_A en se plaçant à plus grande échelle (il faut se rappeler qu'une différence de pK_A de 0,1 ne correspond qu'à une différence de moins de 0,6 kJ/mol d'enthalpie libre), on constate malgré tout un net parallélisme entre les comportements en solution (caractérisés par le pK_A) [3] et en phase gazeuse (caractérisés par l'enthalpie libre de déprotonation $\Delta G/\text{RT}$) (figure 2), avec des écarts maximaux de 0,5 unité de pK_A , mais inférieurs à 0,2 dans 70 % des cas.

On observe que la corrélation est aussi bonne avec les enthalpies qu'avec les enthalpies libres et que, la différence $\Delta H - \Delta G$ étant pratiquement constante (30 kJ/mol), les deux droites sont parallèles [4]. On peut alors tenter de rationaliser, sur les mêmes bases et avec les mêmes risques, les variations d'acidité des acides minéraux.

Acidité des acides minéraux

Constatons tout d'abord qu'une corrélation linéaire est approximativement observée également pour les acides inorganiques entre les pK_A en solution aqueuse et les constantes thermodynamiques de déprotonation en phase gazeuse (figure 3). Les résultats sont assez semblables à

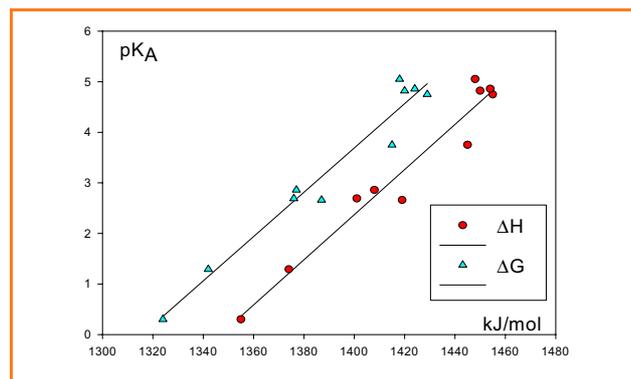


Figure 2 - Évolution du pK_A en solution aqueuse en fonction de l'enthalpie ΔH et de l'enthalpie libre ΔG de déprotonation en phase gazeuse dans les acides RCO_2H (R = H, Me, Et, Pr, iPr, CH_2Cl , CHCl_2 , FCH_2 , CF_3 , CH_2Br).

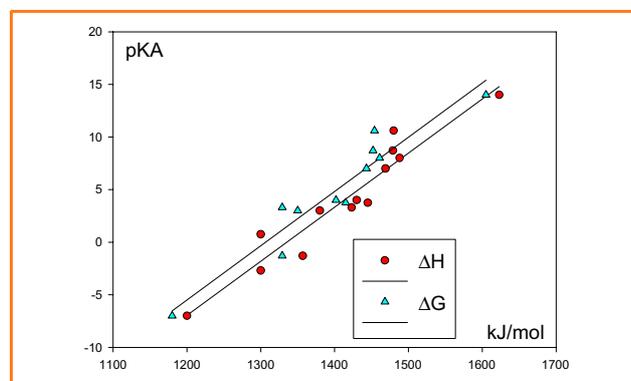


Figure 3 - pK_A en solution aqueuse en fonction de ΔH et ΔG de déprotonation en phase gazeuse d'une série de treize acides minéraux (HNO_2 , HNO_3 , HIO , HIO_3 , HBrO , HClO_4 , HClO_3 , HClO_4 , H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te) et HCO_2H .

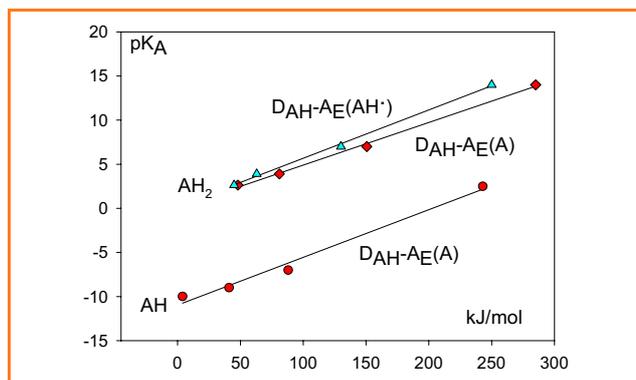


Figure 4 - pK_A des acides AH ($A = F, Cl, Br, I$) (cercles) en fonction de $D_{AH} - A_E(A)$ et pK_A des acides AH_2 ($A = O, S, Se, Te$) en fonction de $D_{AH} - A_E(A)$ (losanges) et de $D_{AH} - A_E(AH)$ (triangles).

ceux de la figure 2, bien que l'écart avec la droite de corrélation atteigne ici trois unités de pK_A dans un cas, restant inférieur à deux unités dans les autres cas. La différence $\Delta H - \Delta G$ est de l'ordre de 20 à 30 kJ/mol.

Hydracides AH_n

L'équation 1 s'applique ici :

$$pK_A \approx [D_{AH} - A_E(A)] + \text{constante.}$$

Dans la série des acides halohydriques AH, l'affinité électronique de l'atome d'halogène varie assez peu (en kJ/mol) : 322 (F), 349 (Cl), 325 (Br) et 295 (I). En effet, la diminution d'électronégativité, traduisant la force exercée par le noyau écranté sur l'électron supplémentaire de l'anion, est à peu près compensée par l'augmentation de la taille de l'ion qui diminue la répulsion électronique. En revanche, l'énergie de dissociation de A-H diminue régulièrement et fortement (kJ/mol) [5] : 565 (HF), 431 (HCl), 366 (HBr), 299 (HI). Le graphe de la figure 4, $pK_A = f(D_{AH} - A_E(A))$, fournit une vérification satisfaisante de l'équation 1 en reproduisant à une unité près les pK_A de la série.

Dans la série des acides AH_2 de la colonne de l'oxygène, H_2O ($pK_A = 14$), H_2S ($pK_A = 7$), H_2Se ($pK_A = 4$) et H_2Te ($pK_A = 2,6$), c'est l'affinité électronique du radical AH^\bullet qui intervient en toute rigueur dans l'équation 1. On peut supposer cependant, en première approximation, qu'elle varie comme l'affinité de l'atome A lui-même, respectivement, en kJ/mol : 141 (O), 200,4 (S) 195 (Se) et 190 (Te). Compte tenu des énergies de liaison, en kJ/mol : 426 (OH), 351 (SH), 276 (SeH) et 238 (TeH), on obtient à nouveau une bonne corrélation selon l'équation 1. Les affinités électroniques du radical AH^\bullet , 176 (OH), 221 (SH), 213 (SeH) et 193 (TeH), disponibles dans la base NIST [4], donnent des résultats très semblables.

Signalons que si la variation de D_{AH} est prépondérante dans ces deux familles, la corrélation est cependant nettement moins bonne si on néglige l'affinité électronique dans l'équation 1.

Il est plus difficile d'étendre ce traitement aux acides AH_3 et AH_4 des familles de l'azote et du carbone. La corrélation est mauvaise quand on utilise l'affinité électronique de l'atome A. Les quelques données disponibles dans la base NIST montrent en effet que les affinités des radicaux AH_2^\bullet et AH_3^\bullet peuvent être très différentes de celle de l'atome central. Ainsi, l'affinité électronique de NH_2 est de 72 kJ/mol contre - 7 kJ/mol pour l'atome d'azote.

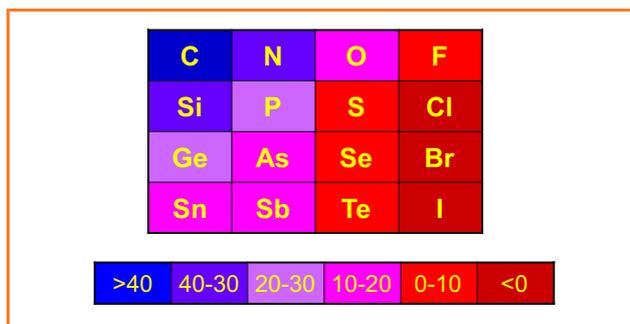


Figure 5 - pK_A de la première acidité des acides AH_n .

La « classification périodique des acides AH_n » (figure 5) montre que l'acidité augmente de haut en bas d'une colonne, dans le sens décroissant de l'énergie de la liaison A-H [6]. Mais elle augmente de gauche à droite dans une période, alors que l'énergie de liaison ne varie pas de façon monotone. Par exemple, celles-ci se classent selon $NH < CH < OH < FH$.

Oxyacides

Avec les acides oxygénés, on a toujours affaire à la rupture d'une liaison O-H, dont l'énergie est présumée ne varier que dans un faible intervalle. L'équation 2 est donc supposée s'appliquer : $pK_A \approx [-A_E(A)] + \text{constante}$.

Nous proposons de rendre compte de l'affinité électronique de A par un modèle électrostatique simple de l'anion, déjà évoqué pour les acides organiques.

Première acidité

Il existe une « règle de Pauling » [7] donnant le pK_A approximatif de la première acidité des acides de la forme $YO_n(OH)_p$: quand $n = 0$, $pK_A \approx 8$; quand $n = 1$, $pK_A \approx 2$; quand $n = 2$, $pK_A \approx -3$; quand $n = 3$, $pK_A \approx -10$. Le pK_A est en première approximation indépendant de p et de la nature de Y. Cette règle est parfois donnée sous la forme : $pK_A \approx 8 - 5n$, qui conduit à des valeurs un peu différentes des précédentes. À notre connaissance, ces résultats empiriques n'ont pas reçu d'interprétation physique.

Dans la forme basique $YO_{n+1}(OH)_{p-1}^-$ de ces acides (figure 6), la charge négative est répartie, d'après les formules mésomères de Lewis, sur n + 1 atomes d'oxygène. On s'attend donc effectivement à ce que la stabilité de l'anion augmente avec n. Cependant, la présence de

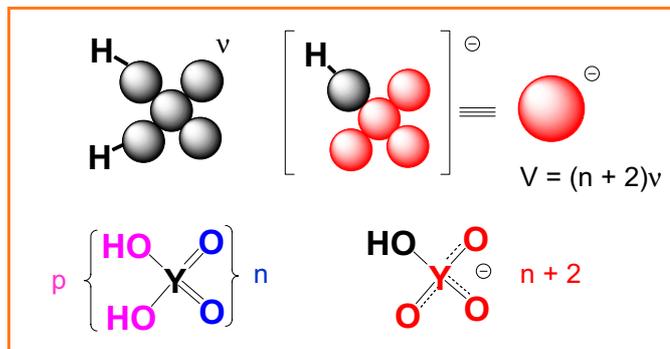


Figure 6 - Modèle électrostatique de l'anion d'un acide $YO_n(OH)_p$. La charge est répartie sur les sphères rouges.

l'atome Y contribue à cette stabilité en augmentant le volume total offert à la charge. Nous proposons donc de modéliser l'anion par une sphère conductrice dont le volume V est égal au volume total des atomes Y et des n + 1 oxygènes, soit en première approximation n + 2 sphères identiques, chacune de volume v. Le rayon R de la sphère modèle est tel que :

$$4/3\pi R^3 = (n + 2)v$$

$$R \propto \sqrt[3]{n + 2}$$

Son énergie électrostatique W est proportionnelle à Q^2/R , soit :

$$W \propto \frac{Q^2}{\sqrt[3]{n + 2}} \quad (\text{Éq. 3})$$

avec Q = 1 pour la première acidité, d'où :

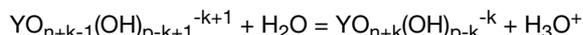
$$pK_A \propto \frac{1}{\sqrt[3]{n + 2}}$$

La figure 7 montre les pK_A d'une série d'acides en fonction de $(n + 2)^{-1/3}$. Le coefficient de corrélation de 0,92 est plutôt satisfaisant si on considère l'extrême rusticité du modèle, et atteint 0,99 dans la série des acides chloriques.

Il faut convenir que des corrélations empiriques comparables, mais qui ne reposent pas sur un modèle physique, peuvent être trouvées avec d'autres fonctions décroissantes en n. On a ainsi, avec un coefficient de corrélation de 0,89 : $pK_A = 8,5 - 5n$, qui correspond à la règle de Pauling.

Acidités successives des polyacides

Le modèle précédent permet également de rendre compte des variations des pK_A associées aux équilibres de dissociation successifs des polyacides $YO_n(OH)_p$. Lors de l'équilibre relatif à la k^{ième} acidité,



La variation d'énergie de l'anion dans cette transformation est, en utilisant l'équation 3, proportionnelle à ΔW_k :

$$\Delta W_k = \frac{k^2}{\sqrt[3]{n+k+1}} - \frac{(k-1)^2}{\sqrt[3]{n+k}}, \quad pK_{Ak} \propto \Delta W_k.$$

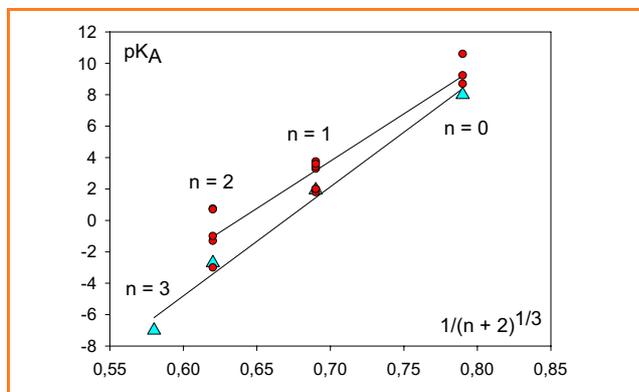


Figure 7 - pK_A en solution aqueuse d'une série d'acides $HYO_n(OH)_p$ en fonction de $1/(n + 2)^{1/3}$.

La série des acides chloriques a été particularisée (triangles). Les autres acides sont $HBrO$, HIO , H_3BO_3 (n = 0) ; HCO_2H , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 [8], $HBrO_2$, HNO_2 (n = 1) ; $HClO_3$, HIO_3 , HNO_3 , $HBrO_3$, H_2CrO_4 , H_2SO_4 (n = 2).

Plus concrètement, sur l'exemple de l'acide phosphorique, on a :

Pour la première acidité :

$$\begin{array}{lll} H_3PO_4 & Q = 0 & W = 0 \\ H_2PO_4^- & Q = 1, \text{ portée par 3 atomes} & W \sim 1/(3^{1/3}) = 0,693 \\ & & \Delta W_1 = 0,693 \end{array}$$

Pour la deuxième acidité :

$$\begin{array}{lll} H_2PO_4^- & Q = 1, \text{ portée par 3 atomes} & W \sim 1/(3^{1/3}) = 0,693 \\ HPO_4^{2-} & Q = 2, \text{ portée par 4 atomes} & W \sim 4/(4^{1/3}) = 2,520 \\ & & \Delta W_2 = 1,826 \end{array}$$

Pour la troisième acidité :

$$\begin{array}{lll} HPO_4^{2-} & Q = 2, \text{ portée par 4 atomes} & W \sim 4/(4^{1/3}) = 2,520 \\ PO_4^{3-} & Q = 3 \text{ portée par 5 atomes} & W \sim 9/(5^{1/3}) = 5,263 \\ & & \Delta W_3 = 2,74 \end{array}$$

La figure 8 montre que les pK_A des polyacides croissent avec ΔW avec des pentes voisines. Les acides de type n = 1 donnent des droites pratiquement confondues. Le modèle électrostatique de l'anion rend donc assez bien compte de la variation du pK_A pour les acidités successives des polyacides.

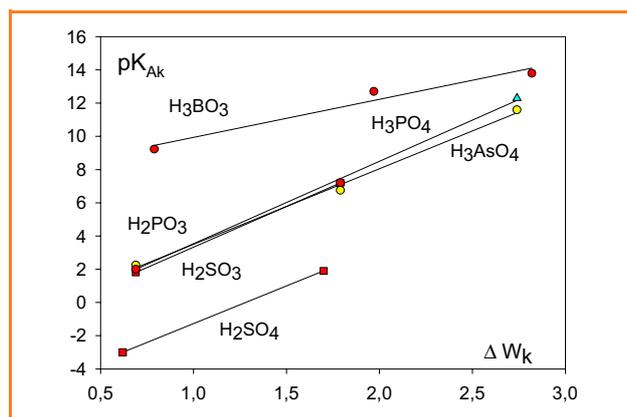


Figure 8 - pK_{Ak} successifs de polyacides en fonction de ΔW_k .

Remarque sur la solvation

Le fait que le pK_A en solution aqueuse puisse se discuter, au moins approximativement, d'après l'énergie de déprotonation en phase gazeuse suggère que les termes négligés (pourtant non négligeables comme nous l'avons vu) ne varient pas de façon aléatoire en fonction de cette dernière. Plus précisément, si on se reporte à la figure 3, on trouve comme relation approchée de pK_A (en solution aqueuse) en fonction de $\Delta_r G_g^0$, enthalpie libre de réaction en phase gazeuse :

$$pK_A = 0,05 \Delta_r G_g^0 - 68 \quad (\text{Éq. 4})$$

Or, cette pente de 0,05 est nettement inférieure à celle reliant ces deux grandeurs en phase aqueuse (voir le paragraphe sur l'acidité des composés RCO_2H) :

$$pK_A \approx 0,18 \Delta_r G^0$$

L'enthalpie libre en phase aqueuse est la somme de $\Delta_r G_g^0$ et de $\Delta_r G_s^0$ qui représente la différence des enthalpies libres de solvatation des espèces AH et ($A^- + H^+$) :

$$pK_A \approx 0,18 (\Delta_r G_g^0 + \Delta_r G_s^0) \quad (\text{Éq. 5})$$

En combinant les équations 4 et 5, on a :

$$\Delta_r G_s^0 \approx -0,7 \Delta_r G_g^0 - 390$$

Ainsi, l'enthalpie libre provenant de la solvatation décroît linéairement en fonction de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse. En d'autres termes, la solvatation favorise davantage, relativement, la dissociation d'un acide faible que celle d'un acide fort.

Conclusion

Malgré les approximations que cela suppose, l'enthalpie de déprotonation en phase gazeuse apparaît empiriquement comme une assez bonne base de discussion de l'acidité en solution aqueuse. L'acidité d'un acide AH peut alors être interprétée, en première approximation, à partir essentiellement de deux paramètres : l'énergie de la liaison A-H et l'affinité électronique de A. Dans les hydracides des familles des halogènes et de l'oxygène, l'énergie de liaison est le terme prépondérant. Pour les oxyacides, l'affinité électronique de A (« stabilité » de l'anion A^-) apparaît comme prépondérante. Cette donnée n'est généralement pas accessible aisément, mais peut être discutée avec un modèle simple des anions fondé sur l'électrostatique classique, faisant intervenir le volume approximatif offert à la charge négative. On rend compte ainsi de la force relative des oxyacides, tant pour la première acidité (règle empirique de Pauling) que pour les acidités successives des polyacides. Ce modèle reste cependant limité aux grandes tendances de variation des pK_A .

L'auteur exprime sa reconnaissance à Katia Fajerweg, Michel Boyer et Pierre Feilmann pour leurs remarques et leurs suggestions.

