

l'actualité chimique

Mensuel - Janvier 2013 - N° 370

Verre, arts de la table et chimie

Et aussi :

**Les carbènes stables :
de puissants outils pour les chimistes**

Hépatite C : vers des traitements plus efficaces

Léon Velluz... alias *Chemicus*



Société Chimique de France



Fondation de la Maison de la Chimie





Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS

UPR 8241 - CNRS

Une recherche fondamentale de haut niveau en chimie moléculaire des éléments de transition et des hétéroéléments



Chimie catalyse, développement durable

Dendrimères phosphorés - Catalyse

énantiosélective - Chimie en milieux non usuels - Fonctionnalisation catalytique du méthane - Carbo-mères - Nanotubes de carbone, graphène - Chimie supramoléculaire - Chimie organométallique des groupes 4 et 5 - Complexes σ et hydrofonctionnalisation catalytique - Carbènes N-hétérocycliques - Réduction du dioxyde de carbone

Chimie et matériaux

Complexes de coordination et propriétés physiques - Nano-

matériaux - Propriétés physiques moléculaires - Conducteurs moléculaires et polymères conducteurs - Chimie des nanoparticules - Transferts électroniques

Chimie et santé

Antiviraux - Chimie des métallo-porphyrines - Antituberculeux -

Rôle des métaux dans les maladies neurodégénératives (Alzheimer) - Nouveaux antipaludiques - Antitumoraux

Services scientifiques et techniques

Diffraction des

rayons X - Analyse élémentaire (CPG, SM et ICP) - Analyse thermique - Atelier - Centre de ressources documentaires - Electrochimie - Informatique - Magasin général - Microscopie électronique - Modélisation moléculaire - Spectrométrie de masse - Spectroscopie Mössbauer - Spectroscopie de RMN - Spectroscopie vibrationnelle et électronique - Mesures magnétiques - Valorisation

Chiffres clés

Personnel :

- 44 chercheurs, 37 enseignants-chercheurs
- 50 ingénieurs, techniciens ou administratifs
- 54 doctorants, 110 stagiaires dont 36 post-doctorants

Sur la période 2005-2011 :

- 1226 publications de rang A
- 29 chapitres de livres
- 61 thèses
- 480 conférences ou séminaires donnés par les personnels du LCC dans le monde entier

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS

205 route de Narbonne - 31077 Toulouse CEDEX 4 - France

Tél : +33 (0)5 61 33 31 00 - Fax : +33 (0)5 61 55 30 03

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

direction@lcc-toulouse.fr



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Gérard Férey

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

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Gérard Férey, 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, V. Lucas, P. Massiani, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdagner, 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

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
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, www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 2

© SCF 2013 - Tous droits réservés

Dépôt légal : janvier 2013

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 2013 - 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 : abonnement inclus

dans la cotisation ou à tarif préférentiel

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)



En avant !

Chers Membres,

Une nouvelle année et une nouvelle mandature de trois ans commencent, et nous présenterons nos meilleurs vœux, pour vous-même comme pour tous vos proches, tant sur le plan personnel que sur le plan professionnel, mais également vous remercier pour la confiance que vous nous accordez en nous élisant ou réalisant pour les trois ans qui viennent.

Vos attentes sont nombreuses et plus que légitimes. Nous souhaitons donc placer cette mandature sous un triple signe : d'abord apporter une meilleure réponse aux attentes concrètes de chacun de vous et tout faire pour assurer une remontée du nombre de nos adhérents. Ensuite, opérer un rapprochement plus étroit des différentes composantes de notre organisation, notamment vis-à-vis des jeunes et avec eux. Enfin, renforcer de façon plus marquée et plus visible le positionnement de la Société Chimique de France comme interlocuteur privilégié et reconnu des différentes institutions et décideurs, tant au niveau français qu'au niveau international. Les trois axes de notre action nécessitent le soutien de vous tous, et nous n'hésiterons pas à vous solliciter via les entités opérationnelles de la SCF (Divisions, Sections régionales et Groupes) ou dans certains cas directement.

La tâche est vaste et ardue. Il s'agira notamment de concrétiser dans la réalité du quotidien les nombreuses et excellentes idées et suggestions qui ont été émises par tous les responsables des entités opérationnelles lors de nos séminaires, notamment lors du dernier séminaire SCF 3 fin novembre dernier. Une communication sur les débats et propositions de SCF 3 sera faite d'ici fin janvier. Ces

actions ne pourront bien évidemment voir le jour et être réalisées qu'avec l'aide de vous tous, mais nous savons que nous pouvons compter sur chacune et chacun d'entre vous. Et n'oublions pas que nous avons en fait la chance d'avoir déjà une SCF dynamique et très performante, qui possède de nombreux atouts sur lesquels nous pouvons bâtir sans problème l'avenir que nous voulons nous donner.

Le monde est certes en profonde mutation à tous les niveaux, et la conjoncture, notamment en Europe et en France, est assez morose, voire même assez déprimée, mais il convient de toujours garder à l'esprit deux paradigmes importants. D'une part, tout changement et toute remise en cause des modèles actuels comportent, à côté des risques que chacun, de façon naturelle, a tendance à percevoir, de nombreuses opportunités qu'il nous appartient en fait de savoir saisir. D'autre part, quelles que soient les évolutions du monde à venir, il est clair que l'importance et la place de la chimie, qui a déjà tant contribué au bien-être de tous et qui concourt à apporter des solutions aux nombreux défis du monde d'aujourd'hui, seront demain encore plus grandes qu'aujourd'hui.

En tant que nouveau Bureau, avec l'aide des chargés de mission, du Conseil d'administration et de tous les responsables des entités opérationnelles, ainsi qu'avec l'aide de tous ceux qui souhaiteront s'impliquer plus avant à nos côtés et que nous espérons très nombreux, nous avons des objectifs ambitieux pour la SCF, mais, pour cela, nous avons besoin de vous : un grand merci d'avance pour votre implication et votre soutien.

En vous renouvelant tous nos meilleurs vœux pour cette nouvelle année 2013,

Le Bureau de la SCF

Message de Gérard Férey

À la suite de la démission de Paul Rigny de son poste de rédacteur en chef, le nouveau Bureau de notre association m'a demandé si j'accepterais d'assurer l'intérim de cette fonction pendant le temps de recherche d'un successeur.

Parce que, malgré mon éloignement récent, je suis toujours aussi concerné par le dynamisme et la pérennité de notre société savante, j'ai accepté de m'engager pour cette période d'intérim au service de nos adhérents.

Je le fais, malgré un emploi du temps très chargé. Dans mon esprit, il est par contre parfaitement clair que cette mission au service de la communauté ne s'inscrira en aucun cas dans la durée. J'estime à quatre mois ce passage de témoin. D'ici là, le Bureau aura trouvé un nouveau rédacteur en chef, et ce sera à cet autre collègue que reviendra, avec l'équipe de la rédaction et en lien étroit avec le Bureau, l'importante responsabilité de la vie de *L'Actualité Chimique*, l'organe de communication de la SCF.

Je lui souhaite d'avance tout le courage et l'ambition nécessaires pour continuer de mener à bien cette entreprise, et aviver encore plus l'intérêt de nos lecteurs, auxquels j'adresse ici un amical salut.

Éditorial	1
En avant !, par le Bureau de la SCF	1
Clin d'œil étymologique	3
À propos du butane, par P. Avenas	3
Chroniques	4
Cette « chère » transition énergétique, par J.-C. Bernier	4
À propos de	6
La chimie et ses méthodes à l'assaut de Mars, par R.A. Jacquesy	6
Comment ça marche ?	8
Bon repas ne va pas sans belle vaisselle ! Formulation et traitements de surface du verre des arts de la table, par C. Pierlot, A. Facqueur, M.-N. Maillet, F. Rochepeau et O. Rahimi	8
Chimie des aliments et du goût	15
Bioactivité et effet de matrice : un aliment est un système physico-chimique bioactif, par H. This	15
Recherche et développement	20
Grand prix de la SCF	
Les carbènes stables : des curiosités de laboratoire devenues de puissants outils, par M. Soleilhavoup, M. Melaimi, D. Martin et G. Bertrand (Prix Achille Le Bel 2010)	20
Proline and pyrrolidine derivatives: new drug candidates for hepatitis C treatment, par C. Nájera (Prix franco-espagnol 2010) et J.M. Sansano	28
Enseignement et formation	31
Les travaux pratiques	
Synthèse et caractérisation d'un complexe organique du bore hautement fluorescent, par L. Fournier et M. Emond	31
Histoire de la chimie	36
Eugène Grandmougin : le regard d'un Alsacien sur la chimie française face à l'après-guerre (1916-1919), par J.M. Chézeau	36
Léon Velluz (1904-1981) : recherche pharmaceutique et histoire de la chimie, par J. Fournier	42
Manifestations	47
Le « Young Investigator Workshop » : une initiative européenne soutenue par la SCF, par J.-F. Poisson et M. Smietana	47
En bref	49
Livres et médias	54
Agenda	61
Actualités de la SCF	62
Un point sur	63
Les mousses, par M. Adler	63



Couverture :
© Fotolia.com/Sergey.
Conception graphique réalisée par Mag Design (www.magdesign.info).

Index des annonceurs

EDIF	p. 41	EuCheMS	encart	Idenix	p. 19
EDP Sciences	p. 46, 60	ICMCB	p. 53	LCC	2° de couv.



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

À propos du butane

Voilà bien un nom connu de tous, même de ceux qui ne font pas de camping ! Mais connaît-on son origine ? L'un des mérites de l'étymologie est de révéler parfois des liens inattendus entre des mots employés dans des contextes très différents : en l'occurrence, on ne s'attend peut-être pas à trouver ici le nom d'un animal familier caché sous le terme de *butane*.

L'histoire commence au début du XIX^e siècle avec les travaux sur les corps gras du chimiste Eugène Chevreul, né en 1786 et mort à l'âge respectable de 102 ans.

Un nom prédestiné



Quel rapport entre Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) et le chevreuil... ? (chevreuil : © Sylvain HAYE CC BY SA 1.0).

Le nom de famille *Chevreul* fut sans doute à l'origine un sobriquet désignant un homme agile comme un chevreuil, du latin *capreolus* « chevreuil », dérivé de *capra* « chèvre ». Or, dans son étude des années 1810 sur la composition des corps gras, Chevreul nomme respectivement *acide caproïque* et *acide caprique* deux des constituants du beurre, à cause de leur odeur de chèvre caractéristique. Plus tard, on s'apercevra que l'acide nommé « caprique » était en fait un mélange de deux acides, auxquels on a conservé le nom d'acide *caprique* pour l'un, et qu'on a nommé *acide caprylique* pour l'autre.

En définitive, nous connaissons aujourd'hui grâce à Chevreul les acides *caproïque* (à six carbones), *caprylique* (à huit carbones) et *caprique* (à dix carbones), et l'on voit ainsi quatre noms dont le rapport avec la chèvre est transparent.

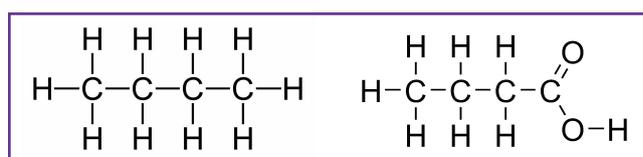
Mais ceci ne nous dit rien sur le nom du *butane* et sur l'animal qui s'y cache...

Une recherche sur le beurre

Les travaux de Chevreul lui ont permis d'isoler également l'acide gras à quatre carbones, qu'il a nommé *acide butyrique* (il écrivait alors <butirique>) (voir *figure*), dérivé du latin *butyrum* « beurre », à cause de son odeur caractéristique de beurre rance. Par la suite, l'élément *but(y)-* a été repris pour former les noms des molécules à quatre carbones, dont, avec le suffixe *-ane* des alcanes, celui du *butane* (*butane* en anglais, *Butan* en allemand, *butano* en espagnol).

Du latin *butyrum* vient le nom du beurre : en anglais *butter*, en allemand *Butter* (de l'anglais) et en français *beurre*, avec la disparition du *t* de *butyrum* (que les linguistes nomment « chute de la consonne intervocalique », un phénomène habituel en français). De ce fait, le lien entre les noms du butane et du beurre est plus visible en anglais et en allemand qu'en français, cependant qu'il est carrément insoupçonnable en espagnol, où le beurre se dit *mantequilla* (d'origine incertaine, sans rapport avec le nom latin du beurre).

Mais nous n'avons toujours pas le nom de l'animal recherché !

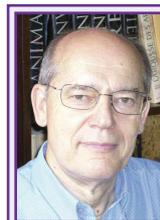


Le butane et l'acide butyrique.

Du fromage au beurre

C'est l'étymologie du latin *butyrum* « beurre » qui donne la solution, car ce nom est emprunté au grec *bouturon*, formé des éléments *bou-* et *-turon*, où *-turon* dérive du grec *turos* « fromage » et *bou-* dérive du grec *bous* « bovin, bœuf ou vache », ici « vache » bien sûr. Le grec *bouturon* signifie donc étymologiquement « fromage de vache » et l'on découvre que c'est finalement la vache qui se cache sous le nom *butane*.

Étymologiquement, parler du *beurre de vache* relèverait en quelque sorte du pur pléonasme, alors que parler du *beurre de chèvre*, étudié aussi par Chevreul, serait incongru ! Mais heureusement, c'est l'usage qui prime sur l'étymologie.



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
Courriel : pier.avenas@orange.fr

Cette « chère » transition énergétique



Le gouvernement a lancé fin novembre le grand débat sur la transition énergétique, débat qui a d'ailleurs commencé autour de la composition du comité de pilotage et marqué par l'ostracisme d'associations de défense de l'environnement refusant d'y voir siéger des acteurs du nucléaire et de l'industrie (sic). Il y a deux points qui font cependant consensus :

- Le changement climatique : malgré la déception du sommet de Doha, tout le monde s'accorde sur une augmentation de la température pouvant atteindre 4° C en 2100 et une forte élévation du niveau des océans. Sont en cause une influence cosmologique, mais surtout l'élévation des concentrations des gaz à effet de serre (GES).

- L'épuisement des ressources carbonées non renouvelables : certains nous disent que nous sommes déjà dans le « pic oil » pour le pétrole conventionnel, et que les perspectives offertes par le pétrole et les gaz non conventionnels ne nous apportent qu'un peu de répit, mais la certitude d'une hausse des prix à venir.

Les difficultés économiques et sociales tendent à faire passer au second plan l'exigence écologique ; la Chine a dépassé les États-Unis en émetteur de CO₂ (6 milliards de tonnes/an) et les grandes nations ne veulent pas de mesures contraignantes mettant en jeu leur compétitivité industrielle. L'Europe veut cependant maintenir ses objectifs 2020, sans parvenir à imposer mondialement le marché d'échanges des quotas de CO₂.

Le total des émissions en Europe (4 milliards de tonnes/an) est diversement partagé : si, en moyenne, c'est la production d'électricité et les transports qui sont les plus émetteurs de CO₂, la France présente un profil particulier tenant à sa production d'électricité majoritairement nucléaire et hydraulique (tableau I). Si la France veut respecter les engagements européens et ceux du Grenelle de l'environnement – réduction de 20 % des GES, 20 % d'énergies renouvelables, 20 % de gain en efficacité énergétique –, et si on y ajoute la promesse du président Hollande de réduire de 77 à 50 % la part d'électricité nucléaire, les efforts à faire ne seront pas minces.

Quels sont les leviers d'action possibles ?

• L'efficacité énergétique dans l'habitat et le tertiaire

Soit 22,5 % des émissions, avec une consommation de l'ordre de 225 kWh/m² par an en moyenne. L'objectif est de construire environ 200 000 logements par an aux normes BBC (bâtiment basse consommation : consommation inférieure à 50 kWh/m² par an) ou à énergie positive, et de rénover thermiquement d'ici 2050 les 38 millions de logements anciens, soit 400 000 par an. On estime le coût total de la rénovation thermique plus le surcoût aux constructions à environ 16 milliards d'euros (Md€) par an, avec une économie de 12 tWh (1,5 tranches nucléaire). En contrepartie, des emplois sont

évidemment créés ou conservés dans le bâtiment et l'industrie : fibres isolantes, vitrages à isolation renforcée, polymères isolants, bois traité...

• Les transports

L'automobile et les camions sont responsables de 33 % des émissions en France, essentiellement à partir de produits pétroliers importés qui représentent plus de 60 Md€/an, soit plus de 85 % du déficit commercial. C'est donc aussi un levier essentiel, dont le « down sizing » conduisant à l'hypothétique véhicule consommant 2 L/100 km peut être un objectif à long terme. La chimie et la métallurgie sont évidemment concernées sur l'allègement des structures (un gain de 100 kg fait économiser 0,6 L/100 km) : l'aluminium, les plastiques, les polymères renforcés carbone sont déjà des solutions commerciales, ainsi que les pneumatiques « basse énergie ».

Le véhicule électrique est l'autre grand pari des constructeurs automobiles, grâce aux électrochimistes (dont de très bonnes équipes françaises). Le stockage de l'énergie électrique est passé de 30 Wh/kg à 200 Wh/kg avec les batteries Li-polymère – encore loin du scandaleux 10 kWh/kg du gazoil –, mais permet à la France avec un mix électrique favorable, de n'émettre que 11 g de CO₂ par kilomètre au lieu de 160 g avec le moteur thermique. Des voix se sont élevées contre l'objectif de deux millions de véhicules électriques d'ici 2020 qui auraient exigé quelques dizaines de tranches nucléaires pour leur recharge. Le vrai calcul est tout autre : pour deux millions de véhicules parcourant comme la moyenne nationale 20 à 30 km par jour et se rechargeant tous les 100 ou 150 km, ce sont 2,5 tWh/an qui sont nécessaires, soit le quart de la production annuelle d'un réacteur. C'est aussi une économie de 2,6 Mt de CO₂ et de 1,2 Md€ sur la balance commerciale.

Faut-il régler le sort des biocarburants de première génération ? Comme nous l'avons déjà dit [1], comme beaucoup d'experts, c'est d'abord l'efficacité énergétique qu'il faut examiner. À part l'éthanol de canne à sucre et les esters d'huile végétale qui permettent d'économiser raisonnablement du GES, les autres sources consomment presque plus d'énergie pour les fabriquer qu'elles sont capables d'en fournir. Un amendement de la Commission européenne prend conscience de ce paradoxe, amenant un changement

de politique important. C'est la prise en compte de l'effet CASI – effet du changement d'affectation du sol indirect –, qui constate la hausse résultante des prix mondiaux des matières premières agricoles et les émissions de GES importantes suite à la mise en culture de nouvelles parcelles sur des zones de forêts ou de prairies. L'objectif européen d'intégration de 10 % dans les carburants est revu à la baisse à 5 % (moyenne : 4,5 % en 2012). Les producteurs français qui avaient misé sur 7 % protestent évidemment, surtout les betteraviers et la filière bioéthanol. Je pense au contraire que c'est de nature à renforcer la filière oléochimie, capable de synthèses de produits à haute valeur ajoutée de la chimie verte au lieu de brûler bêtement la matière première dans un moteur.

• Les énergies renouvelables

Si l'énergie la moins chère est celle qu'on ne dépense pas, le soleil et le vent sont gratuits, et capter l'énergie de Phébus et d'Éole semble génial. On se rappelle que l'objectif 2020 est de 20 % pour l'électricité. En France, en 2011, on est à 11,5 % (9 % hydraulique, 2,2 % éolien, 0,3 % photovoltaïque). L'État a fortement encouragé ces dernières en imposant le rachat à 8,2 cc€/kWh pour l'éolien et entre 12 et 40 cc€/kWh pour le photovoltaïque à EDF. La subvention à ces énergies est couverte par la contribution aux charges du service public de l'électricité (CCSPE), payée par les consommateurs (voir vos factures EDF). Grâce à la chimie, des pales en composites polymère-carbone de plus de 30 m et des moteurs performants comportant quelques dizaines de kilos d'aimants Nd-Fe-B équipent les éoliennes géantes. De même, la chimie du silicium et des couches minces de GCIS offrent des rendements intéressants pour les cellules photovoltaïques, en attendant les fluides et eutectiques d'échanges haute température pour le solaire thermique. Reste le problème de ces énergies intermittentes qui nécessitent une gestion renforcée des

réseaux de distribution dits intelligents (« Smartgrid ») pour faire face aux variations d'alimentation (soleil-nuage-jour-nuit et vent-temps calme-tempête) et la mise en œuvre, comme on le voit en Allemagne et en Espagne, de centrales thermiques au gaz ou au charbon pour compenser les creux de production.

Quelle réalité économique et quelle stratégie politique ?

La stratégie de la transition énergétique est complexe. L'exemple allemand qui se déroule sous nos yeux est instructif. L'abandon complet de la filière nucléaire d'ici 2022 et l'engagement de réduire les émissions de CO₂ se révèlent contradictoires. L'arrêt de huit tranches produisant 70 tWh/an est compensé par la construction de nouvelles centrales thermiques : quarante sont programmées dont les plus polluantes car fonctionnant au charbon. L'Allemagne extrait encore 70 Mt de charbon et 180 Mt de lignite dans des mines à ciel ouvert qui s'étendent fortement. Si l'indépendance énergétique et la balance commerciale sont ainsi privilégiées, c'est au détriment des émissions de GES et de métaux lourds. Il en est de même pour les grands pays : chacun détermine sa transition énergétique sur ses propres critères de l'indépendance nationale et de la compétitivité, et tant pis pour la planète.

La France a pour sa part la chance de disposer d'un prix de l'électricité assez bas : 8 à 12 cc€ TTC par kWh pour le particulier, à comparer aux 23 cc€ par kWh pour le particulier allemand. Les prix de l'électricité à la production sont variés (tableau II). La diminution de la part du nucléaire et l'introduction d'autres moyens alternatifs vont engendrer une hausse du prix pour l'utilisateur qui rejoindra sans doute la moyenne européenne à 20 cc€/kWh. Concrètement, la question du volume d'investissements nécessaires pour compenser les 154 tWh du nucléaire manquant en 2025 peut être posée. Pour l'éolien, sachant qu'une éolienne de 5 MW fournit 10 000 MWh/an, soit

0,01 tWh, il faut 25 400 éoliennes (3 700 existantes en 2012). Si elles sont terrestres, le coût est de 190 Md€ ; si elles sont offshore : 380 Md€. Pour le photovoltaïque, en adoptant le prix qu'a investi EDF EN à Toul (450 M€ pour 135 MWc sur 120 hectares), et sachant que 1 MWc fournit environ 1 000 MWh/an, il faut installer 254 000 MWc sur 226 000 ha au coût de 850 Md€. En admettant que l'on joue sur les deux tableaux, en partageant les sources éolien et photovoltaïque, c'est de l'ordre de 500 Md€ à investir, auxquels s'ajouteront le prix du démantèlement des réacteurs (20 Md€ ?) et la construction d'une vingtaine de centrales thermiques au gaz et au charbon. On notera cependant que les 154 tWh annuels pourraient être fournis par onze EPR à sécurité renforcée au coût de 88 Md€ ! Comme on le voit, la volonté de respecter les accords européens et d'aller plus loin que les accords de Grenelle en passant à 50 % d'électricité nucléaire se révèle un vrai casse-tête, avec un point positif – celui de développer une industrie alternative –, un point négatif – celui pour le consommateur de payer plus cher – et un risque : celui de diminuer la compétitivité industrielle qu'apportait un prix de l'énergie attractif. J'espère que le premier débat de la commission de la transition énergétique sera précédé d'un cours de thermodynamique, discipline neutre et non passionnelle. Je ne peux que vous inviter à suivre mes conseils : isolez vos combles et murs, remplacez vos fenêtres, achetez une voiture hybride pour vous, un véhicule électrique pour madame, et s'il vous reste quelques sous, faites l'emplette de deux pulls polaires ; vous êtes fin prêts pour la transition énergétique.

Jean-Claude Bernier,
le 12 décembre 2012



[1] Bernier J.-C., Des biocarburants pas si verts que ça, *L'Act. Chim.*, 2009, 332, p. 3.

Émission de CO ₂	Europe : 4 Mdt	France : 400 Mt
Transports	23,3 %	33,2 %
Électricité	32,1 %	11,4 %
Résidentiel-tertiaire	15,2 %	22,5 %
Industrie	14,7 %	18,7 %

Tableau I - Émissions de CO₂ par secteurs.

Type de production	Prix au kWh en centimes d'euros
Nucléaire	4 à 5
Hydraulique	2 à 8
Charbon	6 à 7
Gaz	7 à 9
Éolien terrestre	8 à 9
Éolien offshore	10 à 17
Biomasse	10 à 12
Photovoltaïque	20 à 50

Tableau II - Prix de production de l'électricité.

La chimie et ses méthodes à l'assaut de Mars

R. Agnès Jacquesy



« La Terre est le berceau de l'humanité, mais on ne passe pas sa vie entière dans un berceau » écrivait en 1911 le génie autodidacte, père visionnaire de l'astronautique, Konstanty Tsiolkovski dont le nom a été donné à un cratère lunaire. Grand admirateur de Jules Verne, il décrit en 1903, dans un ouvrage théorique, *L'exploration de l'espace cosmique*, une fusée à propergol liquide, assez puissante pour se libérer de l'attraction terrestre.

Notre satellite n'ayant pas réussi à satisfaire nos

rêves – la découverte d'une vie extraterrestre –, la planète Mars devenait l'objectif suivant, même si elle est actuellement froide et sèche, tout à fait inhospitalière. En effet, avec ses canyons, canaux, volcans visibles de la Terre, on imagine aisément qu'elle a connu des bouleversements climatologiques et que son sol regorge de minéraux dont l'étude peut éclairer l'histoire de ses derniers milliards d'années. Cette connaissance essentiellement chimique pourrait également éclairer la genèse et l'évolution de notre Terre.

Si la vie, passée ou actuelle, exige, comme on le pense, la présence d'eau, l'étude récente des volcans sous-marins et autres curiosités terrestres montre que des conditions – *a priori* défavorables – d'acidité, de température, de salinité, etc. n'empêchent nullement le foisonnement d'espèces à la chimie inattendue. Là encore, pour connaître et comprendre, la chimie est reine.

Aucun échantillon ne sera ramené de Mars (coût évalué à 2 milliards de dollars) ; ce que l'on connaît et connaîtra dans un futur proche résulte des données recueillies par des sondes en orbite dotées de caméras et de systèmes d'analyse bien connus des chimistes.

De l'eau sur Mars, c'est prouvé !

L'observation d'une surface profondément ravinée a, de longue date, convaincu scientifiques et poètes que Mars avait connu l'eau. Omega, embarqué sur la sonde Mars Express, a observé en 2004 la présence de minéraux hydratés au sein de dépôts sédimentaires. La jeune normalienne Jessica Flahaut, honorée par deux prix de thèse, a montré l'existence d'affleurements d'argiles sur plusieurs milliers de kilomètres carrés. Formés par altération aqueuse, ils sont donc les probables témoins d'un climat humide et doux, il y a quelques 4 milliards d'années. Elle a également montré la présence de dépôts riches en sulfates formés en conditions acide et aqueuse, vraisemblablement au cours d'inondations, ce que confirment les premiers résultats de la mission martienne en cours : le 27 septembre 2012, découverte de galets arrondis par une érosion vigoureuse et d'un delta d'alluvions avec dépôt de

sédiments ressemblant au relief de la Death Valley américaine ; le 4 octobre, photos d'un ancien cours d'eau !

La recherche d'eau, objectif initial, est maintenant supplantée par celle de traces qui témoigneraient d'une forme de vie, hypothèse confortée par l'existence d'un changement climatique radical avant lequel il aurait fait chaud et humide sur Mars.

Et maintenant, le Mars Science Laboratory et Curiosity

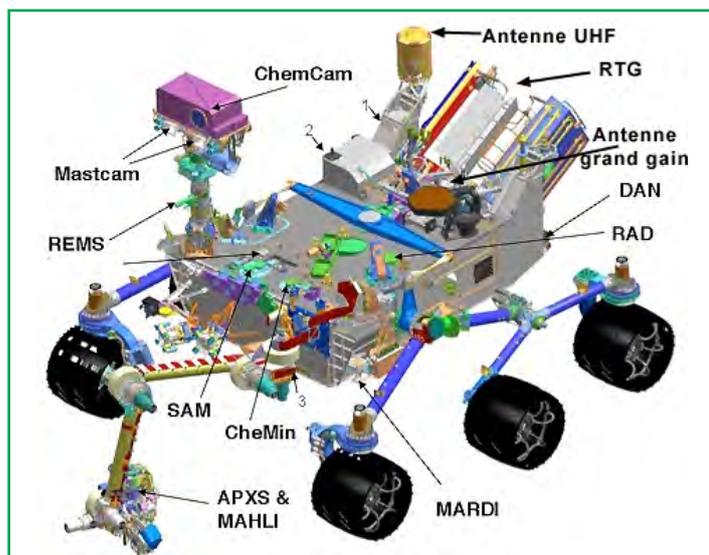
La sonde spatiale, lancée le 26 novembre 2011 par une fusée Atlas V, s'est posée le 6 août 2012. Le « rover » (astromobile en français) Curiosity transporte 75 kg de matériel scientifique, dont deux mini-laboratoires pour l'analyse des composés organiques et minéraux et un système laser pour identifier la composition des roches à distance. L'énergie est fournie par un générateur thermoélectrique à radioisotope.

L'instrumentation embarquée est conçue pour étudier la chimie du carbone sur Mars, confirmer la géologie martienne et analyser les dépôts hydrothermaux, sources potentielles de vie à l'instar de ce qui s'est passé sur notre Terre. Huit axes principaux ont été retenus, dans lesquels la chimie occupe une place privilégiée :

- recenser les composés organiques présents à la surface de Mars et établir leur distribution ainsi que leur concentration et leur éventuelle chiralité ;
- quantifier les éléments chimiques fondamentaux de la biochimie : carbone, oxygène, hydrogène, azote, phosphore et soufre ;
- identifier d'éventuelles traces de processus biologiques ;
- caractériser la composition de la surface et des couches superficielles du sol d'un point de vue minéralogique, isotopique et chimique ;
- comprendre les processus de formation et d'altération des sols et des roches ;
- déterminer le schéma d'évolution de l'atmosphère de Mars sur les quatre derniers milliards d'années ;
- établir les cycles de l'eau et du dioxyde de carbone ainsi que la distribution actuelle de ces deux molécules sur la planète ;
- mesurer le spectre large des radiations à la surface de Mars.