Notes et références

- [1] March J., *Advanced Organic Chemistry*, 4^e éd., Wiley, 1992, p. 272.
- [2] Wiberg K.B., Clifford S., Jorgensen W.L., Frisch, M.J., *J. Phys. Chem.*, 2000, 104A, p. 7625
- [3] Les pK_A des acides usuels sont disponibles dans des manuels, par exemple : Paul Arnaud, *Chimie Physique*, 5^e éd., Dunod, 2001. Pour une compilation plus complète, voir R. Williams : http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf, avec les références des articles originaux. Les valeurs peuvent différer légèrement selon les sources pour les acides moyens ou faibles. Les disparités sont parfois importantes pour les acides très forts.
- [4] Les affinités électroniques proviennent de la base de données NIST (« National Institute of Standards and Technology ») : <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [5] Les énergies de dissociation des liaisons A-H sont disponibles sur le site www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html ou dans des ouvrages de chimie inorganique tels que Huheey J.E., *Inorganic Chemistry*, Harper & Row, 1975.

- [6] Ces pK_A proviennent de Bayless P.L., *J. Chem. Ed.*, 1983, 60(7), p. 547. http://en.wikipedia.org/wiki/Acid_dissociation_constant, avec la référence : Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 50.
- [8] La valeur utilisée ici (3,6) est relative à la concentration en H_2CO_3 et non à la concentration totale en CO_2 dissous (6,35) ; voir Kern D.M., *J. Chem. Ed.*, 1960, 37(1), p. 14.



Patrick Chaquin

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique*.

* UPMC Université Paris 6, UMR 7616 CNRS/Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Case courrier 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05. Courriel : chaquin@lct.jussieu.fr

INGREDIENTS

CAPTURING THE ESSENCE OF NATURE

WE CAPTURE WHAT MOVES

www.mane.com

cryptolite.com

Les parfums antiques dans le bassin méditerranéen

Cécilia Castel, Xavier Fernandez, Jean-Jacques Filippi et Jean-Pierre Brun

Résumé Dans l'Antiquité, le parfum jouait un rôle essentiel dans la vie religieuse, les funérailles et dans la vie profane, tant pour la séduction que pour ses vertus thérapeutiques. Les parfums antiques étaient réalisés par extraction de matières premières odorantes (plantes à parfum, fleurs, gommés-résines, épices...) par des huiles végétales (ben, sésame, raifort, amande, olive). Dans le cadre de nouvelles découvertes archéologiques sur les sites de Délos (Grèce), Paestum, Herculanium et Pompéi (Italie), une équipe de chimistes et d'archéologues étudie la reconstitution des parfums antiques : comment étaient-ils fabriqués, quelles notes olfactives les caractérisaient et quelle est leur composition chimique ?

Mots-clés Parfums antiques, matières premières, formulation, analyse.

Abstract **Antique perfumery in the Mediterranean area**
Perfumes in antiquity played an important role in seduction, feasts and ceremonies, religion, funerals and medicine. Ancient perfumes were made by extraction of fragrant raw materials (plants, flowers, gum-resins, spices...) with oil (ben, sesame, horseradish, almond, olive oil). Following new archaeological researches in the ancient cities of Delos (Greece), Paestum, Herculanium, and Pompei (Italy), the Seplasia project led by chemists and archaeologists aims at studying the reconstitution of antique perfumes: how were they made, which fragrances characterized them, and what is their chemical composition?

Keywords Antique perfumes, raw materials, formulation, analysis.

Utilisation des parfums dans l'Antiquité

Depuis la plus haute Antiquité*, le parfum joue un rôle essentiel dans la vie religieuse, les funérailles et dans la vie profane, tant pour la séduction que pour la médecine. Aux III^e et II^e millénaires avant J.-C., les parfumeurs travaillent dans les palais et les temples mésopotamiens, égyptiens ou crétois pour les besoins du culte et des cours royales. Le parfum, en fait des huiles parfumées, est alors un produit rare et aristocratique. À partir des VII-VI^e siècles, son emploi devient plus courant et il commence à faire l'objet d'un commerce à grande échelle, notamment à partir de Corinthe où sont produits des parfums et des flacons caractéristiques. À l'époque hellénistique*, puis romaine, la production augmente considérablement, profitant d'une part de l'ouverture du commerce avec l'Arabie et l'Inde qui enrichit la palette des parfumeurs et d'autre part de l'apparition du

soufflage du verre, innovation technologique qui permet la fabrication à grande échelle de flacons étanches aux formes variées (figure 1). L'usage du parfum se démocratise de même que la fréquentation des palestres* et des thermes*. Les femmes tout comme les hommes se parfument et les parfumeurs sont capables de produire des onguents spécialement pour chacun des deux sexes. La littérature antique recèle de nombreuses allusions à ces usages : ainsi Aphrodite est parfumée lorsqu'elle se rend au jugement de Pâris qui la couronnera plus belle des déesses. Une pratique très commune est de se parfumer après les bains privés ou publics et après les exercices au gymnase. D'ailleurs, l'un des principaux rôles des responsables du gymnase ou de la palestrestre est de procurer aux athlètes des huiles et des parfums. Les parfums sont également déposés sur les lits et les vêtements et largement utilisés lors des festivités. Ils sont alors soit portés individuellement, soit dispersés dans la



Figure 1 - À gauche : flacons à parfum en céramique d'époque grecque archaïque, fabriqués à Corinthe et imités en Italie. À droite : bouteilles et flacons en verre d'époque romaine trouvés à Pompéi.

Petit glossaire historique

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

Agora : place principale de toute ville grecque durant l'Antiquité. L'agora d'Athènes, bien connue par l'archéologie et la littérature antique, était également un lieu de rencontre et de rassemblement politique ; on y trouvait aussi des commerces.

Antiquité : période qui suit la Préhistoire et qui précède le Moyen Âge. Elle commence avec le développement de l'écriture. Selon les régions de la Méditerranée, on parle d'Antiquité du IV^e millénaire av. J.-C. au V^e siècle ap. J.-C. et d'Antiquité classique (gréco-romaine) entre les VIII^e-VII^e siècles av. J.-C. jusqu'au III^e siècle ap. J.-C.

Athénée (fin II^e-début III^e siècle ap. J.-C.) : érudit et grammairien grec, auteur des *Deipnosophistes*.

Carie : ancienne province du sud-ouest de l'Asie mineure.

Cilicie : ancienne province romaine située dans le sud de la Turquie.

Columelle (I^{er} siècle ap. J.-C.) : agronome romain, auteur du traité *De re rustica* (De l'économie rurale).

Démosthène (384-322 av. J.-C.) : homme d'état athénien, auteur de nombreux discours politiques et plaidoyers civils.

Dioscoride (40-90 ap. J.-C.) : médecin, pharmacologue et botaniste grec.

Époque hellénistique : période de l'Antiquité située entre la mort d'Alexandre le Grand en 323 av. J.-C. et le I^{er} siècle av. J.-C.

Haut-Empire romain : période comprise entre la victoire d'Octave à la bataille d'Actium en 31 av. J.-C. et le III^e siècle de notre ère.

Hippocrate (460-356 av. J.-C.) : médecin grec considéré comme le père de la médecine.

Hypéride (389-322 av. J.-C.) : homme d'état athénien, grand orateur.

Linéaire B : écriture mycénienne comportant près de 200 signes.

Lycie : partie méridionale de l'Asie mineure habitée à l'époque grecque par les Lyciens et intégrée dans la province de Lycie-Pamphylie durant le Haut-Empire romain.

Lysias (440-380 av. J.-C.) : homme d'état athénien, grand orateur et auteur de nombreux discours qui ont été conservés.

Omphalos de Delphes (« nombril » du monde) : pierre conique, entourée de tissus et surmontée de deux aigles en or, déposée dans le temple d'Apollon, qui symbolisait le centre du monde.

Palestre : lieu d'entraînement sportif où l'on pratiquait la lutte dans la Grèce antique.

Pline l'Ancien (23-79 ap. J.-C.) : écrivain et naturaliste romain, auteur de l'encyclopédie *Histoire Naturelle* (37 vol.).

Ptolémée Philadelphie (309-246 av. J.-C.) : roi d'Égypte (283-246 av. J.-C.), fils de Ptolémée 1^{er} Sôter, général d'Alexandre.

Théophraste (372-287 av. J.-C.) : philosophe grec, disciple et successeur d'Aristote ; il est le fondateur de la botanique.

Therme : établissement de bains publics comportant des pièces et des piscines froides et chaudes, ainsi que des étuves.

Unguentaria : flacons en métal, céramique ou verre employés pour contenir les parfums au cours des périodes hellénistique et romaine.

foule durant les cérémonies. Durant la célèbre procession organisée par Ptolémée Philadelphie* pendant le second quart du III^e siècle avant J.-C., des parfums ont été présentés au peuple d'Alexandrie [1].

Au cours des âges, les parfums ont toujours été une question de mode. Athénée* indique ainsi que les modes évoluent au cours des siècles car l'origine des matières premières change et que rois et aristocrates imposent leurs préférences à leurs courtisans. Selon Pline l'Ancien*, les gens appréciaient l'*Irinon*, un parfum à base d'iris de Corinthe, puis le *Rhodion*, une huile de rose produite à Phaselis en Lycie*, lui fut préférée ; elle fut ensuite remplacée par celles fabriquées à Naples, Capoue et Palestrina.

Les images des dieux devaient être parfumées. Les autels, statues et autres objets de culte étaient régulièrement enduits de parfums. Le célèbre omphalos de Delphes*, par exemple, était parfumé quotidiennement. Les rites funéraires ne pouvaient se dérouler sans l'utilisation de parfums à brûler comme l'encens et on utilisait des huiles parfumées pour oindre le corps du défunt, pour l'embaumer, pour verser sur les cendres après la crémation. On plaçait dans les tombes des *unguentaria**, flacons à parfum en métaux précieux, en verre ou en céramique.

Les parfums jouaient un rôle considérable en médecine et en pharmacie. En réalité, il n'y avait pas de réelle différence entre parfums et médicaments, et le fabricant de parfum était l'équivalent de notre pharmacien actuel. Il fabriquait des onguents spéciaux selon les demandes et recettes de médecins pour soigner toutes sortes de maladies. De leur côté, les médecins tentaient d'adapter les formules de parfums existantes aux différentes maladies. On peut citer par exemple, dans le corpus d'Hippocrate*, l'*elaion r hodion*, une huile parfumée à la rose souvent employée comme médicament. La liste la plus complète de parfums antiques est contenue dans l'ouvrage *De materia medica* écrit par Dioscoride* durant le I^{er} siècle après J.-C. Il y mentionne tous leurs usages médicaux. D'autres indications thérapeutiques peuvent également être glanées dans les traités du célèbre médecin Galien qui vécut durant le II^e siècle après J.-C.

La production et le commerce ne faiblirent pas avec la généralisation de la religion chrétienne dans le courant du IV^e siècle de notre ère. Malgré les mises en garde et les interdictions des auteurs chrétiens qui entendaient réserver encens et parfums au « vrai Dieu » ou, au plus, aux traitements médicaux, on continuait d'aller aux bains et de se parer. Les Pères de l'Église admettaient la nécessité de fréquenter les thermes pour des raisons d'hygiène, mais s'élevaient contre les risques de péchés induits par la promiscuité entre les baigneurs et les massages pratiqués par des esclaves. En Occident, tant que se maintinrent la civilisation urbaine et l'usage des thermes publics, l'industrie des parfums resta florissante. Mais durant le haut Moyen Âge, elle n'eut plus comme soutien que la demande aristocratique et surtout ecclésiastique, et se limita alors principalement aux besoins liturgiques [2].

Comment étaient fabriqués les parfums antiques ?

Dans l'Antiquité, les parfums étaient fondamentalement différents des nôtres par leur base. Les Anciens connaissaient certes empiriquement les principes de la distillation, peut-être attestée dès l'âge de bronze par les fouilles de Pyrgos-Mavroraki à Chypre, mais ils n'avaient pas encore découvert l'alcool. Pour fixer les composés odorants, ils utilisaient des corps gras. Expliquant la composition du parfum, Pline l'Ancien sépare nettement *sucus* et *corpus*, c'est-à-dire d'une part les différentes substances aromatiques et d'autre part la base, une matière grasse, le plus souvent une huile végétale [3a]. À la fin du IV^e siècle avant J.-C., Théophraste* fournit une liste des différentes huiles utilisées en parfumerie [4a], dont les plus courantes sont l'huile de ben, de sésame, de raifort, d'amande et d'olive. L'huile de ben (*balanos*), extraite des graines de moringa (*Moringa oleifera*, provenant du désert syrien ou égyptien), présentait le plus de valeur de par sa faible viscosité et son grand pouvoir d'extraction. L'huile d'amande amère était principalement utilisée en Sicile où les

Tableau I - Les principales matières premières rencontrées dans la composition des parfums antiques [7].

* En réalité, on ne sait pas vraiment puisque les deux variétés données sont relativement récentes.

Matières premières	Nom botanique	Rôle
Huiles végétales		
Huile d'olive	<i>Olea europaea</i>	excipient
Huile de sésame	<i>Sesamum indicum</i>	excipient
Huile de ben	<i>Moringa oleifera</i>	excipient
Huile d'amande	<i>Prunus amygdalus</i>	excipient
Plantes à parfum		
Jasmin (fleur)	<i>Jasminum grandiflorum/ Jasminum sambac</i>	parfum
Rose (fleur)	<i>Rosa centifolia/Rosa damascena*</i>	parfum
Narcisse (fleur)	<i>Narcissus poeticus</i>	parfum
Lys (fleur)	<i>Lilium candidum</i>	parfum
Henné (fleur)	<i>Lawsonia inermis</i>	parfum
Iris (rhizome)	<i>Iris pallida</i>	parfum
Calamus (rhizome)	<i>Acorus calamus</i>	fixateur, épaississant
Nard (rhizome)	<i>Nardostachys jatamansi</i>	parfum
Gommes-résines		
Myrrhe	<i>Commiphora myrrha</i>	parfum, fixateur
Baume de Judée	<i>Commiphora opobalsamum</i>	parfum, fixateur
Styrax	<i>Liquidambar orientalis</i>	parfum, fixateur
Encens	<i>Boswellia carterii</i>	parfum, fixateur
Labdanum	<i>Cistus ladaniferus</i>	parfum, fixateur
Galbanum	<i>Ferula galbaniflua</i>	parfum, fixateur
Épices		
Cannelle	<i>Cinnamomum verum</i>	parfum
Cardamome	<i>Elettaria cardamomum</i>	parfum
Safran	<i>Crocus sativus</i>	parfum, colorant
Fenugrec	<i>Trigonella foenum-graecum</i>	parfum
Autres matières premières		
Jonc odorant	<i>Cymbopogon schoenanthus</i>	parfum
Aspalathus	<i>Alaghi maurorum</i>	épaississant, fixateur
Orcanette	<i>Anchusa tinctoria</i>	colorant
Xylobalsamum	Écorce de l'arbre à baume de Judée	épaississant
Spathe	Cosse des fruits de <i>Phoenix dactylifera</i>	épaississant, fixateur
Miel	-	-
Vigne	<i>Vitis vinifera</i>	parfum
Sel	-	conservateur, desséchant

amandes étaient très abondantes. L'huile la plus utilisée était celle obtenue à partir d'olives vertes, *oleum omphacium*, la meilleure étant blanchâtre et celle d'une qualité inférieure, verte. Dioscoride et Pline indiquent que cette huile est la meilleure pour les parfums et la santé grâce à sa plus grande résistance à l'oxydation par rapport à de l'huile d'olives mûres [5] et Théophraste note qu'une huile fraîchement extraite est bien meilleure qu'une huile plus ancienne [4b]. Au milieu du 1^{er} siècle après J.-C., Columelle* donne des précisions sur les procédés d'extraction : les olives sont partiellement broyées dans un moulin, puis placées dans des couffins pour être pressées. Les huiles sont rendues astringentes par chauffage avec des plantes comme la laiche (plante vivace de la famille des cypéracées).

Aux époques hellénistique et romaine, les substances odorantes utilisées sont très nombreuses. On n'emploie plus guère les bois odoriférants tels que le cèdre, le cyprès ou le

genévrier qui avaient été très prisés au cours du II^e millénaire avant J.-C., mais principalement des fleurs, des résines d'arbre et des épices. Parmi les fleurs, on peut citer les roses, l'iris dont on utilise le rhizome et le nard en Ligurie et en Istrie. Outre les substances disponibles localement, on importait des résines odoriférantes d'Orient et d'Arabie pour leur odeur et comme fixateur. En Carie* et en Cilicie*, on extrayait le styrax, à Chypre, on recueillait le labdanum. Du pré-désert de Judée venaient par exemple le galbanum, la gomme adragante et le baume de Judée. L'Arabie fournissait l'encens et la myrrhe. Selon le type de matières premières, l'extraction des composés odorants par l'huile se faisait à froid ou à chaud. Des fixateurs comme les résines, des colorants comme l'orcanette et des conservateurs comme le sel pouvaient également être ajoutés.

Peu de textes antiques évoquent la fabrication de parfums, principalement les œuvres de Théophraste, de Dioscoride, de Pline l'Ancien et de Galien. L'ouvrage le plus précis, *De materia medica* de Dioscoride, est le seul à indiquer les quantités exactes de matières premières odorantes utilisées et les instructions nécessaires pour composer des huiles parfumées. Cet ouvrage est fondamental dans l'étude de la reconstitution des parfums antiques. Le tableau I donne les substances les plus utilisées dans ce traité [6].

Dans son œuvre, Dioscoride utilise le même schéma pour décrire toutes ses recettes. Il donne tout d'abord le nom de la recette dérivant soit du principal ingrédient qu'il contient, soit de la ville dans laquelle il a été créé. Ainsi le *Cardamomon* est fait à partir de graines de cardamome et le *Mendesion* provient de Mendès en Égypte. Certains parfums célèbres sont également connus par le nom de leur inventeur comme le *Megalleion*, parfum très convoité inventé par un certain Megalos.

Dioscoride décrit ensuite les différentes étapes de la formule en donnant avec plus ou moins de détails les quantités de matières premières utilisées (huile végétale, fleurs, épices, résines...), les temps de macération et de chauffage, les étapes de filtration... Quand cela est nécessaire, il indique également le traitement préalable des huiles végétales avant l'incorporation des ingrédients aromatiques.

Dans plusieurs recettes, il décrit la production de différentes qualités de parfum en réutilisant le principal ingrédient parfumant après filtration et en le mélangeant à nouveau avec de l'huile fraîche. Nous pensons que ces parfums, de moins bonne qualité et probablement moins chers, étaient vendus aux classes sociales inférieures. Dioscoride indique également le nombre idéal d'enflourages pour obtenir l'huile la plus parfumée. Pour certains parfums, il décrit les variantes pouvant être fabriquées ainsi que le lieu où le parfum est principalement produit, et parfois même l'origine de la meilleure qualité. Il donne aussi des indications sur le conditionnement et décrit en détail les effets thérapeutiques et la manière dont le « médicament » doit être utilisé.