L'équipement scientifique pour la chimie martienne

Le CHEMCAM (« CHEMistry CAMera ») permet d'analyser à distance la nature, la composition et l'état d'altération des roches. Il utilise pour la première fois sur un engin spatial la technique d'analyse spectroscopique induite par ablation laser : un laser pulsé tire sur la roche à analyser, provoquant la fusion de sa couche superficielle et générant un plasma. La lumière de désexcitation émise dans le visible et l'ultraviolet est collectée par un télescope et envoyée à trois spectromètres qui établissent la composition chimique élémentaire de la roche. Commandé au CNES (Centre national d'études spatiales) par la NASA, la réalisation de CHEMCAM a été confiée au Centre d'étude spatiale des rayonnements (CESR/Observatoire Midi-Pyrénées) de Toulouse. Celui-ci a demandé au CEA (PLANI : Plateforme LASer Nanoseconde pour



Les principaux équipements et instruments du rover Curiosity (© NASA).

applications Industrielles, Département de Physico-chimie) de réaliser les études préliminaires et la mise au point de l'instrument. La partie optique a été développée par l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (RAP, Toulouse) sur la base d'un laser développé par Thales. Les spectromètres et l'intégration de l'instrument sont placés sous la responsabilité du Laboratoire national de Los Alamos.

L'APXS (« alpha-particle X-ray spectrometer ») est un spectromètre à rayons X qui doit mesurer l'abondance des éléments chimiques lourds dans les roches et le sol. Il combine les techniques de la spectrométrie de fluorescence X et de la sonde nucléaire PIXE. L'instrument utilise le curium 244 comme source de rayons X. Il peut déterminer l'abondance relative des éléments allant du sodium au brome. La détection d'une quantité de 100 parties par million (ppm) de nickel et de 20 ppm de brome nécessite trois heures. La détection de certains éléments comme le sodium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le calcium, le fer et le soufre peut être obtenue au bout de dix minutes si leur abondance est supérieure à 0,5 %.

CheMin (« The Chemistry and Mineralogy instrument ») effectue l'analyse minéralogique d'échantillons de roches par diffraction X et fluorescence X. L'objectif est de détecter la présence de minéraux formés en présence d'eau. L'échantillon est introduit dans une capsule d'analyse située sur un carrousel comprenant 26 autres capsules utilisables. Le 17 octobre 2012, CheMin avale le premier échantillon d'une complexité et d'une variabilité géologiques plus importantes que prévues, et le 30 octobre, la diffraction X montre la similarité avec les sols basaltiques d'origine volcanique d'Hawaï (la météorite martienne récemment découverte à Tissint est une shergottite picritique, une roche magmatique [1]).

SAM (« Sample Analysis at Mars ») est un mini-laboratoire (surnommé le couteau suisse !) destiné notamment à déterminer l'habitabilité présente et passée de la planète, principalement par la recherche et la caractérisation des molécules organiques qui peuvent se trouver dans le sol martien. Il est composé de trois instruments :

- un chromatographe en phase gazeuse constitué de six colonnes, chacune dédiée à une famille de composés chimiques, effectue la séparation, éventuellement après dérivatisation automatisée. Les échantillons gazeux peuvent provenir de l'atmosphère de Mars ou du traitement thermique et chimique des échantillons solides collectés par le rover Curiosity. Ce chromatographe a été développé conjointement par le LATMOS (Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales) et le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques), deux laboratoires mixtes de recherche de l'Université de Paris et du CNRS faisant partie de l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL), sous l'égide du CNES ;

- un spectromètre de masse à quadrupôle utilisé pour analyser les gaz de l'atmosphère ou les produits obtenus thermiquement à partir d'un échantillon du sol martien (développé par le Goddard Space Flight Center, NASA) ;

- un spectromètre laser réglable qui permet d'obtenir les ratios des isotopes du carbone et de l'oxygène dans le dioxyde de carbone et dans les traces éventuelles de méthane (développé par le Jet Propulsion Laboratory, NASA) ;

SAM est situé, comme CheMin, dans la partie avant du corps du rover, avec des ouvertures débouchant sur le pont supérieur pour introduire les échantillons solides, et d'autres sur l'avant du rover pour les échantillons gazeux.

Le 2 novembre dernier, les premiers échantillons atmosphériques ne révèlent pas la présence significative de méthane, ce qui ne décourage pas les chercheurs qui avaient souligné la grande variabilité saisonnière et donc celle de la composition de l'atmosphère (c'est le printemps sur Mars). Le cycle de l'eau actuel sera mesuré à partir des sulfates minéraux (l'eau est libérée aux heures les plus chaudes et absorbée aux heures les plus froides), avec le spectromètre à rayons X APXS aidé de la caméra à microscope MAHLI.

La production d'énergie

Pour ses déplacements sur Mars et ses multiples travaux scientifiques, le rover Curiosity doit disposer d'une source d'énergie indépendante de l'éclairage naturel (durant les longs hivers martiens, les expériences Spirit et Opportunity avaient dû être arrêtées !). Elle est assurée par un générateur original, conçu et développé aux États-Unis, le MMRTG (pour « multi-mission radioisotope thermoelectric generator »). Il utilise une charge de 4,8 kg de dioxyde de plutonium PuO_2 enrichi en plutonium 238, générant une puissance initiale d'environ 2 000 W thermiques convertis nominalement en 120 W électriques par des thermocouples innovants en tellure de plomb/tellures d'antimoine, de germanium et d'argent (PbTe/TAGS en anglais), au lieu des anciens alliages silicium-germanium. Le rover dispose ainsi de 2,7 kWh/j et d'une autonomie nominale d'une année martienne, soit près de deux années terrestres. L'électricité est stockée dans deux batteries au lithium-ion rechargeables ayant chacune une capacité de 42 Ah. Un système de radiateurs comportant près de 50 m de tubes dans lesquels circule un fluide caloporteur permet de rejeter la chaleur excédentaire.

Les dernières nouvelles...

Scoop du chef de la mission, John Grotzinger, le 21 novembre 2012 : SAM aurait fourni « des données qui vont rentrer dans les livres d'Histoire ». Mais chut, il n'en dira pas plus... du moins avant le congrès de l'Union américaine de géophysique, prévu du 3 au 7 décembre. Les Français en charge, Michel Cabane (LATMOS) et Patrice Coll (LISA), sont plus attentistes : « Les données sont de très bonne qualité mais il faut encore du temps pour que nous les comprenions. »

Alors quelles nouvelles depuis ce congrès ? Espoir déçu... pour le moment ! À suivre...

Paris, le 10 décembre 2012

[1] Voir *L'Act. Chim.*, déc. 2012, 369, p. 55 (www.lactualitechimique.org/enligne_bref_art.php?cle=333).



R. Agnès Jacquesy

est membre de commissions d'évaluation des chercheurs au Ministère chargé du Développement durable. Au cours de sa carrière, elle a notamment été directrice scientifique adjointe du département Chimie, puis du département Sciences de la vie du CNRS, ainsi que directrice adjointe du PIREN (programme interdisciplinaire sur l'environnement)*.

* agnes.jacquesy@noos.fr

Bon repas ne va pas sans belle vaisselle !

Formulation et traitements de surface du verre des arts de la table

Christel Pierlot, Alain Facqueur, Marie-Noëlle Maillet, Frédéric Rochepeau et Oussama Rahimi

Résumé Matériau traditionnel, le verre est également un matériau actuel. Aujourd'hui, le secteur des verres de tables connaît d'énormes progrès grâce à la recherche et l'investissement lancés par les industries du verre. En outre, l'environnement et l'évolution de la société sont deux points très importants pris en compte dans ce développement. Dans cette optique, les traitements de surface ont été améliorés et adaptés en fonction des nouvelles utilisations. Aujourd'hui, les technologies de revêtement qui ont été développées peuvent être réparties en deux catégories : des revêtements hydrophiles utilisant par exemple une couche d'oxyde avec une activité photocatalytique et des revêtements hydrophobes. L'industrie du verre vise à travers ce développement une amélioration des propriétés de surface devenues plus strictes, en particulier la lavabilité et la durée de vie.

Mots-clés Verre creux, procédé soufflé, procédé pressé, durabilité chimique, rupture, dureté, tension superficielle, traitement par sol-gel, lavabilité, revêtements hydrophile et hydrophobe.

Abstract **No good meal without beautiful dishes: formulation and surface treatment of glass for table arts**
Although glass is a traditional material, it is still commonly used today, and the field of domestic glasses has made very huge progress thanks to research and investment launched by glass industries. In addition, great changes in our way of living and new concerns about environmental protection have been taken into account. In this context, surface coatings have been improved and adapted according to the new uses. Today, the various coating technologies which have been proposed can be ranged in two categories: hydrophilic coatings, possibly with an oxide layer which brings a photocatalytic activity, and hydrophobic coatings. The glass industry continuously tries to improve the surface characteristics, which become more and more strictly controlled in order to reach better end-use properties such as washing-up ability and lifetime.

Keywords Empty glass, blowing and pressing process, durability, hardness, superficial tension, sol-gel processing, hydrophilic and hydrophobic coating.

L'aventure du verre

L'histoire du verre est très ancienne et remonte au 5^e millénaire avant J.-C. au Moyen-Orient, où il était fabriqué à partir d'un mélange à chaud de silice (avec du sable) et de carbonate de sodium (avec du natron) ou de cendre de bois. Plus près de nous, environ 2 000 ans avant J.-C., la découverte de la canne à souffler, appelée également chalumeau, fut d'une grande importance, entraînant la naissance d'une forte industrie de verres creux. Grâce au soufflage à la canne, la fabrication de formes plus taillées et plus complexes fut possible, d'où l'apparition des premiers récipients en verre. L'Égypte, la Grèce puis les Romains sous le règne d'Auguste, firent preuve d'esprit inventif, et leurs procédés de fabrication se répandirent dans les pays conquis, notamment en Gaule.

Au XVIII^e siècle, l'art du verre prit tout son essor avec le verre de Bohême qui connut très vite une époque florissante en Europe. Dans ce verre, la concentration finale en oxyde de fer (coloré) était diluée car de la chaux (exempte de fer) était

mélangée à du sable, ce qui avait pour effet de rendre le verre plus blanc. Ce n'est qu'à la fin de ce siècle que fut développé le cristal de plomb (*figure 1*), découvert pour la première fois en Angleterre et devenu mondialement célèbre grâce aux propriétés remarquables conférées par l'oxyde de plomb : solide et massif, avec un éclat incomparable.

Fondée en 1815, la prestigieuse Verrerie Cristallerie d'Arques connaît une fabrication exclusivement manuelle jusqu'en 1932. Dès 1927, elle se développe au rythme des évolutions techniques : fabrication du verre trempé en 1958, fabrication des articles en verre opale culinaire et ménager, fabrication mécanique des verres à pied en 1960, fabrication automatique du cristal à plus de 24 % d'oxyde de plomb en 1968 (première mondiale), mise en service d'un four d'une capacité de fusion de cent tonnes de verre par jour en 1970. En 1997, cette entreprise familiale est la troisième plus importante usine de France ; devenue Arc International, elle est aujourd'hui implantée sur les cinq continents, à travers des marques célèbres comme Cristal d'Arques[®] Paris, Luminarc[®] ou encore Pyrex[®].



Figure 1 - Le cristal de plomb est transparent et clair comme le cristal de roche.



Figure 2 - Les arts de la table ont des exigences bien spécifiques concernant la qualité et la beauté du verre.

L'industrie du verre connaît actuellement une évolution riche et trouve de nouveaux débouchés, grâce notamment à l'exportation et à la valeur ajoutée apportée par la recherche.

Les différents types de verres

Plusieurs types de verre sont utilisés dans le domaine des arts de la table (*tableau 1*). Ils diffèrent par leur composition, qui conditionne les caractéristiques essentielles du matériau : densité, indice de réfraction, pureté, coefficient de dilatation, point de ramollissement et température de transformation.

- le **verre sodocalcique** est le verre le plus classique utilisé pour la vaisselle de table. Il possède un coefficient de dilatation élevé, témoignant d'une sensibilité aux variations de température ;

- le **verre fluosilicate** est un verre « technique » qui contient environ 5 % de fluor. Lors du refroidissement, se forment des cristaux de NaF, CaF₂ et BaF₂, détectables par diffraction des rayons X. Ces cristaux ont des diamètres de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible (0,5-1 μm), d'où l'aspect opalescent de ces verres. Pour la fusion de ce type de verre, on utilise exclusivement des fours électriques afin d'éviter la vaporisation du fluor et la formation de HF, qui dégrade le verre ;

- le **verre borosilicate** : l'ajout du bore entraîne la formation de microréseaux cristallins. La faible valeur du coefficient de dilatation permet une résistance accrue aux chocs thermiques et donc un séjour dans un four ménager ;

- le **verre vitrocéramique** contient du titane et beaucoup d'alumine ;

- le **cristal** est un verre qui contient du plomb (PbO > 24 %) ;

- le **cristallin** : l'appellation « cristallin » s'applique uniquement aux verres pour lesquels la somme des teneurs en PbO, BaO, ZnO et K₂O atteint 10 %.

Les matières premières du verre

La qualité requise pour les matières premières entrant dans la composition d'un verre dépend de son utilisation finale. Par exemple, pour l'élaboration des verres optiques,

on utilise des constituants de très grande pureté.

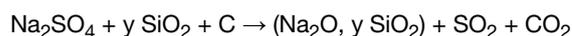
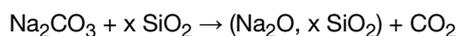
Oxydes formateurs

Ce sont les constituants, tels que SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ et P₂O₃. Par exemple, la silice SiO₂ provient essentiellement des sables qui en contiennent plus de 99 %. Le rôle de ce constituant, dont l'apport atteint jusqu'à 72 %, est de contribuer fortement à la structure vitreuse du verre. La silice forme le réseau tridimensionnel qui constitue le squelette rigide du matériau.

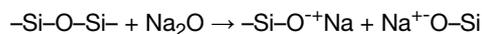
Autres oxydes jouant le rôle d'additifs

Les fondants (Na₂O, K₂O, Li₂O)

Les oxydes alcalins (Na₂O) proviennent de matières premières telles que le carbonate de sodium Na₂CO₃ ou encore le sulfate de sodium Na₂SO₄ ; ces derniers réagissent avec la silice lors de la fusion selon les réactions :



Na₂O permet d'abaisser le point de fusion du verre vers 1 350 °C. Ce fondant agit selon la réaction :



Na₂O libère ainsi deux ions Na⁺, qui s'attachent chacun à un oxygène, entraînant une rupture des ponts O-Si-O dans la structure de la silice (*figure 3*), ce qui abaisse la température de fusion T_f. Cela apporte une facilité et un gain d'énergie d'exploitation.

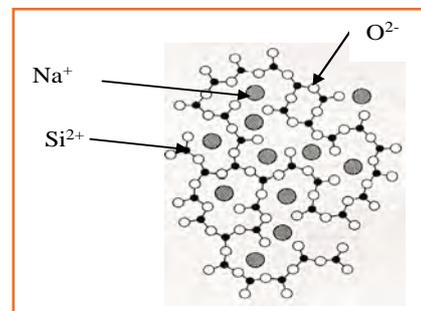
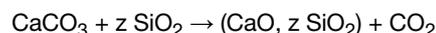


Figure 3 - Structure de la silice après insertion de Na⁺ lors de l'ajout d'un fondant (Na₂O).

Les oxydes modificateurs (CaO, MgO, Al₂O₃)

L'ajout de ces composés moyennement ioniques permet de libérer des cations qui s'insèrent de la même façon que précédemment. Ces cations brisent la continuité du réseau de façon moins brutale que précédemment ; il en résulte une stabilisation du réseau due à un abaissement de la température vitreuse T_g et de la température de fusion T_f. La température T_g est la température à laquelle la viscosité devient tellement élevée que le verre est solide et ne peut cristalliser. La réaction mise en jeu dans le cas du carbonate de calcium CaCO₃ est la suivante :



Les constituants particuliers

L'oxyde de baryum BaO est utilisé pour la fabrication de verres particuliers présentant des caractéristiques de

Tableau I - Les différents types de verre utilisés dans les arts de la table.

Type de verre	Four de fusion	Coefficient de dilatation linéaire α	Aspects	Propriétés typiques	Produits associés
Sodocalcique	À gaz conventionnel	$80-95 \times 10^{-7}$	Transparent coloré ou non	Élaboration et mise en forme faciles	
Fluosilicate	Électrique	$70-80 \times 10^{-7}$	Opalescent, blanc ou ivoire	Absence totale de porosité, légèreté, compatible avec le lave-vaisselle	
Borosilicate	À gaz conventionnel ou « mix-melted » (gaz + électrique)	$30-50 \times 10^{-7}$	Transparent ou fumé, opalescent si présence de phosphate	Bonne résistance à la température ($T \geq 800 \text{ °C}$) Faible coefficient de dilatation	
Vitrocéramique	Électrique	$2-10 \times 10^{-7}$	Transparent fumé ou blanc opaque	Non poreux, supporte un écart de température	
Cristal	Électrique	$85-90 \times 10^{-7}$	Transparent coloré ou non	Éclat avec reflet métallique (indice de réfraction parfait $\geq 1,45$)	

transmission et d'absorption. Cet effet peut être accentué par l'introduction de K_2O : cet oxyde a pour effet de déplacer la bande d'absorption due à l'oxyde de fer FeO dans le proche infrarouge vers les grandes longueurs d'onde.

L'oxyde de plomb PbO , apporté par l'introduction de minium (Pb_3O_4), entraîne une élévation de la densité car le plomb est un élément lourd (masse atomique $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$). Il permet aussi d'augmenter fortement l'indice de réfraction et la brillance des verres par le comportement de Pb^{2+} à la surface. Cet ion a en effet une polarisabilité élevée due à la présence de deux électrons célibataires $6s$ dans sa couche externe. Cette polarisation déforme la couche d'électrons à tel point que l'on peut attribuer un caractère dipolaire à l'ion. On peut aussi illustrer ce qui se passe en considérant qu'un côté de l'ion fonctionne plutôt comme Pb^0 , et l'autre comme Pb^{4+} . Ce concept aide à expliquer le comportement de la surface des verres riches en plomb. À la surface, Pb^{2+} est exposé à l'ion oxygène de l'air ambiant, ce qui lui confère un caractère métallique, et donc brillant à la surface externe.

Le saturnisme n'a concerné dans le passé que certains verriers et jamais le consommateur final car la quantité de plomb, même contenue dans des stockages de longue durée, est trop faible.

Les colorants et décolorants

L'impression de couleur du verre est due à la transmission inégale de la lumière suite à une adsorption ou une diffusion sélective. Les colorants ajoutés en très petite quantité

permettent de colorer le verre dans la masse ou d'équilibrer sa « mauvaise couleur » due aux impuretés dans son ensemble.

La coloration des verres courants est due essentiellement à la présence d'ions provenant de métaux transition (V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , $Cu...$) ou de terres rares caractérisés par des couches $3d$ ou $4f$ incomplètes. La couleur résulte des transitions électroniques induites par le champ des ligands. Elle dépend de la nature de l'élément, et surtout de son degré d'oxydation : un même élément peut en effet donner des couleurs différentes selon son degré d'oxydation (tableau II). Il est aussi possible d'induire un changement de valence de certains ions en mettant en œuvre des technologies particulières telles que la *solarisation*, qui consiste à soumettre le verre à une exposition prolongée aux rayons UV du Soleil. La solarisation est un phénomène visuellement défavorable pour les verres creux.

La décoloration vise à compenser la couleur naturelle du verre lorsque celle-ci n'est pas souhaitée. La présence d'impuretés comme le Fe_2O_3 dans le sable (environ 100 à 400 ppm) cause par exemple une légère coloration verdâtre ou jaunâtre. Pour pallier ce problème, une couleur complémentaire est ajoutée. Ainsi la couleur bleu/vert apportée par Fe^{2+} sera compensée par l'ajout de Se qui confère une couleur légèrement rosée.

Cependant, d'une façon générale, on préfère utiliser des matières premières de grande pureté. La composition est ensuite ajustée par un mélange soigneux et le tout est fondu

Tableau II - Quelques exemples de coloration du verre par des métaux de transition.

Élément	Degré d'oxydation	Couleur
Fe	+II	Bleu/vert
	+III	Jaune/orange
Co	+II	Bleu
Cu	+II (CuO)	Bleu
	Suspension colloïdale	Rouge
Cr	+III	Vert
	+VI	Jaune/vert
Ni + Cu	+II (Ni) +II (Cu)	Fumé

très lentement de manière à obtenir un verre homogène de qualité très supérieure, en particulier en termes de transparence (tableau III).

Les procédés classiques de fabrication des verres creux

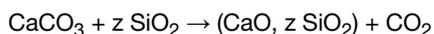
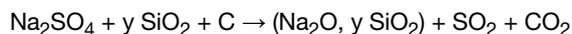
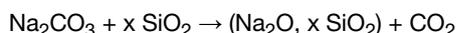
L'élaboration du verre consiste à transformer la composition initiale des différentes matières premières en une masse homogène, sans « infondus ». Puis le verre liquide est amené à une viscosité convenable afin de procéder à sa mise en forme.

En dehors des verres techniques, on distingue principalement trois types de verres : le **verre creux**, qui trouve ses applications dans différents secteurs, notamment les verres d'art de table, le **verre plat** et les **fibres de verre**. Nous ne parlerons ici que des verres creux, les deux autres types ayant des utilisations plus spécifiques.

Avant l'étape de mise en forme, le mélange vitrifiable subit trois transformations : fusion, affinage-homogénéisation et conditionnement thermique.

La fusion

Le mélange est chauffé progressivement à 1 300-1 400 °C dans des fours continus (dits à bassins). Au cours de cette montée en température, les matières premières subissent diverses transformations : déshydratation, dissociation des carbonates et des sulfates avec dégagement de gaz :



Les fours de fusion, faits de matériaux réfractaires, sont à la fois résistants aux températures élevées et à la corrosion provoquée par le lit de fusion.

L'affinage et l'homogénéisation

Les bulles de gaz se retrouvant piégées dans la masse fondue sont éliminées en augmentant la température aux environs de 1 400-1 500 °C. En outre, une homogénéisation aussi bien chimique que thermique s'opère pendant ce séjour à haute température.

Le conditionnement thermique ou « braise »

La zone de braise, appelée aussi « bassin de travail », est séparée des autres zones du four par une gorge faisant siphon. Au cours de cette phase, le verre est refroidi à une température bien inférieure à la température d'affinage et permet d'augmenter la viscosité du verre en vue de faciliter la mise en forme.

La mise en forme du verre creux

Les procédés utilisés sont le **soufflage**, le **pressage à chaud** ou une combinaison des deux :

- *Le procédé soufflé-soufflé* est une technique qui nécessite une faible viscosité. Une quantité du verre en fusion correspondant à un produit verrier, « la paraison », arrive à l'entrée du moule. Puis de l'air comprimé injecté pousse le verre vers le bas et le plaque sur les parois du moule. Le produit est maintenu sur plaque d'attente dans un flux de ventilation, puis libéré et évacué vers l'arche de recuisson (figure 4).

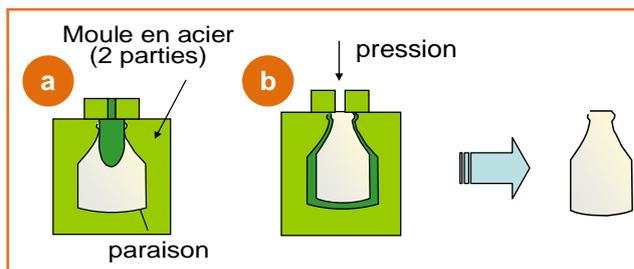


Figure 4 - Procédé soufflé-soufflé de fabrication de verre creux : a) formation d'ébauche par soufflage dans un moule ; b) vers l'arche de recuisson.

- *Le procédé pressé-soufflé* permet de fabriquer des produits légers à ouverture étroite. Après le chargement du verre fondu, le fond ébaucheur se met en place sur le moule ébaucheur. Le poinçon monte ensuite progressivement jusqu'à ce que tout l'espace entre le poinçon et le moule soit rempli. Enfin, l'ébauche est transférée vers un moule finisseur où a lieu le soufflage final.

Tableau III - Exemples de compositions des principaux verres du marché (pourcentages massiques).
Les valeurs indiquées ne sont que des ordres de grandeur ; elles peuvent être modifiées selon l'utilisation finale et/ou les procédés.

Type de verre	Oxydes formateurs		Oxydes modificateurs							Autres constituants				
			Fondants			Stabilisants								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	PbO	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂	F ₂
Sodocalcique	71-74		11-15	0-2	0-3	8-11	0-2							
Fluosilicate	67-74		19-14	0-2			6-8,5			0-3				4-6
Borosilicate	70-80	11-14	4-7	0,3-1,5		0-2	2-5							
Vitrocéramique	62-70		0-0,8		0-2		18-22	1-2		0-2	0-2	2,5-4	2-4	
Cristal	58-62		2-6	8-12		0-4			24-30					

La recuisson

Dans un premier temps, le recuit consiste en un chauffage pendant un temps donné à des températures aux alentours de 550-600 °C. Au cours de la recuisson, toutes les contraintes créées lors de la fabrication sont libérées. En effet, les produits mis en forme sont refroidis brutalement et présentent donc en leur sein des contraintes et des tensions, qui disparaissent entre 500 et 550 °C pour les verres courants.

Dans un second temps, on procède à un refroidissement lent et contrôlé à l'air libre ou dans un four, simulant les conditions d'une série d'équilibres. Ceci permet d'améliorer la résistance tant aux chocs thermiques qu'aux tensions internes et ainsi d'éviter les risques de casse lors de l'utilisation finale.

La trempe thermique

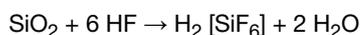
Afin d'augmenter encore davantage la résistance du verre aux chocs mécaniques et aux variations de température, il est réchauffé à 500 °C. La matière dilatée est refroidie brutalement en la trempant par un soufflage d'air où les échanges thermiques sont rapides.

Le verre trempé se caractérise par une rupture fragile sans élasticité. Cette rupture, appelée clivage, n'entraîne pas ou peu d'éclats, rendant le verre moins dangereux.

Remarquons que le verre de trempe est un verre qui a été durci par un brusque refroidissement de matière. Ceci lui confère des propriétés de résistance optimales mais exclut la finesse.

Durabilité chimique

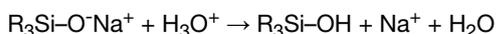
Cette propriété traduit la résistance du verre en présence de liquides. Le verre est un matériau réputé inerte vis-à-vis de tous les solvants à l'exception de l'acide fluorhydrique (HF) qui l'attaque très nettement, entraînant la mise en solution du constituant principal du verre selon la réaction :



Cependant, la durabilité du verre vis-à-vis de la plupart des solutions aqueuses n'est souvent qu'apparente : en effet, d'une façon générale, le verre n'est pas stable. Mais l'attaque par des ions provenant de ces solutions aqueuses est souvent superficielle et est très rapidement limitée en raison de l'arrêt du processus de diffusion.

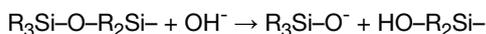
Les principales réactions influant sur la durabilité chimique sont les suivantes :

- En solution acide : échange d'ions H⁺ avec les ions Na⁺ du verre :



Les ions H⁺ s'échangent avec des ions modificateurs de réseaux qui occupent le vide dans le réseau vitreux du verre constitué par Si-O. Dans le cas des verres sodocalciques, les ions modificateurs de réseaux sont les ions Na⁺, qui disposent d'une certaine liberté de déplacement au sein du réseau cristallin.

- En solution alcaline : coupure du réseau cristallin. Le mécanisme qui régit cette coupure suppose une réaction des ions OH⁻ avec le réseau, ce qui signifie une augmentation de la solubilité du verre lorsque le pH croît. La coupure du réseau s'effectue selon la réaction :



- Dans l'eau pure : intervention simultanée des deux mécanismes. Le premier processus entraîne un échange d'ions H⁺ avec les ions Na⁺ du réseau cristallin, conduisant

à une diminution de la concentration des ions H⁺ dans l'eau. L'eau devient ainsi alcaline et provoque une coupure du réseau selon le deuxième processus décrit ci-dessus.

La durabilité chimique du verre vis-à-vis des solutions aqueuses est en fait un phénomène complexe pour lequel il faut prendre en compte différents paramètres : (i) l'état de surface du verre et la présence éventuelle de contraintes ; (ii) les conditions du milieu, notamment la température et le pH ; et (iii) la composition du verre :

- le verre de silice (pas de Na⁺ susceptible de migrer) est stable vis-à-vis des solutions acides ;
- l'ajout d'ions modificateurs influe sur la durabilité : avec Na₂O, la solubilité augmente ; avec Al₂O₃, on a un renforcement du réseau vitreux et une résistance aux solutions alcalines.

Mais globalement, le verre est considéré comme un matériau inerte vis-à-vis de la plupart des solvants et des solutions aqueuses du fait de la faible vitesse de ces attaques. Ceci explique l'étendue de ses applications dans notre quotidien.

Propriétés mécaniques

Rupture

La déformation du verre sous l'effet d'une contrainte de tension varie proportionnellement avec celle-ci. L'application de contraintes croissantes conduit à une rupture brutale. On dit que le verre est un matériau fragile. En outre, le faciès de rupture ne présente aucune plasticité macroscopique.

La contrainte de rupture d'un verre dépend fortement de son état de surface, qui est conditionné par le temps plus ou moins long passé au contact de l'air. Ceci suppose en effet la présence localisée de défauts à la surface dont la distribution est aléatoire. Ces défauts amplifient considérablement la fragilité du matériau. Les fissures se propageront ainsi très rapidement sous l'action de faibles contraintes.

Dureté

La dureté du verre est une mesure de la résistance à la pénétration qu'oppose le verre à un corps plus dur. Comme en métallurgie, l'enfoncement d'un « indenteur » sous l'action d'une charge prédéterminée peut être mesuré par différentes méthodes : Brinell, Vickers, Rockwell...

La méthode la plus utilisée est celle de Vickers (figure 5). La mesure se fait avec une pointe pyramidale normalisée en

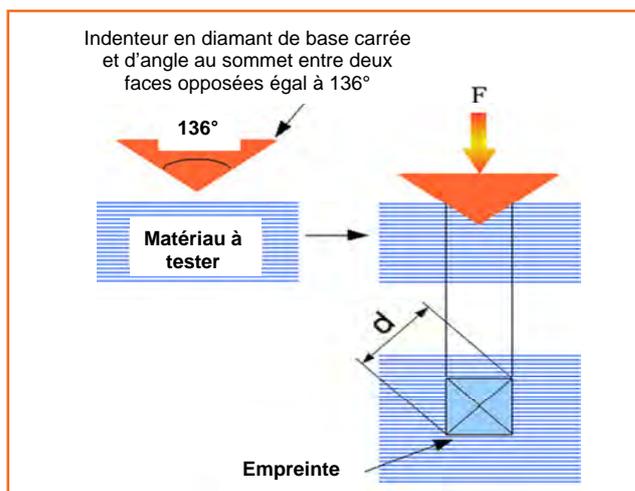


Figure 5 - Mesure de la dureté de Vickers.

diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° . L'indenteur est soumis à une charge P pendant une durée normalisée t . L'empreinte d'aire S est calculée à partir de la mesure de la diagonale d de l'empreinte. La dureté H est égale au rapport de la charge P et la surface de l'empreinte S : $H = P/S$.

Le frottement d'un produit dont la dureté est supérieure à celle du verre peut provoquer des « griffes » ou « rayures », plus ou moins marquées, rectilignes ou curvilignes, continues ou discontinues, d'aspect mat ou brillant.

La méthode de mesure de la résistance au frottement utilise des pierres de duretés différentes allant du talc au diamant (suivant l'échelle de Mohs).

Propriétés de surface

Importance de la tension de surface sur le mouillage du verre par les liquides

La tension de surface (énergie de surface) est un paramètre important déterminant les propriétés de surface d'un verre, qui sont liées à l'aptitude d'un liquide à mouiller un support. Ces propriétés peuvent être modulées en changeant la composition du verre en profondeur et/ou par des traitements de surface.

Prenons le cas d'une goutte de liquide déposée sur un support en verre préalablement nettoyé à l'alcool. La goutte du liquide s'étale pour former un angle de contact θ caractéristique du système liquide-verre. Le liquide est en fait en équilibre avec l'air ambiant et le verre sous l'action de trois types de tensions interfaciales (figure 6).

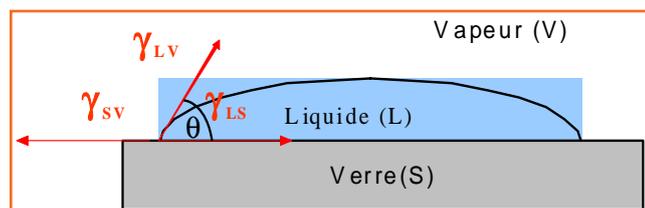


Figure 6 - Équilibre des forces dans le cas d'une goutte d'eau déposée sur un solide.

γ_{LV} : tension interfaciale liquide-vapeur ; γ_{LS} : tension interfaciale liquide-solide ; γ_{SV} : tension interfaciale solide-vapeur.

Pour un système solide-liquide, l'énergie de surface est caractérisée par l'angle de contact θ . Trois cas sont envisageables, représentés sur la figure 7 : si $\theta = 0$, le mouillage est parfait ; si $\theta < \pi/2$, l'étalement est partiel ; et si $\theta > \pi/2$, il n'y a pas d'étalement.

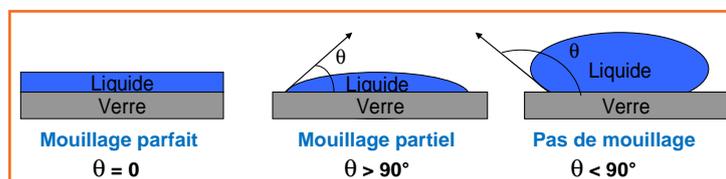


Figure 7 - Comportements d'une goutte de liquide sur une surface de verre.

Méthodes de mesures

Pour un même liquide en contact avec le verre, si on se place par rapport au verre (en le faisant varier), plus l'angle de contact est petit, plus l'énergie de surface du verre est grande. Inversement, pour un même verre, si on se place par rapport au liquide (en le faisant varier), plus l'angle de contact est petit, plus sa tension superficielle est petite.

Deux méthodes de mesure de l'énergie de surface sont généralement utilisées :

- La lecture directe de l'angle de contact θ à l'aide d'une lunette micrométrique ;
- La méthode des encres, qui consiste à écrire sur le verre avec une série des marqueurs remplis d'encres de tensions superficielles croissantes. L'encre s'étale parfaitement quand les tensions superficielles sont basses, mais se regroupe sous formes de gouttelettes quand la tension est trop importante. La valeur de la tension superficielle qui provoque le non-étalement de l'encre permet de calculer l'énergie de surface du verre.

Amélioration des propriétés de surface

Les verres des arts de la table sont des verres très difficiles à nettoyer à cause de leur tension superficielle élevée qui facilite considérablement l'adhérence des molécules organiques.

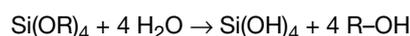
Pour pallier ce problème, différents traitements ont été mis au point qui facilitent le lavage des verres et améliorent leur durabilité. D'autres travaux en cours visent le développement de verres « intelligents », dits « easy to clean », qui s'inspirent des traitements déjà mis en œuvre pour les verres ophtalmiques ou les vitrages utilisés dans le bâtiment (« self cleaning glass »). La tension de surface du verre creux peut être modifiée par pulvérisation ou en le trempant dans un liquide. Ceci modifiera alors ses propriétés de surface ou son aspect (glissement, anti-rayures ou application d'un décor).

Traitement de surface par la technique sol-gel

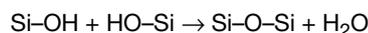
Cette technique permet la synthèse des polymères inorganiques à une température proche de la température ambiante. Dans le cas du verre, la synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de silicium de type $\text{Si}(\text{OR})_4$.

Les réactions mises en œuvre lors de cette polymérisation sont très simples et sont déclenchées lorsque les pré-curseurs alkoxydes sont mis en présence d'eau.

Tout d'abord, une hydrolyse conduit à la formation de fonctions réactives Si-OH :



Ces groupements sont ensuite polymérisés par des réactions de condensation :



On obtient ainsi des particules de silice colloïdale qui forment des « sols » puis des « gels », d'où le nom du procédé « sol-gel ».

En adaptant la viscosité des gels formés, on peut par ce procédé effectuer des dépôts de silice sur un support suivant différentes méthodes :

- par **trempage** (« **dip coating** ») : la pièce à revêtir est plongée dans un bain d'alkoxyde. L'hydrolyse/condensation se fait ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces de la pièce (figure 8a) ;
- par **centrifugation** (« **spin coating** ») : un film uniforme est déposé sur la surface à revêtir (figure 8b).

Nouvelles techniques d'amélioration des propriétés de surface

Deux revêtements ont été développés. Ils doivent leur efficacité à deux mécanismes d'action très distincts :

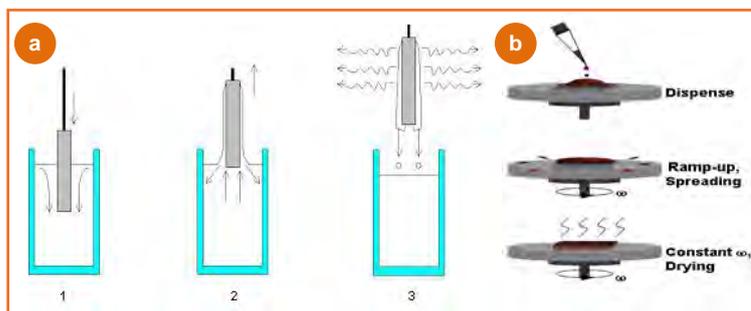


Figure 8 - Dépôt de silice par a) trempage (« dip coating ») et b) centrifugation (« spin coating »).

Les revêtements hydrophiles à base de TiO_2

Un revêtement de TiO_2 , sous forme d'anatase nanométrique, apporte des propriétés photocatalytiques et superhydrophiles. Sous irradiation UV (solaire), le TiO_2 réagit avec l'oxygène et l'eau pour produire des radicaux libres, en particulier OH^\bullet et $O_2^{\bullet-}$, qui induisent des réactions d'oxydoréduction conduisant à la destruction des salissures organiques adsorbées sur la surface du verre. Ces radicaux sont aussi à l'origine d'une forte amélioration de l'hydrophilie de la surface sur laquelle l'eau peut alors s'étaler pour former un film continu et participer à l'élimination des salissures.

Ce type de revêtements est commercialisé dans des domaines comme le bâtiment sous les marques Pilkington Activ™ ou SunClean™ (société PPG).

Les revêtements ultrahydrophobes à base de fluoroorganosilanes et/ou siloxanes

Des revêtements très hydrophobes ont été développés pour des verres d'arts de la table par des techniques sol-gel à partir de fluoroorganosilanes ou siloxanes. Ils ont permis à la fois d'améliorer la résistance à l'abrasion et à la rayure, tout en abaissant fortement la tension de surface du verre et donc sa mouillabilité par l'eau. Ces revêtements ne sont pas homogènes mais « nanostructurés » car ils sont élaborés à partir de fluoroorganosilanes ou de siloxanes. Ces molécules possèdent des groupes hydrophobes (fluorés ou hydrocarbonés) se disposant à l'extérieur du verre tandis que les groupes hydrophiles permettent l'ancrage du revêtement sur le verre.

Conclusion

Le développement du verre se poursuit depuis plus de 5 000 ans, perpétuant sans doute une tradition verrière à l'échelle mondiale. Aujourd'hui, les verriers explorent de nouvelles technologies afin de répondre aux problèmes actuels liés à la durabilité et au lavage des verres des arts de la table.

Pour obtenir un article respectant les propriétés attendues, on a vu qu'il est possible de jouer sur une large gamme

de paramètres, qui possèdent tous une influence plus ou moins importante :

- la **composition** : c'est le paramètre le plus influent. En fonction des matières premières et de leurs proportions, elle permet d'obtenir dès le départ le type de verre le plus adapté à l'utilisation envisagée (par exemple, s'il l'on veut un verre résistant à des hautes températures, on composera un verre de type borosilicate) ;
- le **procédé** : suivant les cycles de recuisson et/ou de trempe que peuvent subir les articles, il est possible d'obtenir des propriétés de résistance aux chocs thermiques et mécaniques ;
- les **traitements de surface** : ce sont les principaux facteurs sur lesquels on peut agir pour obtenir des propriétés particulières (autonettoyage, antisudation, antiadhérence...).

Pour aller plus loin

- Lehmann J.-C., L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'antiquité !, *La chimie et l'art, le génie au service de l'homme*, M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, **2010**.
- Ruchmann J., Les vitrages : laissez entrer la lumière !, *La chimie et l'habitat*, M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, **2011**.
- Scholze H., *Le verre : nature, structure et propriétés*, Institut du verre, Paris, **1980**.



C. Pierlot



M.-N. Maillet



O. Rahimi

Christel Pierlot (auteur correspondant)

est maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)*.

Alain Facqueur

est responsable des analyses production au laboratoire R & D Chimie verre chez ARC International**.

Marie-Noëlle Maillet

est ingénieure chef de projet développement chez PPG Aerospace Coatings, Le Havre.

Frédéric Rochepeau

est ingénieur technico-commercial en spectrofluorescence X chez Fondis Electronic à Guyancourt.

Oussama Rahimi

est ingénieur qualification/validation chez Simafex à Marans.

* Équipe d'Accueil 4478 « Chimie Moléculaire et Formulation », ENSCL, BP 90 108, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Courriel : christel.pierlot@univ-lille1

** ARC International France, 104 avenue du Général de Gaulle, F-62510 Arques.



Bioactivité et effet de matrice

Un aliment est un système physico-chimique bioactif

Hervé This

Une fois de plus, me voici en position de faire état de ma passion pour la chimie des aliments et du goût. Que les lecteurs de *L'Actualité Chimique* n'aient aucun doute : je le fais avec beaucoup de reconnaissance, et aussi de joie, car la rubrique (qui n'est pas une chronique qui me serait attribuée) est l'occasion de faire état de travaux. Toutefois, pour reprendre la phrase précédente, cette rubrique est une rubrique, et je ne suis pas parvenu à céder la place aux collègues, pourtant nombreux, de la communauté de la chimie des aliments et du goût. C'est donc un appel que je lance ici : si votre spécialité correspond à la chimie des aliments et du goût, n'hésitez pas à écrire pour la revue de notre communauté !

En attendant, permettez-moi de poser la question : qu'est-ce qu'un « aliment » ? Dans cette rubrique, on a précédemment observé qu'il existait une différence essentielle entre les « réactifs » (les ingrédients à partir desquels les aliments sont élaborés) et les « produits » (les « plats », les « mets », les « aliments ») [1] : nous consommons des ingrédients qui ont généralement fait l'objet d'une transformation, laquelle, même si elle ne semble être que « physique », modifie notablement le contenu en composés ayant des récepteurs dans l'appareil sensoriel ou nutritionnel [2-3]. Parfois les modifications ne sont que mineures, en termes de masse. Par exemple, quand on coupe une pomme (*figure 1*), seule la surface est modifiée en raison de la réaction des composés phénoliques et des enzymes polyphéloxydases libérées, mais ces mêmes réactions peuvent devenir prépondérantes : c'est le cas pour une julienne de carottes, en raison de la forte division du tissu végétal (filaments de quelques mm² de section) [4] ; or les modifications chimiques qui sont alors déclenchées peuvent changer considérablement le goût et la valeur nutritive des ingrédients ainsi transformés [5]. Toutefois, le cas le plus fréquent est celui des modifications de composition dues aux échanges de composés entre des tissus végétaux et leur environnement, que celui-ci soit une sauce ou la salive dans la bouche [6].

On le voit : cette longue introduction veut montrer que la différence entre ingrédients alimentaires (« culinaires ») et

aliments justifie que l'on accorde la plus grande importance aux transformations « culinaires »... qui font l'objet de la « gastronomie moléculaire ». Toutefois, l'attrait pour la bonne chère ne doit pas faire oublier que les aliments sont des produits « formulés », tout comme les médicaments (les principes actifs sont placés dans des gélules, des pastilles, des suppositoires, des comprimés...), les cosmétiques (certaines crèmes hydratantes modernes, par exemple, contiennent des nanosphères à couches concentriques qui dissolvent des composés actifs), les vernis, peintures, etc. Tous ces produits sont des systèmes physico-chimiques composés de plusieurs parties, chaque partie étant le plus souvent de nature colloïdale [7]. Ces systèmes sont « bioactifs », ce qui signifie qu'ils échangent avec leur environnement des composés ayant des récepteurs biologiques, soit visuels, soit sapictifs, soit olfactifs, soit trigéminaux...

Les bioactivités absolues

Bioactivité ? Si j'ai bien compris la nature de la science, un concept est d'abord une quantité ! La température est une mesure, tout comme la chaleur, le désordre, la complexité... Pourquoi en serait-il différemment de la bioactivité ? Commençons par observer que l'effet des composés (luttons contre la confusion permanente, dans les discours publics, entre composé et molécule !) se mesure. Comment ? Par exemple par la quantité de ces composés qui peuvent interagir avec des récepteurs. Toutefois, la présence dans un aliment de composés qui peuvent agir n'est pas confondue avec la présence de composés qui agissent : cette observation conduit à distinguer une « bioactivité potentielle » (la totalité des composés qui peuvent agir) et une bioactivité actuelle (la quantité de composés qui agissent effectivement) [8]. En toxicologie, la différence est essentielle : un poison qui serait inclus dans une « boîte » bien close ne serait pas un poison actuel, mais seulement un poison potentiel, ce qui revient à dire que le risque n'est pas confondu avec le danger.

Dans un premier temps donc, il semble utile de considérer ces deux notions de façon « absolue », sans considération pour la dynamique de libération. Concernant la bioactivité absolue, commençons par distinguer une « bioactivité absolue potentielle » (B_p) et une « bioactivité absolue actuelle » (B_a). La bioactivité potentielle, pour commencer, correspond à la quantité (masse) de composés bioactifs présente dans l'aliment, que cette quantité soit ou non libérée dans l'environnement de l'aliment (*figure 2*).

Si ces définitions sont utiles, elles ne sont que le début d'une étude de « l'effet de matrice » [9], à savoir l'influence de la structure physico-chimique de l'aliment (ou du produit formulé en général) sur la bioactivité. Cette structure, avec une influence physique (par exemple une compartimentation modifie la diffusion des composés bioactifs) et une influence



Figure 1 - Le brunissement d'une pomme coupée est une preuve que même les transformations physiques s'accompagnent de modifications chimiques.

Libérabilité :	$l(t) = \frac{dm(t)}{dt}$
Bioactivité dynamique :	$b(t) = \int_0^t l(t) dt$
Effet de matrice dynamique :	$e(t) = \frac{f(t) - l(t)}{f(t)}$
Libérabilité sans matrice (diffusion moléculaire simple, dans l'environnement considéré) :	$f(t) = \iint \vec{j}(\vec{r}) \cdot d\vec{s}$

Figure 2 - La bioactivité et l'effet de matrice dynamique.

chimique (par exemple un soluté dissous dans la phase liquide d'un gel peut réagir avec le réseau solide du gel), peut donc être caractérisée par des « effets de matrice physique » ou des « effets de matrice chimique ». On observera que ces deux effets peuvent tout aussi bien être associés à des ralentissements de la libération des composés bioactifs des aliments qu'à des accélérations : la présence du sel dans un potage favorise le relargage des composés odorants, ce qui augmente le « goût » du mets. Et on comprend que la gastronomie moléculaire soit particulièrement intéressée par la relation entre les transformations culinaires et les modifications de bioactivité des systèmes transformés.

Comment décrire quantitativement les effets de matrice ? Partons du cas simple d'un système S qui contient une masse m d'un composé bioactif C. Si les molécules du composé C sont toutes piégées dans la matrice du système S, alors la bioactivité absolue actuelle est nulle : $B_a = 0$. À l'inverse, si les molécules de C sont libérées, la bioactivité absolue actuelle est égale à la bioactivité absolue potentielle. L'effet de matrice absolu E doit alors être défini de telle façon que $E = 0$ quand les bioactivités actuelle et potentielle sont égales, et $E = 1$ quand la bioactivité actuelle est nulle. Afin d'obtenir un nombre sans dimension, on peut donc prendre la définition très simple :

$$E = (B_p - B_a)/B_p$$

Pour terminer dans cette direction, observons que la bioactivité absolue actuelle a des relations avec la biodisponibilité, avec laquelle elle ne se confond pas. En pharmacie, la biodisponibilité décrit la propriété pharmacocinétique des drogues et, notamment, la quantité de composé qui peut atteindre le sang, une mesure de la vitesse d'absorption et de la quantité de drogue absorbée. En nutrition, c'est la proportion d'un nutriment qui est absorbée par l'organisme. La biodisponibilité absolue est la quantité qui caractérise le transfert du composé considéré vers le sang, tandis que la biodisponibilité relative mesure la quantité et la vitesse de transfert d'une drogue vers le sang. Pour l'aliment, en toute généralité (le cas de la nutrition est particulier : il s'apparente à la pharmacie), le passage vers le sang est secondaire, et l'on propose ici de considérer plutôt ce qui sort de l'aliment, puisque la bioactivité s'exerce en amont, sur les récepteurs des diverses modalités sensorielles qui composent la sensation synthétique qu'est le goût.

Les bioactivités dynamiques

Souvent la description de la quantité totale de composé bioactif libérée est insuffisante : la question de la galénique, en pharmacie, est bien d'obtenir des libérations ralenties de principe actif, afin que la concentration en composé libéré dans l'organisme ne devienne pas supérieure à une dose nuisible. Pour l'aliment, la question est la même, avec peut-être le même type d'effet. Pour l'appareil sensoriel, il s'agit

de donner une sensation durable (longueur en bouche), et même si la formulation des aliments n'a pas suffisamment considéré les cinétiques de libération, la réponse à la question détermine la qualité des aliments.

Pour décrire la bioactivité dynamique, considérons l'aliment (système S), objet de forme complexe, dans un environnement M. Soit t le temps compté après une origine que nous prenons comme la mise en contact de S et de M (le plus souvent, l'immersion de S dans M). On définit un débit massique, ou flux de masse du composé par unité de temps à travers la surface de l'aliment, en sommant la masse sortie par tous les éléments de surface avec lesquels on décompose la surface.

Avec cet outil, on peut considérer la quantité totale libérée (bioactivité absolue actuelle) comme l'intégrale entre les temps 0 et $+\infty$ de la « libérabilité » (ou vitesse de libération) $dm(t)/dt$.

Cette définition conduit à l'examen de la bioactivité dynamique : quand l'effet de matrice est physique (pas de modification moléculaire des composés bioactifs), une « bioactivité dynamique » peut être définie pour chaque composé bioactif ; cette fonction $b(t)$ est égale à l'intégrale entre 0 et t de la libérabilité.

Observons que, avec cette définition, la bioactivité dynamique pour les temps infinis est égale à la bioactivité absolue actuelle ; comme nous l'avons vu, cette valeur est inférieure à celle de la bioactivité absolue potentielle, m .

Si la bioactivité dynamique décrit la libération du composé C au cours du temps, l'effet de matrice dynamique $e(t)$ doit décrire la variation de vitesse de libération – due à la matrice – du composé C. Comme précédemment, un nombre sans dimension doit être introduit, et une référence s'impose : il semble justifié de considérer que l'effet de matrice dynamique est nul si la matrice est inactive (ou aucune matrice présente), ce qui conduit à comparer la libérabilité $l(t)$ à une libérabilité sans matrice $f(t)$, soit au temps t , soit quand t tend vers $+\infty$. On privilégie de diviser l'écart à la « libération sans matrice » (on considère que le composé C diffuse librement dans un milieu analogue à l'environnement considéré) par cette diffusion pure, au même temps, parce que si la solution de diviser par la valeur au temps $+\infty$ était adoptée, les variations aux temps courts seraient artificiellement réduites. Autrement dit, l'effet de matrice dynamique est alors défini par :

$$e(t) = (f(t) - l(t))/f(t)$$

Évidemment, pour déterminer cette fonction, on doit considérer un objet de forme comparable au système S.

Observons que si toutes les bioactivités dynamiques $b(t)$ de C avaient la même forme, par exemple $p.m.k.exp(-kt)$, p étant égal au rapport B_a/B_p , alors le paramètre k pourrait mesurer la vitesse de libération, et il pourrait alors être utilisé comme mesure de l'effet de matrice dynamique. Cependant, en général, la bioactivité dynamique est plus complexe, avec par exemple un premier régime en \sqrt{t} suivi aux temps longs par une loi en $exp(-kt)$ [10].

L'effet de matrice chimique

L'effet de matrice chimique décrit comment la matrice influence les transformations moléculaires qui ont lieu lors des transformations culinaires (le traitement thermique, ou cuisson, étant un cas particulier important de telles transformations). Pour introduire un paramètre d'effet de matrice chimique, on considère maintenant un composé bioactif C, qui est modifié lors de sa libération.

Si l'effet de matrice absolu E décrit également bien les effets de matrice physique et chimique, l'effet de matrice dynamique précédemment décrit n'indique qu'une influence de la matrice sur une libération du composé, sans tenir compte de l'effet des transformations chimiques.

Pour introduire un tel paramètre, on doit faire des hypothèses sur l'indépendance des composés considérés et de leurs produits. Cette fois, la libération du composé bioactif C est modifiée (libérabilité $l'(t)$) par une réaction, qui fait disparaître ou apparaître une quantité $r(t)$ (par unité de temps) (figure 3).

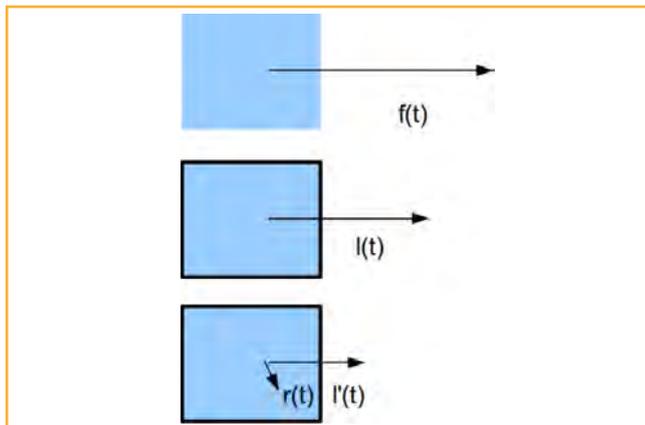


Figure 3 - On définit un effet de matrice en comparant la libération des solutés quand ils sont libres (en haut) et quand ils sont dans une matrice (au milieu). Avec des modifications chimiques (en bas), la quantité libérée est encore modifiée, ce qui conduit à la définition d'un effet de matrice chimique.

On écrit donc : $l'(t) = l(t) - r(t)$.

Ici encore, on introduit un nombre sans dimension $e_c(t)$, effet de matrice dynamique chimique, qui décrit l'influence spécifique des réactions, et que l'on définit par : $e_c(t) = r(t)/l(t)$.

On voit que cet effet de matrice chimique dynamique est égal à 0 si la réaction n'a pas lieu, et qu'il est égal à 1 si tout le composé bioactif C est transformé dans la matrice.

Que faire de ces définitions ?

À quoi bon ces traductions en équations ? D'abord à reconnaître un cadre général, et identifier des libérabilités et des effets de matrice que l'on pourra ensuite corrélérer avec la microstructure. Par exemple, avec plusieurs collègues – Anne Cazor, Audrey Tardieu, Marcia B. France et Guillaume Pichot –, nous avons exploré ce schéma dans le cas du traitement thermique d'échantillons de tissus végétaux en solution aqueuse. Notamment, nous avons exploré des « bouillons de carotte », où les tissus végétaux sont des segments de racine de *Daucus carotta* L. Pour ce système, nous avons analysé par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire les solutions aqueuses et déterminé leur composition jusqu'au troisième ordre.

Pour les trois saccharides principaux de ces systèmes, que sont le glucose, le fructose et le saccharose, les variations sont indiquées sur la figure 4 [11]. Dans un tel cas, le modèle théorique est plus complexe qu'un simple gel, puisque le tissu végétal est composé de tissu conducteur (xylème, phloème) et de tissu parenchymateux, comme dans le modèle de la figure 5 [12].

On peut simplifier un tel modèle en considérant deux compartiments. En faisant l'hypothèse d'une migration donnée seulement par des coefficients de transfert de masse de type

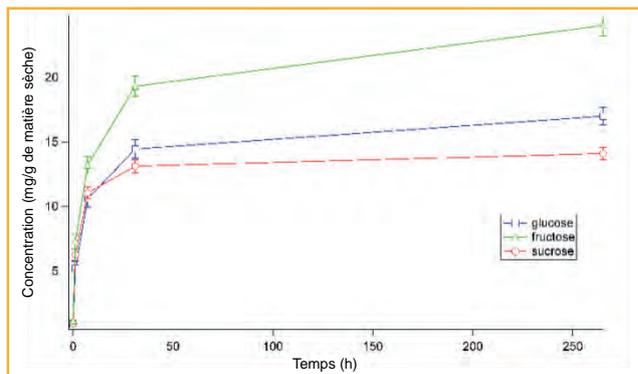


Figure 4 - Accumulation de glucose, fructose et saccharose dans une solution aqueuse où des échantillons de tissus végétaux (racines de *Daucus carotta* L.) sont traités thermiquement.

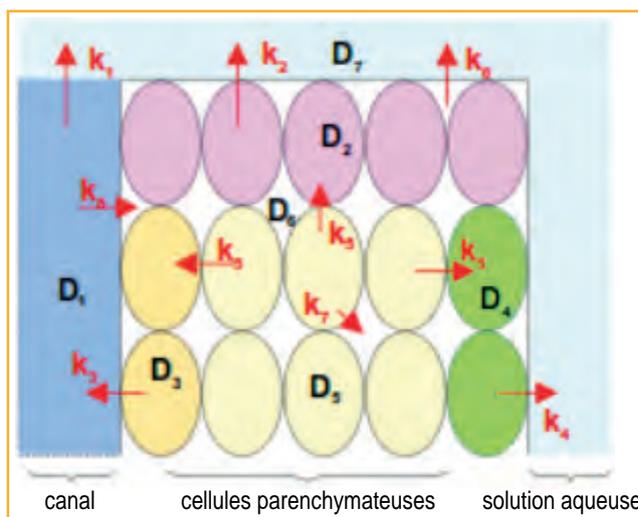


Figure 5 - Modèle de tissu végétal pouvant échanger des composés avec son environnement.

k_{on} (quand le tissu végétal a une masse bien inférieure à celle de la solution aqueuse) [13], on peut modéliser la sortie d'un composé bioactif par un des six profils de la figure 6, selon que la quantité de composé bioactif est forte ou faible dans le tissu conducteur, que l'extraction est plus rapide ou plus lente que pour le tissu parenchymateux (cas limites).

À partir de ces profils, on peut supposer que le cas 3 est improbable. Surtout, un ajustement des courbes expérimentales donne les constantes du modèle. Par exemple, en considérant la matière sèche totale extraite, on calcule des constantes de temps de 0,048 et 0,97, pour des quantités respectives de 32 et 40. Les mécanismes évoqués font penser que les premières valeurs correspondent aux tissus conducteurs, mais cela reste à établir.

Diffusions

Plus généralement, et formellement, considérons un système bioactif S , d'où un composé C sortirait par diffusion. La première loi de Fick [14] stipule que, dans un milieu continu et en présence d'un gradient de concentration, la migration des molécules d'un soluté (composé bioactif dans le système bioactif) due au mouvement moléculaire d'origine thermique s'effectue des régions de fort potentiel chimique (forte concentration) vers les régions de potentiel chimique inférieur (faible concentration) [15]. La force motrice de la diffusion est un gradient de concentration (mieux : un gradient de potentiel chimique).

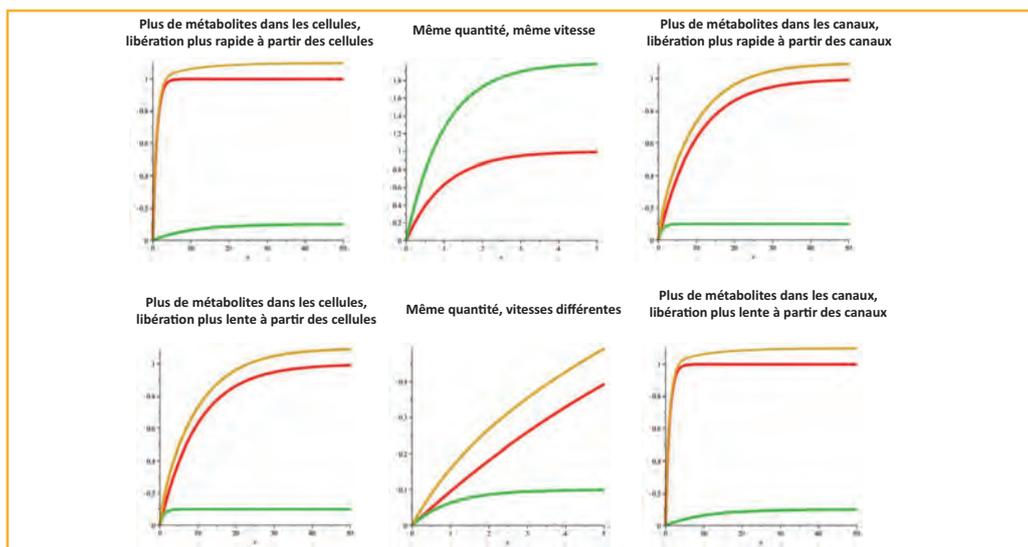


Figure 6 - Les diverses possibilités de libération pour un système à deux compartiments, tel le tissu végétal, composé de tissu parenchymateux et de tissus conducteurs (xylème et phloème).

En vert : canaux ; en rouge : tissu parenchymateux ; en orange : somme des deux, hormis pour les courbes « même quantité, même vitesse » où canaux et tissu parenchymateux sont en rouge et la somme des deux en vert.

La seconde loi de Fick stipule que la vitesse à laquelle ce phénomène a lieu en un point particulier de l'espace, pour un système binaire dilué (un soluté dans un fort volume de solvant) est proportionnelle à la variation de la dérivée du gradient de concentration [16].