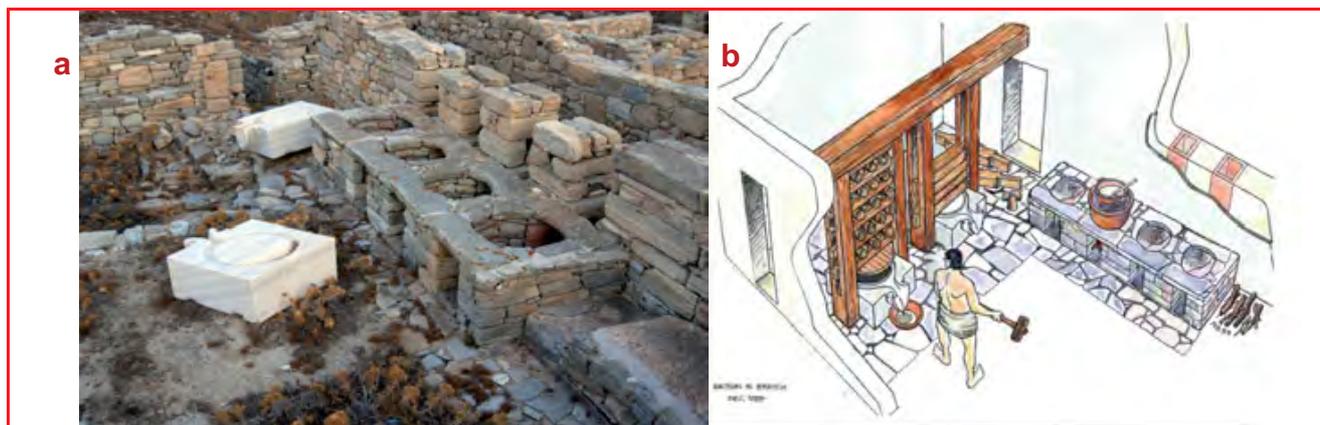


Figure 2 - Maies de presses et fourneaux d'enflourage (a) et reconstitution (b) de la parfumerie du quartier du stade sur l'île de Délos.
© Cliché J.-P. Brun, dessin N. Bresch.

Recherches archéologiques

Ces dernières années, la recherche sur les parfums antiques a été dépoussiérée par de nouvelles approches archéologiques, chimiques et expérimentales. Le parfum étant souvent mentionné dans les textes sur tablettes d'argile mises au jour en Mésopotamie et en Syrie, plusieurs tentatives de recherche d'ateliers de fabrication de parfums, en particulier dans les palais de l'âge de bronze, ont été entreprises. Cependant, l'archéologie n'a que peu de vestiges à étudier pour ces périodes. En effet, la fabrication de parfums ne nécessitait pas d'équipements spécifiques, il est donc très difficile d'identifier ces installations caractérisées par de petits équipements (foyers, chaudrons, tissus pour presser les matières premières odorantes). La même approche a été suivie en Crète et en Grèce où les archives écrites en linéaire B* sur des tablettes d'argiles trouvées à Pylos, Mycènes et Knossos, font fréquemment allusion à des huiles parfumées. À Pylos, cité détruite à la fin du XIII^e siècle avant J.-C., la présence d'ateliers de parfumeurs a été suggérée par la découverte de quelques bassins, vases et chaudrons, mais cette interprétation est controversée [7-8]. Aucune trace de parfumeries d'époque archaïque et classique n'a encore pu être découverte avec certitude en Grèce, bien qu'elles soient quelquefois citées dans des textes contemporains comme les célèbres discours de Démosthène*, Hypéride* et Lysias* [9]. Au IV^e siècle avant J.-C., à Athènes, les échoppes de parfumeurs se trouvaient sur ou à proximité de l'agora* et quelques parfumeurs prospéraient dans ce commerce.

Des vestiges archéologiques de fabrication de parfum datés de la fin de l'époque hellénistique ont été mis au jour sur l'île de Délos, qui connut un essor considérable à partir du milieu du II^e siècle avant J.-C. suite à une décision du Sénat romain de lui accorder le statut de port franc. Délos se développa rapidement, attirant de nombreux groupes de marchands et d'artisans originaires de Grèce, d'Italie et d'Orient. Cet essor fut brisé en 69 avant J.-C. par le saccage de la ville par les pirates. Durant ce siècle de prospérité, Délos fut la plaque tournante de tous les commerces entre l'Orient et l'Occident, notamment celui des esclaves, mais selon Pline, elle était également connue pour ses fabrications de parfums [3c]. Plusieurs installations ont été identifiées comme des ateliers de fabrication et de commerce de parfums sur la base de la découverte de maies de pressoir en marbre. Ces presses utilisées pour fabriquer de l'huile de

base étaient associées à des fourneaux utilisés pour chauffer l'huile durant la fabrication des parfums (figure 2a). À cette époque, les presses employées étaient d'un type très particulier : des coins de bois étaient insérés entre des plateaux maintenus par un châssis pour presser la pulpe contre la pierre et extraire des huiles ou d'autres jus (figure 2b) [10].

Durant l'époque républicaine, ces techniques se répandent tout autour de la Méditerranée, notamment en Italie méridionale, puis durant le Haut-Empire* dans les provinces occidentales. La Campanie devint à partir du I^{er} siècle avant J.-C. une grande zone de production de parfums. Les textes littéraires mentionnent à plusieurs reprises les parfumeurs de Capoue et l'importance de cette ville est confirmée par la découverte de nombreuses inscriptions funéraires de parfumeurs. Plusieurs parfumeries datées du I^{er} siècle après J.-C. ont été identifiées à Pompéi, Herculanium et Paestum. Elles sont alors équipées de presses à vis avec une base en pierre ou en bois. Ce type de presse, inventé selon Pline durant le second quart du I^{er} siècle, a rapidement remplacé les presses à coins qui étaient néanmoins toujours représentées sur les peintures pompéiennes (figure 3). Toutes les étapes de fabrication ne sont pas détectables lors des fouilles archéologiques. Par exemple, les presses sont relativement faciles à identifier car leurs vestiges restent en place, mais les chaudrons de métal ont été systématiquement récupérés, le métal pouvant être réutilisé ; les mortiers ont été souvent enlevés, sauf dans une parfumerie à Paestum, et les foyers sont



Figure 3 - Peinture de la Maison des Cerfs à Herculanium. Musée archéologique de Naples, © Cliché J.-P. Brun.



Figure 4 - Peinture de la maison des vettii représentant des parfumeurs au travail (© Cliché J.-P. Brun).

peu caractéristiques. Cependant, le croisement des données archéologiques et iconographiques, des indications tirées des textes anciens et de la connaissance des procédés traditionnels ont permis de reconstituer le processus de fabrication des parfums, de la préparation des différents types d'huiles et de graisses, au remplissage des flacons en passant par le mélange et le chauffage des ingrédients [10]. La peinture de la maison des Vettii à Pompéi montrée *figure 4* représente une boutique et un atelier de parfumeur. Le plus souvent, le fabricant n'était pas distinct du commerçant et sur cette représentation, la boutique où se trouvent une cliente et un vendeur est située dans le même local que l'atelier, les deux parties étant séparées par le comptoir de vente.

Par contre, pour connaître la composition des parfums, les fouilles archéologiques ne sont pas suffisantes, l'analyse de la composition chimique des vestiges est donc nécessaire. Les huiles parfumées étaient conservées dans des flacons en pierre, en métal, en céramique ou en verre. Dans certains d'entre eux, trouvés principalement dans des tombes, dans des épaves ou dans les cités détruites par l'éruption du Vésuve en 79 après J.-C., des restes de dépôts organiques ont pu être analysés [8, 11].

Les analyses du contenu de bouteilles à parfum découvertes à Pompéi (Regio I 11, 5) ont montré qu'elles contenaient un parfum à base d'huile d'olive [12]. L'analyse de flacons trouvés dans une nécropole romaine à Saint-Paul-Trois-Châteaux (Drôme) a révélé la présence de graisses animales et végétales. Plus récemment, des *unguentarii* trouvés dans la nécropole de la rue Charcot à Lyon ont été analysés par le Laboratoire Nicolas Garnier. Les résultats préliminaires de cette étude ont permis d'identifier, par exemple, la présence d'huile végétale à l'aide de différents acides gras et particulièrement l'acide oléique. De plus, la présence d'une association d'acides diterpéniques dérivés des acides pimariques et abiétiques et d'une série d'acides diterpéniques méthylés (comme le déhydroabiétate de méthyle) révèle un matériau obtenu par chauffage de bois résineux [13]. Dans plusieurs cas, il semble que les flacons ne contenaient pas du parfum mais une décoction de végétaux pouvant peut-être servir de médicament. Cependant, dans tous les cas, les flacons antiques ne contiennent plus les composés odorants qui sont les plus intéressants pour la reconstitution des parfums.

Des expériences pour recréer les parfums anciens ont été menées depuis le début du XX^e siècle [14]. Plus récemment, après la découverte d'un possible centre de fabrication de parfums dans l'oasis En Gedi sur la rive ouest de la Mer Morte en Israël, une équipe du Centre National de la Recherche italien, sous la direction de G. Donato, a recréé

des parfums en suivant les indications données par Dioscoride et Pline. Les auteurs ont extrait des olives vertes afin d'obtenir de l'*oleum o mphaicum* et ont reconstitué sept parfums : le *Regale Unguentum* (parfum royal), le *Metopium* (parfum égyptien à la cardamome), le *Rhodinum* (à la rose), le *Myrtum Laurum* (à la marjolaine), le *Cyprinum* (au souchet), le *Susinum* (au lys) et le *Telinum* (au fenugrec). Les auteurs mentionnent également que les parfums antiques pouvaient être ingérés puisqu'ils sont à base d'huile végétale et qu'ils étaient donc ajoutés au vin et autres boissons. Les résultats de ces expériences ont été présentés lors d'une exposition à Atlanta aux États-Unis [15]. Des projets archéologiques expérimentaux ont également été développés dans d'autres domaines comme la production de vins dans l'Antiquité. En travaillant dans des conditions similaires à celles de l'Antiquité, une équipe de chercheurs et de vigneron a essayé de recréer des vins antiques en utilisant principalement les indications données par Columelle, un agronome du I^{er} siècle après J.-C. Une cave à vins de type romain a été construite, avec une presse à levier et plusieurs cuves et jarres pour la fermentation. En ajoutant des aromates et des fruits comme du fenugrec, de l'iris et du coing, et en mixant le moût avec du jus de raisin concentré par chauffage pour en augmenter la concentration en sucre, on obtient un produit qui présente des caractéristiques similaires à celles de certains vins du sud de l'Espagne [16].

Dans la même optique, le but du projet Seplasia⁽¹⁾ est de recréer les huiles parfumées antiques en se basant sur les sources anciennes et les données archéologiques, en utilisant des procédés similaires de ceux de l'Antiquité afin de redécouvrir les parfums anciens et de caractériser leur odeur.

Reconstitution de parfums antiques

Parmi les recettes de Dioscoride, nous avons choisi d'en reconstituer cinq. Il s'agit du *Rhodinon* (parfum à la rose), du *Iasmelaion* (parfum au jasmin), du *Susinon* (parfum aux lys), de l'*Irinon* (parfum à l'iris) et du *Krocinoson* (parfum au safran) (*figure 5*). À titre d'exemple, nous détaillerons uniquement dans cet article la reconstitution et l'analyse du *Iasmelaion* [17]. Afin de comprendre les différentes étapes de la reconstitution, nous présentons ci-après une traduction du texte utilisé pour cette étude [6].

Le Iasmelaion

« Ce que l'on appelle *jasme* est fait chez les Perses à partir des fleurs blanches de jasmin. Deux onces de ces fleurs sont placées dans une pinte italienne d'huile de



Figure 5 - Reconstitution de parfums antiques.

sésame, qui est changée et adoucie de nouveau comme décrit pour la fabrication du *Susinon*. Il est utilisé dans les banquets perses pour l'odeur sucrée qu'il donne. Il est bon pour le corps entier après le bain, pour ceux qui souhaitent de la chaleur et de la relaxation. Il possède une odeur sucrée lourde qui fait que beaucoup de personnes ne l'utilisent pas volontiers. »

Le Susinon

« Le Susinum est aussi appelé lilinum ou liliaceum et il est fait ainsi. [...] Prenez trois livres et demi de cette huile épaisse et mille lys ; après avoir enlevé leurs feuilles, mettez-les dans une jarre large mais non profonde. Versez l'huile, mélangez avec vos mains (préalablement enduites de miel) et laissez reposer durant un jour et une nuit. Le matin suivant, versez dans un filtre et lorsqu'elle est filtrée, séparez l'huile qui surnage de l'eau qui a été filtrée avec, parce qu'il ne faut pas laisser l'eau avec, comme dans le *Rhodinon*, car lorsqu'elles sont chauffées ensemble, l'huile monte en température et est perdue. Versez-la à nouveau dans d'autres vases enduits de miel, d'abord en mettant un peu de sel et en enlevant les déchets qui se forment. Mettez les substances aromatisées filtrées hors du panier et placez-les dans une grosse jarre, versez dessus la même quantité d'huile que la première fois. Mettez dedans dix cuillères de cardamome écrasée, mélangez bien avec vos mains et après un peu de temps, filtrez, enlevez la mousse qui s'est formée. Versez à nouveau l'huile pour la troisième fois, répétez la procédure en mettant la cardamome et le sel et pressez après avoir enduit vos mains de miel. Ce qui a été filtré en premier est le meilleur, le second le suivant après celui-ci et le troisième, le moins bon. Prenez de nouveau mille lys, enlevez leurs feuilles, étendez-les en ordre et versez dessus l'huile qui a été filtrée la première. Travaillez méthodiquement, en faisant les mêmes choses dans l'ordre où vous les avez faites auparavant, mélangez la cardamome comme avant, ensuite filtrez. Faites de même la seconde et la troisième fois, en mettant dedans la cardamome, ensuite en filtrant et en répétant la procédure. Aussi souvent que vous ajoutez des lys, vous aurez un onguent plus fort. Finalement, lorsqu'il vous semble que vous en avez assez, mélangez chacune des préparations avec 72 cuillères de la meilleure myrrhe, 10 cuillères de crocus et 75 cuillères de cannelle. Certains mettent la même quantité de crocus et de cannelle après l'avoir broyé au pilon et tamisé, mettez dans un vase avec de l'eau et versez sur l'onguent de première

pressée, après quoi (après l'avoir laissé un petit moment), mettez-le dans de petits vases propres, auparavant enduits de gomme ou de myrrhe et de safran et de miel dilué dans de l'eau. Faire exactement la même chose pour l'onguent de second et troisième pressurage. [...] »

La reconstitution de ce parfum pose un certain nombre de questions. Tout d'abord, certaines étapes du processus n'étant pas décrites en détail, il est nécessaire de combler les lacunes en utilisant les connaissances sur des procédés traditionnels. Un second problème est posé par l'identification botanique correcte des matières premières : le jasmin était-il cultivé durant cette période dans cette région ? Comment les parfumeurs se procuraient-ils les ingrédients exotiques ? L'étude des textes anciens, relayée désormais par la multiplication des fouilles archéologiques, permet de suivre les routes commerciales que suivaient les épices depuis l'Arabie et l'Extrême-Orient. Nous nous sommes également demandé à quelle partie de la recette du *Susinon* Dioscoride se référait dans la recette du *Iasmelaion* : il semble que ce renvoi concerne l'addition de fleurs et d'épices.

Les unités de mesure utilisées par Dioscoride sont bien connues : la pinte italienne correspond à 500 mL, les livres et les onces correspondent à des mesures romaines et représentent respectivement 324 et 27 g. Concernant les cuillères décrites, nous avons utilisé une cuillère d'environ la taille de celles trouvées lors de fouilles archéologiques. Les matières premières utilisées et les principales étapes de reconstitution du parfum sont présentées dans l'encadré 1.

Le 1^{er} enflourage consiste à mélanger les fleurs de jasmin et l'huile de sésame avec les mains enduites de miel. Le miel est également utilisé pour enduire les jarres recevant les mélanges intermédiaires et le parfum final. Son rôle exact dans les textes anciens n'est pas explicité même s'il était largement utilisé dans l'Antiquité [3d]. On peut supposer que son utilisation dans la préparation et le stockage des parfums est liée à son activité antioxydante et antiseptique. Après 24 h, le mélange est filtré. Dioscoride rappelle la nécessité d'enlever l'eau extraite des fleurs afin d'éviter la dégradation de l'huile parfumée. L'addition consécutive de sel dans la recette peut être interprétée comme un moyen d'enlever l'eau restante. Le sel était déjà utilisé comme conservateur dans l'Antiquité [3a]. L'étape suivante décrit la production d'une seconde et d'une troisième qualité de parfum en réutilisant les fleurs déjà utilisées pour la meilleure qualité. En suivant la recette de Dioscoride, nous avons soumis la 1^{ère} huile à un second enflourage en utilisant de la

Encadré 1

Reconstitution du Iasmelaion

Matières premières

De gauche à droite : jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.), huile de sésame (*Sesamum indicum* L.), cardamome (*Elettaria cardamomum* (L.) Maton), cannelle (*Cinnamomum verum* Presl.), safran (*Crocus sativus* L.), myrrhe (*Commiphora myrrha* Engler.).



Principales étapes de la formulation

1 : addition de l'huile de sésame sur les fleurs de jasmin (1^{er} enflourage) ; 2 : mélange avec les mains enduites de miel ; 3 : après 24 h, filtration de l'huile ; 4 : addition de sel ; 5 : après la filtration du sel, l'huile est mélangée avec de nouvelles fleurs de jasmin et de la cardamome (2^e enflourage) ; 6 : après 24 h, ces étapes sont répétées jusqu'à six enflourages ; 7 : addition de myrrhe, cannelle et safran ; 8 : 2 h d'extraction ; 9 : filtration et conservation dans un flacon enduit de miel.



cardamome pilée comme ingrédient supplémentaire. Nous avons répété toutes les étapes afin d'obtenir une huile ayant subi six enflourages au total, mais le temps et le nombre d'enflourages n'étaient pas spécifiés dans la recette ; le texte donne seulement des indications vagues telles que « après un peu de temps », « lorsqu'il vous semble que vous en avez assez. »

La dernière étape consiste à additionner de la myrrhe, du safran et de la cannelle. Comme il n'est pas indiqué s'il est nécessaire de filtrer, nous avons choisi d'enlever la partie solide du mélange après 2 h d'extraction afin de faciliter l'évaluation olfactive de l'huile obtenue. On peut supposer que le parfum pouvait être utilisé soit comme un onguent, soit comme une huile pour le corps.