La diffusion moléculaire, de type fickéenne, est largement utilisée comme modèle général de transport de matière dans des systèmes complexes. Elle a l'avantage que l'affichage des données expérimentales sous forme logarithmique en fonction du temps permet de déterminer un coefficient de diffusion efficace D_{eff} à partir d'une partie droite de la courbe [17]. Le paramètre D_{eff} (qui est un coefficient de transport de matière) regroupe toutes les formes possibles de transport de matière intervenant lors du phénomène, et pas seulement la diffusion. En revanche, cette méthode a l'inconvénient qu'elle ne conduit pas à analyser les mécanismes des phénomènes [18]. En contrepartie, les valeurs de D_{eff} peuvent être calculées à partir de la structure d'un solide composé et des valeurs individuelles de la diffusivité, dans les phases constituant ce solide [19].

Les aliments étant des systèmes dispersés complexes, multiphasiques, il n'est pas étonnant qu'une diffusivité efficace soit très difficile à trouver. On la détermine alors empiriquement à partir de corrélation entre la concentration, le temps et la température. Une analyse simple utilisée pour la mise en œuvre du modèle de diffusion fickéenne consiste à vérifier si la variable de réponse expérimentale (la quantité totale de matière transportée) varie proportionnellement à \sqrt{t} [20]. Cette relation est notamment à l'origine de l'application de l'équation de diffusion pour la migration de la matière grasse dans le chocolat. La relation en racine carrée du temps résulte de la résolution analytique de la seconde loi de Fick, exprimée en termes du rapport $m(t)/m(+\infty)$, où $m(+\infty)$ est la masse transportée une fois que l'équilibre est atteint.

Considérons par exemple une feuille plane, une répartition constante de soluté dans la feuille, et la condition selon laquelle la concentration en soluté est réduite à 0 des deux côtés de la feuille au temps $t = 0$ (solvant pur) [21]. Même dans ce cas simple, la solution s'exprime comme une série complexe qui peut se représenter graphiquement. Quand on donne le rapport $m(t)/m(+\infty)$ en fonction de $\sqrt{(D_{\text{eff}}t/l^2)}$, où l est une longueur caractéristique, le résultat est une courbe (pour

les temps courts, tels que le rapport de masse soit $< 0,62$) qui s'apparente à une droite :

$$m(t)/m(+\infty) = \sqrt{[(4\pi D_{\text{eff}}/l^2)t]}$$

Un corollaire, hélas... mais des possibilités

Supposons un système S contenant un composé bio-actif C dans deux « compartiments », deux « environnements internes », caractérisés par des D_{eff} différentes D1 et D2. Si les libérations par ces deux compartiments sont indépendantes, la loi de sortie du système aux temps courts peut être écrite sous la forme d'un produit, avec un terme indépendant du temps, et l'autre

terme égal à \sqrt{t} . Autrement dit, une étude des temps courts ne permettra pas de distinguer deux cinétiques de sortie.

Plus généralement, si la loi de sortie est du type loi de puissance avec le même exposant, les deux régimes ne seront pas discernables. En revanche, avec deux exposants différents, ou bien avec une loi exponentielle, les régimes sont discernables. On voit ainsi que le cas précédent, celui de la sortie de composés par diffusion ou par capillarité, est particulièrement malheureux, et que l'étude de la bioactivité, partant de l'effet de matrice, doit imposer d'autres moyens que l'étude de la cinétique de libération des composés bioactifs... sauf si les interactions des composés bioactifs et de la matrice permettent de considérer des lois de libération différentes de celles qui caractérisent la diffusion ou la capillarité.

Pour autant, la connaissance des temps courts n'est pas la seule qui compte, fort heureusement, et l'ensemble de la courbe de libération peut être exploité, en vue d'élucider les mécanismes de la bioactivité dans les cas expérimentaux explorés. Trouverons-nous, en creusant cette question, des comportements inédits ?

Références

- [1] This H., Dix ans de gastronomie moléculaire, *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 111.
- [2] Seybold C., Fröhlich K., Bitsch R., Otto K., Böhm V., Changes in contents of carotenoids and vitamin E during tomato processing, *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, p. 7005.
- [3] Gennaro L., Leonardi C., Esposito F., Salucci M., Maiani G., Quaglia G., Fogliano V., Flavonoid and carbohydrate contents in Tropea red onions: Effects of homelike peeling and storage, *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, *50*, p. 1904.
- [4] Danjou J.-L., Masson Y., *La cuisine professionnelle*, Jacques Lanore, Paris, **2003**.
- [5] *Les polyphénols en alimentaire*, P. Sarni-Manchado, V. Cheyrier (eds), Tec et Doc, Lavoisier, **2006**.
- [6] Scholten E., Peters M., The edible cocktail: the effect of sugar and alcohol impregnation on the crunchiness of fruit, accepté dans *Flavour*.
- [7] This H., Formal descriptions for formulation, *Int. J. Pharmaceut.*, **2007**, *344(1-2)*, p. 4.
- [8] This H., Solutions are solutions, and gels are almost solutions, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-12-01-01>.
- [9] Boyer J., Liu R.H., Apple phytochemicals and their health benefits, *Nutr. J.*, **2004**, *3*, p. 5.
- [10] Aguilera J.M., Michel M., Mayor G., Fat migration in chocolate: diffusion or capillary flow in a particulate solid? A hypothesis paper, *J. Food Science*, **2004**, *69(7)*, p. 167.
- [11] Cazor A., Deborde C., Moing A., Rolin D., This H., Sucrose, glucose and fructose extraction in aqueous carrot root extracts prepared at different

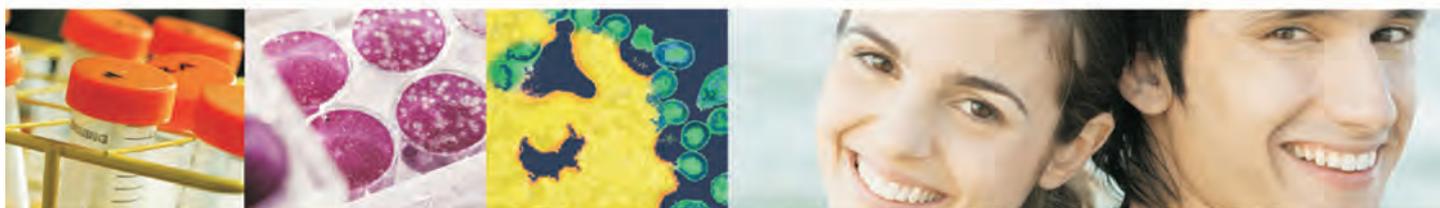
- temperatures by means of direct NMR measurements, *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, *54*, p. 4681.
- [12] Tardieu A., de Man W., This H., Using one dimensional (1D) and two dimensional (2D) quantitative proton (1H) nuclear magnetic resonance spectroscopy (q NMR) for the identification and quantification of taste compounds in raw onions (*Allium cepa* L.) bulbs and in aqueous solutions where onion tissues are soaked, *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **2010**, *398(7)*, p. 3139.
- [13] Kördel W. *et al.*, The reference-matrix concept applied to chemical testing of soils, *Trends in Analytical Chemistry*, **2009**, *28(1)*, p. 51.
- [14] Cussler E.L., *Diffusion*, Cambridge University Press, **1997**.
- [15] McQuarrie D.A., Simon J.D., *Chimie physique*, Dunod, **2000**.
- [16] Efron N., Pearson R., Centenary celebration of Fick's Eine Contactbrille, *Arch. of Ophthalmol.*, **1988**, *106*, p. 1370.
- [17] Schwartzberg H.G., Leaching-organic materials, *Handbook of Separation Process Technology*, R.W. Rousseau (ed), Wiley, **1987**, p. 540.
- [18] Aguilera J.M., Stanley W., *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*, 2nd ed., Aspen Publishers, **1999**.
- [19] Cussler EW., *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*, 2nd ed., Cambridge University Press, **1997**.
- [20] Geurtz T.G., Oortwijn H., Transport phenomena in butter, in relation to its structure, *Netherl. Milk Dairy J.*, **1975**, *29*, p. 253.
- [21] Cai L.-W., Weitsman Y., Non-Fickian moisture diffusion in polymeric composites, *J. Comp. Mat.*, **1994**, *28*, p. 130.



Hervé This

est professeur consultant à AgroParisTech, chimiste à l'INRA*, directeur scientifique de la Fondation « Science & Culture Alimentaire » (Académie des sciences) et secrétaire de la section VIII de l'Académie d'agriculture de France.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 1145, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr
<http://sites.google.com/site/travauxdehervethis>



IDENIX

Le siège du groupe Idenix est situé à Cambridge, Massachusetts, USA.
Idenix a également une unité de Recherche et Développement à Montpellier, France

Les carbènes stables

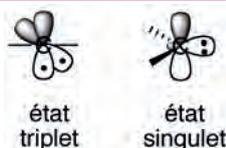
Des curiosités de laboratoire devenues de puissants outils

Michèle Soleilhavoup, Mohand Melaimi, David Martin et Guy Bertrand

Résumé	Cet article résume nos travaux depuis la découverte du premier carbène stable en 1988 jusqu'à la synthèse d'une nouvelle génération : les « carbènes mésoioniques ». Toutes ces entités chimiques stables sont non seulement d'excellents ligands pour les métaux de transition, mais aussi des agents puissants pour l'activation de petites molécules et pour la stabilisation d'espèces diamagnétiques et paramagnétiques.
Mots-clés	Carbènes stables, ligands, composés mésoioniques, chimie de coordination, catalyse, activation de liaisons fortes, radicaux stables.
Abstract	Stable carbenes: from laboratory curiosities to powerful tools This article summarizes our work, from the discovery of the first stable carbene in 1988 up to the recent isolation of a second generation of carbenes, namely mesoionic carbenes. All of these stable species are not only excellent ligands for transition metals, but also powerful agents for the activation of small molecules and enthalpically strong bonds, and for the stabilization of highly reactive diamagnetic and paramagnetic species.
Keywords	Stable carbenes, ligands, mesoionic compounds, coordination chemistry, catalysis, metal-free bond activation, stable radicals.

La genèse : les carbènes et nos premiers travaux

Les carbènes sont des dérivés possédant un atome de carbone dicoordonné n'ayant que six électrons de valence. Quatre électrons sont utilisés pour les liaisons σ avec les deux substituants et il reste donc deux électrons non liants. Si ces deux électrons sont dans deux orbitales différentes, le carbène aura un état fondamental triplet et se comportera comme un diradical ; s'ils sont dans la même orbitale, le carbène aura un état fondamental singulet :



Cet article traite des carbènes à l'état singulet, sachant qu'aucun carbène à l'état triplet n'a été isolé jusqu'à présent.

Dès 1835, les chimistes français Dumas et Peligot [1] ont essayé en vain de préparer le plus simple des carbènes, « CH₂ », par déshydratation du méthanol. Il faut réaliser qu'à cette époque, la tétravalence du carbone n'était pas encore démontrée et que l'existence d'espèces comme le carbène parent semblait très raisonnable. À la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle, Curtius et Staudinger ont utilisé des composés diazoïques et des cétènes pour générer des carbènes et ont conclu que ces dérivés étaient hautement réactifs et certainement pas isolables [2]. Il est devenu rapidement évident que l'instabilité des carbènes était due à la présence de seulement six électrons de valence, et donc du non-respect de la règle de l'octet. De ce fait, la recherche de carbènes stables

s'arrêta pendant plus de cinquante ans, ce qui n'empêcha pas des découvertes marquantes, mettant en jeu des carbènes transitoires, telle la réaction de cyclopropanation de Doering (addition d'un carbène sur une oléfine pour former un cycle à trois chaînons). Dans les années 1960, Breslow et Wanzlick réalisèrent que la présence de substituants amino stabilisait les carbènes, mais ne purent qu'isoler leurs dimères [3]. Quelques années plus tard, la chimie physique vint à l'aide des organiciens, et des carbènes furent caractérisés spectroscopiquement en phase gazeuse et à des températures de l'ordre de quelques K [4]. Notons également la découverte des complexes organométalliques de carbènes par Fisher, Ofele et Lappert [5].

Notre groupe a commencé à s'intéresser à la chimie des carbènes en 1985, dans la continuité de nos travaux concernant les azotures de phosphines **1** (figure 1). Nous avons démontré que la photolyse de ces dérivés conduisait à un nitrène transitoire **2** possédant un caractère de liaison multiple phosphore-azote [6]. Par analogie, nous avons préparé le composé diazoïque **3**, et dans un premier temps, nous avons montré que des réactions de piégeage que le carbène correspondant **4** réagissait comme une espèce à liaison multiple phosphore-carbone [7]. La bonne surprise est arrivée en 1988 lorsque nous avons constaté que **4** était suffisamment stable pour être purifié par distillation (75-80 °C sous 10⁻² mm Hg) [8a], pouvait être conservé plusieurs semaines à température ambiante, et réagissait comme un carbène classique, donnant en particulier des réactions de cyclopropanation [8b]. Trois ans plus tard, Arduengo [9] découvrait un second type de carbène stable, les imidazol-2-ylidènes **5**, connus de nos jours sous l'appellation « N-heterocyclic carbenes » (NHC). Une étude par diffraction des rayons X, combinée à une étude théorique ELF (« electron localization function »), a montré

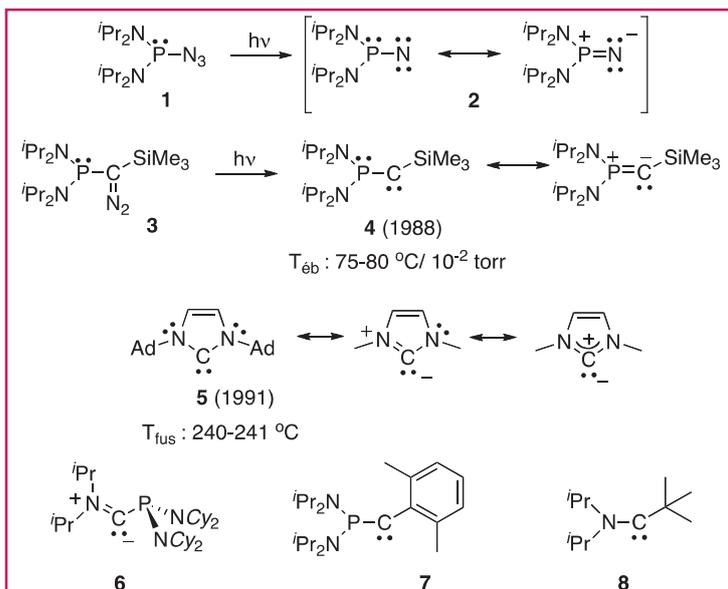


Figure 1 - Le point de départ de nos recherches (le nitrene transitoire **2**) et les premiers carbènes stables.

que les (phosphino)silylcarbènes **4** devaient être décrits comme des ylures vinyliques du phosphore, avec une paire d'électrons non liants sur l'atome de carbone [10]. Il est important de noter que cette structure électronique est comparable à celle des NHC, dans laquelle la paire libre des deux atomes d'azote interagit avec l'orbitale vacante du carbène pour donner un système à quatre électrons sur trois centres. Nous avons même pu montrer qu'un groupement phosphino interagissait (perturbait) beaucoup moins fortement qu'un groupement amino avec un centre carbénique [11]. En effet, le carbène **6** présente un groupement amino plan et une liaison NC courte, alors que le groupe phosphino est pyramidalisé et la liaison PC longue. Clairement, seul l'azote donne son doublet au centre carbénique.

Au début des années 2000, certains chimistes déclaraient, à juste raison, que les carbènes stables **4**, **5** et **6** étaient différents des carbènes transitoires, du fait de la forte interaction des deux substituants hétéroatomiques. Nous avons alors préparé et isolé les premiers carbènes, tels **7** [12] et **8** [13], possédant un seul substituant hétéroatomique, le second substituant étant ce que nous avons appelé « spectateur ».

Malgré ces avancées fondamentales, il nous fallait admettre qu'aucun de nos carbènes stables ne trouvait d'applications, alors que dès 1995, Herrmann *et coll.* avaient montré que les NHC étaient d'excellents ligands pour des catalyseurs organométalliques [14a] et qu'Enders *et coll.* avaient décrit leur utilisation comme organocatalyseurs [14b]. Une étude théorique par Schoeller *et coll.* apporta une explication à la réticence de nos carbènes à coordonner un métal de transition [15] : tous nos carbènes étaient acycliques [16] et présentaient un angle carbénique très ouvert (116-165°) [17], contrairement aux NHC (101-106°) [18]. La coordination à un métal impose un changement de conformation allant vers un angle plus fermé et ce processus demande trop d'énergie. En accord avec ces conclusions, les diaminocarbènes acycliques découverts par Alder *et coll.* [19] donnent aussi des complexes métalliques fragiles [20].

Synthèse de carbènes cycliques stables

Cette constatation étant faite, nous avons orienté nos recherches sur la synthèse de nouveaux types de carbènes

cycliques stables [21] et préparé d'abord les NHC **9** [22a] et **10** [22b] dont les cycles à six et quatre chaînons incorporent un atome de bore (*figure 2*). De façon intéressante, les paires libres des atomes d'azote peuvent interagir avec le centre carbénique, mais aussi avec les atomes de bore. En conséquence, en variant les substituants du bore, on peut préparer des carbènes ayant des propriétés stériques quasi identiques, mais des propriétés électroniques très différentes. Nous avons ensuite isolé le carbène à cinq chaînons **11** [22c-d], analogue direct des NHC, les azotes étant simplement remplacés par des atomes de phosphore. Pour diminuer au maximum l'angle carbénique, la solution évidente est d'utiliser un cycle à trois chaînons. C'est ainsi que nous avons synthétisé le cyclopropénylidène **12** qui s'est avéré stable à température ambiante [22e-f]. Il s'agit du seul type de carbène ne possédant aucun hétéroatome directement lié au carbone carbénique qui ait pu être isolé à ce jour. Notons que Tamm *et coll.* ont préparé un autre cyclopropénylidène stable et que les premières applications de **12** comme ligand pour des catalyseurs organométalliques apparaissent dans la littérature [23]. Par exemple, Montgomery *et coll.* ont montré que la régiosélectivité du couplage réducteur entre un aldéhyde et un alcyne pouvait être inversée en utilisant **12** à la place d'un NHC comme ligand de catalyseur au nickel [24].

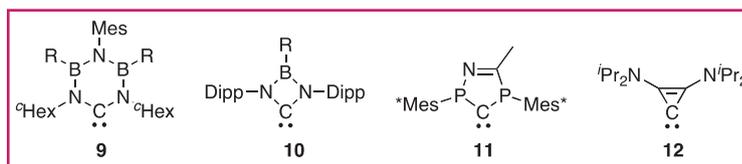


Figure 2 - Nos premiers carbènes cycliques stables.

Bien que notre groupe utilise occasionnellement les carbènes cycliques **9-12** en chimie organométallique, l'essentiel de nos travaux en catalyse a été réalisé avec des (alkyl)(amino)carbènes cycliques (CAAC) que nous avons isolés la première fois en 2005 [25]. Le remplacement d'un des centres azotés σ -attracteurs et π -donneurs des NHC par un centre carboné σ -donneur et non π -donneur rend les CAAC **13** plus nucléophiles, mais aussi plus électrophiles que les NHC **5** [26]. De plus, la présence d'un carbone quaternaire en position α du carbène confère aux CAAC un environnement stérique très différent de ceux des NHC et des phosphines, et permet la construction d'un centre chiral très proche du centre carbénique (*figure 3*).

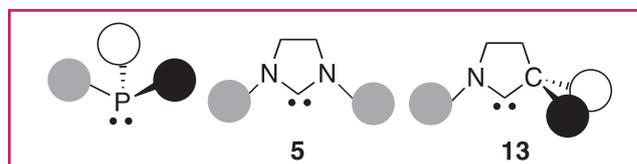


Figure 3 - Représentation schématique de l'environnement stérique créé par des phosphines, des NHC **5** et des CAAC **13**.

Les CAAC **13** peuvent être synthétisés en quatre étapes à partir d'aldéhydes commerciaux. L'étape clef est la cyclisation d'alcényl aldiminiums, qui consiste en une addition exo de la liaison NH sur la double liaison carbone-carbone (*figure 4*) [27].

En utilisant des CAAC très encombrés, nous avons pu isoler des complexes métalliques qui sont habituellement instables (*figure 5*). C'est ainsi que nous avons préparé **14** [28], le premier complexe de rhodium(I) isolable, qui est un

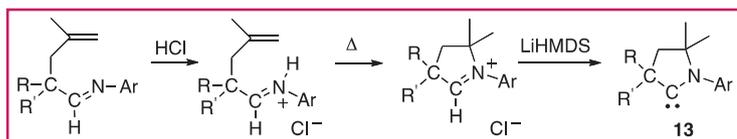
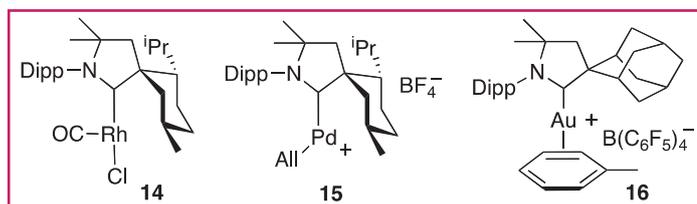
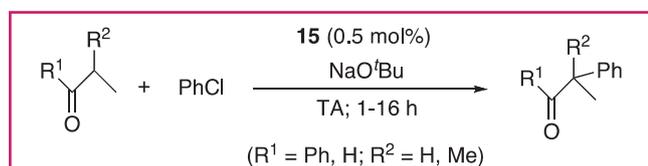

 Figure 4 - Schéma de synthèse des CAAC **13**.


Figure 5 - Exemples de complexes très insaturés stabilisés par des CAAC encombrés.

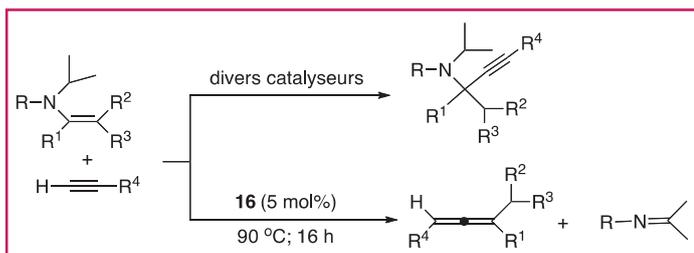
analogue de l'espèce active du catalyseur de Wilkinson. De même, **15** est le premier complexe cationique du palladium(II) isolé ayant formellement 14 électrons [28], et **16** est un exemple rare de complexe cationique de l'or de type $[(L)Au(\eta^2\text{-toluène})]^+$ [29].

Une vertu des CAAC : exalter l'efficacité catalytique des métaux

Dans la mesure où les complexes à bas degré de coordination jouent souvent un rôle important en catalyse, nous avons décidé d'étudier les propriétés catalytiques de complexes métalliques portant un CAAC comme ligand. En utilisant le complexe de palladium **15**, nous avons réalisé les premières α -arylations de cétones et d'aldéhydes avec des chlorures d'aryles à température ambiante (figure 6) [25]. Notons que ce processus catalytique avait été découvert à la fin des années 90 par Buchwald [30a], Hartwig [30b] et Miura [30c].


 Figure 6 - Arylations en α d'un groupe carbonyle à température ambiante catalysées par le complexe de palladium **15**.

La chimie de l'or devenant très populaire [31], nous avons testé l'activité catalytique du complexe de CAAC **16** et avons découvert par chance une nouvelle réaction très surprenante. En effet, beaucoup de complexes des métaux de transition, incluant l'or, sont connus pour catalyser l'addition d'alcynes terminaux sur des énamines pour donner des amines propargyliques (figure 7). De façon très différente, l'utilisation de **16** conduit à des allènes avec élimination d'une imine [29].


 Figure 7 - Le complexe d'or **16** induit une réaction originale entre une énamine et un alcyne terminal.

Nous avons ensuite testé le complexe **16** dans des réactions d'hydroamination de liaisons multiples carbone-carbone. Bien sûr, beaucoup de complexes organométalliques sont connus pour promouvoir cette réaction avec des amines arylées [32-33], et dans un moindre degré avec des amines primaires et secondaires, mais aucune réaction d'hydroamination avec l'ammoniac et l'hydrazine n'avait été publiée, du moins en catalyse homogène. De façon générale, à quelques exceptions près, les métaux de transition réagissent habituellement avec NH_3 et NH_2NH_2 pour donner des complexes acide-base de Werner réputés inertes. En conséquence, la fonctionnalisation de l'ammoniac [34a] et de l'hydrazine [34b] en catalyse homogène a été très peu étudiée. Nous avons découvert que les complexes de Werner **17** [35a] et **18** [35b] catalysent très efficacement l'addition de l'ammoniac et de l'hydrazine sur des alcynes et allènes non activés (figure 8). Dans la mesure où les complexes d'or tolèrent beaucoup de groupes fonctionnels et sont peu sensibles à l'eau et à l'air, ces réactions constituent des premières étapes idéales pour la synthèse à grande échelle de composés acycliques ou hétérocycliques.

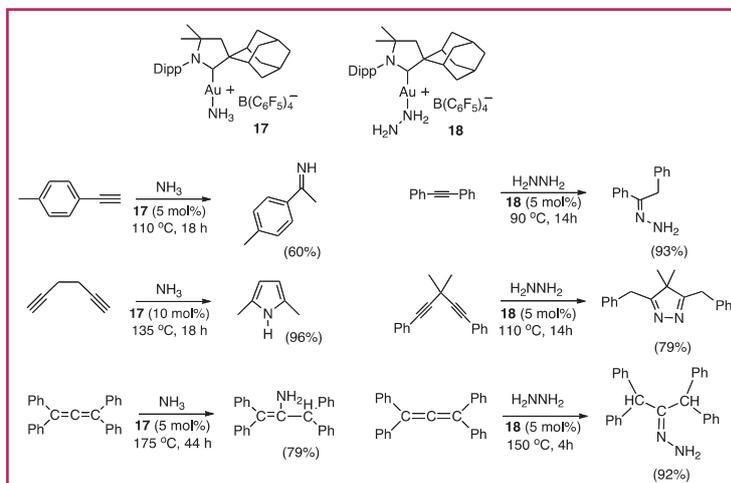


Figure 8 - Réactions d'hydroamination d'alcynes et d'allènes avec l'ammoniac et l'hydrazine.

Comme indiqué plus haut, les systèmes catalytiques capables de promouvoir l'hydroamination intermoléculaire d'alcynes et d'allènes avec des amines secondaires sont rares. Nous avons montré qu'en présence de 5 mol% du complexe cationique d'or(II) **16**, une variété importante d'amines, incluant les amines secondaires dialkylées, s'additionne sur des alcynes terminaux ou non [36a], ainsi que sur les allènes [36b] à des températures allant de 60 à 150 °C, avec des temps de réaction de 7 à 24 h (figure 9). Ces résultats très positifs nous ont conduits à examiner des réactions en cascade. Par exemple, la combinaison d'une réaction d'hydroamination avec la réaction décrite figure 7 permet la préparation « one-pot » d'allènes par couplage de deux alcynes, en utilisant une amine secondaire (THQ, tétrahydroquinoline) sacrificielle [36]. Cette séquence réactionnelle est apparue très générale, malgré quelques problèmes de régiosélectivité et la limitation à des alcynes terminaux pour la seconde étape. Inspirés par les travaux de Yi *et coll.* [37a] et Che *et coll.* [37b], qui ont utilisé des catalyseurs au ruthénium, nous avons réalisé la synthèse « one-pot, three components » de dérivés de la 1,2-dihydroquinoline, mettant en jeu le tandem hydroamination-hydroarylation [38a]. Là encore, la seule limitation sérieuse est l'utilisation d'un

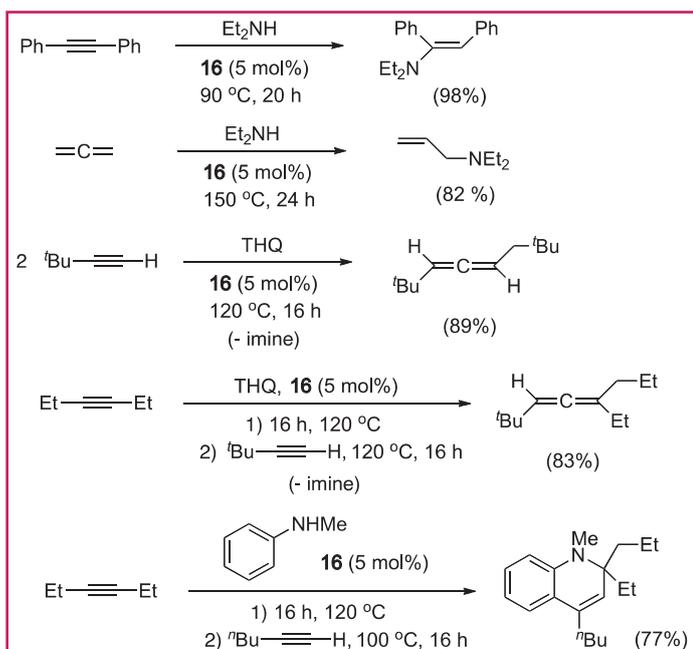


Figure 9 - Hydroamination d'alcynes et d'allènes avec des amines secondaires et réactions en cascade catalysées par le complexe cationique d'or(I) **16**.

alcyne terminal pour la seconde étape. En conséquence, le squelette des dihydroquinolines peut être aisément décoré de substituants différents.

Le complexe cationique d'or(I) **16** catalyse aussi l'hydroammoniumation et la méthylation d'alcynes (figure 10) [38b]. Il n'y a aucun précédent pour la première réaction, alors que pour la seconde, les exemples sont rares et mettent en jeu des liaisons C-N faibles [39]. Pendant cette étude, nous avons aussi isolé un des premiers complexes η^1 -vinyliques d'or (**19**).

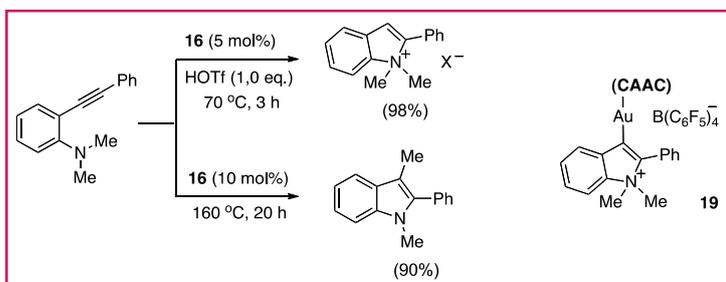


Figure 10 - Hydroammoniumation et méthylation d'alcynes et complexe η^1 d'alcène **19**.

Il faut noter que toutes les réactions résumées ci-dessus nécessitent des températures très élevées, ce qui met en exergue la robustesse des complexes d'or comportant un ligand CAAC.

Durant la dernière décennie, les catalyseurs de métathèse d'oléfines au ruthénium ont connu des améliorations significatives dues au remplacement d'un ligand PCy₃ par un NHC [40]. Les meilleurs résultats obtenus avec ce que l'on appelle la « seconde génération de catalyseurs de Grubbs » ont été attribués au plus fort caractère donneur des NHC par rapport aux phosphines [41]. Dans la mesure où les CAAC sont encore plus donneurs que les NHC, nous avons, en collaboration avec le groupe de Grubbs, testé l'activité catalytique de complexes de ruthénium portant un ligand CAAC. Nous avons tout d'abord préparé une série de complexes de type

Hoveyda-Grubbs **20a-c** portant les CAAC **13a-c** (figure 11). Ces complexes se sont avérés stables à l'air et actifs pour les réactions de métathèse de fermeture de cycle, mais seulement pour la formation d'oléfines di- et trisubstituées [42a]. Il est important de noter l'augmentation significative d'activité lorsque l'encombrement stérique du substituant aryle du CAAC diminue même légèrement [de Dipp (2,6-diisopropylphényl) à Dep (2,6-diéthylphényl)]. Ce phénomène a été attribué à l'étape d'initiation du catalyseur. Beaucoup plus intéressants sont les résultats obtenus avec les complexes **20a-c** pour l'éthénolyse de l'oléate de méthyle [42b], un procédé qui transforme des oléfines internes que l'on trouve dans les huiles végétales en oléfines terminales utilisables comme matière première pour l'industrie chimique [43]. En effet, nous avons trouvé qu'avec seulement 100 ppm de complexe **20a-c**, la réaction avait lieu avec un TON (« turn over number », nombre de moles de substrat converti divisé par le nombre de moles de catalyseur utilisé) de 200 à 5 600, et une bonne sélectivité (73-94 %) en oléfines **a** et **b**. En diminuant la charge en catalyseur **20c** à 10 ppm, des TON de 35 000 ont pu être atteints – ce nombre étant le plus haut à ce jour.

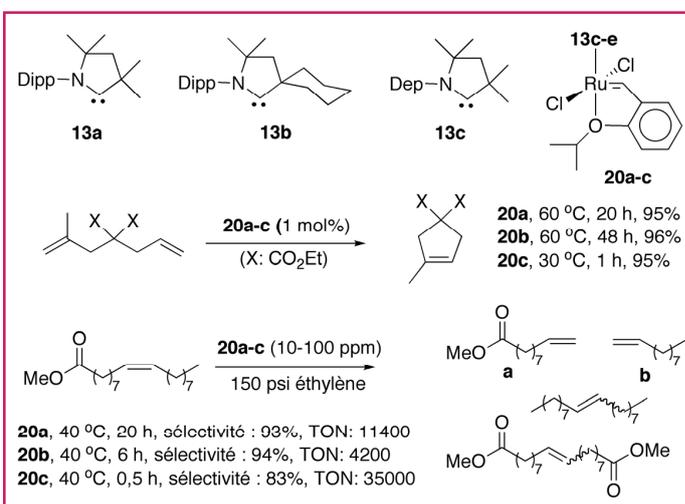


Figure 11 - Complexes de ruthénium portant un ligand CAAC pour la métathèse d'oléfines.

Les carbènes stables activent des petites molécules et stabilisent des espèces hautement réactives

Les carbènes stables ne sont pas seulement d'excellents ligands pour les métaux de transition. Peu après leur découverte, et probablement inspiré par le travail de Breslow sur la condensation benzoin catalysée par les thiazoliums [3a], Enders a démontré que les carbènes singulets étaient aussi de très bons catalyseurs par eux-mêmes [44]. Plus récemment, nous avons introduit une nouvelle application des carbènes stables (figure 12). Nous avons réalisé qu'un **carbène singulet ressemble à un métal de transition** dans la mesure où il possède à la fois une paire libre d'électrons et une orbitale vacante [45]. Ce nouveau paradigme a tout d'abord été illustré par la réaction d'un CAAC avec le monoxyde de carbone [26] – notez que très peu de molécules organiques réagissent avec CO, alors que les métaux de transition se lient très facilement à cette petite molécule. Nous avons ensuite montré que les CAAC pouvaient activer beaucoup d'autres petites molécules, telles que H₂ [46], NH₃ [46] et P₄ [47], mais

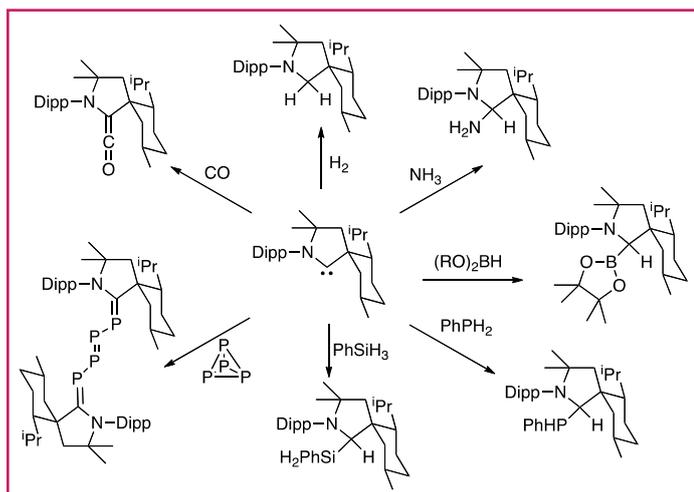


Figure 12 - Activation de petites molécules et de liaisons fortes par un CAAC.

aussi des liaisons très fortes comme des liaisons sigma Si-H, B-H et P-H [48] (figure 12) [49].

Les carbènes singulets stables peuvent aussi être utilisés pour stabiliser des espèces hautement réactives, ce qui peut apparaître paradoxal puisque les carbènes ont pendant longtemps été eux-mêmes considérés comme les prototypes des espèces réactives et non isolables. Nous avons tout d'abord illustré ce concept par l'isolation de ce que nous avons appelé des « bent-allènes » (allènes coudés) **21** [50] (figure 13). Les études théoriques de Frenking ont déterminé que ces composés devaient être considérés comme des atomes de carbone(0) coordonnés par deux carbènes, comme indiqué par la forme **21'**, et appelés « carbo(dicarbènes) » [51]. Contrairement aux allènes classiques, les deux plans NCN de **21** ne sont pas perpendiculaires mais présentent un angle dièdre de 69° ; de plus, l'angle CCC est très coudé, atteignant 134,8°. Il est clair que dans ces composés, le système π de l'allène est rompu et que le carbone central approche une configuration présentant deux paires libres. Une des conséquences est qu'au contraire des allènes classiques, **21** se coordine aux métaux de façon η^1 . Alcarazo, Fürstner *et coll.* ont montré que même si le tétrakis(diméthylamino)allène était linéaire, le mode de liaison doit être décrit comme pour **21'** [52]. Ces auteurs ont conclu : « Carbon is capable of serving as the central atom of a complex – just as a metal can do. » Le squelette CCC des carbodicarbènes est très flexible et en conséquence, il peut être inclus dans des cycles tendus en apparence, comme le montre la préparation du dérivé **22** [53].

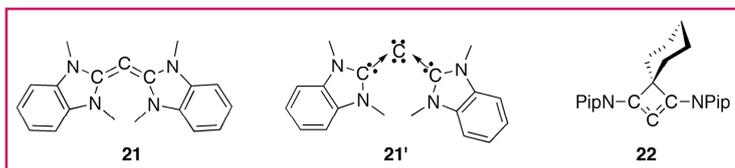


Figure 13 - Bent-allènes ou carbo(dicarbènes), des composés comportant un carbone(0).

L'utilisation des carbènes singulets pour stabiliser des éléments principaux dans leur degré d'oxydation zéro n'est pas limitée à des espèces monoatomiques. Robinson *et coll.* ont isolé les bis(phosphinidènes) [54a] et bis(arsinidènes) [54b] **23** et **24**, ainsi que le composé silicié **25** [54c] (figure 14). La stabilité de ce dernier est particulièrement surprenante puisque les deux atomes de silicium sont liés par une liaison

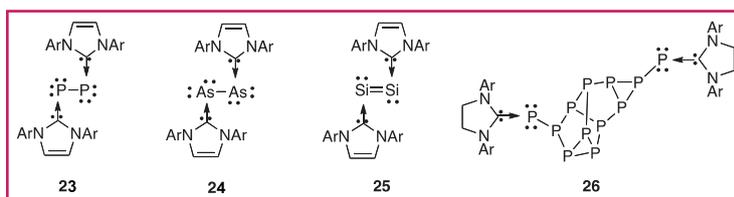


Figure 14 - Éléments principaux dans le degré d'oxydation zéro stabilisés par des carbènes.

multiple et possèdent aussi une paire d'électrons non liants, deux attributs qui confèrent habituellement une grande instabilité [55]. Notre groupe a montré que même des molécules polyatomiques plus grosses, présentant des atomes de phosphore dans l'état d'oxydation zéro, pouvaient être isolées en présence de carbènes, comme illustré par le cluster **26** [47b]. Ce composé peut être considéré comme un allotrope du phosphore, P_{12} , stabilisé par deux carbènes [56], et tout laisse à penser que beaucoup d'autres clusters de phosphore pourront être isolés grâce à l'effet stabilisant des carbènes.

Très récemment, nous avons découvert que les CAAC **13** pouvaient stabiliser des éléments principaux dans d'autres degrés d'oxydation inusuels. En effet, nous avons isolé le dérivé **27** où l'atome de bore est dans un état d'oxydation +1, contrairement aux boranes qui ont un état d'oxydation +III (figure 15) [57-58]. Le composé **27** est en fait le borylène parent (H-B:) stabilisé par deux CAAC, et des calculs *ab initio* ont montré que l'orbitale la plus haute occupée (HO) de **27** était essentiellement une paire d'électrons non liants dans une orbitale p du bore [59]. En conséquence, au contraire des boranes classiques qui sont les archétypes des acides de Lewis, le composé **27** est une base de Lewis, isoélectronique des amines. Comme ces dernières, **27** peut être protoné pour donner l'acide conjugué **28** et oxydé pour conduire au radical cation **29**, qui peut aussi être isolé.

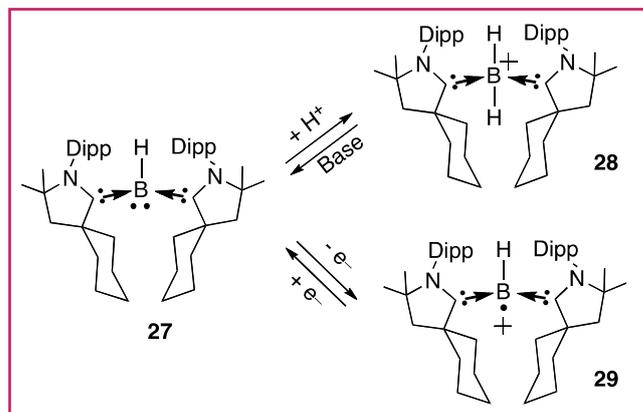


Figure 15 - Le composé **27** est un dérivé stable du bore(I) qui est isoélectronique des amines.

Notons que le radical cation **29** est un exemple rare de radicaux du bore qui peut être isolé [60-61]. De façon comparable, jusqu'en 2010, seuls les radicaux phosphorés stabilisés par résonance et présentant une très faible densité de spin sur le phosphore avaient pu être caractérisés par cristallographie. Nous avons pu montrer que les carbènes singulets étaient très efficaces pour stabiliser des espèces paramagnétiques. En effet, nous avons pu isoler et caractériser complètement les radicaux phosphinyl neutres **30** et **31** [62], le radical cation phosphinyl **32** [63], le radical cation diphosphoré **33** [64] et le radical cation phosphonitruure **34**

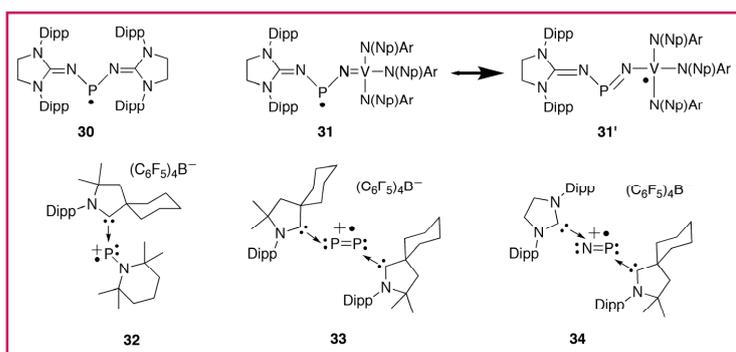


Figure 16 - Les carbènes stabilisent des espèces paramagnétiques.

[65] (figure 16). Notons que les études expérimentales et théoriques permettent de conclure que **30** est mieux décrit comme un radical centré sur le phosphore, avec très peu de délocalisation sur le substituant imidazolidin-2-iminato. Au contraire, **31** est mieux représenté par la forme mésomère **31'** qui correspond à un complexe du vanadium(IV) contenant un ligand imidazolidin-2-iminatophosphinimide [66]. On peut donc conclure que les carbènes ne sont tout de même pas aussi efficaces qu'un fragment organométallique pour délocaliser la densité de spin.

Une nouvelle génération de carbènes : les mésoioniques (MIC)

Tous les résultats présentés jusqu'à présent démontrent l'utilité des carbènes stables « classiques », un projet de recherche que nous avons débuté il y a plus de vingt ans. Maintenant, il est temps de regarder vers l'avenir et de discuter de la « nouvelle génération de carbènes » que nous avons récemment découverte, plus précisément les dérivés de types **35** [67], **36** [68] et **37** [69] (figure 17). Ces composés sont parfois appelés « abnormal NHC » (aNHC) ou « remote NHC » (rNHC). Cependant, dans la mesure où aucune forme de résonance montrant un carbène ne peut être écrite sans l'addition de charges supplémentaires, nous préférons les appeler « mesoionic carbenes » (MIC), comme suggéré par Araki *et coll.* [70].

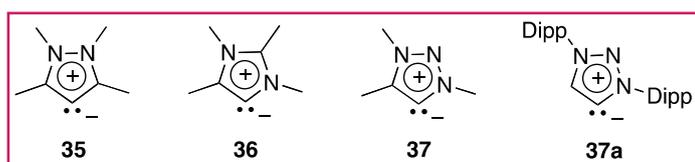
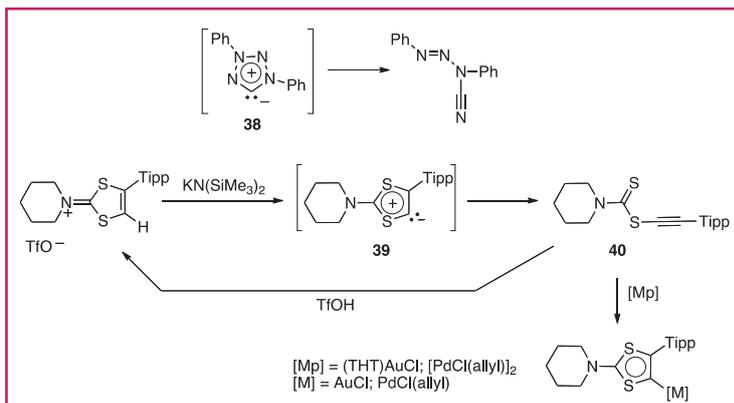


Figure 17 - Carbènes mésoioniques (MIC) stables.

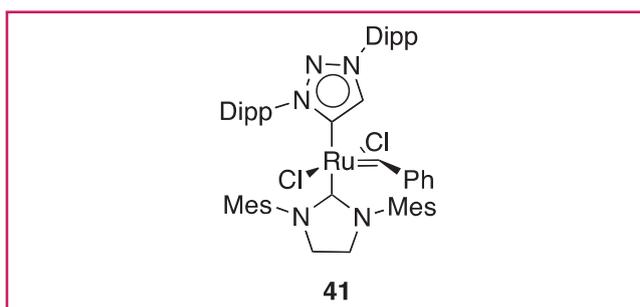
Les NHC sont devenus des ligands très utilisés du fait de la robustesse de leurs complexes métalliques et surtout parce que ces carbènes sont de puissants donneurs d'électrons ; cette propriété est due à l'électropositivité du carbone. Les MIC **35-37** sont aussi des ligands carbonés, et les résultats expérimentaux et théoriques démontrent qu'ils sont encore plus donneurs d'électrons que les NHC. De plus, contrairement aux carbènes classiques qui se dimérisent en l'absence de protection stérique, il est difficile d'envisager un processus de dimérisation pour les MIC. Nous avons d'ailleurs récemment isolé le 1,2,3-triazol-5-ylidène **37a** non substitué en position α du carbène [71].

L'absence de dimérisation des MIC n'implique pas que tous les types de MIC soient stables. Suivant la nature des

Figure 18 - Les MIC **38** et **39** sont instables, mais l'éthynylcarbamodithioate **40** est un équivalent synthétique du MIC **39**.

hétéroatomes du squelette cyclique, des réactions d'ouverture de cycle peuvent se produire, comme cela a été observé dans le cas des tétrazol-5-ylidènes **38** [70] et 1,3-dithiol-5-ylidènes **39** [72] (figure 18). De façon très intéressante, une simple protonation ou l'addition d'un complexe organométallique sur **39** induit une fermeture de cycle. En d'autres mots, l'éthynylcarbamodithioate **40** est un équivalent synthétique au ligand 1,3-dithiol-5-ylidène **39**. Dans la mesure où il est très facile de préparer des analogues d'éthynylcarbamodithioates (R-C \equiv C-X-C(Y)R') ; X et Y étant des hétéroatomes portant une paire libre), de très nombreux complexes de MIC devraient être accessibles, même lorsque les MIC sont eux-mêmes instables.

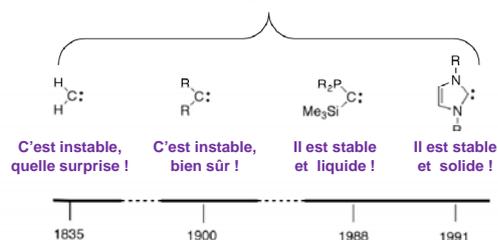
Les études des propriétés catalytiques des complexes de MIC n'en sont qu'à leur début [73-75], mais des résultats très encourageants ont déjà été obtenus. Nous avons montré, en collaboration avec le groupe de R.H. Grubbs, que le complexe mixte de ruthénium NHC/MIC **41** est un puissant catalyseur latent pour la métathèse des oléfines (figure 19) [71]. En effet, il n'est pas actif en soi ; par contre, en présence d'une quantité catalytique d'acide, il a une activité supérieure aux meilleurs catalyseurs commercialisés à ce jour. Il est capable d'induire des réactions de métathèse de fermeture de cycle en quelques minutes à température ambiante.

Figure 19 - Le complexe **41** : un puissant catalyseur latent pour la métathèse des oléfines.

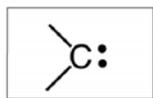
Conclusions et perspectives

Il y a un peu plus de vingt ans, lorsque Arduengo et notre groupe ont découvert les premiers carbènes stables, ils étaient considérés comme des curiosités de laboratoire, et aucun de nous ne pouvait deviner que ces espèces deviendraient de puissants outils pour les chimistes. Ce n'est que durant ces dix dernières années que mon groupe a réellement compris pourquoi les carbènes d'Arduengo sont de

1835-1991 : des curiosités de laboratoire



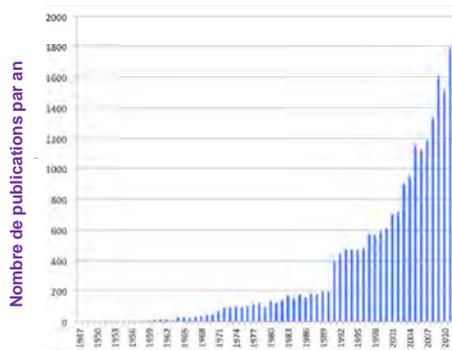
1995-présent : des outils puissants... avec des applications variées

Ligands pour catalyseurs
OrganométalliquesCatalyseurs
organiques en soiAgents de stabilisation
d'espèces para- et
diamagnétiques
hautement réactives

Synthèse de médicaments

Synthèse de matériaux

Applications thérapeutiques



biens meilleurs ligands que nos carbènes acycliques, et dès lors, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de carbènes cycliques. Jusqu'à présent, nos carbènes les plus utiles sont les (alkyl)(amino)carbènes (CAAC). Comparés aux NHC, les CAAC sont plus nucléophiles mais aussi plus électrophiles, ce qui présente certains avantages, comme illustré par l'activation des petites molécules et par la robustesse et l'efficacité de leurs complexes cationiques d'or(I). Pour le futur, nous pouvons juste rêver que notre nouvelle génération de carbènes, les MIC **35-37**, et que nos composés du bore tricoordonné **27**, isoélectroniques des amines, deviennent aussi populaires et utiles que les NHC d'Arduengo.

Les auteurs souhaitent remercier le CNRS pour son soutien sans faille, l'Université de Californie à Riverside (UCR) et maintenant à San Diego (UCSD) qui leur ont permis de travailler dans d'excellentes conditions, les agences fédérales américaines (NSF (CHE-1112133 et -0924410), NIH (R01 GM 68825) et DOE (DE-FG02-09ER16069)), ainsi que la société Rhodia Inc. pour leur généreux soutien financier. Guy Bertrand tient à insister sur le rôle déterminant de tous ses collaborateurs dont le nom apparaît dans les références de cet article.

Références

- [1] Dumas J.B., Peligot E., *Ann. Chim. Phys.*, **1835**, 58, p. 5.
- [2] a) Buchner E., Curtius T., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1885**, 8, p. 2377 ; b) Staudinger H., Kupfer O., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1912**, 45, p. 501.
- [3] a) Breslow R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, p. 3719 ; b) Wanzlick H.-W., *Angew. Chem.*, **1962**, 74, p. 129.
- [4] *Reactive Intermediate Chemistry*, R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jones Jr. (eds), Wiley Interscience, **2004**.
- [5] a) Fischer E.O., Maasböl A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, p. 580 ; b) Öfele K., *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, p. P42 ; c) Cardin D.J., Cetinkaya B., Lappert M.F., *Chem. Rev.*, **1972**, 72, p. 545.
- [6] a) Sicard G., Baceiredo A., Bertrand G., Majoral J.P., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, p. 459 ; b) Baceiredo A., Bertrand G., Majoral J.P., Sicard G., Jaud J., Galy J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, p. 6088.
- [7] Baceiredo A., Bertrand G., Sicard G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 4781.
- [8] a) Igau A., Grützmacher H., Baceiredo A., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, p. 6463 ; b) Igau A., Baceiredo A., Trinquier G., Bertrand G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, p. 621.
- [9] Arduengo A.J. III, Harlow R.L., Kline M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 361.
- [10] Kato T., Gornitzka H., Baceiredo A., Savin A., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 998.
- [11] a) Merceron N., Miqueu K., Baceiredo A., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 6806 ; b) Merceron-Saffon N., Baceiredo A., Gornitzka H., Bertrand G., *Science*, **2003**, 301, p. 1223.
- [12] a) Buron C., Gornitzka H., Romanenko V., Bertrand G., *Science*, **2000**, 288, p. 834 ; b) Despagnet E., Gornitzka H., Rozhenko A.B., Schoeller W.W., Bourissou D., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 2835 ; c) Despagnet-Ayoub E., Sole S., Gornitzka H., Rozhenko A.B., Schoeller W.W., Bourissou D., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 124.
- [13] a) Sole S., Gornitzka H., Schoeller W.W., Bourissou D., Bertrand G., *Science*, **2001**, 292, p. 1901 ; b) Lavallo V., Mafhouz J., Canac Y., Donnadieu B., Schoeller W.W., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 8670.
- [14] a) Herrmann W.A., Elison M., Fischer J., Köcher C., Artus G.R.J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 2371 ; b) Teles J.H., Melder J.P., Ebel K., Schneider R., Gehrler E., Harder W., Brode S., Enders D., Breuer K., Raabe G., *Helv. Chim. Acta*, **1996**, 79, p. 61.
- [15] Schoeller W.W., Eisner D., Grigoleit S., Rozhenko A.B., Alijah A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 10115.
- [16] Pour des revues sur les carbènes acycliques, voir : a) Vignolle J., Cattoën X., Bourissou D., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, p. 3333 ; b) Canac Y., Soleilhavoup M., Conejero S., Bertrand G., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, p. 3857.
- [17] Soleilhavoup M., Baceiredo A., Treutler O., Ahlrichs R., Nieger M., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 10959.
- [18] a) Hahn F.E., Jahnke M.C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 3122 ; b) Bourissou D., Guerret O., Gabbai F.P., Bertrand G., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, p. 39.
- [19] Alder R.W., Allen P.R., Murray M., Orpen A.G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, p. 1121.
- [20] Pour une revue sur les bis(amino)carbènes acycliques, voir : Slaughter L.M., *Comments Inorg. Chem.*, **2008**, 29, p. 46.
- [21] a) Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 8810 ; b) Martin D., Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G., *Organometallics*, **2011**, 30, p. 5304.
- [22] a) Prasang C., Donnadieu B., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 10182 ; b) Ishida Y., Donnadieu B., Bertrand G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, 103, p. 13585 ; c) Martin D., Baceiredo A., Gornitzka H., Schoeller W.W., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 1700 ; d) Masuda J.D., Martin D., Lyon-Saunier C., Baceiredo A., Gornitzka H., Donnadieu B., Bertrand G., *Chem. Asian J.*, **2007**, 2, p. 178 ; e) Lavallo V., Canac Y., Donnadieu B., Schoeller W.W., Bertrand G., *Science*, **2006**, 312, p. 722 ; f) Lavallo V., Yshida Y., Donnadieu B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 6652.
- [23] Holschumacher D., Hrib C.G., Jones P.G., Tamm M., *Chem. Commun.*, **2007**, p. 3661.
- [24] Malik H. A., Sormunen G.J., Montgomery J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 6304.
- [25] Lavallo V., Canac Y., Prasang C., Donnadieu B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 5705.
- [26] Lavallo V., Canac Y., Donnadieu B., Schoeller W.W., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 3488.
- [27] a) Jazzar R., Dewhurst R.D., Bourg J.B., Donnadieu B., Canac Y., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 2899 ; b) Jazzar R., Bourg J.B., Dewhurst R.D., Donnadieu B., Bertrand G., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, p. 3492.
- [28] Lavallo V., Canac Y., DeHope A., Donnadieu B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 7236.
- [29] Lavallo V., Frey G.D., Kousar S., Donnadieu B., Bertrand G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, 104, p. 13569.
- [30] a) Palucki M., Buchwald S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 11108 ; b) Hamann B.C., Hartwig J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 12382 ; c) Satoh T., Kawamura Y., Miura M., Nomura M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, p. 1740.
- [31] Pour des revues récentes sur la catalyse à l'or, voir : a) Hashmi A.S.K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 5232 ; b) Gorin D.J., Sherry B.D., Toste F.D., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 3351 ; c) Gorin D.J., Toste F.D., *Nature*, **2007**, 446, p. 395.
- [32] Pour une revue récente sur les réactions d'hydroamination, voir : Hesp K.D., Stradiotto M., *Chem. Cat. Chem.*, **2010**, 2, p. 1192.
- [33] Pour des revues récentes sur les réactions d'hydroamination catalysées par des complexes d'or, voir : a) Li Z.G., Brouwer C., He, C., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 3239 ; b) Arcadi A., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 3266 ; c) Patil N.T., Yamamoto Y., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 3395.
- [34] a) Klinckenberg J.L., Hartwig J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 86 ; b) Lundgren R.J., Stradiotto M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 8686.
- [35] a) Lavallo V., Frey G.D., Donnadieu B., Soleilhavoup M., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 5224 ; b) Kinjo R., Donnadieu B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 5560.

- [36] a) Zeng X., Frey G.D., Kousar S., Bertrand G., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, p. 3056 ; b) Zeng X., Soleilhavoup M., Bertrand G., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, p. 3166.
- [37] a) Yi C.S., Yun S.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 17000 ; b) Liu X.-Y., Che C.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 3805.
- [38] a) Zeng X., Frey G.D., Kinjo R., Donnadiou B., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 8690 ; b) Zeng X., Kinjo R., Donnadiou B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 942.
- [39] Voir par exemple : Nakamura I., Mizushima Y., Yamagishi U., Yamamoto Y., *Tetrahedron*, **2007**, *63*, p. 8670.
- [40] Trnka T.M., Grubbs R.H., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, p. 18.
- [41] Pour une revue récente, voir : Vougioukalakis G., Grubbs R.H., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 1746.
- [42] a) Anderson D.R., Lavallo V., O'leary D.J., Bertrand G., Grubbs R.H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 7262 ; b) Anderson D.R., Ung T., Mkrumyan G., Bertrand G., Grubbs R.H., Schrodi Y., *Organometallics*, **2008**, *27*, p. 563.
- [43] Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, p. 2411.
- [44] Pour une revue récente, voir : Moore J.L., Rovis T., *Topics Curr. Chem.*, **2010**, *291*, p. 77.
- [45] Martin D., Soleilhavoup M., Bertrand G., *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, p. 389.
- [46] Frey G.D., Lavallo V., Donnadiou B., Schoeller W.W., Bertrand G., *Science*, **2007**, *316*, p. 439.
- [47] a) Masuda J.D., Schoeller W.W., Donnadiou B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 7052 ; b) Masuda J.D., Schoeller W.W., Donnadiou B., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 14180 ; c) Back O., Kuchenbeiser G., Donnadiou B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 5530.
- [48] Frey G.D., Masuda J.D., Donnadiou B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 9444.
- [49] Pour des revues concernant d'autres systèmes non métalliques capables d'activer des petites molécules, voir : a) Power P.P., *Nature*, **2010**, *463*, p. 171 ; b) Stephan D.W., Erker G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 46.
- [50] Dyker C.A., Lavallo V., Donnadiou B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 3206.
- [51] Tonner R., Frenking G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 8695.
- [52] a) Alcarazo M., Lehmann C.W., Anoop A., Thiel W., Fürstner A., *Nature Chem.*, **2009**, *1*, p. 295 ; b) Dyker A., Bertrand G., *Nature Chem.*, **2009**, *1*, p. 265.
- [53] Melaimi M., Parameswaran P., Donnadiou B., Frenking G., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 4792.
- [54] a) Wang Y., Xie Y., Wei P., King R.B., Schaefer H.F. III, Schleyer P.v.R., Robinson G.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 14970 ; b) Abraham M.Y., Wang Y., Xie Y., Wei P., Schaefer H.F. III, Schleyer P.v.R., Robinson G.H., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, p. 432 ; c) Wang Y., Xie Y., Wei P., King R.B., Schaefer H.F. III, Schleyer P.v.R., Robinson G.H., *Science*, **2008**, *321*, p. 1069.
- [55] Fischer R.C., Power P.P., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 3877.
- [56] Dyker C.A., Bertrand G., *Science*, **2008**, *321*, p. 1050.
- [57] Kinjo R., Donnadiou B., Celik M.A., Frenking G., Bertrand G., *Science*, **2011**, *333*, p. 610.
- [58] Voir aussi : Robinson G.H., *Science*, **2011**, *333*, p. 530.
- [59] Celik M.A., Sure R., Klein S., Kinjo R., Bertrand G., Frenking G., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, p. 5676.
- [60] Power P.P., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, p. 789.
- [61] Des carbènes ont aussi été utilisés pour stabiliser des radicaux du bore, mais ces derniers n'ont pas pu être isolés ; voir par exemple : Walton C., Makhoulf Brahmi M., Fensterbank L., Lacôte E., Malacria M., Chu Q., Ueng S.-H., Solovveyev A., Curran D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 2350.
- [62] Back O., Donnadiou B., Hopfgarten M.V., Klein S., Tonner R., Frenking G., Bertrand G., *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, p. 858.
- [63] Back O., Celik M.A., Frenking G., Melaimi M., Donnadiou B., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 10262.
- [64] Back O., Donnadiou B., Parameswaran P., Frenking G., Bertrand G., *Nature Chem.*, **2010**, *2*, p. 369.
- [65] Kinjo R., Donnadiou B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 5930.
- [66] Agarwal P., Piro N.A., Meyer K., Muller P., Cummins C.C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 3111.
- [67] a) Lavallo V., Dyker C.A., Donnadiou B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 5411 ; b) Fernández I., Dyker C.A., DeHope A., Donnadiou B., Frenking G., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 11875.
- [68] a) Aldeco-Perez E., Rosenthal A.J., Donnadiou B., Parameswaran P., Frenking G., Bertrand G., *Science*, **2009**, *326*, p. 556 ; b) Ung G., Bertrand G., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, p. 8269 ; c) Mendoza-Espinosa D., Donnadiou B., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 7264.
- [69] Guisado-Barrios G., Bouffard J., Donnadiou B., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 4759.
- [70] Araki S., Wanibe Y., Uno F., Morikawa A., Yamamoto K., Chiba K., Butsugan Y., *Chem. Ber.*, **1993**, *12*, p. 1149.
- [71] Keitz B.K., Bouffard J., Bertrand G., Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 8498.
- [72] a) Ung G., Mendoza-Espinosa D., Bouffard J., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 4215 ; b) Ung G., Frey G.D., Schoeller W.W., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 9923 ; c) Mendoza-Espinosa D., Ung G., Donnadiou B., Bertrand G., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, p. 10614 ; d) Ung G., Mendoza-Espinosa D., Bertrand G., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 7088.
- [73] Pour des résultats récents concernant les ligands pyrazolinilydènes **35**, voir par exemple : Han Y., Yuan D., Teng Q., Huynh H.V., *Organometallics*, **2011**, *30*, p. 1224.
- [74] Pour des résultats récents concernant les ligands imidazol-5-ylidènes **36**, voir par exemple : Krüger A., Neels A., Albrecht M., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, p. 315.
- [75] Pour des résultats récents concernant les ligands triazolilydènes **37**, voir par exemples : a) Nakamura T., Terashima T., Ogata K., Fukuzawa S.-I., *Org. Lett.*, **2011**, *13*, p. 620 ; b) Bouffard J., Keitz B.K., Tonner R., Guisado-Barrios G., Frenking G., Grubbs R.H., Bertrand G., *Organometallics*, **2011**, *30*, p. 2617 ; c) Bernet L., Lairempua R., Ghattas W., Mueller-Bunz H., Vigarà L., Llobet A., Albrecht M., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, p. 8058.