Nous avons ensuite analysé l'huile parfumée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Avant analyse, nous avons choisi d'utiliser la microextraction en phase solide en mode espace de tête (HS-SPME) comme méthode d'extraction. Cette méthode permet d'extraire de manière spécifique les composés volatils responsables de l'odeur de l'échantillon (encadré 2) [18]. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 6. De plus, afin de déterminer l'origine des composés volatils identifiés, nous avons analysé avec la même méthode les différentes matières premières utilisées pour la reconstitution du Iasmelaion. Ainsi, la figure 6 montre les composés les plus caractéristiques

de chaque matière première. Le linalol, l'acétate de benzyle et la (Z)-jasmone qui donnent des notes florales et douces sont caractéristiques de la présence de jasmin. La cardamome apporte essentiellement le 1,8-cinéole (eucalyptus) et l'acétate d' α -terpényle (frais, fruité, épicé). Le safran donne la note safran et l'odeur de cannelle est due essentiellement à la présence de cinnamaldéhyde. Enfin, la myrrhe apporte des composés moins volatils comme le furanoedesma-1,3-diène qui vont servir de fixateur dans le parfum. L'huile de sésame étant très peu odorante, elle ne contribue que très peu au profil organoleptique du parfum.

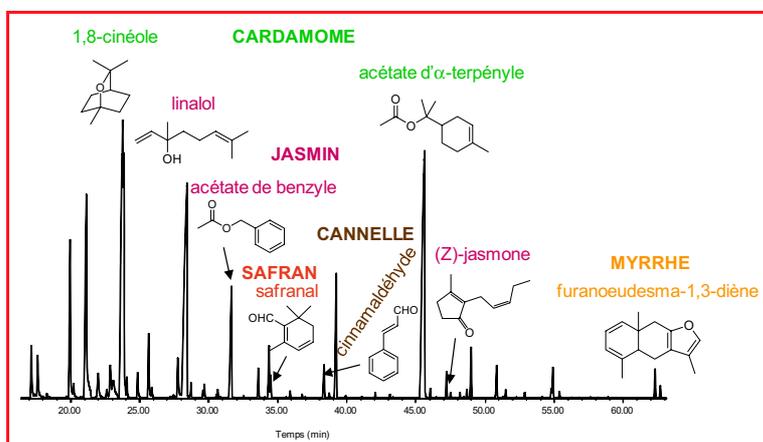
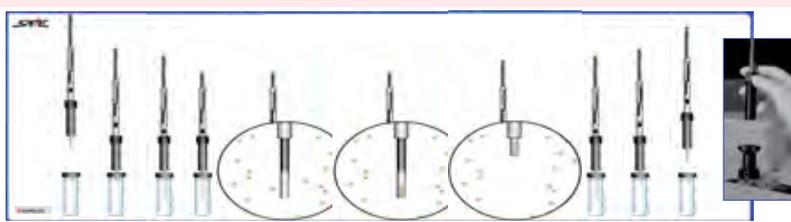


Figure 6 - Analyse GC/MS du parfum reconstitué.

Encadré 2

La microextraction en phase solide en mode espace de tête (HS-SPME)

La SPME est une technique d'extraction développée à la fin des années 80 par Arthur et Pawliszyn [a]. Elle est appliquée dans de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire, les arômes et parfums, l'environnement, la biologie, la toxicologie et la pharmacie [b]. Il s'agit d'une méthode d'extraction sur une fibre de silice fondue recouverte d'un polymère. La fibre peut se rétracter à l'intérieur d'une aiguille placée dans un support pour l'échantillonnage et la désorption.



Le mode espace de tête consiste à exposer la fibre dans la phase gazeuse au-dessus de l'échantillon afin de permettre l'extraction des composés odorants. Quand l'extraction est terminée, on rétracte la fibre dans l'aiguille et on la retire du flacon. La fibre est ensuite désorbée directement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse. Cette technique est actuellement parfaitement automatisée.

Différents types de fibre ont été développés. Pour notre étude nous avons choisi une fibre constituée de divinylbenzène, carboxen® et polydiméthylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) capable d'extraire des composés volatils apolaire et polaire.

[a] Arthur C.L., Pawliszyn J., Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.*, 1990, 62, p. 2145.

[b] Burgot G., Pellerin F., Microextraction en phase solide (SPME), *Techniques de l'ingénieur*, 2003, P2 (P1430), p. 1.

L'évaluation olfactive de l'huile parfumée a été réalisée par un parfumeur expérimenté. Le parfum laisse exhaler une légère odeur jasmignée, puis apparaissent très rapidement des notes très épicées : cannelle, œillet. Après quelques instants, on sent un léger effluve de myrrhe. L'odeur de cannelle revient et domine la composition ; derrière cette note, on distingue une légère odeur d'épice comme du poivre. On sent des odeurs de terpènes et un effet styrax est très présent en fond.

Même si la cannelle domine l'accord, l'odeur du jasmin est agréable et la composition est intéressante. Ce parfum semble être comme un ancêtre d'*Opium*TM d'Yves Saint-Laurent.

Conclusion

L'étude des textes anciens et de l'iconographie sur l'utilisation et la fabrication des parfums antiques ainsi que les recherches archéologiques menées sur le sujet ont permis de recréer des huiles parfumées anciennes. Malgré la part d'interprétation inéluctable dans ce type de reconstitution, ces parfums ont été reconstitués en respectant au mieux les matières premières et les procédés utilisés à l'époque. Les flacons retrouvés dans les fouilles archéologiques ne contiennent malheureusement plus de composés odorants. À défaut, la reconstitution est une excellente alternative permettant de redécouvrir les senteurs anciennes. Les parfums obtenus ont été appréciés pour leur légèreté et leur finesse et certains seraient même susceptibles d'être remis au goût du jour.

Les auteurs remercient Élis et Ca renini, Georges Ferrando (société Albert Veille, Grasse) et Gabriel Bouillon (Les jardins du MIP, Mouans-Sartoux) pour les fructueuses discussions et les matières premières végétales fournies, Raphaël Haury (Perfum.com, Saïnt Vallier de Thiéry) pour l'évaluation olfactive, N. Garnier et T. Silvino qui leur ont communiqué un rapport complet de leurs analyses, ainsi que le CNRS pour le support financier.

Note et références

- (1) Seplasia est le nom de la place de Capoue où les parfumeurs fabriquaient et vendaient leurs parfums.
- [1] Faure P., *Parfums et aromates de l'Antiquité*, Fayard, 1987, p. 357 ; Grasse M.-C., *Des origines à nos jours. Une histoire mondiale du parfum*, Somogy éditions d'art-Musée international de la Parfumerie, Paris-Grasse, 2007, p. 296 ; Verbanck-Piérard A., Massar N., Frère D., *Parfums de l'Antiquité. La rose et l'encens en Méditerranée*, Musée royal de Mariemont, Morlanmelz, 2008, p. 488.
- [2] Fernandez X., Antoniotti S., Bussotti E., Hurel M.-P., *Parfum, chimie et création*, *L'Act. Chim.*, 2008, 323-324, p. 42.

- [3] Plinius l'Ancien, *Histoire Naturelle*, a) Livre 13,7 ; b) Livre 23, 79 ; c) Livre 13,4 ; Livre 22, 107.
- [4] Théophraste, *Des odeurs*, a) 14 ; b) 15.
- [5] Dioscoride, *De Materia Medica*, I, 30.
- [6] Osbaldeston T.A., Wood R., *Dioscorides: De Materia Medica*, Ibis Press, Johannesburg, 2000.
- [7] *I profumi di Afrodite e il segreto dell'olio*, R.M. Belgiorno (ed.), Gangemi, Roma, 2007 ; Donato G., Lentini A., *Aromata Cipria: l'olio d'oliva nei profumi e nei medicinali di Cipro nel 2000 A.C.*, M.R. Belgiorno (ed), Perugia, Era Nuova, 2006, p. 173-218.
- [8] Garnier N., Frère D., *Parfums de l'Antiquité: la rose et l'encens en Méditerranée*, Musée royal de Mariemont, Belgique, 2008, p. 61-71.
- [9] Lysias, *Pour l'Invalide*, traduction W.R.M. Lamb, Cambridge Mass, Loeb Classical Library, 1960.
- [10] Brun J.-P., The production of perfumes in Antiquity: the cases of Delos and Paestum, *American Journal of Archaeology*, 2000, 104, p. 277.
- [11] Biers W.R., Gerhardt K.O., Braniff R.A., Lost scents. Investigations of Corinthian plastic vases by gas-chromatography-mass spectrometry, *MASCA Res. Pap. Sci. Archaeol.*, 1994, 11, p. 1 ; Gerhardt K.O., Searles S., Biers W.R., Corinthian figure vases: non-destructive extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *MASCA Res. Pap. Sci. Archaeol.*, 1990, 7, p. 41.
- [12] Scatozza Höricht L.A., Chianese L., Piccioli C., Sacchi R., *Ercolano 1738-1988. 250 anni di ricerca archeologica*, Soprintendenza Archeologica di Pompei, Roma, 1993, p. 551-564.
- [13] Garnier N., Silvino T., Tokarski C., Rolando C., *Parfums et odeurs dans l'Antiquité*, Presses universitaires de Rennes, 2008, p. 71-79.
- [14] Cerbelaud R., *Formulaire des principales spécialités de parfumerie et de pharmacie*, Paris, 1912.
- [15] Donato G., Seefried M., *The Fragrant Past - Perfumes of Cleopatra and Julius Caesar*, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1989, p. 64.
- [16] Tchernia A., Brun J.-P., *Le vin romain antique*, Glénat, 1998, p. 159.
- [17] Castel C., Fernandez X., Filippi J.-J., Brun J.-P., Perfumes in Mediterranean Antiquity, *Flavour Fragrance J.*, 2009, 24, p. 326.
- [18] Cavalli J.-F., Fernandez X., Lizzani-Cuvelier L., Loiseau A.-M., *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51, p. 7709.



X. Fernandez



J.-J. Filippi



C. Castel



J.-P. Brun

Xavier Fernandez (auteur correspondant) et Jean-Jacques Filippi sont maîtres de conférences, et Cécilia Castel est ingénieure de recherche au CNRS, au Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes*.

Xavier Fernandez est directeur du Master 2 professionnel Chimie FOQUAL (Formulation, Analyse, Qualité, www.unice.fr/masterpro-chimie-foqual).

Jean-Pierre Brun, ex-directeur du Centre Jean Bérard**, est professeur au Collège de France.

* Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes, UMR CNRS 6001, Université de Nice-Sophia Antipolis, Faculté des Sciences, Parc Valrose, F-06108 Nice.

** Centre Jean Bérard, CNRS USR 3133-Ecole française de Rome, 86 via Crispi, I-80121 Naples. Courriel : berard@unina.it

ChemPubSoc Europe : deux nouveaux journaux !



ChemistryOpen

Ce journal en « open access » des seize sociétés chimiques européennes (ChemPubSoc Europe) proposera gratuitement en 2012 aux lecteurs internautes des publications originales (communications et articles) examinées au préalable selon la procédure « évaluation par les pairs » ; le traitement électronique assurera la reproduction précise du texte et des données, et des délais de publication courts. En outre, la rubrique « The Thesis Treasury » offrira l'accès rapide aux archives universitaires de thèses identifiées par un DOI. Le comité éditorial est co-présidé par Ramón Martínez-Mañez (Université Polytechnique de Valence) et Thomas Wirth (Université de Cardiff) ; Jean-Marie Lehn en est le président honoraire.

Rappel : une remise de 20 % sur les coûts de publication (qui s'échelonnent de 500 à 2 500 €) est offerte à tous les membres des sociétés partenaires de ChemPubSoc Europe, dont la SCF.

• <http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/%28ISSN%292191-1363>



ChemPlusChem

Nouveau journal de ChemPubSoc Europe en chimie inter- et multidisciplinaire, *ChemPlusChem* s'appuie sur le fait que les sciences moléculaires et la chimie sont de plus en plus fortement liées à la physique, la biologie et la science des matériaux. Les premiers numéros sont prévus cette année. Il présentera la recherche multidisciplinaire dans une série de formats : mini-revues, revues, articles et communications. Le comité éditorial est co-présidé par Matthias Driess (Université de Technologie de Berlin, All.), Michal Hocoek (Institut de Chimie organique et Biochimie, Prague, Rép. Tchèque) et Nico Sommerdijk (Université de Eindhoven, Pays-Bas).

• <http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/%28ISSN%292192-6506>

Un fort succès pour le second séminaire

Le second séminaire SCF des 18 et 19 octobre dernier a connu un succès encore plus grand que le premier (cf. *L'Act. Chim.*, 2010, 347, p. 63). Sa formule semble bien rodée et l'implication de tous ses participants (membres du Conseil d'administration, présidents des divisions scientifiques, des sections régionales et de clubs de jeunes sociétaires), travaillant dans une ambiance détendue, a conduit à un ensemble de propositions prolongeant celles du premier séminaire – qui furent réalisées à plus de 60 % – et les complétant par une plus grande ouverture vers les partenaires naturels, nationaux et européens.

Le Bureau de la SCF a présenté à l'approbation du Conseil d'administration réuni le 21 novembre dernier sept messages forts marquant la volonté de la SCF de se développer et d'encore mieux répondre aux attentes de vous tous. Ils vont se traduire en trois groupes d'actions prioritaires pour l'année 2012, qui se concrétiseront dans les mois qui viennent par l'effort commun de tous les responsables régionaux et nationaux, et de toutes les bonnes volontés qui se manifesteront, essentiellement au niveau régional.

• Sept messages clés

1. Nous voulons maintenir la mobilisation de tous pour continuer à faire évoluer la SCF, le Réseau des chimistes.
2. Nous voulons attirer encore davantage les jeunes et faire en sorte que la SCF soit bien leur association.
3. Nous voulons mieux accueillir, fidéliser et reconnaître tous nos adhérents.
4. Nous voulons renforcer la coordination entre toutes les entités (siège, sections, divisions, groupes, clubs de jeunes sociétaires).
5. Nous voulons améliorer la communication, la visibilité et la reconnaissance du rôle de la SCF et de ses actions à l'extérieur.
6. Nous voulons mettre en place une stratégie payante sur le long terme, tout en assurant la gestion des urgences à court terme.
7. La SCF sera ce que nous en ferons, c'est l'affaire de tous et de chacun.

• Plusieurs actions prioritaires

Adhérents

- Être tous les ambassadeurs de la SCF pour augmenter le nombre d'adhérents et fixer des objectifs précis pour chaque entité opérationnelle (EO) ;
- Donner davantage de place et davantage la parole aux jeunes, et augmenter la présence de la SCF sur les réseaux sociaux.
- Renforcer les relations avec l'Institut de chimie du CNRS dans le cadre d'actions en faveur des adhérents et d'initiatives pour l'image de chimie.
- Se rapprocher des industriels, en particulier dans les régions (UIC-sections régionales), en se basant notamment sur le prix Félix Trombe et les Olympiades de la chimie.

Structuration

- Renforcer et pérenniser le rôle du chargé de mission sur les sections régionales et l'étendre à une véritable coordination de toutes les EO (sections régionales, club de jeunes sociétaires, divisions, groupes thématiques) avec une lettre spécifique.
- Réfléchir avec les divisions et les groupes thématiques sur leurs cadres et fonctionnements respectifs et imaginer des entités opérationnelles pluridisciplinaires transversales.
- Créer un groupe de travail pour réfléchir à l'harmonisation des réunions scientifiques des divisions et groupes thématiques et à l'organisation de grandes manifestations SCF assurant des liens entre toutes les EO.

Communication et visibilité

- Lancer une campagne de publicité par affiches du type « Moi je suis à la SCF, et vous ? », complétée par « Le chimiste de la semaine/quinzaine » sur le site Internet de la SCF, et se rapprocher du CNRS.
- Mettre en place un groupe de travail réfléchissant sur un meilleur accueil des adhérents et leur fidélisation (membre distingué, European Chemist, etc.).
- Créer un groupe de travail pour redéfinir ou affiner la politique des prix de la SCF, la rendre visible et claire pour tous.
- Contribuer à l'évolution de la politique éditoriale de *L'Actualité Chimique* en liaison avec son comité de rédaction.

Le Bureau de la SCF

Prochaines manifestations

26-27 janvier 2012

JCC 2012

*Journées de la division
Chimie de coordination*
Strasbourg

• <http://jcc2012.u-strasbg.fr>

22-23 mars 2012

EWPC-9 2012

*European workshop
on phosphorus chemistry*
Rennes

• <http://ewpc-9.univ-rennes1.fr>

29 mars 2012

**Atelier « Électrochimie
et corrosion »**

Paris

• www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Annonce_Atelier_Electrochimie_ET_Corrosion.pdf

10 avril 2012

RCO 2012

10^e Rencontres de chimie organique
Orsay

• www.rco2012.u-psud.fr

21-24 mai 2012

GECat 2012

*Réunion du Groupe
d'étude en catalyse*
Kerjouanno

• www.gecat.fr

22-25 mai 2012

28^e JIREC

*Journées de l'innovation
et de la recherche
dans l'éducation en chimie*
Toulouse

Thème : « Matériaux et quotidien ».

• katia.fajerwerg@icc-toulouse.fr

3-8 juin 2012

Gecom-Concoord 2012

*Congrès de chimie de coordination,
chimie organo-métallique et catalyse*
Métabief

• <http://gecom2012.u-bourgogne.fr>

**N'oubliez pas votre adhésion
2012 à la SCF
et votre abonnement
à L'Actualité Chimique !**

Vous pouvez remplir votre formulaire
directement en ligne :

www.societechimiquedefrance.fr/fr/adherer-a-la-scf.html

Les déchets : valorisation-traitement

Le détenteur à titre personnel ou professionnel d'une matière, d'un produit ou d'un objet en prend soin, compte tenu de la satisfaction ou du profit qu'il compte en tirer. Lorsqu'il veut s'en débarrasser, son comportement risque d'être très différent vis-à-vis de ce qui devient alors un déchet. Et pourtant, un déchet peut non seulement être inesthétique, encombrant, mais aussi dangereux [1].

Le déchet, un danger

Notre globe – sa faune, sa flore, l'eau, l'air et le sol – est formé d'éléments chimiques dont certains ont un caractère toxique ou dangereux dans des conditions courantes (voir figure 1) [2]. Le nickel par exemple, même à l'état d'alliage avec du fer (acier) dans un boîtier de montre, peut créer un eczéma au seul contact de la peau [2], et le lithium, qui réagit avec l'eau en produisant un dégagement d'hydrogène, s'enflamme spontanément avec l'oxygène de l'air... Le danger peut provenir non seulement des éléments chimiques, mais aussi d'une de leurs nombreuses combinaisons – le National Institute of Standards and Technology (NIST, États-Unis) en répertorie 192 108 ! Par exemple, le carbone et l'azote ne sont pas répertoriés, on s'en doute, comme toxiques ou dangereux, mais combinés, ils forment le très toxique cyanure CN^- .

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru, Rh, Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os, Ir, Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Figure 1 - Certains éléments chimiques sont toxiques (en rouge) ou dangereux (en jaune) dans des conditions courantes.

Les déchets peuvent contenir ces éléments chimiques et leurs composés compte tenu de leurs propriétés utiles ; le danger d'un déchet peut provenir de surcroît non seulement de sa composition, mais aussi de sa fonction acide, basique, oxydante ou réductrice. Ces types de dangers doivent être complétés par les risques CMR (cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques). Les différents types de risques sont représentés par des pictogrammes qui rappellent la grande diversité des risques qu'encourent l'environnement et les êtres humains par contact, inhalation (particules, aérosols...) ou ingestion (figure 2). La toxicité pour les êtres vivants peut être aiguë, comme à Abidjan (Côte d'Ivoire) en août 2007 : des dizaines de morts et des centaines de personnes intoxiquées suite au déversement dans une décharge d'ordures

ménagères d'un déchet industriel contenant du sulfure d'hydrogène, H_2S , des mercaptans de formule générale $R-SH$ avec $R=CH_3, C_2H_5, \dots$, du crésol, molécules présentant une toxicité aiguë, et de l'hydroxyde de sodium [3].

La toxicité peut aussi être lente et insidieuse. Le risque peut être provoqué par des déchets classifiés à caractère non toxique (végétaux...), par exemple lorsqu'ils sont déversés en quantité importante dans une eau de surface et consomment son oxygène, constituant ainsi un risque pour la vie aquatique et les ressources en eau potable d'une collectivité.

Le déchet, un obstacle au développement durable

Grâce à l'énergie solaire, la nature transforme le gaz carbonique de l'air, l'eau et les minéraux du sol en cellulose, composant important des végétaux qui, rappelons-le ici, est un polymère de $n = 5\ 000$ environ dont le motif est un dimère de deux molécules de glucose reliées par un OH acétalique d'une molécule et un OH du C4 d'une seconde molécule. Or les végétaux constituent les bases de la chaîne alimentaire des êtres vivants, à condition que des substances toxiques ne polluent pas le sol, l'eau et l'atmosphère, empêchant par là ce processus.

Valorisation-traitement

Une difficulté provient de ce que les déchets, qu'ils soient issus de la production de matières de produits, d'objets ou de leur consommation, peuvent être d'une grande hétérogénéité physique et chimique, de surcroît aux propriétés variables dans le temps ou d'un lieu à l'autre (la composition des ordures ménagères inclut davantage d'emballages le 26 décembre...).

Pour optimiser la gestion des différents déchets, il est nécessaire de bien connaître au préalable leurs caractéristiques physiques et chimiques par des essais analytiques (fluorescence X, ICP...). L'usine Sarp Industries de Limay (Yvelines) peut optimiser la valorisation et le traitement de 300 000 t/an de déchets grâce aux quelques 200 000 analyses chimiques effectuées chaque année. En fonction du résultat de ces analyses, une évaluation technico-économique est effectuée, puis une décision est prise. Sont alors effectués une valorisation thermique (vente de vapeur à une centrale électrique voisine), une valorisation matière (carburants diesel à partir d'huile de friture, eau industrielle, ferraille, nickel), des traitements thermique ($1\ 100\ ^\circ C$), physico-chimique (précipitation d'hydroxydes métalliques insolubles au moyen d'un résidu de chaux provenant de la fabrication de l'acétylène), biologique (aérobie).

Prenons le cas des matières plastiques de type polyéthylène $(C_2H_4)_n$, d'un usage si généralisé et si divers



Figure 2 - Pictogrammes de dangers.



Figure 3 - Dans l'usine de Ludres, l'identification et le tri des déchets industriels banaux (DIB) sont entièrement automatisés.

dans notre vie personnelle et professionnelle. Leur valorisation peut être effectuée de plusieurs façons.

• **Récupération** : c'est leur séparation, par exemple de déchets industriels banaux (DIB) ou de déchets municipaux. À l'usine de Ludres (Lorraine) (figure 3), plus de 50 % des déchets collectés sont valorisés, soit sous forme de matières premières secondaires pour l'industrie (27 %) – matières plastiques non chlorées, papiers-cartons, bois, métaux ferreux et non ferreux –, soit sous forme de combustibles de substitution utilisés en chaufferies, cimenteries... (25 %). L'usine a une capacité de traitement de 110 000 t/an pour un investissement de 14,5 M€.

• **Recyclage** : c'est leur réintroduction, en l'état, généralement dans une extrudeuse pour fabriquer de nouveaux objets. Du polyéthylène « vierge » peut leur être éventuellement ajouté.

• **Recyclage « chimique »** : c'est la dépolymérisation de polyéthylène par thermolyse à une température telle que soit obtenu un liquide. Ce dernier est soit additionné à du « brut » dans une raffinerie de pétrole, soit utilisé comme carburant diesel.

Le schéma de la figure 4 rappelle les précisions suivantes : - Un déchet peut donner lieu soit à une valorisation, soit à un traitement, en fonction du prix des matières premières dont il est constitué, de sa localisation géographique et des techniques disponibles.

- On doit s'efforcer de traiter des déchets par des déchets, par exemple des « acides » par des « bases ». L'augmentation du prix des matières premières favorise, on s'en doute, la valorisation des déchets. Le schéma rappelle aussi qu'il y a des flux de matières entre le traitement et la valorisation ; il n'y a pas de valorisation sans une certaine production de déchets directe ou indirecte provenant de la consommation de « réactifs » ou d'énergie.

Il existe des entreprises spécialisées dans la gestion des déchets, y compris toxiques et dangereux. Par exemple, Sarp Industries, créée dans le but de protéger les ressources en eau potable en France, a maintenant une dimension internationale [1].

Perspectives

Il y a indéniablement un effort de fait pour que les nouveaux produits contiennent moins d'éléments dangereux et soient plus facilement recyclables. Toutefois, au niveau planétaire,

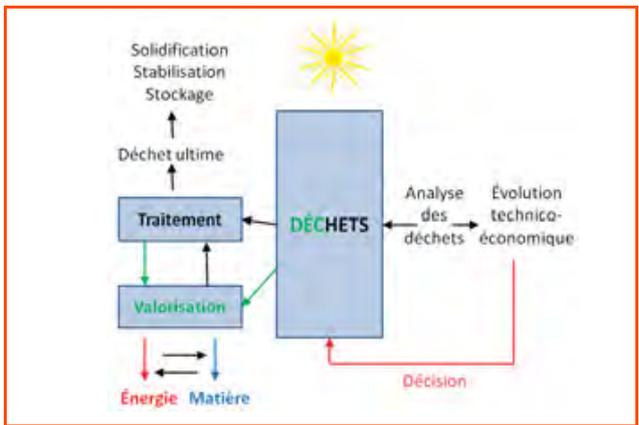


Figure 4.

plusieurs raisons pourraient rendre la gestion actuelle des déchets encore plus délicate dans les années à venir :

- L'augmentation de la production de déchets due à la poussée démographique en Asie, Afrique, Amérique du sud et Amérique centrale.
- L'augmentation de l'urbanisation avec la formation de mégapoles. Compte tenu de l'exiguïté de son logement et du peu d'espace de rangement dont il dispose, le citoyen jette (toutes proportions gardées) plus que son ancêtre campagnard qui pouvait faire de la valorisation de proximité.
- La croissance d'une classe moyenne, désireuse d'acquiescer des moyens individuels de locomotion, des appareils contenant une proportion non négligeable de matières ayant un caractère toxique (PC, téléphones, écrans plats...).

Conclusion

La valorisation-traitement des déchets est une activité économique en pleine croissance. Leur quantité augmentant autant au niveau de la consommation qu'au niveau de la production, il est fondamental que notre santé et notre environnement en soient protégés.

L'expérience de ces dernières années montre que l'exigence législative, réglementaire et administrative en matière de protection des ressources en eau potable, de l'air et du sol augmente le coût du traitement des déchets et favorise en conséquence leur valorisation.

Les déchets constituent un gisement de matières premières accessibles régionalement. Seule leur analyse physico-chimique permet une évaluation technico-économique significative orientant vers leur valorisation ou leur traitement. Ce choix dépend de l'offre et de la demande, tributaires elles-mêmes de la conjoncture économique régionale et internationale.

Références

- [1] Chalmin P., Gaillochet C., *Du rare à l'infini - Panorama mondial des déchets*, Economica, 2009 ; Pichat P., Le risque chimique spécifique aux déchets, *L'Act. Chim.*, 2010, 341, p. 52.
- [2] Pichat P., Déchets, risques pour les êtres vivants et opportunités économiques, *Revue de la Compagnie des Experts agréés par la Cour de cassation*, 2005, 22, p. 53 ; Pichat P., Nogrette J.-F., Les synergies physico-chimiques, racines de la gestion des déchets, *L'Act. Chim.*, 2005, 289, p. 22.
- [3] Elbert J., Fisher K., Ablagerung toxischer Chemieabfälle im August 2006 in Abidjan, Republik Côte d'Ivoire : Versuch einer Rekonstruktion, *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 2007, 19(4), p. 265.

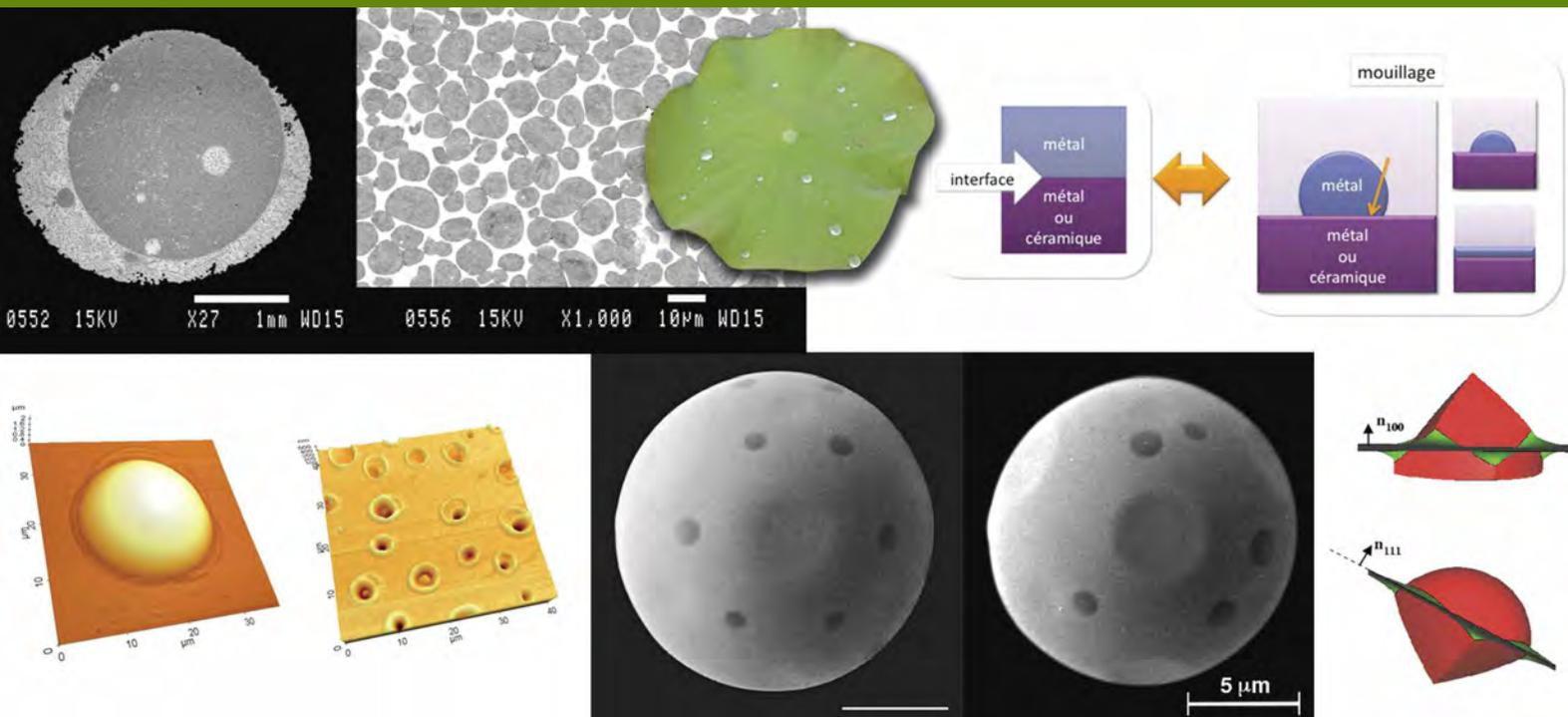
Cette fiche a été préparée par **Philippe Pichat**, ingénieur et docteur ès sciences, qui participe à la mise en place de procédés industriels de valorisation et de traitement, y compris ultimes, de déchets toxiques et dangereux (philippe.pichat@gmail.com). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).



le dossier

Le mouillage et les interfaces dans les matériaux inorganiques

Dominique Chatain



l'actualité
chimique

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 !

Le mouillage et les interfaces dans les matériaux inorganiques

Dominique Chatain

Résumé Cet article traite du mouillage et des interfaces dans les matériaux de type métal-métal ou métal-oxyde, et illustre le couplage de la thermodynamique chimique des interfaces avec la physique du mouillage. L'accent est mis sur les transitions de mouillage et les phénomènes relatifs aux anisotropies de mouillage et d'interfaces, et à leur impact sur les matériaux et les nanomatériaux.

Mots-clés Interface, métal, oxyde, anisotropie de mouillage, transition de mouillage.

Abstract **Wetting and interfaces in inorganic systems**

This paper deals with wetting and interfaces in metal-metal and metal-oxide systems, and illustrates the coupling of thermodynamics and chemistry of interfaces with the physics of wetting. The impact of wetting transitions and wetting anisotropy on materials and nanomaterials is emphasized.

Keywords Interface, metal, oxide, wetting anisotropy, wetting transition.

Le mouillage est un phénomène associé à la coexistence de trois interfaces, qui gère la forme et la position de petites phases en contact avec une surface ou une interface. Son étude est interdisciplinaire par essence, puisqu'elle touche aux matériaux et couple intimement la chimie et la physique.

De nombreuses propriétés des matériaux sont influencées par la présence des interfaces qu'ils contiennent, qui peuvent être des joints de grains ou des interfaces entre deux phases différentes telles qu'un métal et une céramique. Le contrôle des propriétés des interfaces passe par la connaissance de leur chimie, de leur structure et de leur énergie, mais il est difficile d'y accéder expérimentalement car les interfaces sont « enterrées ». Le moyen direct, mais très lourd à mettre en œuvre, pour déterminer la chimie et la structure des interfaces est la microscopie électronique à haute résolution [1]. Quant aux énergies, elles sont difficiles à mesurer car elles sont faibles (typiquement de quelques centaines à un ou deux milliers de $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ pour les systèmes inorganiques), et pour pouvoir les mesurer directement, il faudrait maîtriser la formation d'une large quantité d'aire d'interface. Il n'existe donc pas de base de données sur les grandeurs physico-chimiques associées aux interfaces des matériaux inorganiques, comme il en existe pour les phases condensées qui permettent, en particulier, de déterminer les diagrammes de phases. Les informations sur les surfaces sont plus étoffées, tout en restant limitées aux métaux liquides et solides purs et à quelques alliages binaires. L'un des moyens de contourner la difficulté d'accès à certaines grandeurs physico-chimiques des interfaces est de réaliser des expériences de mouillage et de coupler les données acquises par ce biais aux informations énergétiques et chimiques issues des surfaces (*figure 1*, p. V). Les résultats peuvent ensuite être rationalisés par une approche thermodynamique.

Les phénomènes de mouillage faisant intervenir des interfaces métal/oxyde et/ou métal/métal sont présents dans de nombreux processus de fabrication ou d'assemblage de matériaux polyconstitués à haute température, tels que la brasure, la soudure ou encore l'élaboration de matériaux composites. C'est ce qui génère l'intérêt de leur étude pour les applications. L'information typique que l'on mesure est l'angle de contact qui est formé à la jonction de la surface d'une goutte liquide sur un substrat solide plan (*figure 1*). Étant donné la quantité de mesures d'angle de contact publiées dans la littérature sur les systèmes métal-métal ou métal-céramique, on peut s'étonner qu'il n'existe pas encore de base de données ou de modélisation générale des phénomènes associés au mouillage dans ces systèmes, qui inclurait le rôle de la chimie et de la structure des interfaces et des surfaces en coexistence. Cette absence de rationalisation est corrélée à une grande dispersion des données expérimentales. Plusieurs raisons en sont à l'origine : (1) l'angle de contact est la mesure d'un rapport d'énergies de surfaces et d'interfaces pour lequel la chimie, et donc l'énergie, sont extrêmement sensibles à la présence d'impuretés (à des teneurs de l'ordre du ppb !) telles que le carbone, l'oxygène et le soufre ; (2) la surface d'un solide réel n'est ni chimiquement homogène, ni lisse jusqu'à l'échelle atomique ; (3) les interfaces et surfaces avec des solides sont anisotropes ; et (4) les phases en présence peuvent ne pas être à l'équilibre chimique et/ou mécanique. Une mesure de mouillage ne peut donc être interprétée que si un certain nombre d'autres informations sur les conditions expérimentales des mesures sont disponibles, ce qui n'est pas souvent le cas. Pour pouvoir comprendre les phénomènes de mouillage dans les systèmes inorganiques à haute température, il est nécessaire d'identifier et de quantifier le rôle de paramètres récurrents qui influencent les mesures de mouillage.

L'étude couplée de la chimie des interfaces et de la physique du mouillage permet de traiter de problèmes de recherche fondamentale en relation avec des questions qui concernent un large éventail d'applications aussi diverses que l'adhésion entre deux matériaux différents et la transmission des ultrasons au travers d'une interface solide/liquide. Elle nécessite une approche multi-échelle qui met en œuvre des techniques expérimentales très variées permettant d'accéder à des informations sur plusieurs échelles pertinentes (de macroscopique à atomique), qui peuvent être rationalisées grâce à la thermodynamique. Une stratégie a été développée permettant une réponse optimisée à la fois sur le plan de la recherche académique et sur celui des applications : elle consiste à choisir le système le mieux adapté chimiquement pour mettre en évidence un phénomène relatif au mouillage, ou à étudier des phénomènes de mouillage pour accéder aux propriétés physico-chimiques des interfaces.

Cet article rassemble quelques morceaux choisis de travaux de recherche menés avec des collaborateurs nationaux et internationaux ayant des compétences complémentaires aux miennes, sur quatre grands thèmes : (i) les interfaces métal/oxyde, (ii) les transitions de mouillage, (iii) l'anisotropie de mouillage macroscopique, et (iv) le mouillage de petites phases et l'anisotropie d'énergie d'interface. Pour chacun des thèmes abordés, seront décrits le contexte des études, la démarche scientifique, l'impact des résultats et les travaux en cours sur les nouvelles questions à résoudre. La présentation de cette variété de thèmes a pour but de montrer que les recherches sur le mouillage et les interfaces peuvent toucher des domaines très divers de la science des matériaux en couplant intimement la chimie et la physique.