M. Soleilhavoup



M. Melaimi



D. Martin



G. Bertrand

Michèle Soleilhavoup, Mohand Melaimi et David Martin sont chargés de recherche CNRS et **Guy Bertrand** (*auteur correspondant*) directeur de recherche CNRS au Joint Research Chemistry Laboratory, University of California (États-Unis)*.

Guy Bertrand a reçu le Prix Achille le Bel 2010 de la Société Chimique de France.

* UCSD-CNRS Joint Research Chemistry Laboratory (UMI 3555), Department of Chemistry and Biochemistry, University of California San Diego, La Jolla, CA 92093-0343 (USA).

Connaissez-vous le site de l'AC ?

lactualitechimique.org



Alors, vite à votre souris !

Proline and pyrrolidine derivatives

New drug candidates for hepatitis C treatment

Carmen Nájera and José M. Sansano

Abstract The more advantageous hepatitis C virus (HCV) inhibitors (most of them incorporating polysubstituted prolines or pyrrolidines) are detailed in this paper. The improvement of current treatments by combination of antiviral drugs is the driving force of this race to reduce the fast proliferation of this virus. The enhancement of efficiency in short periods of treatment is crucial in the economical point of view and for the hope of all infected people. New protease or polymerase inhibitors have been recently developed in order to substitute the traditional highly toxic PEG-interferon α -2b/ribavirin tandem. The contribution of our group in this field concerns the elaboration of the first and second generation GSK polymerase inhibitors through enantioselective processes based on silver(I)- and gold(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of azomethine ylides.

Keywords Proline, viral inhibitor, hepatitis C virus, HCV, protease, polymerase.

Résumé **Dérivés de proline et pyrrolidine : de nouveaux candidats médicaments pour le traitement de l'hépatite C**

Cet article décrit les inhibiteurs du virus de l'hépatite C (VHC) les plus efficaces (la plupart incorporant des prolines et pyrrolidines polysubstituées). L'amélioration des traitements actuels par une combinaison de médicaments antiviraux est le moteur de cette course pour réduire la prolifération rapide du virus. L'augmentation de l'efficacité sur de courtes périodes de traitement est cruciale du point de vue économique et pour l'espoir des personnes infectées. De nouveaux inhibiteurs de la protéase ou de la polymérase ont été récemment mis au point dans le but de remplacer le tandem traditionnel PEG-interféron α -2b/ribavirin hautement toxique. La contribution de notre groupe dans ce domaine concerne l'élaboration des première et seconde générations des inhibiteurs de polymérase GSK, grâce à des procédés énantiosélectifs basés sur des cycloadditions 1,3-dipolaires d'ylures d'azométhine catalysés par de l'argent(I) et de l'or(I).

Mots-clés Proline, inhibiteur viral, virus de l'hépatite C, HCV, protéase, polymérase.

Hepatitis C virus (HCV) is a blood-borne virus that has six major genotypes [1]. It enters the body through direct blood exposure and attacks cells in the liver where it replicates. HCV causes liver inflammation and kills liver cells. Up to 80% of people initially infected with HCV may become chronically infected, that is, the infection does not clear up within six months. The worst aspect of this silent virus is that most people with chronic HCV do not have symptoms and lead normal lives. However, in 10-25% of people with chronic HCV, the disease progresses over a period of 10-40 years and may lead to serious liver damage, cirrhosis (scarring) and liver cancer. Today, for example, HCV is the leading reason for liver transplants in the USA. There is currently no vaccine or cure [2], but various treatments can eradicate the virus and/or help slow or stop disease progression for some people [3].

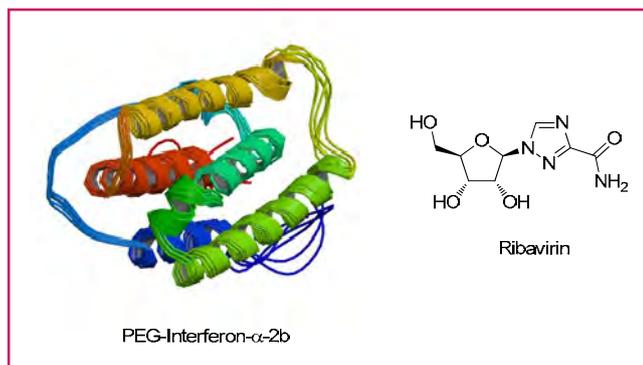
If we take in account that the two more extended global virus infections namely human immunodeficiency virus (HIV, 40 millions approximately) and HCV (more than 200 millions) are mainly transmitted by the same ways (blood to blood and vertical), the risks of co-infection become another serious problem. As many as 30% of people with HIV may also be co-infected with hepatitis C virus [4].

Therapies against HCV development

Recombinant pegylated interferon α -2b (PEG-IFN α -2b) [5], a HCV protease inhibitor, and ribavirin are pioneering medications for treating hepatitis C (*scheme 1*). This combined long range treatment resulted to be very expensive with many secondary effects and a low percentage of success (40-50% in genotype 1 infections).

Current research focuses on binary or ternary combinations. They are tested and evaluated in both phase II and III levels. The main component of this cocktail is PEG-IFN α -2b, which maintains a more constant level of interferon in the blood and better reduces the ability of HCV to replicate. Ribavirin, as second component, is a highly toxic oral medication used in combination with interferon to treat this infection, so alternative molecules are designed. The third component is an HCV protease or polymerase inhibitor that acts as a direct-acting antiviral agent (DAAA) inhibiting the replication process of the hepatitis C virus [6]. Ribavirin and HCV DAAA, for example, are not effective when used alone and frequently require the presence of PEG-IFN α -2b.

These DAAAs target specific key steps of the viral life cycle. They inhibit the HCV protease or the HCV polymerase.



Scheme 1 - PEG-interferon- α -2b and ribavirin, two key components of the therapy against hepatitis C virus.

Unfortunately, these agents are no longer effective by themselves due to the high levels of resistance caused by the fast HCV mutations.

At this moment, people infected by HCV genotype 1 who take the triple combination have up to a 91% chance of curing hepatitis C according to some particular phase III trials. Treatment can be tailored to 24, 36 or 48 weeks total treatment duration. People with HCV genotype 2 or 3 are typically treated with a combination of pegylated interferon plus ribavirin (without an HCV protease inhibitor). In this case, the chances of being cured are up to 82%. Total treatment duration is usually 24 weeks. An alternative to the remaining 18% of non-cured infected people is based on a triple combination as described above.

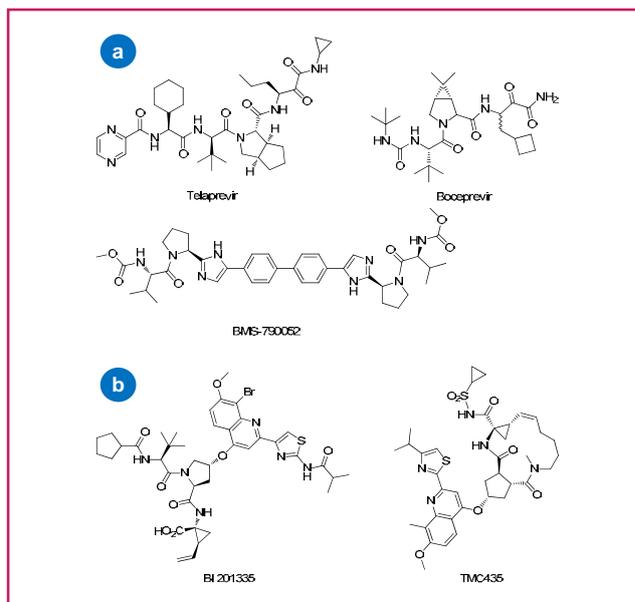
The most common side effects of interferon, ribavirin and an HCV protease inhibitor include mild flu-like symptoms, muscle and joint pain, nausea, headaches, fatigue, loss of appetite, dry skin, anxiety, depression and insomnia. For some people, physical side effects are worse when the drug is started and may diminish over time. The most common reason for stopping HCV therapy is anemia (low red blood cells count), thrombocytopenia (low platelet count), and neutropenia (low white blood cells count).

New DAA drugs [7]

These new medications supplement – not replace – the traditional treatment by blocking specific sites of the corresponding viral proteins according to known structure-activity relationships (SAR). Phase IV (commercially available) and phase III protease inhibitors (*scheme 2* and *table*) incorporate a proline or a pyrrolidine nucleus except cyclopeptide DEBio025. Proline or proline derivatives are very important natural and synthetic compounds with very interesting chemical and bioactive applications. They are mainly useful in SAR studies of themselves or proteins/synthetic molecules containing them [8-9], in the synthesis of pyrrolidine core-based natural products and other applications in many scientific fields.

The triple combination of PEG-IFN α -2b/ribavirin/telaprevir is the most efficient and shorter approved treatment (requires 12 weeks) unlike to other combinations incorporating boceprevir (28-48 weeks) or BMS-790052 (24 weeks).

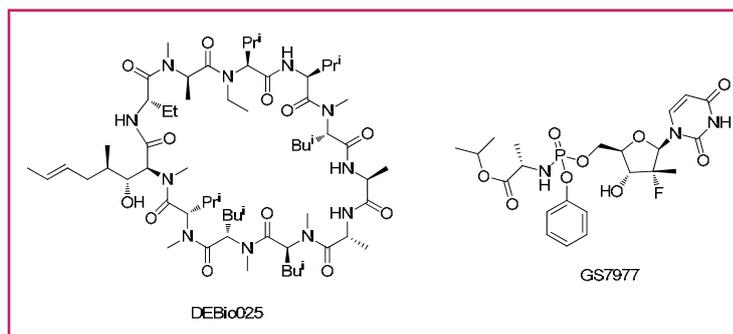
Polymerase inhibitors are not as developed as protease ones such as it is demonstrated by the latest results obtained in several clinical stages. Most promising polymerase blockers DEBio025 (indirect blocker) and GS7977 are going to reach the market very soon (*scheme 3*). Whilst DEBio025 is an immunosuppressor acting on cyclophilin-B, a binding



Scheme 2 - a) Phase IV (commercially available) protease inhibitors, and b) phase III protease inhibitors.

Table - Name and status of the most promising DAA drugs acting as inhibitors of hepatitis C virus.

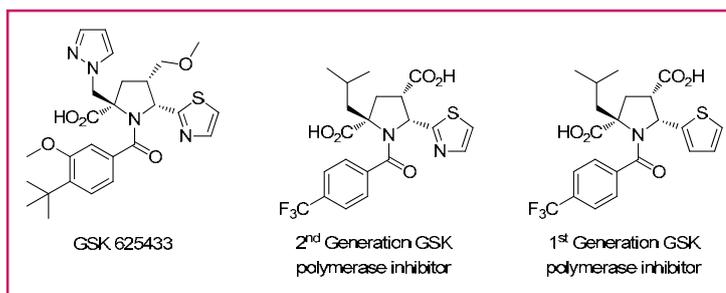
Protease inhibitors	Phase	Polymerase inhibitors	Phase
Telaprevir	IV	DEBio025	III
Boceprevir	IV	GS7977	III
BI 201335	III		
BMS-790052	III		
TMC435	III		



Scheme 3 - Phase III polymerase inhibitors.

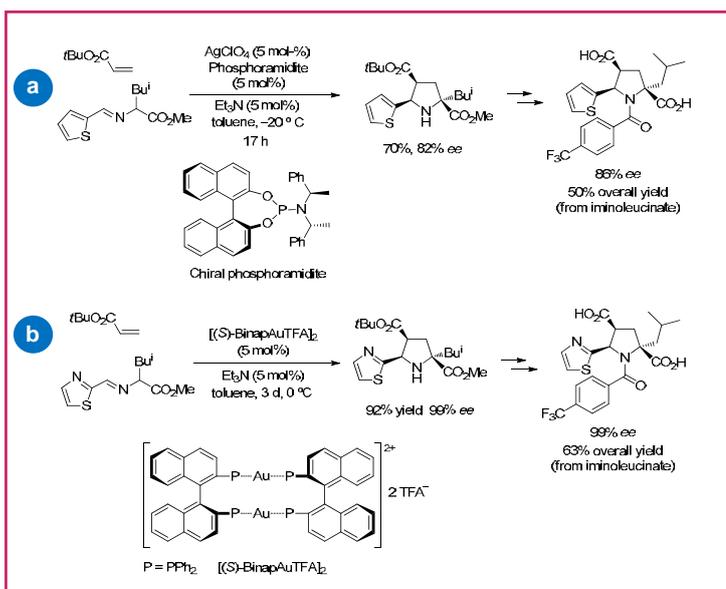
protein that plays a role in hepatitis C virus (HCV) replication, Gilead made a big wager on the uracil nucleotide analogue GS7977 because it has been considered as the first all oral treatment for the hepatitis C [10]. But at this moment, GS7977 with PEG-IFN α -2b/ribavirin cures most treatment-naïve hepatitis C patients in 12 weeks.

There are dozens of compounds in the pipeline waiting for FDA approval but many of them failed in whatever part of this long and difficult way of drugs. For example, the very promising *in vivo* results of proline-core antiviral agent GSK 625433 terminated earlier after phase I trials (November 2011) (*scheme 4*) [6].



Scheme 4 - GSK polymerase inhibitors.

We developed in our group the asymmetric synthesis of the first and second generation antiviral drugs by 1,3-dipolar cycloaddition (as key-step) between the corresponding methyl iminoacrylate and *tert*-butyl acrylate employing a chiral phosphoramidite-AgClO₄ [11] (scheme 5a) and a chiral dimeric binap-gold(I) complex [12] (scheme 5b), respectively. In both routes, the overall yields obtained were moderate to good and enantioselectivities very high, especially in the case of the second generation inhibitor (99% ee). In this moment, the synthetic approach of the third generation GSK 625433 polymerase inhibitor, much more active than the previous first and second ones, is currently underway.



Scheme 5 - Asymmetric synthesis of the first and second generation GSK polymerase inhibitors.

Now, risks of hepatitis C became more serious when appear as co-infection in people with HIV. It is estimated that approximately 1.2 million people in the USA are infected with HIV and more than 4 million are infected with hepatitis C as well. The different treatments (36-44-50 weeks) in phases III-IV are based on the possible multiple combination of PEG-IFN α -2b/ribavirin, and one of the DAA drugs depicted in the table.

As summary, the hope of cure of infected patients is getting higher and higher and new effective drugs with more reduced side effects are envisaged. Nucleotide derived agents are demonstrated to be more resistant to mutations of this virus responsible of the hepatitis C. The search for the ideal single drug (not combined with other antivirals), whose smaller dose is able to reduce completely the infection with negligible side effects, is the main objective of scientists.

Acknowledgements

This work has been supported by the DGES of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) (Consolider INGENIO 2010 CSD2007-00006, CTQ2007-62771/BQU, CTQ2007/67528, CTQ2010-20387), FEDER, the Hispano-Brazilian project PHB2008-0037-PC, the Generalitat Valenciana (PROMETEO/2009/039), the Basque government (Grant IT-324-07), and the University of Alicante. The authors also thank the SGI/IZO-SGIker of UPV/EHU for allocation of computational resources.

Notes and references

- [1] Brody H., Hepatitis C, *Nature*, **2011**, 474, p. S1.
- [2] An investigational hepatitis C virus (HCV) therapeutic vaccine significantly improved the likelihood of sustained response to interferon-based therapy, according to a proof-of-concept study reported at the 47th International Liver Congress (EASL April 30th 2012).
- [3] www.hcvadvocate.org/hepatitis/hepatitis_C.asp
- [4] www.hcvadvocate.org/hepatitis/factsheets_pdf/Coinfection%20Guide.pdf
- [5] Although other interferons are being evaluated, this is the most efficient drug for current treatments.
- [6] Mayhoub A.S., Hepatitis C RNA-dependent RNA polymerase inhibitors: A review of structure-activity and resistance relationships; different scaffolds and mutations, *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, 20(10), p. 3150.
- [7] www.hcvadvocate.org/hepatitis/hepC/HCVDrugs_2012.pdf
- [8] a) Calaza M.I., Cativiela C., Stereoselective synthesis of quaternary proline analogues, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, p. 3427 ; b) Companyó X., Alba A.N., Rios R., Most relevant recent enantioselective synthesis of pyrrolidines and piperidines, O.A. Attanasi, D. Spinelli (eds), *Targets in Heterocyclic Systems – Chemistry and properties*, vol. 13, **2009**, RSC, Cambridge, p. 147.
- [9] Zhang J., Pan X., Wang C., Wang F., Li P., Xu W., He L., Pharmacophore modeling, 3D-QSAR studies, and *in-silico* ADME prediction of pyrrolidine derivatives as neuraminidase inhibitors, *Chem. Biol. Drug. Des.*, **2012**, 79, p. 353.
- [10] McCoy M., Gilead places a huge bet, *Chem. Eng. News*, **2011**, 89(48), p. 8.
- [11] Nájera C., Retamosa M.G., Martín-Rodríguez M., Sansano J.M., de Cózar A., Cossío F.P., Synthesis of prolines by enantioselective 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides and alkenes catalyzed by chiral phosphoramidite-silver(I) complexes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 32, p. 5622.
- [12] Martín-Rodríguez M., Nájera C., Sansano J.M., de Cózar A., Cossío F.P., Chiral gold(I) vs chiral silver complexes as catalysts for the enantioselective synthesis of the second generation GSK-hepatitis C virus inhibitor, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2011**, 7, p. 988.



C. Nájera

Carmen Nájera et José M. Sansano sont professeurs à l'Université d'Alicante (Espagne)*. **Carmen Nájera a reçu le Prix franco-espagnol « Miguel Catalán-Paul Sabatier » 2010 de la Société Chimique de France**.**



J.M. Sansano

* Instituto de Síntesis Orgánica, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080-Alicante.

Courriels : cnajera@ua.es, jmsansano@ua.es

** www.societechimiquedefrance.fr/fr/prix-franco-espagnol.html

Synthèse et caractérisation d'un complexe organique du bore hautement fluorescent

Ludovic Fournier et Matthieu Emond

Résumé

Cet article présente la synthèse, la caractérisation et une étude photochimique d'un complexe organique boré hautement fluorescent : le difluorodioxaborateacétophénone. L'étude de ce complexe, s'insérant dans le cadre de la réactivité des carbonyles et des condensations de type Knoevenagel, est particulièrement adaptée aux sessions de travaux pratiques des élèves de premier cycle universitaire. Sa synthèse simple et rapide permet d'aborder les montages de chimie organique ainsi que différentes techniques de traitement, de purification et d'analyse telles que la recristallisation, la chromatographie sur couche mince ou la résonance magnétique nucléaire. Enfin son caractère coloré et fluorescent permet d'utiliser des techniques photophysiques telles que la spectrophotométrie UV-visible et la spectrofluorimétrie.

Mots-clés

Synthèse organique, spectrophotométrie UV-visible, fluorescence, RMN, cristallisation.

Abstract

Synthesis and characterization of a highly fluorescent boron organic complex

This paper presents the synthesis, the characterization and the photophysical analysis of the strongly fluorescent borinated organic compound difluorodioxaborateacetophenone. This study is related to the reactivity of carbonyles and Knoevenagel like condensations, making it recommendable for licence experimental work. The fast and easy synthesis of the molecule gives the students the opportunity to deal with organic chemistry techniques and analyses such as filtration, recrystallisation, thin layer chromatography and nuclear magnetic resonance. Moreover, the compound exhibits high UV absorbance and strong visible fluorescence which can be studied with photophysical techniques like UV-visible spectrophotometry and fluorescence spectroscopy.

Keywords

Organic synthesis, UV-visible spectrophotometry, fluorescence, NMR, crystallization.

Le bore est un métalloïde qui existe principalement à l'état naturel sous forme de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$). Découvert en 1808 par les chimistes français Joseph Louis Gay-Lussac et Louis Jacques Thénard ainsi que par le britannique Humphry Davy, ce n'est qu'à partir du XX^e siècle, suite aux travaux d'Henri Moissan et d'Ezekiel Weintraub, qu'il est isolé avec une pureté supérieure à 99 %

[1-2]. Actuellement, les applications du bore et de ses dérivés sont nombreuses, tant en recherche que dans l'industrie. Ainsi, dans le secteur des verres et des céramiques, l'oxyde de bore (B_2O_3) permet d'obtenir des matériaux résistants aux chocs thermiques : c'est notamment le cas des verres borosilicatés (Pyrex[®]). Dans le domaine des détergents et des lessives, le perborate de sodium hydraté ($\text{NaBO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) est employé comme agent de blanchiment. Par ailleurs, l'isotope ^{10}B est utilisé dans les centrales thermonucléaires en tant qu'absorbeur de neutrons [1-2] et en médecine dans les thérapies par capture de neutrons développées pour lutter contre le cancer [3].

Les complexes du bore en chimie organique

Nous nous focaliserons ici sur l'utilisation des complexes du bore en chimie organique. Lorsqu'il est trivalent, l'atome de bore possède une lacune électronique qui lui confère une forte acidité de Lewis. Cette propriété est encore plus prononcée lorsqu'il est lié à un atome fortement électro attracteur. Ainsi, le trifluorure de bore (BF_3) possède une acidité de



Lewis exceptionnelle. Ce dernier est généralement commercialisé sous la forme d'un complexe acido-basique de Lewis : le diéthylétherate de trifluorure de bore ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$). En synthèse organique, BF_3 est utilisé comme activateur électrophile pour exalter l'électrophilie d'un carbonyle ou d'un ester par exemple. Dans la synthèse de la (+)-modhephène [4], la réaction d'addition 1-4 d'un organocuprate lithié sur une alpha-énone (dont le carbone 4 est stériquement encombré) conduit au produit d'addition uniquement en présence de ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) (figure 1a). De même, alors que la réaction de Diels-Alder entre le furane et l'acrylate de méthyle est connue pour être très lente et pour présenter une sélectivité endo/exo médiocre, l'ajout d'une quantité catalytique de ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) permet d'obtenir le produit endo nettement majoritaire, avec un bon rendement [5] (figure 1b).

Par ailleurs, certains complexes organiques du bore présentent des propriétés de luminescence remarquables. En particulier, les dérivés du fluorophore 1 [6] appelés BODIPY^(a) sont utilisés comme marqueurs fluorescents en milieu biologique (figure 2). Ainsi, le fluorophore 2 voit son intensité de fluorescence modifiée en présence d'ions calcium(II) [7].

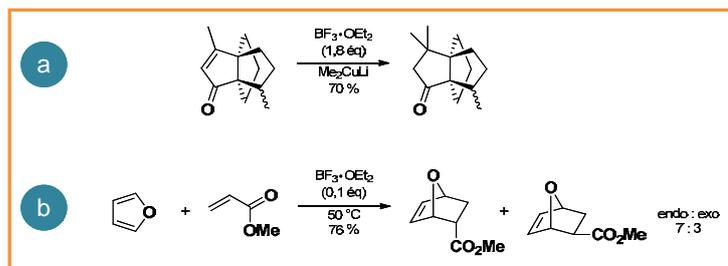
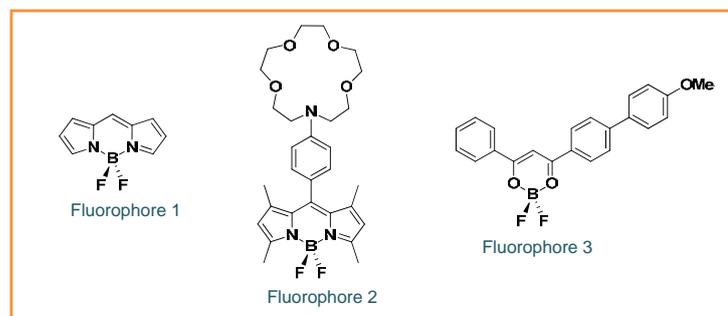
Figure 1 - Exemples d'utilisations de $(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)$.

Figure 2 - Exemples de complexes organiques du bore luminescents.

Enfin, le fluorophore 3 possède une section efficace d'absorption à deux photons élevée permettant des applications en microscopie biphotonique^(b) [8-9].

Étude du dérivé boré (4)

Dans cet article, nous présentons la synthèse, la caractérisation et une étude photophysique d'un complexe organique boré : la difluorodioxaborateacétophénone (4) [10-12].

Cette molécule est un intermédiaire indispensable pour obtenir l'iminocoumarine (3), dont certains dérivés peuvent servir de colorants fluorescents [13]. Comme le montre la figure 3, il n'est pas possible d'effectuer directement la

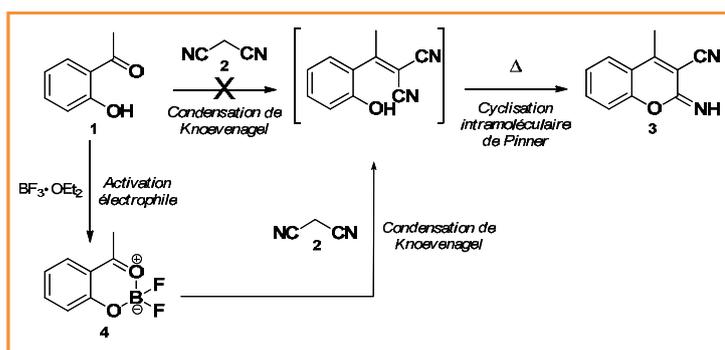


Figure 3 - Voies de synthèse de l'iminocoumarine (3) à partir de la 2'-hydroxyacétophénone (1) montrant la nécessité du passage par le complexe organique du bore (4) [14].

condensation de Knoevenagel entre la 2'-hydroxyacétophénone (1) et le malononitrile (2). Par contre, en augmentant l'électrophilie du carbonyle du réactif (1), le passage par le complexe organique du bore (4) favorise la condensation de Knoevenagel et permet ainsi la formation de l'iminocoumarine (3) [14].

L'étude du complexe boré (4) est particulièrement adaptée à des élèves du premier cycle universitaire. En effet, sa synthèse est simple, rapide et elle permet d'aborder les montages de chimie organique ainsi que les techniques de filtration sous pression réduite et de recristallisation. De plus, plusieurs méthodes d'analyse peuvent être envisagées : chromatographie sur couche mince (CCM), mesure de la température de fusion et résonance magnétique nucléaire (RMN). Enfin, le dérivé boré (4) est un produit coloré et très fluorescent, ce qui permet d'aborder des techniques photophysiques telles que la spectrophotométrie UV-visible et l'émission de fluorescence.

Réactifs, matériel et précautions générales

La liste du matériel des réactifs est présentée en *annexe**.

Le port des équipements individuels de sécurité (blouses et lunettes de protection) mais aussi de gants est obligatoire, y compris pendant la vaisselle. Les gants sont cependant à enlever à proximité des sources de chaleur telles que le banc Kofler et la plaque chauffante.

Le trifluorure de bore est un acide de Lewis puissant. Il est hautement corrosif et doit être manipulé uniquement sous hotte aspirante. Veiller à rincer la verrerie à l'eau distillée avant de la sortir de la hotte ; une fumée blanchâtre peut apparaître lors de ce rinçage.

Si les prélèvements sont à effectuer uniquement sous hotte, le reste de la manipulation peut être réalisé à la paillasse.

Mode opératoire

Engagement des réactifs

Dans un ballon monocol de 25 mL équipé d'un barreau aimanté, introduire **sous hotte** 1,5 g (1,0 équ.) de 2'-hydroxyacétophénone (1) et 5,0 mL de diéthyléther. Une solution homogène, incolore et translucide est obtenue. Toujours **sous hotte**, prélever 4,3 mL (4,9 g, 1,5 équ.) en BF_3 de diéthylétherate de trifluorure de bore ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) à 48 % en BF_3 à

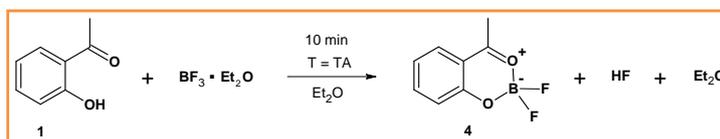


Figure 4 - Principe de la synthèse.