Les interfaces métal/oxyde

Au début de nos études sur les interfaces dans les systèmes métal-céramique en 1983, la nature de la liaison interfaciale entre ces deux phases était très discutée du fait de la dissemblance de leurs propriétés chimiques et électroniques. Quel type de liaison peut assurer l'adhésion entre d'un côté un métal, au sein duquel la cohésion est assurée par la mise en commun d'électrons libres qui le rendent conducteur, et de l'autre une céramique ionique ou ionocovalente dont les électrons sont localisés sur les anions et dont la cohésion est assurée par une interaction électrostatique entre les ions ? La dispersion des mesures d'énergie de la liaison interfaciale (sous la forme du travail d'adhésion, voir *figure 2*), dont les valeurs s'étalaient entre quelques centaines et quelques milliers de $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, était telle qu'aucun des nombreux modèles établis ne permettait de conclure quant à la nature des interactions aux interfaces métal/céramique : était-ce des liaisons chimiques entre les espèces ou des liaisons moins fortes du type van der Waals ? Pour résoudre ce problème, nous avons travaillé sur deux fronts complémentaires : d'abord la création d'une base de données fiables d'adhésion thermodynamique (à partir de mesures de mouillage) et ensuite la modélisation thermodynamique des interfaces métal pur/oxyde.

En ce qui concerne l'aspect expérimental, nous avons défini des critères de sélection des données et mis au point un protocole consistant à mesurer la mouillabilité de monocristaux d'oxydes les plus purs et les plus lisses possibles par différents métaux dans des conditions où il n'y avait aucune adsorption ni du métal sur la surface de l'oxyde,

ni de l'oxygène sur le métal liquide ou à l'interface métal/oxyde, c'est-à-dire où la chimie de l'extrême surface du métal et de l'oxyde reste celle du métal et de l'oxyde, respectivement [2a]. La base de données ainsi récoltée a permis d'établir non seulement l'ordre de grandeur du travail d'adhésion métal/oxyde, mais aussi sa variation pour différents métaux purs sur un même oxyde (Al_2O_3 ou SiO_2). À partir de ces données, nous avons pu proposer une description énergétique simple de l'interface, tenant compte de la structure atomique et de la chimie de l'oxyde [2b] : ce sont des liaisons chimiques (avec mise en commun ou échange d'électrons) qui s'établissent entre les atomes du métal et les deux ions de l'oxyde, comme si ces derniers étaient infiniment dilués dans le métal. Il a alors été possible de proposer une équation pour estimer l'adhésion thermodynamique et le mouillage d'un métal liquide sur un oxyde à partir des enthalpies de mélange du métal avec les éléments constitutifs de l'oxyde. Des expériences ont montré que ce modèle est également valide pour les oxydes conducteurs ioniques et métalliques tels que la zirconite ou les oxydes de titane. Il peut également être utilisé pour décrire les effets d'alliage et sélectionner des additifs métalliques au métal qui permettent de contrôler son mouillage et son adhésion sur un oxyde [3].

L'activité de l'oxygène (ou potentiel chimique d'oxygène, ou encore pression partielle d'oxygène) est un paramètre critique pour les propriétés physico-chimiques des interfaces métal/oxyde. En effet, hormis les systèmes où un métal pur est en équilibre avec son propre oxyde, les systèmes métal-oxyde sont au moins ternaires et, à température constante, l'activité de l'oxygène est un degré de liberté thermodynamique. Cela signifie qu'un métal en contact avec un oxyde sera stable dans une gamme d'activité d'oxygène dont les limites inférieure et supérieure sont respectivement la réduction de l'oxyde et l'oxydation du métal. Entre ces bornes d'activité d'oxygène, les compositions chimiques du métal et de l'oxyde ne changent pratiquement pas, mais celles des surfaces et de l'interface peuvent être très différentes de celles de leurs phases adjacentes : elles peuvent contenir les trois éléments du système, l'oxygène, le métal et le métal de l'oxyde. Ces excès chimiques de surface et d'interface (enrichissement ou déplétion nommés de façon générique adsorption thermodynamique) provoquent une réduction des énergies des surfaces et interfaces correspondantes selon la relation d'adsorption de Gibbs. Si l'on se réfère au schéma simple des *figures 1* et *2*, lorsque les énergies d'interfaces et de surfaces sont modifiées, le mouillage et l'adhésion le sont également. Nous nous sommes alors attachés à comprendre dans quelle mesure les écarts de composition des interfaces dus à des changements de l'activité d'oxygène impactaient le mouillage et l'adhésion entre un métal et un oxyde.

Au début des années 1990, en collaboration avec J. Fouletier, électrochimiste des solides ioniques au Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux (LEPMI) de Grenoble, nous avons construit un nouvel outil avec lequel il est possible de moduler l'activité de l'oxygène dans une gamme très large (*i.e.* la pression partielle d'oxygène entre 10^{-20} et 1 atm à 1 000 °C). Nous avons ainsi pu réaliser des expériences de mouillage qui ont permis de conclure sur deux points : (1) la mouillabilité d'un oxyde par un métal pur liquide dépend surtout de la teneur du solide en oxygène, mais pas de ses propriétés de conduction ; et (2) la mouillabilité d'un oxyde par un métal liquide dépend de l'activité d'oxygène du système, mais elle n'est pas

nécessairement améliorée par l'augmentation de celle-ci, car l'adsorption d'oxygène peut réduire l'énergie de surface du métal liquide, celle de l'interface métal liquide/oxyde et celle de la surface de l'oxyde de manière indépendante. Il est

également possible de réduire les énergies de surface de l'oxyde ou celle de l'interface métal/oxyde en réduisant fortement l'activité d'oxygène de façon à augmenter les adsorptions des éléments métalliques à ces interfaces. Ces

actions peuvent avoir un effet bénéfique sur l'adhésion entre les métaux et les oxydes, et peuvent être simplement produites en changeant la pression partielle d'oxygène du système [4].

Depuis ces travaux, la modélisation des interfaces métal/oxyde par des calculs atomistiques *ab initio* s'est largement développée, ainsi que leur observation par microscopie électronique à haute résolution. Ces deux méthodes sont extrêmement sophistiquées et lourdes à mettre en œuvre, mais elles sont essentielles car elles permettent de comprendre en détail la constitution des interfaces à l'échelle atomique, de déterminer l'origine des interactions aux interfaces métal/oxyde et de reboucler sur les données énergétiques obtenues par des études de mouillage. Ces trois approches de la physico-chimie des interfaces sont complémentaires et nécessaires pour une compréhension générale des interfaces métal/oxyde, et donc pour leur contrôle dans les matériaux par la chimie des systèmes.

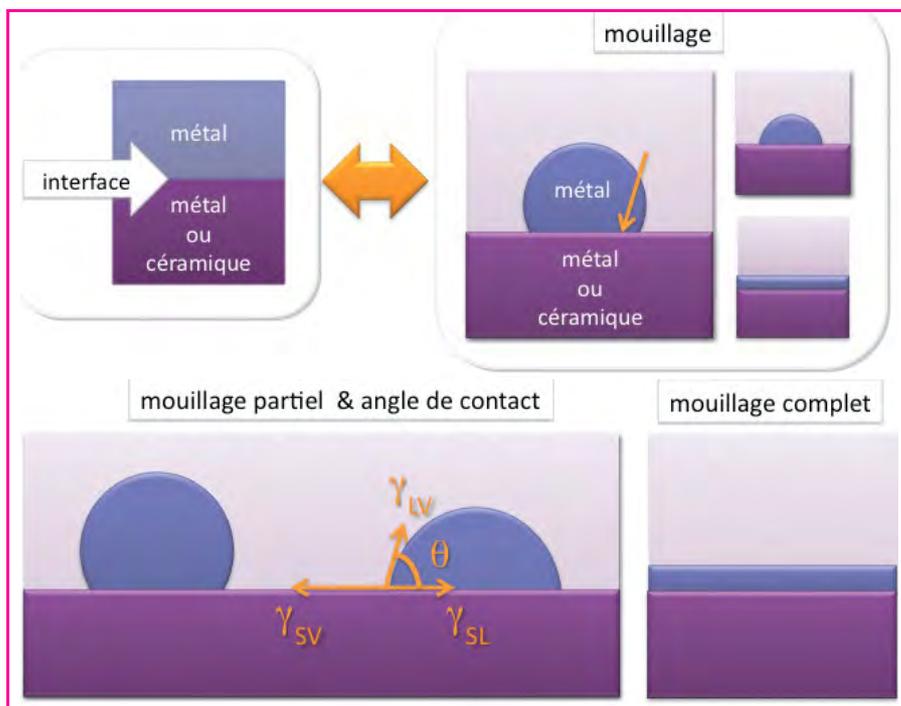


Figure 1 - La chimie des interfaces et la physique du mouillage.

En haut : les interfaces entre deux phases condensées (solide/liquide ou solide/solide) à l'équilibre ont une structure et une chimie qui définissent leur énergie. Les deux premières caractéristiques peuvent être étudiées par microscopie électronique à haute résolution. De leur énergie dépend la propriété de mouillage d'une phase sur l'autre, lorsqu'elles sont à l'équilibre avec une troisième phase (phase vapeur par exemple). La chimie des interfaces est couplée à la physique du mouillage.

En bas : c'est par l'angle de contact θ d'une goutte liquide ou d'un cristal sur un solide que l'on caractérise le mouillage (ou la mouillabilité du solide par le liquide). Cet angle est relié aux énergies de surfaces et d'interface γ du système triphasé par l'équation de Young : $\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$, qui correspond à l'équilibre vectoriel des trois énergies d'interfaces liquide/vapeur, solide/vapeur et solide/liquide appliqué à la ligne triple et projeté sur le plan du substrat. On distingue deux états physiques : le mouillage partiel et le mouillage complet où l'angle de contact est nul. Les chercheurs en science des matériaux font également la distinction entre les systèmes bien mouillants ($\theta < 90^\circ$) et les systèmes mal mouillants ($\theta > 90^\circ$) en relation avec le changement de la contribution de l'énergie de surface du liquide (le cosinus change de signe) à diverses propriétés comme l'infiltration du liquide dans une préforme solide qui est spontanée quand le cosinus de l'angle de contact est positif.

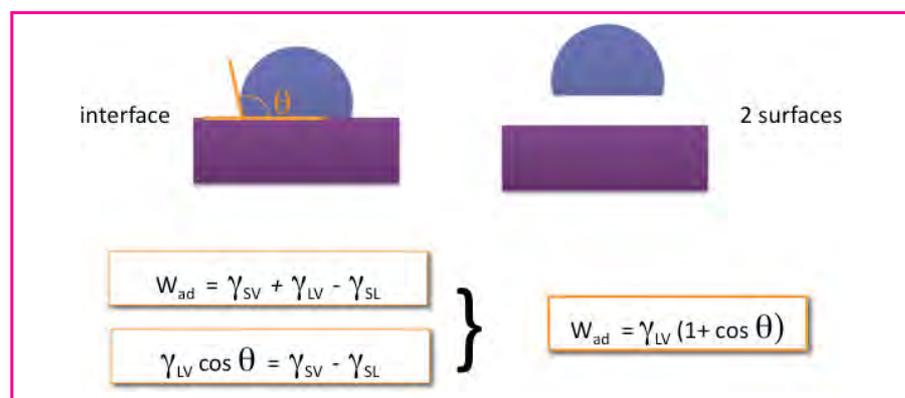


Figure 2 - Le travail d'adhésion W_{ad} est le travail réversible nécessaire pour séparer une interface entre deux phases à l'équilibre et créer les deux surfaces de chacune de ces deux phases en équilibre avec une phase vapeur.

Il est important d'insister sur le fait que les deux surfaces formées ne sont pas « brutes » de séparation mais que leur énergie correspond bien à celle de l'équilibre chimique des surfaces à la coexistence des trois phases. Ainsi, pour des systèmes dans lesquels le composant du liquide est « immiscible » dans le solide, la surface du solide pourra souvent être recouverte d'une couche atomique de l'élément du liquide (ex. cuivre ou argent solide et plomb liquide). Comme indiqué au bas de la figure, le travail d'adhésion est calculé à partir de la mesure de l'angle de contact et de l'énergie de surface du liquide.

Les transitions de mouillage

La possibilité de stabiliser une phase liquide ou solide sous forme d'un film très mince sur une surface ou à une interface (entre deux phases différentes ou entre deux grains d'une même phase) est corrélée à un phénomène appelé mouillage complet où l'angle de contact de la phase formant le film est nul (voir figure 3). C'est en 1977 que J.W. Cahn a publié son article original sur le mouillage critique dans lequel il démontre que dans les systèmes à lacune de miscibilité liquide (où coexistent deux phases liquides dans un certain domaine de température), il existe une température à laquelle se produit une transition de mouillage [5] : en dessous de cette température, une goutte de la phase 1 est sous forme de lentille de la surface de la phase 2, mais au-dessus de cette température, la phase 1 s'étale complètement sur la surface de la phase 2 sous forme d'un film dont l'épaisseur varie avec la quantité de phase 1 (figure 3). Les films mouillants jouent un rôle très important dans l'élaboration et les propriétés des matériaux qui les contiennent. Ils peuvent avoir une action positive : par exemple, un film liquide encapsulant un autre liquide avec lequel il coexiste permet une forte surfusion de celui-ci et offre ainsi la possibilité de maîtriser sa microstructure de solidification [6]. *A contrario*, la présence de films liquides à des joints de grains peut provoquer une perte catastrophique des

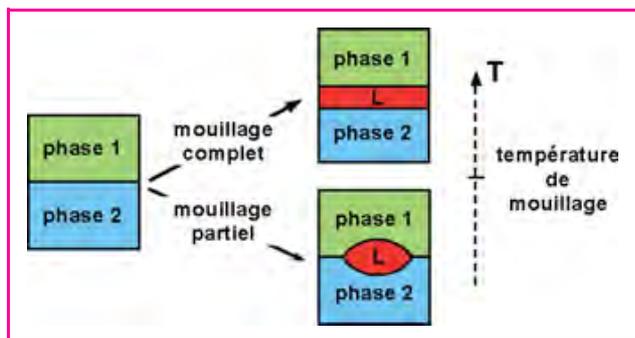


Figure 3 - Le mouillage complet traduit la stabilité d'un film de phase L à une interface entre deux phases 1 et 2, lorsque ces trois phases coexistent ; il correspond à la relation : $\gamma_{12} = \gamma_{L1} + \gamma_{L2}$, où les γ_{ij} sont les énergies des interfaces entre les phases i et j . Il existe une température dite de mouillage, au-dessus de laquelle le mouillage complet a lieu : l'interface 12 sera remplacée par deux interfaces, L1 et L2. En dessous de cette température, le liquide L sera sous forme d'une lentille, si les interfaces sont isotropes.

propriétés mécaniques d'un matériau polycristallin. C'est un problème très sérieux qui apparaît par exemple lors de la mise en forme à haute température d'acier recyclé à partir de carcasses de voitures ; il contient du cuivre issu des fils électriques de l'automobile qui s'immisce sous forme de films liquides aux joints de grains de l'acier provoquant sa fissuration irrémédiable. Les conditions dans lesquelles se forment ces films font actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche sur les phénomènes de fractures intergranulaires qui couplent les effets thermodynamiques que nous venons de décrire à des effets cinétiques et mécaniques.

Nous étudions les transitions de mouillage dans les matériaux inorganiques depuis 1994, à la fois par la modélisation thermodynamique et par une approche expérimentale. C'est en 1996, en collaboration avec P. Wynblatt (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, États-Unis) que nous avons réalisé la première expérience qui validait la théorie de mouillage de Cahn dans les systèmes binaires liquide-liquide métalliques [7]. Cette expérience, réalisée dans le système Ga-Pb, a montré que le liquide riche en plomb mouille complètement le liquide riche en gallium avec lequel il est en équilibre, et ce dans tout le domaine de températures où les deux liquides coexistent. Pour réaliser de telles expériences, il est nécessaire de travailler sous ultravide car les métaux s'oxydent à l'air, et avec des outils qui permettent de détecter la composition chimique d'une surface à l'échelle atomique tels que la microscopie Auger à balayage. D'autre part, une série de mesures d'énergie de surface d'alliages Ga-Pb en fonction de leur concentration en plomb a permis de déterminer que la formation du film mouillant de plomb se faisait par un enrichissement progressif de la surface du gallium en plomb, couche atomique après couche atomique. Ce processus commence dès que quelques dizaines de ppm de plomb sont ajoutées au gallium et bien avant que la phase liquide riche en plomb ne soit stable [8]. Une telle sensibilité de la surface du gallium à des additions de plomb, et plus généralement d'un métal à un autre métal, était tout à fait inattendue. Nous avons ensuite préparé des alliages ternaires Ga-Pb-X pour comprendre comment avancer ou retarder la formation du film de plomb à la surface du gallium. Les éléments ternaires X testés – l'étain et le thallium – n'ont pas été choisis par hasard, mais guidés par la thermodynamique [9]. Nous avons ainsi pu proposer un modèle général sur l'occurrence

de la transition de mouillage dans les systèmes métalliques liquides binaires et ternaires. Ce modèle est basé sur une comparaison des énergies de liaisons chimiques et des énergies des surfaces des métaux impliqués dans les systèmes étudiés. Même s'il est semi-quantitatif, il reste à ce jour le seul qui permette de manipuler les transitions de mouillage à la surface des métaux liquides.

Aujourd'hui, de nombreuses études sur ces phénomènes de formation de film aux interfaces sont consacrées aux interfaces métal/oxyde ou aux joints de grains dans les oxydes. Récemment, M. Tang, W.C. Carter et R.M. Cannon ont proposé des pistes pour prendre en compte les effets de la structure des solides [10], ce qui est essentiel pour pouvoir utiliser ces transitions de mouillage afin de modifier la microstructure des solides polycristallins [11].

L'impact que peuvent avoir les transitions de mouillage dans le domaine des matériaux est maintenant décrit à travers deux exemples.

Les transitions de mouillage à la surface des liquides affectent les transitions de phases et leur microstructure

Avec le support de l'European Space Agency (ESA), nous nous sommes intéressés à l'élaboration de composites de type Co-Cu et Co(-Fe-Ni)-Cu. Les propriétés de tels alliages pour des applications industrielles sont nombreuses, l'une d'entre elles étant la magnétorésistance géante qui résulte d'une dispersion contrôlée de petites particules magnétiques (Co, Fe, Ni) dans une matrice (Cu) qui ne l'est pas.

Notre objectif était de maîtriser la nucléation et la coalescence des précipités liquides de Co(-Fe-Ni) au cours du refroidissement d'un alliage liquide Cu-(Co-Fe-Ni), afin de contrôler la dispersion de cette phase magnétique dans une matrice de cuivre. Pour y aboutir, nous avons utilisé le fait que le diagramme de phases de ces systèmes est similaire à celui du diagramme de phases Ga-Pb, c'est-à-dire qu'il existe une lacune de miscibilité liquide entre le cuivre et un alliage des autres éléments magnétiques, Co, Fe, Ni. Mais cette lacune de miscibilité est métastable, et pour atteindre les bonnes conditions de coexistence, le liquide doit être refroidi rapidement sous sa température d'équilibre à laquelle la phase magnétique solidifie massivement.

Nous avons étudié conjointement les phénomènes de mouillage, de démixtion et de solidification dans ces systèmes qui présentent une lacune de miscibilité liquide métastable [12], et donc les conditions dans lesquelles les alliages liquides d'éléments magnétiques peuvent être encapsulés dans une coquille liquide riche en cuivre, permettant de les surfondre jusqu'au point de fusion du cuivre (figure 4).

Un moyen de tester la configuration de mouillage (partiel ou complet) (voir figures 1 ou 3) est de comparer les énergies de surface des deux liquides en coexistence à celle de l'interface entre les deux liquides : lorsque le mouillage est complet, l'énergie d'interface est strictement égale à la différence des énergies de surface des phases en coexistence (voir l'équation de Young de la figure 1 pour un angle de contact nul). Il est très difficile de faire des expériences systématiques pour mesurer ces grandeurs car de nouveau, il faut travailler dans une enceinte fermée à l'abri de l'oxygène, et à des températures telles qu'il est impossible d'éviter l'évaporation du cuivre. Pour pallier ce problème, nous avons développé des codes pour estimer ces quantités et en déduire la température de mouillage (ou d'encapsulation). Par rapport

aux codes précédemment développés lors des études du système symétrique Ga-Pb, nous avons introduit la dissymétrie des grandeurs thermodynamiques de mélange qui est à l'origine de l'asymétrie de la lacune de miscibilité [14]. Nous avons validé nos modèles avec quelques mesures expérimentales d'énergies de surface et d'interface qui ont pu être réalisées par notre partenaire allemand (I. Egry, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Cologne) et grâce aux données provenant des diagrammes de phases optimisés par notre partenaire italien (L. Battezzati, Université de Turin). Nos estimations dans d'autres plages de températures et de compositions que celles explorées expérimentalement ont ensuite pu être utilisées pour les études de nucléation/croissance/agglomération, et nos codes ont permis d'étudier ces phénomènes dans le ternaire Cu-Co-Fe qui intéresse les industriels ; en effet, ce matériau présente des propriétés magnétiques intéressantes tout en contenant une quantité limitée de cobalt, et son usinage et sa connectabilité sont facilités grâce à la matrice de cuivre qui contient les particules magnétiques cobalt-fer.

Les transitions de mouillage aux joints de grains peuvent détériorer gravement les propriétés mécaniques des matériaux polycristallins

Il est possible que par un jeu particulier des énergies d'interface solide/liquide et des joints de grains, des films liquides formés de l'un ou de plusieurs des constituants d'un système soient stables à ces joints de grains, et que les propriétés mécaniques d'un matériau polycristallin en soient sévèrement affectées. Ce phénomène reste mal décrit malgré une recherche soutenue depuis environ quarante ans. Sous contrainte, il est nommé « fragilisation par les métaux liquides » et correspond à la propagation très rapide de fractures intergranulaires fragiles dans les matériaux polycristallins ; cela est dû à la présence d'un film liquide ou quasi-liquide le long de ces joints [15-16]. On pourrait croire que ce phénomène correspond à une corrosion des joints de grains résultant d'une réaction chimique de dissolution entre les éléments constitutifs des grains solides et l'élément fragilisant. L'expérience montre qu'il en est tout autrement : la fragilisation « liquide » aux joints de grains se produit dans des systèmes binaires tels que Cu-Bi et Ni-Pb qui sont justement parmi les moins réactifs (interactions répulsives entre les éléments du liquide et du solide). La pénétration de l'espèce fragilisante sous forme de films aux joints de grains qui résulte des propriétés interfaciales entre les solides et les liquides est favorisée par l'absence de réaction volumique. Mais tous les joints de grains ne sont pas le lieu de cette pénétration du fait de l'anisotropie de leur énergie.

À partir de 2002, nous avons développé des codes de calcul d'énergie de joint de grains, afin de mettre en équation les paramètres qui définissent la condition de mouillage complet aux joints de grains dans les systèmes métalliques [17]. Le calcul de l'énergie de joint de grains dans un solide est plus compliqué que celui de l'énergie d'une surface solide car, alors que le plan d'une surface est défini par trois directions cristallographiques, celui d'un joint de grains en nécessite cinq : les trois directions définissant le plan d'un des grains, puis deux autres dans le plan accolé de l'autre

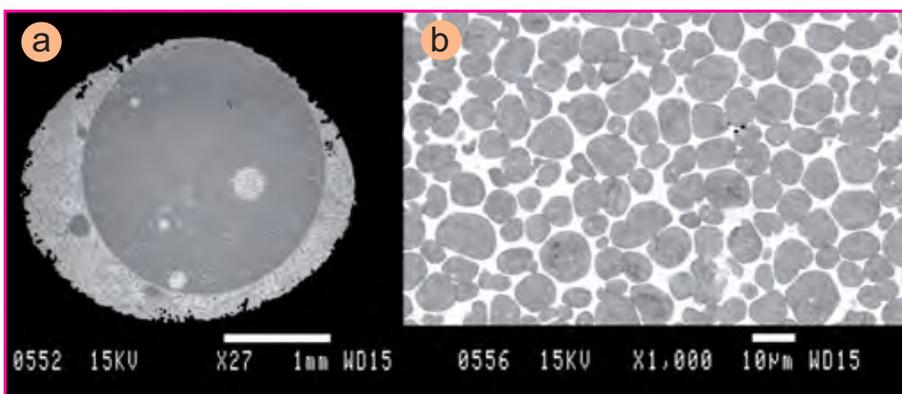


Figure 4 - Images en électrons rétrodiffusés de section d'échantillons Co-Cu après démixtion métastable et solidification.

a) Phase liquide riche en Co (gris foncé) encapsulée dans une coquille de liquide riche en Cu (gris clair), illustrant le phénomène de mouillage complet. À cause de la gravité, le liquide encapsulant a tendance à être localisé vers le bas de l'échantillon, mais son épaisseur reste macroscopique au sommet de l'échantillon. b) Microstructure du cœur liquide riche en Co stabilisée par le mouillage complet : une nouvelle démixtion du cœur liquide riche en Co s'est produite au cours de la descente en température. Elle a généré des globules de Co séparés par des films macroscopiques de Cu.

Avec l'aimable autorisation de S. Curiotto, CINaM, Marseille [13].

grain (le troisième axe de ce plan étant perpendiculaire au plan du joint commun aux deux grains, il est déjà défini pour le plan du premier grain). Aujourd'hui, nous disposons, comme pour les surfaces liquides, d'un outil qui permet d'estimer semi-quantitativement les conditions de mouillage complet d'un joint de grains en fonction de sa désorientation. Ces modèles nous guident dans la définition des expériences à mener pour comprendre les transitions de mouillage aux interfaces, nous permettent de comprendre si elles sont corrélées à la dégradation des matériaux polycristallins et d'envisager des remèdes en intervenant sur la chimie des interfaces par des ajustements de composition des phases volumiques.

Ces travaux ont un impact sur les systèmes métalliques que nous savons maintenant traiter, mais aussi sur d'autres types de matériaux (céramiques ou composites métal-céramique). Cependant, il reste encore beaucoup de questions ouvertes dans le domaine de la stabilité de films minces aux joints de grains d'un matériau, en particulier dans les céramiques. De nombreux artefacts peuvent se produire au cours des expériences du fait d'un manque de contrôle du taux d'impuretés des céramiques (oxydes, nitrures ou carbures) et à cause des températures très élevées à mettre en œuvre pour faire les expériences. Et pour l'instant, la modélisation des liaisons ioniques et covalentes reste bien difficile à réaliser du fait que les interactions chimiques y sont à plus longue portée que dans les métaux.

Mouillage et anisotropie

Dans cette partie, nous tenterons de présenter les origines physico-chimiques de la perturbation des mesures de mouillage, et plus particulièrement celles qui sont liées à l'anisotropie des solides et à la morphologie et l'hétérogénéité de leurs surfaces.

En principe, il est facile de faire une expérience de mouillage puisqu'il suffit de mesurer l'angle de contact d'une goutte posée (de l'ordre de quelques mm³) sur une surface solide plane à partir de l'image de son profil (voir figure 1). Si la surface du solide est parfaitement homogène et lisse, cet angle de contact est relié aux énergies de surfaces (solide et liquide) et à celle de l'interface solide/liquide par la relation de

Young (figure 1), et donc à la chimie du système triphasé étudié (ici solide, liquide, vapeur). Ces aspects ont été discutés précédemment.

Cependant, les mesures d'angles de contact sur un même système, réalisées par différents auteurs, peuvent varier de façon importante, et ceci principalement pour deux raisons : (1) les surfaces sur lesquelles les mesures sont réalisées sont hétérogènes dès que leur aire dépasse quelques microns ; (2) les énergies des interfaces avec des solides sont intrinsèquement anisotropes s'ils sont cristallins et dépendent de l'orientation cristallographique de la surface du substrat. Il est donc nécessaire de caractériser ces hétérogénéités et anisotropies pour pouvoir corrélérer angles de contact et énergies d'interface, tout en gardant à l'esprit que la mesure du mouillage de liquides métalliques est délicate du fait des contraintes expérimentales liées à la température et à la réactivité des métaux liquides avec l'atmosphère et/ou les substrats avec lesquels ils sont en contact.

Dès 1989, nous avons constaté que les hétérogénéités chimiques et la rugosité des surfaces solides avaient un fort impact sur leur mouillabilité macroscopique : il était très difficile de mesurer de façon reproductible un angle de contact sur des solides polycristallins dont les surfaces sont constituées de grains d'orientations différentes, souvent frittés avec une phase additionnelle localisée aux joints de grains, dont la présence même affecte la planéité de la surface. Par ailleurs, même en polissant la surface du solide jusqu'à des échelles submicrométriques, une rugosité subsistait.

Pour pouvoir quantifier ces effets d'hétérogénéité et de topographie d'un solide sur son mouillage, nous avons réalisé des expériences sur des surfaces solides dont on contrôlait les défauts (chimie, forme, répartition) sur plusieurs gammes de longueurs entre le nanomètre et la dizaine de microns [18]. À cette époque, cette approche était très originale du fait qu'elle tirait parti de la grande variabilité chimique du mouillage des métaux liquides sur les métaux et les oxydes, ainsi que des méthodes de gravure lithographique développées pour les matériaux pour la microélectronique.

La question fondamentale était la suivante : connaissant l'angle de contact d'un liquide sur chacune des portions homogènes d'une surface solide, est-il possible de déterminer l'angle de contact macroscopique qu'un liquide adoptera sur une telle surface, et peut-on le mesurer ?

Si la taille des défauts est bien inférieure à la longueur capillaire (de l'ordre du mm pour les métaux liquides), le mouillage à l'équilibre macroscopique peut être calculé par une relation proposée par Cassie et Baxter en 1948 connaissant la répartition, la taille et la forme des défauts, ainsi que leur mouillabilité intrinsèque [19]. Cependant, il est pratiquement impossible de mesurer un angle de contact d'équilibre macroscopique sur une surface réelle car, avant d'atteindre sa position d'équilibre, la ligne triple solide-liquide-vapeur d'une goutte ou d'un ménisque qui se déplace dans un champ de défauts de mouillabilité variable peut se trouver bloquée. Il est en effet énergétiquement plus favorable pour la ligne triple de stationner sur des zones moins bien mouillées lorsque le liquide avance sur la surface solide et mieux mouillées lorsque le liquide recule, c'est-à-dire se rétracte de la surface solide. Il existe donc une hystérésis de mouillage bornée par un angle d'avance maximum et un angle de recul minimum dont les valeurs dépendent de la position de la ligne triple sur les défauts de la surface. Cette hystérésis est beaucoup plus facile à

mesurer qu'un angle de contact d'équilibre, mais elle est beaucoup plus difficile à interpréter, car maintenant ce sont les parties de la surface sur lesquelles la ligne triple repose qui vont définir l'angle de contact macroscopique. Pour pouvoir quantifier l'effet des hétérogénéités sur le mouillage, nous avons donc entrepris des expériences sur des surfaces hétérogènes les plus simples possible.

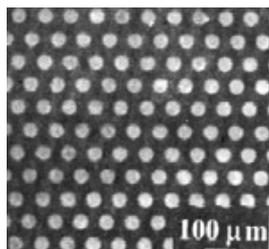
À partir de silicium monocristallin, nous avons préparé des surfaces planes et chimiquement binaires constituées de silicium et de silice (voir figure 5). L'une de ces deux phases est distribuée sous forme d'un réseau hexagonal de disques dont le diamètre et l'écartement sont modulés de façon à changer la fraction surfacique de l'une des phases. En comprimant et étirant des ponts liquides d'étain formés entre deux de ces substrats modèles binaires Si-SiO₂, il est possible de déplacer leur ligne triple de façon contrôlée. Nous avons ainsi pu montrer pour la première fois que les disques ne bloquent la ligne triple que dans une seule direction : en avance lorsque les défauts sont moins bien mouillés que la surface/matrice et en recul lorsqu'ils sont mieux mouillés. La relative simplicité de l'hétérogénéité des surfaces explorées a permis de proposer une quantification de l'hystérésis de mouillage basée sur la longueur de ligne triple sur les défauts [18]. Il faut noter que pour réaliser de telles mesures, de nouvelles techniques en environnement contrôlé (vide ou gaz neutre) et à haute température ont été développées pour permettre de déplacer la ligne triple d'une goutte ou d'un ménisque à une vitesse très faible (micron/min).

Lorsqu'une surface est chimiquement homogène, comme celle d'un monocristal, mais rugueuse, l'interprétation des expériences se complique car chaque changement local de pente de la surface à l'échelle de la rugosité correspond à un changement local de mouillabilité (l'angle de contact dans un plan horizontal d'une surface solide inclinée d'un angle α est égal à $\theta + \alpha$ [20]). À cela s'ajoute le fait qu'à un changement d'orientation d'une surface cristalline correspond un changement de mouillabilité additionnel [21]. Une surface rugueuse réelle est donc hétérogène sur plusieurs échelles de longueur, du nanomètre à la centaine de microns, et les défauts sont tellement proches, voire contigus, qu'ils agissent de manière coopérative.

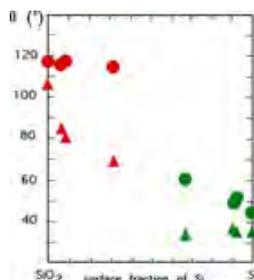
Il s'avère donc impossible de créer une rugosité contrôlée s'approchant un tant soit peu d'une rugosité réelle. De ce fait, nous avons décidé de travailler à la fois sur des surfaces réelles et sur des surfaces de « rugosité » extrêmement simple.

Nous avons d'abord mesuré l'hystérésis de mouillage de différents métaux liquides (Al, Sn, Cu) sur des surfaces de saphir (alumine monocristalline) de rugosité croissante mais aléatoire [22]. Deux effets majeurs ont été identifiés : (1) une hystérésis de mouillage beaucoup plus large que pour des surfaces ne contenant que des défauts chimiques, et qui, si l'angle de contact de Young (sur la surface parfaitement lisse) est suffisamment faible, croît avec la rugosité, et (2) l'apparition de poches de gaz submicroniques aux interfaces liquide/solide très rugueuses lorsque le mouillage intrinsèque correspond à des angles de contact élevés. Le liquide n'épouse plus les défauts du solide, il ne pénètre plus dans les vallées les plus étroites de la surface et se retrouve en sustentation sur les sommets de la rugosité. C'est le phénomène d'interface composite qui avait déjà été observé au milieu des années 1960 [23], et que nous avons pu quantifier grâce à nos expériences (figure 5). Il a été renommé effet « feuille de lotus » ou « superhydrophobicité », lorsque

(a) Hystérésis de mouillage chimique

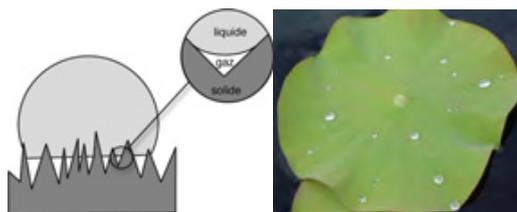


Surface binaire de disques de silicium sur une matrice de silice.

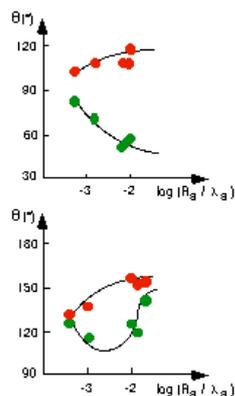


Angles de contact à l'avance (ronds) et au recul (triangles) d'une goutte d'étain sur une surface de silice avec des disques de silicium (points rouges) et une surface de silicium avec des disques de silice (points verts) en fonction de la fraction surfacique de silicium (les angles de contact de l'étain sur la silice et le silicium sont respectivement de 110° et 40°).

(b) Hystérésis de mouillage physique



Génération d'interface composite avec l'eau par une forte rugosité dans un système mal mouillant (le substrat non complètement mouillé est qualifié de superhydrophobe).



Angles de contacts de l'aluminium (en haut) et du cuivre (en bas) liquides à l'avance (points rouges) et au recul (points verts) sur une surface de saphir en fonction de sa rugosité.

Figure 5 - Angle de contact de Young et hystérésis de mouillage chimique et physique.

a) Sur une surface de SiO₂ où sont distribués des disques de silicium, l'angle de contact d'avance (ronds rouges) est constant alors que l'angle de contact de recul (triangles rouges) diminue quand la quantité de silicium augmente. À l'inverse, quand la surface matrice est du silicium, c'est l'angle de contact de recul (triangles verts) qui reste constant et l'angle d'avance (ronds verts) qui augmente avec la quantité de SiO₂. b) La rugosité du saphir peut être quantifiée par le rapport de R_g sur λ_g qui sont les hauteurs et longueurs d'onde moyennes de ses aspérités. Les graphes montrent les angles d'avance maximum (rouges) et de recul minimum (verts) mesurés pour différentes rugosités. Dans le cas de l'aluminium, typique d'un système à angle de contact inférieur à 90°, l'hystérésis augmente avec la rugosité. Dans le cas du cuivre, typique d'un système à angle de contact supérieur à 90°, une forte rugosité fait disparaître l'hystérésis car le liquide n'est plus en contact qu'avec les sommets de la rugosité et les vallées restent sèches, et l'interface solide/liquide est « composite ».

les expériences sont réalisées avec des liquides à température ambiante (voir la colonne de droite de la figure 5). Il faut noter que lorsque l'interface solide/liquide devient composite, il se produit une transition de mouillage spectaculaire lors de laquelle l'hystérésis de mouillage devient pratiquement nulle et l'angle de contact devient très grand. Des gouttes posées sur une telle surface sont très mobiles.