Tableau d'engagement.				
Composé	Nom	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Quantité mesurée	Quantité (mmol)
1	2'-hydroxyacétophénone	136	1,5 g	11 (1,0 équ.)
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	trifluorure de bore diéthylétherate à 48 % en BF_3	142	4,3 mL (4,9 g)	16 (1,5 équ. en BF_3)
OEt_2	éther diéthylique	74	5,0 mL	solvant
4	difluorodioxaborateacétophénone	184	/	/

l'aide d'une seringue en plastique de 10 mL équipée d'une aiguille^(c). Les ajouter avec précaution au milieu réactionnel. Boucher le ballon avec un septum (bouchon à jupe rabattable) percé d'une autre aiguille avant de revenir à la paillasse^(d). Placer le milieu réactionnel sous agitation pendant dix minutes. La solution devient jaunâtre et un précipité jaune vif apparaît.

Traitement du brut réactionnel

Essorer le précipité sur un entonnoir Büchner placé au dessus d'une fiole à vide contenant 10 mL d'eau de chaux (neutralisation du fluorure d'hydrogène qui forme le composé CaF_2). Laver ensuite deux fois ce précipité avec 5 mL de diéthyléther préalablement refroidi dans un bain de glace (les réactifs étant très solubles dans le diéthyléther, ce lavage permet de les éliminer). Recueillir ensuite les cristaux jaunes vifs dans un pilulier. On obtient le dérivé boré (4) avec un rendement de 61 % (1,2 g)^(e), ce qui est en accord avec la littérature [9-10].

Purification par recristallisation

Le dérivé boré (4) peut être purifié par recristallisation dans le toluène. Dans un ballon bicol de 25 mL muni d'un barreau aimanté, introduire 1,0 g du produit brut (4). Placer un réfrigérant à eau sur le premier col et une ampoule d'addition isobare contenant 15 mL de toluène sur le second col. Après avoir dissous le produit brut (4) dans un minimum de solvant à reflux (entre 5 et 10 mL), laisser refroidir la solution plusieurs minutes à l'air libre avant de la plonger dans un bain de glace. Essorer ensuite les cristaux sur un entonnoir Büchner placé au dessus d'une fiole à vide, puis les laver avec quelques millilitres de toluène préalablement refroidi dans un bain de glace. On obtient ainsi le dérivé boré (4) purifié sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 90 % (0,9 g)^(f).

Caractérisation du dérivé boré (4)

Température de fusion

Mesure : étalonner le banc Kofler puis utiliser une petite fraction du dérivé boré (4) recristallisé pour déterminer sa température de fusion.

Résultats et conclusions : la température obtenue est $\theta_{\text{fus}} = 142 \text{ }^\circ\text{C}$ ^(g), en accord avec les valeurs tabulées dans la littérature^(h) [12, 14].

Chromatographie sur couche mince

Réalisation de la CCM : dans deux piluliers, préparer deux solutions peu concentrées dans de l'acétone (propane), l'une contenant la 2'-hydroxyacétophénone (1) et l'autre le dérivé boré (4). À l'aide de tubes capillaires, effectuer trois dépôts sur une plaque recouverte de gel de silice avec indicateur de fluorescence : (A) dépôt de la solution de 2'-hydroxyacétophénone ; (A-B) co-dépôt de la solution de 2'-hydroxyacétophénone et de la solution du dérivé boré ; et (B) dépôt de la solution du dérivé boré. La plaque est ensuite éluee avec un mélange 50/50 (v/v) acétate d'éthyle/cyclohexane puis révélée sous la lampe UV à 365 nm.

Résultats et conclusions : on observe une seule tâche non fluorescente au même niveau pour chacun des trois dépôts (figure 5). Elle correspond à la 2'-hydroxyacétophénone (1).

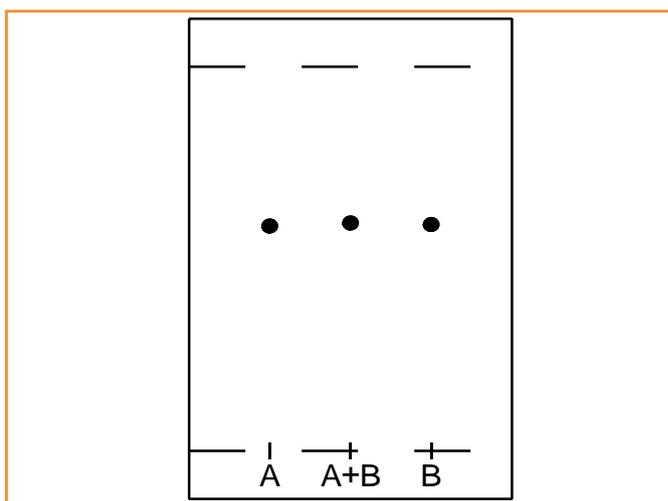


Figure 5 - Représentation de la plaque CCM obtenue après élution des trois échantillons : (A) 2'-hydroxyacétophénone seule ; (A+B) co-dépôt 2'-hydroxyacétophénone plus dérivé boré ; et (B) dérivé boré seul.

Les échantillons sont préparés dans de l'acétone ; l'élution est réalisée dans un mélange 50/50 (v/v) acétate d'éthyle/cyclohexane. La révélation est effectuée sous lampe UV à 365 nm. Le rapport frontal des trois tâches est $R_f = 0,6$.

Par ailleurs, si quelques gouttes de la solution de dérivé boré (4) diluée dans l'acétone sont déposées sur un morceau de papier filtre, une tâche fluorescente est visible sous une lampe UV à 365 nm. Cette expérience montre que sur une plaque de silice, le dérivé boré (4) n'est pas stable et s'hydrolyse pour redonner la 2'-hydroxyacétophénone (1) de départ, tandis que sur le papier filtre, le produit n'est pas hydrolysé.

Résonance magnétique nucléaire

Enregistrement des spectres : dans deux piluliers, préparer deux solutions dans 0,6 mL d'acétone deutérée d_6 , l'une contenant quelques milligrammes (une pointe de spatule) du dérivé boré (4) et l'autre la 2'-hydroxyacétophénone de départ (1). Placer les solutions obtenues dans deux tubes RMN et enregistrer les spectres du proton (^1H).

Résultats et conclusions : les deux spectres RMN du proton sont présentés sur la figure 6. On observe un déblindage des trois protons du méthyle, notés H_{Me} (de 2,71 ppm pour la 2'-hydroxyacétophénone (1) à 3,06 ppm pour le dérivé boré (4)), ainsi que la disparition du signal correspondant au proton de l'hydroxyle, noté H_{OH} , de la 2'-hydroxyacétophénone (pic à 12,29 ppm, figure 6b). Ces deux observations sont en accord avec l'obtention du dérivé boré (4) qui ne possède plus de groupement hydroxyle.

Spectrophotométrie UV-visible

Enregistrement des spectres d'absorption : préparer deux solutions de 50 mL, l'une contenant la 2'-hydroxyacétophénone (1) et l'autre le dérivé boré (4), à la concentration de $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans de l'acétonitrile de qualité spectroscopique⁽ⁱ⁾. Remplir ensuite deux cuvettes de quartz de 1 cm de longueur avec environ 3 mL des solutions précédentes. Préparer par ailleurs une cuvette remplie d'acétonitrile pur pour servir de cuve de référence. Enfin, acquérir les spectres d'absorption des deux solutions entre 230 et 450 nm. Conserver la cuvette remplie de la solution de dérivé boré (4) pour l'étude de l'hydrolyse détaillée en annexe*.

Résultats et conclusions : la figure 7 montre que les deux composés (1) et (4) absorbent majoritairement dans

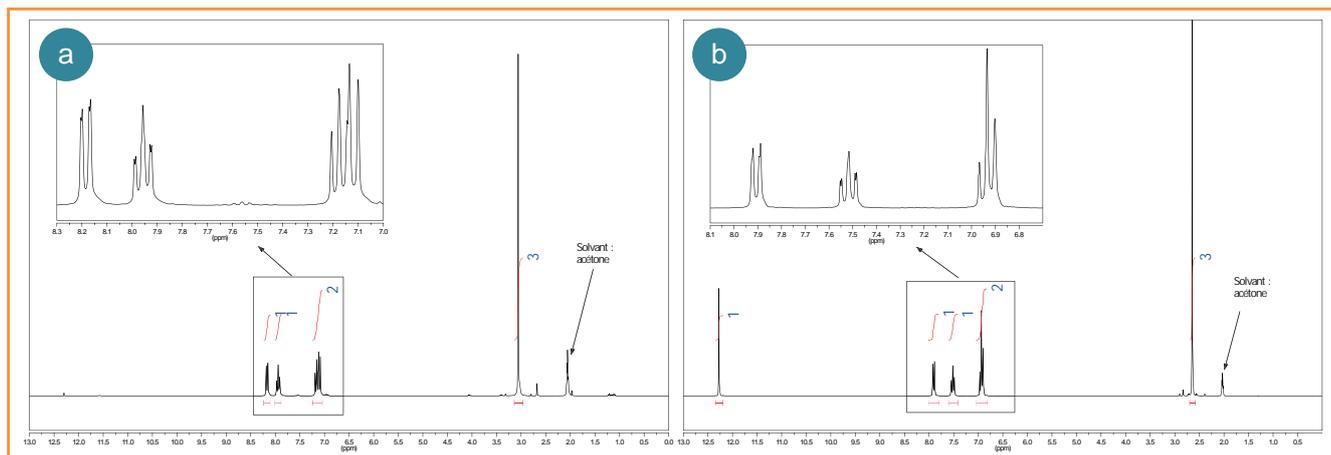


Figure 6 - Spectres RMN ^1H (δ , acétone d_6 , 250 MHz) a) du dérivé boré (4), et b) de la 2'-hydroxyacétophénone (1).

a) 8,17 (dd; 1H_{Ar} ; $J_1 = 8,2 \text{ Hz}$; $J_2 = 1,5 \text{ Hz}$); 7,94 (m; 1H_{Ar}); 7,13 (m; 2H_{Ar}); 3,06 (s; 3H_{Me}).

b) 12,29 (s; 1H_{OH}); 7,98 (dd; 1H_{Ar} ; $J_1 = 8,1 \text{ Hz}$; $J_2 = 1,1 \text{ Hz}$); 7,58 (m; 1H_{Ar}); 7,00 (m; 2H_{Ar}); 2,71 (s; 3H_{Me}).

Les indices Ar, Me et OH sont respectivement donnés pour désigner les protons du cycle aromatique, du groupement méthyle et du groupement hydroxyle.

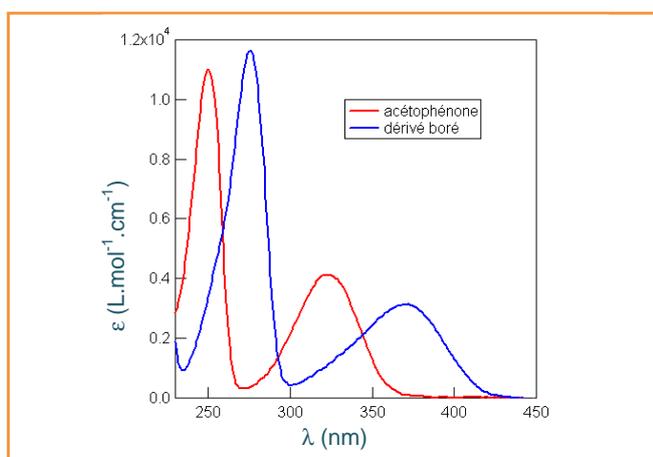


Figure 7 - Spectres d'absorption de la solution de 2'-hydroxyacétophénone (1) (en rouge) et de la solution du dérivé boré (4) (en bleu). Chacune des solutions est à la concentration de $40 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans de l'acétonitrile de qualité spectroscopique. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. 2'-hydroxyacétophénone (1): $\lambda_{\text{max}}^1 = 250 \text{ nm}$ avec $\epsilon(250) = 1,1 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\lambda_{\text{max}}^2 = 322 \text{ nm}$ avec $\epsilon(322) = 4,1 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Dérivé boré (4): $\lambda_{\text{max}}^1 = 275 \text{ nm}$ avec $\epsilon(275) = 1,2 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\lambda_{\text{max}}^2 = 371 \text{ nm}$ avec $\epsilon(371) = 3,1 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

l'UV. Le spectre du dérivé boré (4) présente une queue d'absorption au-delà de 400 nm qui justifie la coloration jaunâtre de la solution.

Pour chacune des bandes d'absorption, un déplacement bathochrome est observé lors du passage de la 2'-hydroxyacétophénone (1) au dérivé boré (4) :

- 2'-hydroxyacétophénone (1): $\lambda_{\text{max}}^1 = 250 \text{ nm}$ avec $\epsilon(250) = 1,1 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\lambda_{\text{max}}^2 = 322 \text{ nm}$ avec $\epsilon(322) = 4,1 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

- Dérivé boré (4): $\lambda_{\text{max}}^1 = 275 \text{ nm}$ avec $\epsilon(275) = 1,2 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\lambda_{\text{max}}^2 = 371 \text{ nm}$ avec $\epsilon(371) = 3,1 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Étude de la fluorescence

Mise en évidence qualitative

Déposer quelques grains du dérivé boré (4) sur une feuille de papier ou sur un morceau de papier filtre⁽⁰⁾. Sous une lumière naturelle, l'échantillon apparaît de couleur jaune (figure 8a), ce qui est en accord avec le spectre d'absorption obtenu plus haut. Placer ensuite l'ensemble sous une lampe

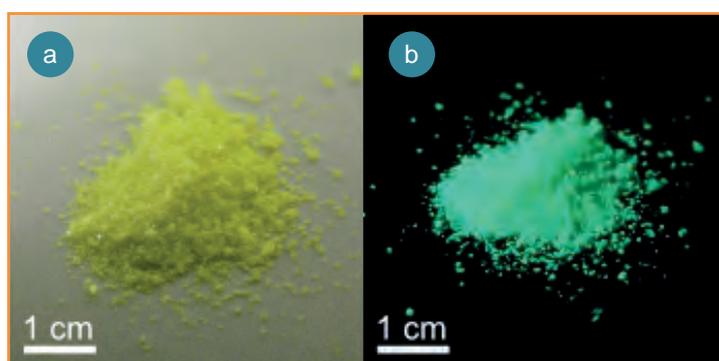


Figure 8 - Photographie d'environ 1 g de dérivé boré (4) observé : (a) sous lumière naturelle, et (b) sous irradiation UV à 365 nm.

UV de paillasse fournissant une lumière UV à 365 nm. La poudre apparaît alors de couleur verte brillante (figure 8b). Le composé synthétisé est fluorescent : il absorbe des photons dans l'UV et émet des photons dans le visible. On peut supposer que la rigidité de la structure du dérivé boré (4) (induite par la chélation de l'atome de bore) est à l'origine de cette fluorescence car elle défavorise les voies de relaxation non radiatives.

Il est également possible d'observer les cristaux, obtenus après recristallisation, à travers une loupe binoculaire sous illumination à 365 nm. On constate que ceux issus de la purification dans l'acétate d'éthyle sont deux à trois fois plus petits que ceux obtenus dans le toluène (figure 9).

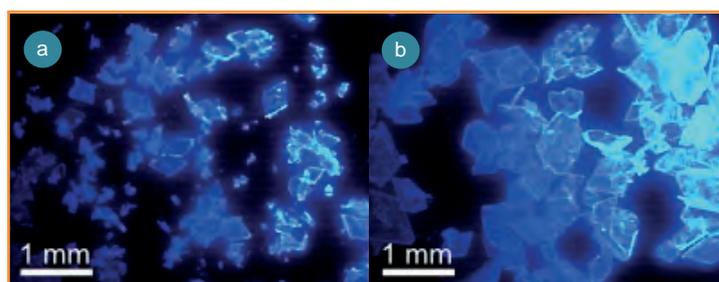


Figure 9 - Cristaux du dérivé boré (4), éclairés avec une lumière ultraviolette (365 nm) et observés sous une loupe binoculaire, obtenus après recristallisation dans (a) l'acétate d'éthyle, et (b) le toluène. Photographies effectuées avec une webcam universelle.

Mise en évidence quantitative : spectres d'émission

Préparer une solution de dérivé boré (4) à une concentration de $40 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans de l'acétonitrile de qualité spectroscopique. Remplir une cuvette en quartz adaptée à l'étude de la fluorescence (c'est-à-dire dont toutes les faces sont transparentes) avec 3 mL de cette solution. Placer la cuvette dans un spectrofluorimètre et enregistrer le spectre d'émission de fluorescence de la solution entre 390 et 650 nm en l'irradiant à $371 \text{ nm}^{(k)}$. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 10. On observe une bande de fluorescence centrée sur $\lambda_{\text{max}}^{\text{fluo}} = 470 \text{ nm}$. Cette longueur d'onde correspond à l'émission d'une lumière bleue.

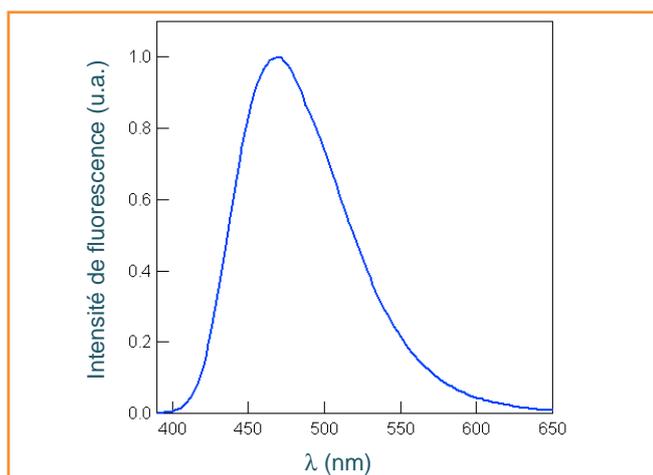


Figure 10 - Spectre de fluorescence de la solution du dérivé boré (4) irradiée à 371 nm à la concentration de $40 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans de l'acétonitrile de qualité spectroscopique.

L'intensité de fluorescence est donnée en unité arbitraire (u.a.) normalisée à 1 pour le maximum de fluorescence. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{fluo}} = 470 \text{ nm}$.

Nous remercions vivement Isabelle Aujard, Thomas Le Saux et Ludovic Jullien qui nous ont aidés à réaliser cette étude et à rédiger cet article lors de notre thèse de doctorat au sein du pôle de Chimie Biophysique de l'École Normale Supérieure de Paris.

Notes et références

* Annexes téléchargeables librement sur www.lactualitechimie.org à partir de la page liée à cet article.

- Acronyme de 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène.
- En 1931, Maria Göppert-Mayer montre théoriquement que deux photons d'énergie E_1 , s'ils sont absorbés simultanément par une molécule, peuvent générer une excitation équivalente à l'absorption d'un seul photon d'énergie E_2 telle que $E_2 = 2 E_1$. Ce principe d'excitation à deux photons et le développement des sources laser impulsives femtosecondes ont permis l'apparition, en 1990, de la microscopie biphotonique (également appelée microscopie de fluorescence sous excitation à deux photons). L'essor de cette technique pour l'étude d'échantillons biologiques vivants s'explique par de nombreux avantages tels qu'une haute résolution spatiale et un caractère peu destructif. La très faible probabilité de rencontre simultanée entre une molécule et deux photons confine l'absorption à une zone de l'espace où la densité de photons est très grande. Cette zone correspond à un point focal ayant un volume d'environ 10^{-15} litres ; la résolution spatiale est ainsi subcellulaire. En ce qui concerne l'énergie nécessaire pour exciter les molécules, elle est divisée par deux par rapport à la méthode monophotonique. Ainsi une molécule habituellement excitable par un rayonnement UV, dommageable pour les cellules, peut être excitée par un rayonnement IR, moins nocif pour l'environnement situé à l'extérieur du point focal.
- Si le trifluorure de bore diéthyléthérate est coloré, il est possible de le purifier par distillation.
- Le bouchon permet de contenir les vapeurs d'éther et l'aiguille évite la surpression.

- Le dérivé boré (4) étant légèrement soluble dans le diéthyléther, une petite fraction du produit reste en solution. Pour améliorer le rendement, le brut réactionnel peut être refroidi dans un bain de glace avant l'essorage.
 - Le dérivé boré (4) brut peut également être purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle (AcOEt). En suivant le même mode opératoire et en utilisant une quantité similaire de solvant, le dérivé boré (4) purifié est obtenu sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 60 % (0,6 g).
 - La température de fusion du produit recristallisé dans l'acétate d'éthyle est identique.
 - Le dérivé boré (4) est sensible à l'humidité. En présence d'eau, il peut s'hydrolyser pour redonner la 2'-hydroxyacétophénone de départ (1). Dans ce cas, on observe une diminution de la température de fusion de un à deux degrés.
 - Le dérivé boré (4) étant instable en présence d'eau, le solvant utilisé pour les analyses spectrophotométriques doit être aussi sec que possible. Il pourra être distillé et conservé sur tamis moléculaire au besoin.
 - Il est nécessaire de vérifier préalablement que le support papier utilisé ne contient pas d'adjuvant fluorescent. En effet, c'est souvent le cas du papier scolaire dans lequel un additif fluorescent dans le bleu (appelé azurant optique) est ajouté pour rehausser l'éclat blanc du papier.
 - Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max}^2 du dérivé boré (4).
- Oganov A.R., Solozhenko V.L., Boron: a hunt for superhard polymorphs, *J. Superhard Mater.*, **2009**, *31*, p. 285.
 - Fournier J., La purification du bore et le four électrique, *L'Act. Chim.*, **2006**, *301-302*, p. 16.
 - Zimmermann R., *La médecine nucléaire - La radioactivité au service du diagnostic et de la thérapie*, EDP Sciences, **2006**, p. 93-96.
 - Smith A.B., Jerris P.J., Total synthesis of (\pm)-modhephenone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 194.
 - Kotsuki H., Asao K., Ohnishi H., Preparatively useful method for the synthesis of Diels-Alder adducts between furan and methyl acrylate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, p. 3339.
 - Loudet A., Burgess K., BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, p. 4891.
 - Kollmannsberger M., Rurack K., Resch-Genger U., Daub J., Ultrafast charge transfer in amino-substituted boron dipyrromethene dyes and its inhibition by cation complexation: A new design concept for highly sensitive fluorescent probes, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 10211.
 - Cogné-Laage E., Allemand J.-F., Ruel O., Baudin J.-B., Croquette V., Blanchard-Desce M., Jullien L., Diaroyl(methanato)boron difluoride compounds as medium-sensitive two-photon fluorescent probes, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, p. 1445.
 - Guiot E., *Microscopie de fluorescence sous excitation à deux photons : applications à des études de corrélations et de déclins de fluorescence en milieu biologique*, Thèse de doctorat, Université Paris 11-UFR Scientifique d'Orsay, **2001**.
 - Morris J., Wishka D.G., Fang Y., A novel synthesis of 2-aminochromones via phosgeniminium salts, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, p. 6502.
 - Durden J.A., Crosby D.G., The boron trifluoride catalyzed reaction of acetophenone with acetic anhydride, *J. Org. Chem.*, **1964**, *30*, p. 1684.
 - Umland F., Hohaus E., Brodte K., Über die Bildung von Fluorborchelaten, *Chem. Ber.*, **1973**, *126*, p. 2427.
 - Yu J., Shirota Y., A new class of high-performance red-fluorescent dyes for organic electroluminescent devices, [7-diethylamino-3-(2-thienyl)chromen-2-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine and {10-(2-thienyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-chromeno[8,7,6-ij]quinolin-11-ylidene}-2,2-dicyanovinylamine, *Chem. Lett.*, **2002**, *31*, p. 984.
 - Boutome H., Hartmann H., On the condensation of 2,2-difluoro-4-methylbenzo[d]-1,3,2-dioxaborines with cyano acetic acid derivatives: Formation and transformation of 3-cyano-4-methyl-benzo[b]pyran-2-ones and their 2-imine precursors, *Monatsh. Chem.*, **1997**, *128*, p. 71.



L. Fournier

Ludovic Fournier

(auteur correspondant)

est chargé de médiation scientifique au Palais de la découverte – Universcience.

Matthieu Emond

est professeur agrégé de chimie en classes préparatoires au lycée Sainte Geneviève de Versailles



M. Emond

* Palais de la découverte, Département de chimie, Avenue Franklin Delano Roosevelt, F-75008 Paris.
Courriel : ludovic.fournier@universcience.fr

Eugène Grandmougin

Le regard d'un Alsacien sur la chimie française face à l'après-guerre (1916-1919)

Jean Michel Chézeau

Résumé	Pendant la Première Guerre mondiale, un chimiste alsacien, Eugène Grandmougin, publie une série de trois ouvrages décrivant en détail l'industrie chimique française et la formation de ses chimistes. Il y suggère des réformes pour l'après-guerre. Cet article retrace la carrière de Grandmougin, puis présente une analyse succincte de ses ouvrages. Il essaie aussi d'évaluer l'influence qu'a pu avoir son expérience de la chimie allemande sur ses analyses.
Mots-clés	Histoire de la chimie, Eugène Grandmougin, formation des chimistes industriels, industrie chimique, Première Guerre mondiale.
Abstract	Eugène Grandmougin: the look of an Alsatian on the French chemistry facing the post-war (1916-1919) During World War I, an Alsatian chemist, Eugène Grandmougin, published three books in which he gave a detailed description of the French chemical industry and the education of chemists at that time, suggesting reforms for the post-war. The aim of this paper is to recall his career and to present a short account of these books. It also attempts to examine how his experience of the German chemistry influenced his views.
Keywords	History of chemistry, Eugène Grandmougin, education of industrial chemists, chemical industry, World War I.

Le retard de l'industrie chimique française, en particulier en chimie organique, par rapport à celle de l'Allemagne à l'orée de la Première Guerre mondiale a fait l'objet de très nombreuses études [1]. Pendant la guerre, un chimiste alsacien, Eugène Grandmougin (1871-1955), qui avait effectué l'essentiel de sa carrière professionnelle en Allemagne – ce qui inclut alors l'Alsace – et en Suisse, publie trois ouvrages, destinés à un large public, où il étudie l'industrie chimique française et la formation de ses cadres techniques, en vue de proposer les réformes propres à faire face à l'après-guerre. Qui était Grandmougin et qu'apportent ses ouvrages ? En quoi la connaissance et l'expérience de la chimie allemande qui étaient les siennes ont-elles influencé ses analyses ?

Éléments de biographie [2]

Charles Eugène Grandmougin naît à Mulhouse le 3 janvier 1871 [3], dans une ville encore française pour quelques semaines, mais déjà occupée par les Prussiens. Son père, Joseph Grandmougin, d'origine vosgienne, est commis négociant et sa mère, Florine Valdenaire, est sans profession. La famille Grandmougin reste à Mulhouse, devenue allemande, puisqu'un frère Paul, dont il sera question ultérieurement, y naît le 19 septembre 1879 [4]. Eugène y suit les cours de l'école professionnelle, destinée à donner des bases solides dans les domaines de l'industrie et du commerce.

Quand il entre à l'École de chimie de Mulhouse en 1887, il n'a donc pas encore dix-sept ans (*figure 1*). L'école est dirigée par Emilio Noelting depuis 1880. À partir de 1888, la durée de l'enseignement y est portée à trois ans : les deux premières années sont consacrées à un enseignement

général, essentiellement de chimie et de physique, et l'enseignement de la troisième année porte davantage sur la chimie appliquée, principalement la chimie tinctoriale. La pratique du laboratoire y est particulièrement développée. C'est également en 1888 que, par ordre des autorités, l'enseignement qui était jusqu'alors donné en français doit être professé en allemand. Diplômé en 1890 avec la note « excellent » [5],



Figure 1 - Les étudiants et les enseignants de l'École de chimie de Mulhouse pendant l'année scolaire 1887-1888. Eugène Grandmougin, alors élève de première année, figure à l'avant-dernier rang.

Eugène Grandmougin est nommé préparateur et chef des travaux organiques (figure 2). Sous la direction conjointe et doublement prestigieuse d'Emilio Noeltling et d'Otto Witt, il prépare une thèse intitulée « Sur un nouveau mode de formation de dérivés indazoliques » [6], qu'il soutient en 1891 à Bâle avec la mention « *summa cum laude* » (« avec la plus haute louange »). Pendant cette période, il publie avec Noeltling de nombreux travaux, essentiellement sur les colorants azoïques et les dérivés de l' α -naphtol. Il est admis comme membre ordinaire de la Société industrielle de Mulhouse le 24 février 1892 [7].



Figure 2 - École de chimie de Mulhouse, année 1890-1891. Eugène Grandmougin, devenu préparateur, figure au premier rang (deuxième à gauche).

Bien que ses goûts le portent vers l'enseignement et parce qu'il pense qu'une expérience industrielle est nécessaire, il travaille comme chimiste dans plusieurs entreprises textiles. De 1892 à 1896, il est chimiste analyste puis assistant de fabrication chez Koechlin, Baumgartner et Cie à Lörrach. À partir de 1896, il est chimiste de fabrication chez Frères Koechlin à Mulhouse. Il rejoint en 1900 une fabrique de colorants, Wacker et Schmitt, à Mulhouse. En 1895, il est co-auteur en France, avec C. Guignet et F. Dommer, d'un livre très technique intitulé *Blanchiment et apprêts, teinture et impression, matières colorantes*, publié chez Gauthier-Villars dans la collection « Encyclopédie Industrielle » [8]. Il est chimiste-coloriste depuis 1903 dans la célèbre fabrique de colorants de Meister, Lucius et Brüning à Hoechst, lorsqu'en 1905, choisi parmi 39 candidats, il est nommé professeur de chimie organique industrielle à l'École polytechnique de Zürich (Ordinarius für Technische Chemie), chaire prestigieuse où il succède au professeur Robert Gnehm (1852-1926) qui vient de prendre la présidence de l'école. Dans les documents de cette école, il est présenté comme citoyen alsacien, né de parents français. Il enseigne la chimie des colorants artificiels, l'industrie alimentaire, celle de l'éclairage, et intervient au laboratoire de chimie technique en 2^e et 3^e années. Mais en 1908, à la demande orale de son président et après une discussion très vive, le Conseil de l'école ne renouvelle pas son contrat [9].