Le mouillage sur des surfaces rugueuses aléatoires reste à l'heure actuelle très difficile à quantifier car la rugosité existe sur plusieurs échelles, depuis la longueur capillaire jusqu'au nanomètre. Le développement d'outils de mesure de la topographie d'une surface ouvre de larges possibilités pour l'étude expérimentale de phénomènes relevant du domaine de la micro- et nanofluidique. À titre d'exemple, on peut citer un travail récent engagé à l'instigation du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Cadarache et en collaboration avec le Laboratoire de contrôle non destructif (LCND) d'Aix-en-Provence, dont l'objectif a été de déterminer l'origine des problèmes de couplage acoustique constatés lors du contrôle par ultrasons des structures immergées dans les baigns métalliques liquides des centrales nucléaires. Nous avons découvert que le problème avait pour origine la présence de poches de gaz interrompant

l'interface solide/liquide (donc un effet similaire à la « superhydrophobicité »). Le contact effectif solide/liquide a été quantifié en mesurant l'hystérésis de mouillage d'un pont liquide formé entre deux substrats de rugosité contrôlée à l'échelle du micron [24]. Il a ainsi pu être montré qu'une discontinuité d'interface solide/liquide de l'ordre de 5 % atténue dramatiquement la propagation des ultrasons de 90 % [25] !

Le mouillage de très petites phases et l'anisotropie d'énergie d'interface

L'étude du mouillage de phases de tailles submicronique et nanométrique est d'importance capitale pour la maîtrise de la stabilité des nanomatériaux. En effet, alors qu'il faut une année, à température ambiante, à un atome pour diffuser d'un côté à l'autre d'une particule d'or de 10 nm, il ne lui faut que 30 secondes lorsque la particule fait 10 µm [26] ! Il faut donc s'attendre à voir les interfaces de petites phases en contact avec des solides se mettre à l'équilibre chimique, structural et capillaire en quelques minutes, en particulier lorsque la température atteint plusieurs centaines de degrés. Nous avons eu l'occasion d'observer *in situ* ces phénomènes de mise en équilibre capillaire lorsque nous avons étudié le mouillage de gouttelettes submicroniques de gallium sur la surface d'un monocristal de plomb de quelques microns (figure 6). Nous avons constaté que la morphologie et la localisation de petites phases dépend essentiellement de l'anisotropie des énergies des interfaces avec les solides [27]. Nous avons alors poursuivi l'étude des cristaux (et des gouttes) de taille micrométrique, car ces

objets peuvent être mis à l'équilibre par diffusion de surface dans des temps raisonnables, et ils sont observables par microscopie électronique ou microscopie à champ proche. Le travail réalisé jusqu'à présent sur les petits objets remet en question deux hypothèses simplificatrices : (1) le schéma classique de la goutte posée selon lequel l'interface avec le solide et sa surface restent systématiquement coplanaires, et (2) l'isotropie des énergies et la forme des interfaces. Ci-après, sont présentés deux exemples qui illustrent la démarche que l'on peut adopter pour investir ce domaine de recherche sur les nanomatériaux.

De la forme d'équilibre du substrat sous un cristal ou une goutte

La coplanarité de la surface du solide et de l'interface solide/liquide ou solide/solide classiquement admise lorsqu'une goutte ou un cristal est posé sur un solide (schéma de la figure 1) n'est qu'une hypothèse simplificatrice qui n'est plus valide lorsque ces interfaces solide/phase condensée peuvent atteindre rapidement leurs formes d'équilibre. C'est ce que nous avons observé pour des gouttelettes de plomb sur du cuivre [28] ou des cristaux de cuivre sur saphir (Al₂O₃) [29]

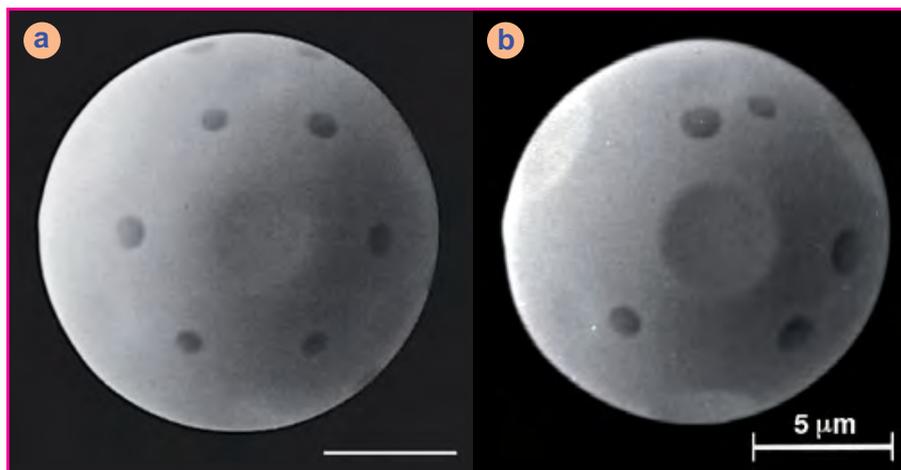


Figure 6 - Anisotropies de mouillage et d'énergie de surface.

L'anisotropie de mouillage pilote la position de gouttes de gallium (gris foncé) sur un monocristal de plomb (gris clair) dont l'énergie de surface est anisotrope.

a) En dessous de 560 °K, les gouttes sont centrées sur les orientations {210} dont l'énergie libre de surface est la plus élevée (et où le mouillage est le meilleur) ; b) au-dessus de 560 °K, la préfusion de surface de plomb « efface » l'anisotropie de mouillage sur les parties arrondies du cristal de plomb, et l'on assiste à la coalescence des gouttelettes de gallium [27].

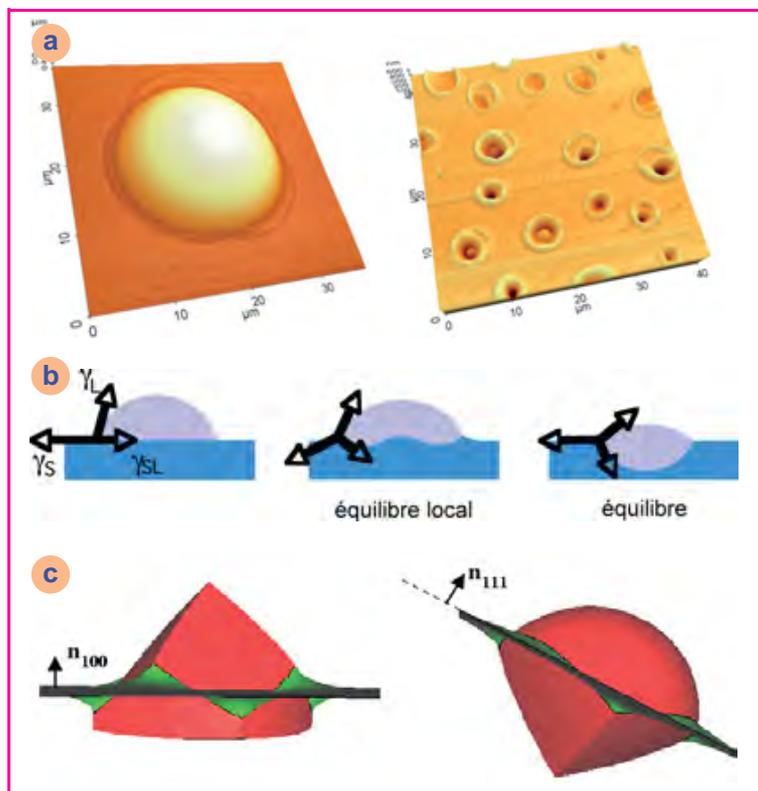


Figure 7 - Arêtes de mouillage et formes de particules à une interface.

a) Arêtes de mouillage dans le système Pb-Cu (images AFM) ; à gauche, arêtes de mouillage sur le pourtour d'une goutte de plomb solidifiée, de 20 microns de diamètre de contact, sur une surface de Cu(100) ; à droite, ensemble d'arêtes de mouillage laissées dans le cuivre par des gouttes de plomb d'environ 1 micron, après leur évaporation [28].

b) Schéma de la mise en équilibre de l'interface solide/liquide, passant par la formation d'arêtes de mouillage dans le cas de surfaces et interfaces isotropes.

c) Formes calculées de particules anisotropes à un joint de grains isotrope (vert). À la périphérie de la particule, du fait de son facettage, le joint de grains n'est plus dans un plan.

(figure 7a). Les principales étapes du processus de mise à l'équilibre de l'interface avec le solide dans le cas où les énergies de toutes les interfaces seraient isotropes sont schématisées sur la figure 7b. La première étape est la formation d'arêtes de mouillage à la ligne triple pour assurer

l'équilibre local de la somme vectorielle des énergies d'interfaces qui doit être nulle [30]. C'est un phénomène analogue à la gravure de sillons intergranulaires observée lorsqu'un joint de grains émerge à la surface d'un solide [31]. Ces arêtes évoluent sous l'effet de la diffusion dans le liquide, qui est le mécanisme par lequel elles se forment, et de la diffusion à la surface du solide qui est le mécanisme qui les « efface ». *In fine*, pour ce cas où nous avons supposé les énergies d'interface et des surfaces isotropes, la forme d'équilibre de l'interface est une portion de sphère (figure 7b) et le solide est censé tendre vers la forme d'une lentille, comme celle prise par une goutte d'eau posée à la surface de l'huile.

L'impact de ces résultats sur les mesures de mouillage et la forme d'équilibre de petites phases supportées est majeur. Les changements morphologiques observés ne peuvent pas être négligés ; ils se produisent à des températures bien inférieures aux points de fusion des substrats ($< 0,5 T_f$) et en des temps relativement courts (moins d'une heure). Il est clair que ces phénomènes devront être pris en compte dans des études impliquant des particules nanométriques. Par exemple, ils pourraient intervenir sur les propriétés catalytiques de nanoparticules métalliques déposées sur des oxydes.

Forme d'équilibre d'une particule à un joint de grains et anisotropie

La morphologie d'équilibre d'une particule à une interface se complique lorsque les énergies d'interface et/ou de surface sont anisotropes, ce qui est intrinsèquement lié à la cristallinité des solides. En particulier, une surface ou une interface avec un solide peut être facettée, ce qui impose une forme d'interface avec des parties planes [21]. En collaboration avec W.C. Carter (MIT, Cambridge, États-Unis), nous avons étudié la forme tridimensionnelle de particules anisotropes et de l'interface où elles résident. Nous avons calculé que la forme d'une interface (surface ou joint de grains) autour de particules facettées qui y sont attachées n'est pas plane (figure 7c) [32]. Les conséquences de ce résultat sont nombreuses, que ce soit dans le cas des joints de grains, pour lesquels il faudrait probablement revisiter le problème de leur ancrage par des précipités au cours de leur migration (« Zener pinning »), ou encore, dans le cas de particules facettées attachées à une surface, où nous pouvons penser tirer parti des courbures qu'elles génèrent dans le plan de cette surface pour les auto-organiser.

Conclusion

Les études couplées de la chimie des interfaces et de la physique du mouillage sont au centre de sujets de recherche d'une grande richesse pour comprendre la microstructure et les propriétés des matériaux multiphasés et en contrôler l'élaboration. Les travaux de ce type nécessitent d'associer des compétences dans des domaines très variés de la science des matériaux. L'interdisciplinarité permet de réduire la complexité d'un problème à un ensemble de questions simples sur lesquelles on peut travailler en étudiant des systèmes modèles permettant de répondre

à chacune des questions posées. Les outils théoriques tels que la thermodynamique sont indispensables à la compréhension et la rationalisation des phénomènes étudiés dans les systèmes modèles. Enfin, l'analyse interdisciplinaire des problèmes posés pour les applications reste une source intarissable de nouvelles recherches sur les matériaux.

Références

- [1] Baram M., Chatain D., Kaplan W.D., Nanometer-thick equilibrium films: the interface between thermodynamics and atomistics, *Science*, **2011**, 332, p. 206.
- [2] a) Chatain D., Rivollet I., Eustathopoulos N., Adhésion thermodynamique dans les systèmes non-réactifs métal liquide-alumine, *J. Chim. Phys.*, **1986**, 83, p. 561 ; b) *ibid*, Estimation du travail d'adhésion et des angles de contact dans les systèmes non-réactifs métal-oxyde ionocovalent, *J. Chim. Phys.*, **1987**, 84, p. 201.
- [3] Chatain D., Coudurier L., Eustathopoulos N., Wetting and interfacial bonding in ionocovalent oxide-liquid metal systems, *Rev. Phys. Appl.*, **1988**, 23, p. 1055.
- [4] a) Chatain D., Chabert F., Ghetta V., Fouletier J., New experimental setup for wettability characterization under monitored oxygen activity. I. Role of oxidation state and defect concentration on oxide wettability by gold, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76, p. 1568 ; b) *ibid*, II, Wettability of sapphire by silver-oxygen melts, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, 77, p. 197.
- [5] Cahn J.W., Critical point wetting, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, p. 3667.
- [6] Egly I., Ratke L., Kolbe M., Chatain D., Curiotto S., Battezzati L., Johnson E., Pryds N., Interfacial properties of immiscible Co-Cu alloys, *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, p. 1979.
- [7] Chatain D., Wynblatt P., Experimental evidence for a wetting transition in liquid Ga-Pb alloys, *Surface Science*, **1996**, 345, p. 85.
- [8] Serre C., Wynblatt P., Chatain D., Study of wetting-related adsorption transition in the Ga-Pb system. 1. Surface energy measurements of Ga-rich liquids, *Surface Science*, **1998**, 415, p. 336.
- [9] Serre C., Chatain D., Wynblatt P., Muris M., Bienfait M., Surface energy, adsorption and wetting transitions in ternary liquid alloys, *Mater. Mater. Trans.*, **2001**, 32A, p. 2851.
- [10] Tang M., Carter W.C., Cannon R.M., Grain boundary transitions in binary alloys, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 075502.
- [11] Dillon S.J., Tang M., Carter W.C., Harmer M.P., Complexion: a new concept for kinetic engineering in materials science, *Acta Materialia*, **2007**, 55, p. 6208.
- [12] Egly I., Herlach D.M., Kolbe M., Ratke L., Reutzel S., Perrin C., Chatain D., Surface tension, phase separation and solidification of undercooled cobalt-copper, *Adv. Eng. Mater.*, **2003**, 5, p. 819.
- [13] Curiotto S., Battezzati L., Johnson E., Pryds N., Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu-Co-Ni alloys, *Acta Materialia*, **2007**, 55, p. 6642.
- [14] Antion C., Chatain D., Surface and interface energies of binary subregular liquid alloys and wetting transitions, *Surface Science*, **2007**, 601, p. 2232.
- [15] Nicholas M.G., Old C.F., Liquid metal embrittlement, *J. Mater. Sci.*, **1979**, 14, p. 1.
- [16] Joseph B., Picat M., Barbier F., Liquid metal embrittlement: a state-of-the-art appraisal, *European Physical Journal - Applied Physics*, **1999**, 5, p. 19.
- [17] a) Wynblatt P., Chatain D., Anisotropy of segregation at grain boundaries and surfaces, *Metallurgical and Materials Transactions*, **2006**, 37A, p. 2595 ; b) *ibid*, **2007**, 38A, p. 438.
- [18] De Jonghe V., Chatain D., Experimental study of the wetting hysteresis on surfaces with controlled geometrical and/or chemical defects, *Acta Metallurgica et Materialia*, **1995**, 43, p. 1505.
- [19] Cassie A.B.D., Baxter S., Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, p. 546.
- [20] Eick J.D., Good R.J., Neumann A.W., Thermodynamics of contact angles. II. Rough solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **1975**, 53, p. 235.
- [21] Chatain D., Anisotropy of wetting, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2008**, 38, p. 45.
- [22] De Jonghe V., Chatain D., Rivollet I., Eustathopoulos N., Contact angles hysteresis due to roughness in four metal/sapphire systems, *J. Chim. Phys.*, **1990**, 87, p. 1623.
- [23] Dettré R.H., Johnson R.E. Jr, Contact angle, in Wettability and adhesion, *Adv. Chem. Ser.*, **1964**, 43, p. 136.
- [24] Chatain D., Lesueur C., Baland J.-P., Wetting of Pb on oxidized micropatterned Si wafers, *Langmuir*, **2006**, 22, p. 4230.
- [25] Paumel K., Moysan J., Chatain D., Corneloup G., Berton J.L., Baqué F., Modelling of ultrasound transmission through a solid-liquid interface comprising a network of gas pockets, *J. Appl. Phys.*, **2011**, 4, p. 044910.
- [26] Min Y., Akbulut M., Kristiansen K., Golan Y., Israelachvili J., The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, p. 527.
- [27] Cheng W.C., Chatain D., Wynblatt P., Observations of anisotropic wetting in solid-liquid Pb-Ga alloys, *Surf. Sci.*, **1995**, 327, p. L501.
- [28] Chatain D., Galy D., Epitaxy of Pb crystal on Cu, *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, p. 7769.
- [29] Ghetta V., Chatain D., Morphologies adopted by Al₂O₃ single-crystal surfaces in contact with Cu droplets, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, 85, p. 964.
- [30] Saiz E., Tomsia A.P., Cannon R.M., Ridging effect on wetting and spreading of liquids on solids, *Acta Mater.*, **1998**, 46, p. 2349.
- [31] Mullins W.W., Theory of thermal grooving, *J. Appl. Phys.*, **1957**, 28, p. 333.
- [32] Siem E.J., Carter W.C., Chatain D., The equilibrium shape of anisotropic interfacial particles, *Philosophical Magazine*, **2004**, 84, p. 991.



Dominique Chatain

est directrice de recherche au CNRS, responsable du département NanoMatériaux et Réactivité au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM)*. Elle a reçu la **Médaille d'argent du CNRS en 2010**.

* Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, CINaM-CNRS UPR 3118, Campus de Luminy, case 913, F-13288 Marseille Cedex 09.
Courriel : chatain@cinam.univ-mrs.fr



L'Actualité Chimique

SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Abonnement 2012 (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**	
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger	(pour les lycées et les institutions)	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 400 €	<input type="checkbox"/> 400 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 400 €	<input type="checkbox"/> 400 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 400 €	<input type="checkbox"/> 400 €

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

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

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie : 32 €
- Chimie et société (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 32 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 32 €
- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (déc. 2009) : 15 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 15 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 15 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane (2004) : 15 €
- Chimie et environnement (2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (2003) : 15 €
- Les isotopes stables (2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (2002) : 15 €
- Les matériaux (2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? (2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire (2001) : 15 €
- La femtochimie (2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain (2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (1999) : 15 €



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2011 ; 20 € à partir de 2011
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander chez votre libraire
ou directement sur www.edition-sciences.com



Bon de commande

Nom Prénom

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

Code Postal Ville Pays

Tél Fax Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

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

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

adhesion@societechimiquedefrance.fr - www.lactualitechimique.org

À partir du 14 décembre 2011

Regards sur la chimie

Des innovations pour aujourd'hui et demain.



Musée des arts et métiers
60, rue Réaumur
75003 Paris
Métro : Arts et métiers
ou Réaumur-Sébastopol

L'exposition "Regards sur la chimie" des deux photographes Aldo Soares et Nicolas Guerbe revisite la célèbre maxime attribuée à Lavoisier :

"Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme"

Une fresque de triptyques aux thèmes aussi variés que la santé, la beauté, l'environnement, l'énergie ou les transports, qui ont l'ambition de véhiculer un message scientifique et citoyen.