Alors que son adresse est en Alsace, à Malmerspach (proche de Thann), il se rend à Paris [10] et à Prague [11] où il travaille dans des laboratoires universitaires. En 1910, il est nommé professeur de chimie organique générale à l'École

de chimie de Mulhouse, où il succède à Friedrich Kehrman parti à l'Université de Lausanne. Il enseigne la chimie organique (4 h par semaine en 2^e année) ; il intervient au laboratoire de travaux pratiques en 3^e année et dirige des recherches en 4^e année. Jean Lichtenberger, diplômé de l'École supérieure de physique et de chimie industrielle de la ville de Paris, venu se spécialiser à Mulhouse en chimie des colorants pendant l'année 1913-1914, écrira dans ses mémoires [12] : « *La chimie organique générale incombe à Grandmougin, alsacien aigri et glacial, cordialement honni de ses élèves, sentiment que je partagerai bien vite* » ; mais aussi : « *Me voici donc, au début d'octobre, installé au laboratoire de 3^e année, devant un inventaire en matériel pléthorique au regard de la modicité parisienne* » ; et plus loin : « *Au cours du semestre écoulé, j'ai travaillé au 3^e labo, sous la direction peu appréciée de Grandmougin ; puis à la salle d'impression sous celle de Henri Schmidt, bâlois chenu et coléreux ; leur fréquentation n'avait rien d'exaltant et leur aura scientifique ne dépassait pas une honnête moyenne. Mais leurs méthodes de conduite des travaux pratiques visaient avant tout à développer l'initiative. Rien de semblable aux traditions parisiennes attachées au sacro-saint respect des manuels et ennemies de toute fantaisie dans leur application. Ici, chacun devait faire ses propres expériences, quitte à risquer l'échec, aussi formateur qu'un succès à qui sait en tirer parti. En tous domaines, je dois donc beaucoup à l'enseignement mulhousien.* »

Durant ses quatre années d'enseignement à Mulhouse, Grandmougin a dirigé ou codirigé cinq thèses. Quatre portent sur des synthèses de colorants, mais celle de Sonia Favre-d'Ambroumian, « Études spectrographiques dans la série de l'auramine en lumière ultraviolette », soutenue à Neuchâtel en 1914, rappelle l'intérêt de Grandmougin pour la spectroscopie dont il a introduit l'enseignement à Mulhouse [13]. D'ailleurs, en janvier 1913, il sollicite auprès de son président, H.A. Lorentz, une aide du comité de chimie de la Fondation



Figure 3 - Congrès de l'Association des chimistes de l'industrie textile, Paris, mai 1912.

Au centre du premier rang, Edouard Justin-Mueller, ancien élève de Mulhouse, fondateur et premier président de l'association, est entouré d'Emilio Noeltling à sa droite et Auguste Rosensthiel à sa gauche. Eugène Grandmougin est au premier rang (le 1^{er} à gauche).

Solvay pour permettre à J. Formanek (École polytechnique tchèque de Prague) de mener à bien les mesures nécessaires à l'achèvement de son ouvrage sur l'analyse spectroscopique des matières colorantes [14]. Cette demande ne sera pas retenue par la fondation Solvay.

Mais à l'automne 1914, il ne peut revenir en Alsace. Fixé à Paris, il est conseil de la « Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis ». En 1917, lors de sa création, il est nommé directeur scientifique et directeur du laboratoire de recherches de la « Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques », entreprise où les anciens élèves de l'école de Mulhouse sont particulièrement nombreux. Parallèlement, il collabore à diverses revues techniques et il administre lui-même *La revue des produits chimiques*. Il est membre du Conseil d'administration de la Société de chimie industrielle à sa création en 1917 et collabore à la revue *Chimie et Industrie*. Ayant quitté ses fonctions à la Compagnie nationale en 1921, tout en restant conseil de cette société, il candidate en 1922 à la chaire des applications industrielles de la chimie organique et agricole de l'École Centrale de Paris. Bien que son dossier scientifique soit considéré comme le meilleur par Georges Urbain, il n'est classé qu'en second rang, le rapporteur Léon Guillet mettant en doute ses aptitudes pédagogiques [15].

Grandmougin est l'auteur de plus d'une centaine de publications, réparties entre 1891 et 1933 [16]. À côté des publications de recherches, figurent de nombreux articles de mise au point sur des sujets en rapport avec l'industrie chimique, par exemple l'optimisation de l'emploi de la houille, l'industrie de la soie artificielle, etc. Étant resté célibataire sa vie durant, il décède à Strasbourg le 15 mars 1955, âgé de 84 ans.

L'industrie chimique française face à l'après-guerre

Entre 1917 et 1919, Grandmougin publie, chez Dunod et Pinat, trois ouvrages complémentaires qui suivent le même objectif. Il s'agit d'analyser et de rendre accessibles au grand public les raisons du retard pris par la chimie industrielle en France avant le début de la guerre, relativement à ses concurrents, et de proposer les réformes nécessaires pour que, dès la fin des hostilités, l'industrie chimique française soit à même de reprendre une place plus importante sur le marché mondial. Chacun des livres examine un domaine : la formation ; les aspects économiques, scientifiques et techniques ; et enfin, d'une manière plus générale, les aspects humains, législatifs et l'organisation des entreprises en tenant compte des conclusions des deux livres précédents. Mais de nombreuses idées sont communes aux trois ouvrages qui forment un ensemble homogène.

Nous avons là, à une époque bien précise et charnière – la fin de la guerre –, non seulement la description détaillée de toutes les activités qui peuvent se rattacher, dans un sens très large, à l'industrie chimique, mais aussi un témoignage sur la perception qu'en a l'un de ses acteurs. Cette perception est d'autant plus intéressante que, nous l'avons vu, Eugène Grandmougin a exercé ses activités tant dans l'industrie que dans la recherche, essentiellement en Allemagne et en Suisse, et qu'il est donc à même d'avoir une vision plus distanciée de la situation en France.

Il n'est pas possible d'analyser en détail chacun de ces trois ouvrages. Nous ne donnerons qu'un aperçu du contenu et quelques-unes des idées fortes qui s'en dégagent. Certaines de ces idées, plus ou moins détaillées, sont reprises dans les différents ouvrages.

L'enseignement de la chimie industrielle en France [17]

En 1916, par le biais de *La revue des produits chimiques*, Grandmougin avait initié une « enquête sur l'enseignement chimique et technique » en France. L'ouvrage qui paraît en 1917 est l'aboutissement de cette réflexion à la fois personnelle et collective.

Le ton est donné dès l'introduction : « Une des causes primordiales de notre infériorité provient certainement de l'enseignement trop théorique en usage dans nos grandes écoles et où le cours l'emporte sur l'enseignement pratique, l'amphithéâtre sur le laboratoire et l'atelier. » Plus loin : « Une particularité [...] est l'exagération de l'enseignement mathématique en usage dans la plupart de nos hautes écoles [...] elles (les mathématiques) ne sont après tout, que de la littérature ; elles supposent un cas idéal qui, de fait, n'existe presque jamais [...] pour passer du cas théorique à l'exécution industrielle, il faut faire des corrections ou appliquer des coefficients que l'expérience seule permet de déterminer. [...] L'enseignement mathématique continue en somme l'erreur de notre enseignement secondaire qui est trop littéraire ; il ne convient pas à la mentalité française, qui, au contraire, aurait besoin d'être orientée dans le sens des réalités. » Enfin : « Notre enseignement trop littéraire dans les études secondaires, trop mathématique dans les études supérieures, a la tendance de faire une part trop grande à l'imagination et de nous détacher des réalités industrielles et économiques. S'il forme des encyclopédistes de grand savoir, il ne nous donne par contre pas suffisamment de spécialistes. »

Grandmougin qui parle de « notre déchéance industrielle » défend, pour les chimistes, une formation de spécialistes, comme il en existe en mécanique, en électricité, en optique, etc. S'il admet que dans certains domaines – la brasserie, la tannerie... –, une année de spécialisation suffirait à des ingénieurs généralistes, il estime que la formation des chimistes, surtout celle des organiciens, doit être beaucoup plus longue et plus spécifique. Il voit le métier du chimiste comme essentiellement expérimental, plus proche de celui du médecin que de celui de l'ingénieur.

Le livre contient des considérations très critiques sur la mentalité des industriels français, marquée selon lui par la tradition agricole et un manque d'ouverture à l'étranger (méconnaissance des langues et trop peu de lectures). Concernant les instituts de chimie appliquée, même quand les programmes ont été inspirés de ceux en vigueur à l'étranger, il souligne l'insuffisance de la formation pratique, due à la vétusté des locaux et au manque d'équipements modernes des laboratoires, et déplore que le professeur n'intervienne pas lui-même lors des travaux pratiques comme c'est l'usage dans les autres pays où le chef de travaux n'existe pas. Sur le processus de nomination des professeurs de chimie industrielle, il remarque : « Le recrutement un peu spécial des professeurs de chimie appliquée ne semble pas avoir été envisagé. Le même candidat se présentera indifféremment à une chaire de chimie théorique ou à une chaire de chimie appliquée et sa nomination ne se fera pas d'après ses compétences industrielles, mais d'après des raisons étrangères à l'industrie chimique [...] il faudrait admettre des éléments qui ne possèdent pas toujours tous les grades universitaires requis [...] il n'y a aucun inconvénient à posséder un professeur de chimie technique qui serait en même temps directeur ou conseil d'une usine de produits chimiques. »

Sur le rôle des femmes dans les laboratoires, il écrit : « L'expérience prouve que partout où il ne s'agit pas de

créer, de faire œuvre d'initiative et d'initiation, mais uniquement d'appliquer des méthodes existantes, la femme (sic), par son souci du détail, sa minutie et son habileté manuelle, a donné, lors de son emploi, de bons résultats » ; et plus loin : « Nous estimons qu'il faut limiter l'emploi des femmes aux postes analytiques où elles se trouveront sous la direction d'un chef de service masculin (re-sic). » Il note toutefois que les femmes sont récemment admises à l'École de chimie de Lyon, à l'École de chimie et physique de Paris, ainsi qu'à l'École Centrale, et que l'École Polytechnique de Zurich avait précédé nos écoles dans cette voie. Mais nulle allusion à l'École de Mulhouse où la première femme avait été admise en 1908, et où il avait dirigé la thèse d'une femme, comme nous l'avons signalé.

Le livre aborde également la formation de techniciens chimistes, et l'enseignement libre, à savoir au Collège de France et au CNAM. L'élitisme des grandes écoles, opposé au système allemand et suisse, est sévèrement critiqué.

L'enquête sur la formation des « ingénieurs-chimistes », qui occupe le dernier tiers du livre, avait été lancée suite à un article d'André Blondel [18] paru en 1916 dans la *Revue scientifique* [19] qui critiquait la formation donnée par les Instituts techniques chimiques (appelés aujourd'hui écoles de chimie), nés dans les Facultés des sciences, et qui formaient, selon lui « sans grand succès », des « ingénieurs-chimistes qui sont beaucoup plus chimistes qu'ingénieurs ». Il préconisait une formation chimique en un an donnée à des ingénieurs généralistes. La réponse d'Henri Le Chatelier est intéressante car il reconnaît que, s'il partage l'analyse de Blondel pour la chimie minérale, elle ne saurait s'appliquer en chimie organique qui demande une très haute spécialisation. Ce n'est qu'avec la guerre et la visite de fabriques d'explosifs que Le Chatelier dit avoir découvert la chimie organique industrielle, qui se pratiquait cependant depuis une quarantaine d'années. Trois réponses ne sont signées que par des initiales alors que tous les autres intervenants sont nommément désignés. Il s'agit à l'évidence de personnes exerçant en Alsace. La réponse d'Emilio Noelting insiste sur la formation par la recherche, comme il l'avait mise en place à Mulhouse. Pour lui, l'École de chimie et de physique de Paris et celle de Nancy sont adaptées à la formation requise par l'industrie. Les deux autres réponses émanent clairement de Félix Binder [20] et de Georges Freyss [21]. Les autres contributions proviennent de L. Barbillion (directeur de l'Institut polytechnique de Grenoble), C. Hemardinquer (Laboratoires Bourbouze), M. Brot (chimiste du gouvernement canadien), P. Petit (Faculté de Nancy et directeur de l'École de brasserie) et E. Fourneau (Institut Pasteur). Enfin, dans sa réponse, Blondel introduit clairement la distinction entre chimie et ingénierie chimique qui existe déjà sous la forme de deux sections d'enseignement distinctes au MIT. En conclusion, l'auteur estime que les Instituts de chimie existants, déjà estimables, sont perfectibles, entre autres en adjoignant une quatrième année consacrée à une initiation à la recherche, visant à développer l'esprit d'initiative. Cette réflexion sur la formation de l'ingénieur-chimiste, Eugène Grandmougin l'a continuée après la guerre puisqu'il expose à nouveau ses idées dans un article intitulé « À propos de la formation des chimistes » publié dans *Chimie et Industrie* en 1920 [22].

L'essor des industries chimiques en France [23]

Sous-titré « Ressources et avenir de ces industries », cet ouvrage a connu deux éditions : l'une en 1917 et la suivante,

revue et augmentée, en 1919. Seules la préface et la conclusion de cette deuxième édition ont été rédigées après l'armistice.

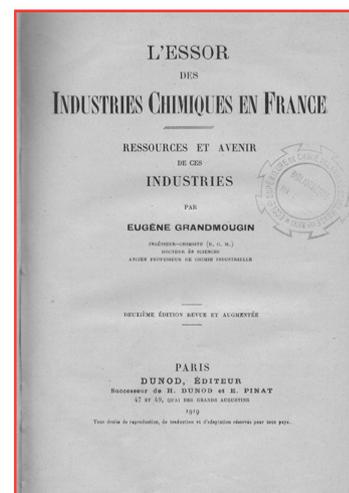
Dans la préface, l'auteur écrit : « Ce livre est surtout de caractère économique ; la partie technique n'y est traitée que d'une façon accessoire. Nous espérons cependant avoir donné quelques suggestions intéressantes. » En réalité, il dresse un inventaire détaillé de toutes les activités industrielles liées à la chimie, depuis les matières premières jusqu'aux applications les plus sophistiquées que sont alors les colorants et les produits pharmaceutiques. Si l'aspect économique est effectivement très présent, en particulier sous la forme d'innombrables tableaux décrivant en détail la production, les prix et les échanges internationaux pour chacun des produits avant et pendant la guerre, tels qu'on peut les trouver, mais dispersés, dans les journaux professionnels, c'est plutôt l'aspect technique qui nous paraît aujourd'hui le plus original. Grandmougin y montre une connaissance encyclopédique de nombreux procédés, dans tous les domaines, que ce soit ceux utilisés en France, à l'étranger, ou ceux qui n'en sont encore qu'au stade du brevet.

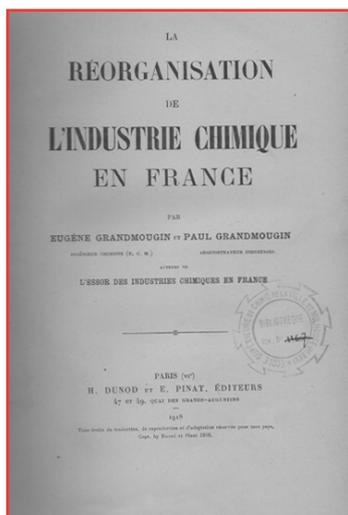
On peut suivre le développement quasi exponentiel, consécutif à la guerre, des produits nécessaires à la fabrication d'explosifs ou de gaz de combat, tels que l'acide sulfurique et le chlore. Un effort particulier d'adaptation à l'après-guerre sera nécessaire dans ces secteurs, puisqu'il y aura surproduction. En chimie minérale, la place de la France est respectable, bien que pour beaucoup de produits importants, sauf l'aluminium, notre production ne soit qu'environ la moitié de celle de l'Allemagne. Mais la situation est catastrophique en chimie organique, l'Allemagne contrôlant la fabrication de tous les corps intermédiaires conduisant aux colorants et autres produits. Si l'avenir de la houille blanche est décrit comme très prometteur, Grandmougin ne voit pas venir le déclin de la houille et l'avènement du pétrole et de la pétrochimie.

La réorganisation de l'industrie chimique en France [24]

« Dans ce livre, jailli en quelque sorte de la guerre, les auteurs examinent avec un bon sens et un patriotisme vigoureux, les problèmes de renaissance nationale d'ordre économique et social. » C'est sur cette phrase qui résume bien l'atmosphère de l'époque que débute la présentation de cet ouvrage dans *Chimie et Industrie* [25]. Ce livre est écrit conjointement avec Paul Grandmougin, son frère cadet, qui est présenté comme administrateur industriel. Son but est explicité dans la préface : « Des auteurs plus autorisés ont abordé, et d'une façon beaucoup plus détaillée, les multiples questions de réorganisation soulevées par la guerre. Il m'a semblé, cependant, qu'il manquait une œuvre de vulgarisation qui, dans un raccourci puissant et une synthèse vigoureuse, sût ramasser d'une façon nette et précise les problèmes graves que pose l'heure présente. »

La première partie, intitulée « Réorganisation du pays », traite d'économie, en reprenant les thèses de Lysis [26] dont





les ouvrages sont abondamment cités, de démographie – « seule une plus forte natalité peut nous sauver » –, et d'organisation du travail. À ce sujet, alors de grande actualité, il est écrit : « Il est évident que le système Taylor n'est pas utilisable dans l'industrie chimique et plus particulièrement dans l'industrie organique, à moins... d'arriver à réaliser la continuité dans les fabrications de l'industrie chimique organique. » Les auteurs insistent également sur les ressources des colonies dont la France ne pourra tirer profit que si elle se donne une flotte de commerce (inexistante à l'époque). Ils suggèrent des réformes législatives, financières et

douanières, etc. Mais il faudra d'abord changer les mentalités : « Était-ce une raison suffisante pour que ces industriels n'apportassent pas à leurs méthodes de travail d'avant-guerre les correctifs que, à moins d'un aveuglement incompréhensible, la lutte actuelle a dû leur enseigner ? », et ils nous laissent entrevoir leurs opinions sociopolitiques : « Voyez l'effet néfaste qu'ont exercé chez nous les syndicats ouvriers ! »

La deuxième partie, intitulée « Organisation spécialisée », traite plus spécifiquement de l'industrie chimique. Grandmougin y reprend ses idées sur l'enseignement (enseignement classique ou moderne), sur la nécessaire spécialisation : « Il faut rendre l'usine de produits chimiques au chimiste qui, seul, peut la faire progresser efficacement. » Plus surprenant, de la part d'un enseignant ayant eu à Mulhouse des élèves originaires d'à peu près tous les pays, il écrit : « Car il faut bien le faire remarquer, l'étudiant français est bien supérieur à l'étudiant allemand moyen. S'il n'a pas la même ténacité ni le même ordre, ni surtout la même discipline dans la recherche, s'il est, en un mot, moins réalisateur, il le dépasse certainement comme intelligence, comme intuition et comme génie inventif. Ceci compense largement cela. C'est aussi pour cette raison que nous estimons que pour obtenir le même résultat que dans les grandes fabriques allemandes, il faudrait un nombre de chimistes sensiblement moindre en France. Le coefficient de rendement du chimiste allemand est assez faible ; c'est pour cette raison que les grandes usines étrangères en emploient des centaines. » Compte tenu de la carrière de Grandmougin, on ne s'attend pas vraiment à un tel jugement, qui nous paraît quelque peu surprenant !

Mais il doit hélas constater l'absence d'intérêt dans les entreprises françaises pour les publications chimiques et la documentation technique, comparant la situation avec celle de nos « adversaires ».

La partie concernant l'organisation des différents services nous montre en détail, avec un œil critique, la vie de l'usine chimique, depuis le Conseil d'administration jusqu'au plus obscur des collaborateurs.

La troisième partie, « Réformes législatives », expose en détail la législation sur les brevets d'invention en vigueur en France (loi du 5 juillet 1844) et la compare avec de la Grande-Bretagne, de l'Allemagne et des États-Unis, tout en soulignant la nécessité d'une législation internationale encore tout juste émergente. Suivent des propositions de modification de la loi française, mais aussi un chapitre intitulé « Du droit des inventeurs aux bénéficiaires de leurs inventions » qui débute par : « Il faudra que nos industriels tiennent compte,

d'avantage que par le passé, des revendications légitimes des chimistes-inventeurs et des chimistes de recherche. »

Conclusion

La lecture de l'ensemble des trois ouvrages, imparfaitement et arbitrairement résumés ici, nous donne une vision complète et précise de l'industrie chimique française et de l'enseignement de la chimie industrielle à la fin de la Première Guerre mondiale. Le regard de Grandmougin est relativement personnel, mais on ne trouve malheureusement qu'assez peu de considérations issues de son expérience professionnelle en Allemagne et en Suisse. Le lecteur d'aujourd'hui est frappé, en découvrant certains des problèmes abordés, par leur modernité, ou inversement, par l'incapacité de notre pays à les résoudre en presque un siècle ! Si celui de la natalité a trouvé sa réponse à la fin de la Deuxième Guerre mondiale, ceux de la formation des chimistes et de leur place en entreprise sont toujours d'actualité. Les considérations sur la valeur méconnue du travail et sur la spéculation « dont l'action dissolvante et dont les méfaits apparaissent cruellement aux heures que nous vivons » nous rappellent des situations récentes ! Même la « loi sur l'autonomie des universités » (loi de 1896), ressentie comme positive, est déjà présente.

Le regard que porte Grandmougin sur la chimie industrielle française est certes très critique, mais il importe de souligner qu'il est souvent contrebalancé par un optimisme concernant l'avenir qui semble être en réalité l'acte de foi d'un Alsacien en une France et une Alsace idéalisées. Il suffit, par exemple, de citer quelques extraits de la conclusion de *L'essor des industries chimiques en France* [23] : « La France, avec son admirable climat, son sol fertile, sa situation géographique incomparable devrait être le premier pays du monde. [...] Le retour de l'Alsace française avec sa population sobre, probe, honnête et laborieuse et qui possède des traditions industrielles lointaines, solides et éprouvées, sera, à tous les points de vue, une acquisition de premier ordre. Par la réintégration de cet élément pondéré, on rétablira l'équilibre qui avait été rompu, il y a quarante-cinq ans, en donnant à certains éléments de notre population un peu trop exubérants, et qui prennent trop souvent la parole pour l'action, une part prépondérante dans nos destinées. Enfin, il y a un point sur lequel nous ne pourrions jamais assez insister : c'est le rôle que doit jouer le chimiste dans l'avenir. » Cette conclusion se termine par un vibrant : « Que le règne de la chimie arrive ! »

L'auteur remercie sincèrement Mmes M. Wullschlegler (ETH Zurich), V. Fonteneau (GHDSO Orsay), C. Kounelis (ESPCI Paris) et L. Salhi (UHA Mulhouse) qui l'ont aimablement et efficacement aidé à retrouver des documents concernant l'activité d'Eugène Grandmougin, ainsi que Josette Fournier pour ses nombreuses suggestions.

Notes et références

- [1] Sakudo J., *Les entreprises de la chimie en France de 1860 à 1932*, PIE Peter Lang, 2011.
- [2] Une courte notice nécrologique figure dans l'annuaire des anciens élèves de l'École de chimie de Mulhouse, année 1955, p. 17.
- [3] Archives municipales de Mulhouse 2MI 8555.
- [4] Archives municipales de Mulhouse 2MI 8567.
- [5] *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1891, LXI, p. 32.
- [6] L'École de chimie de Mulhouse n'est pas reconnue comme établissement d'enseignement supérieur par l'administration allemande et les doctorats qui y sont préparés ne peuvent pas être présentés à Strasbourg. Les nombreuses (90) thèses de la période 1881-1914 sont soutenues en Suisse puis, à partir de 1908, également en France. Voir Emilio Noelting, Notice sur les travaux scientifiques exécutés par les élèves de l'École supérieure de chimie de Mulhouse, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1920, LXXXVI, p. 49.

- [7] Ott F., La Société industrielle de Mulhouse au temps de l'empire allemand 1871-1918, *Bull. Société industrielle de Mulhouse*, **2004**, p. 418. Grandmougin est présenté comme enseignant de chimie à Lôrrach (Pays de Bade).
- [8] La page de titre spécifique : « Ch. Er. GUIGNET, Directeur des teintures aux Manufactures nationales des Gobelins et de Beauvais » et « F. DOMMER, Ingénieur des Arts et Manufactures, Prof. à l'École de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris », mais E. GRANDMOUGIN se présente comme « chimiste, ancien préparateur à l'École de chimie de Mulhouse ». Il n'indique pas où il travaille à cette date.
- [9] Voir les délibérations du Schulrat du 18 mai 1908 et du Prädialverfügungen du 20 mai 1908 sur www.sr.ethbib.ethz.ch/digbib/home. Voir également le livre des professeurs.
- [10] Dans une publication dans le *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (1910, p. 937) envoyée le 24 mars 1910, il donne comme adresse « Paris, Laboratorium der Ecole de chimie et physique ». Toutes les autres publications de la même période donnent « Malmerspach i E. », probablement son adresse personnelle. Malmerspach est un village de la vallée de la Thur, en amont de Thann.
- [11] La collaboration avec des chimistes de Prague est avérée par la participation de Grandmougin à deux ouvrages. Il participe (« Mitwirkung ») à l'ouvrage de Jaroslav Formanek, *Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf Spektroskopischem Wege*, Springer, Berlin, nombreuses éditions de 1908 à 1927, et il préface l'ouvrage de Georg von Georgievics, *Lehrbuch der Farbenchemie*, Franz Deuticke, Leipzig und Wien, 1913.
- [12] Manuscrit sans date, Archives de l'École de chimie de Mulhouse.
- [13] Il faut signaler que Charles Kopp, le frère du chimiste Emile Kopp, qui enseigna la physique à l'École de chimie de Mulhouse de 1874 à 1879, effectuait des recherches sur le spectre des colorants, mais nous ignorons s'il avait introduit la spectroscopie dans son enseignement. En outre, le domaine avait entre-temps profondément évolué, en particulier grâce aux travaux d'Otto Witt.
- [14] Archives de l'ESPCL, documents communiqués par C. Kounelis.
- [15] Procès-verbal de la réunion du Conseil d'administration de l'École Centrale, communication de V. Fonteneau.
- [16] Une liste de ses travaux se trouve dans *École supérieure de chimie de Mulhouse ; recherches et travaux des professeurs et anciens élèves 1822-1972*, compilation réalisée à l'occasion du 150^e anniversaire de l'école, fascicule 2, p. 140-146, non publiée. Voir aussi à Emilio Noelting.
- [17] Grandmougin E., *L'enseignement de la chimie industrielle en France suivi d'une enquête sur l'enseignement chimique et technique*, H. Dunod et E. Pinat, **1917**, 180 pages.
- [18] André Eugène Blondel (1863-1938) est un physicien renommé. Inspecteur général des Ponts et Chaussées, académicien en 1913, on lui doit entre autres la définition du lumen, l'invention d'un oscillographe électromécanique et de nombreuses innovations concernant les phares et radiophares. Professeur à l'École des Ponts et Chaussées, il n'enseigne pas car il est paralysé des jambes, mais il publie plusieurs articles sur l'enseignement technique supérieur.
- [19] Blondel A., Considérations générales sur les techniciens et sur l'enseignement technique, *Revue scientifique*, n° 15, 29 juillet-6 août **1916**.
- [20] Élève de l'École de chimie de Mulhouse en 1879, Félix Binder a effectué une carrière industrielle à la tête des établissements Zundel à Moscou avant de revenir à Mulhouse. Il sera membre fondateur et vice-président de la Société de chimie industrielle.
- [21] Georges Freyss, entré à l'École de chimie de Mulhouse en 1889, a soutenu sa thèse à Bâle en 1891, la même année que Grandmougin. Il est directeur général des Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse de 1912 à 1915, alors que Noelting et Grandmougin y sont chimistes-conseils. Voir Drouot M., Rohmer A., Stoskopf N., *La fabrique de produits chimiques Thann et Mulhouse*, La Nuée Bleue, **1991**, p. 130-134.
- [22] Grandmougin E., À propos de la formation des chimistes, *Chimie et Industrie*, **1920**, IV, p. 252-254.
- [23] Grandmougin E., *L'essor des industries chimiques en France*, 2^e éd., Dunod, **1919**, 328 pages.
- [24] Grandmougin E., Grandmougin P., *La réorganisation de l'industrie chimique en France*, H. Dunod et E. Pinat, **1918**, 277 pages.
- [25] *Chimie et Industrie*, **1919**, p. 1280.
- [26] Lysis (pseudonyme d'Eugène Letailleur) est à l'origine (1906-1907) d'une controverse célèbre sur les raisons des investissements des Français à l'étranger plutôt qu'en France, et sur le rôle des banques et des journaux. Ses ouvrages cités sont *Pour renaitre*, Payot et Cie, **1917** et *Contre l'oligarchie financière*, Albin Michel, **1912**.



Aujourd'hui en retraite, **Jean Michel Chézeau** a été professeur de chimie physique, directeur de l'École nationale supérieure de chimie de Mulhouse, et est chercheur associé au CRESAT (Centre de recherches sur les économies, les sociétés, les arts et les techniques), Université de Haute-Alsace*.

* Courriel : jeanmichel.chezeau@orange.fr

e dif
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

Léon Velluz (1904-1981)

Recherche pharmaceutique et histoire de la chimie

Josette Fournier

Léon Velluz, pharmacien et chimiste brillant, a été un membre très actif de la Société chimique de France, qu'il a présidé entre 1955 et 1957.

Cette année, qui marque les quarante ans d'existence de la revue, nous donne l'occasion de revenir sur le parcours de l'un de ses fondateurs, qui signa de nombreuses « Pages d'histoire » sous le nom de *Chemicus*...



Itinéraire

Léon Velluz est né à Bourg-en-Bresse le 31 juillet 1904 [1]. Des circonstances familiales liées à la Première Guerre mondiale l'amènent à fréquenter les lycées Périer et Saint-Charles de Marseille ; il est bachelier en 1921.

De 1923 à 1927, il est élève de l'École de santé militaire de Lyon. Parallèlement, il obtient sa licence en 1924 et son diplôme de pharmacien en 1927. L'année suivante, il soutient sa thèse sur les « effets éthyléniques en biochimie » ; il l'a préparée dans le laboratoire du doyen Hugounencq et le jury est présidé par Victor Grignard. Velluz comparait l'atmosphère du laboratoire de Louis Hugounencq à celle d'une cathédrale et il gardait pour les talents d'enseignant de Victor Grignard une franche admiration : « // remplissait tous nos horizons » dit-il.

Interne en pharmacie, assistant d'Albert Leulier à Lyon, puis de Hyacinthe Vincent au Val-de-Grâce à Paris, il a participé à des recherches en biochimie [2].

De 1931 à 1937, il est professeur agrégé de chimie à l'École d'applications du Val-de-Grâce, et de 1931 à 1939, il fréquente le laboratoire de chimie organique du Collège de France dirigé par Charles Dufraisse.

À la déclaration de guerre, il est affecté au Service de santé du grand Quartier général ; en décembre 1940, il décide de se tourner vers l'industrie pharmaceutique. Dès janvier 1941, il est absorbé par la fondation et la direction du centre de recherche des sociétés Roussel-UCLAF (Usines Chimiques des Laboratoires Français). Un de ses combats va être de lutter contre le préjugé tenace qui distingue la recherche « fondamentale » de la recherche « appliquée ».

Parmi ses collaborateurs à l'usine de Romainville, il convient de citer Jean Mathieu, Robert Joly, Maurice Pesetz, André

Allais, Gaston Amiard, Georges Muller, Gérard Nominé, Pierre Poirier... Dès 1950, le centre s'impose dans le champ des hormones stéroïdes avec déjà près de 500 chercheurs.

Velluz avait adhéré à la Société chimique de France en 1926 ; membre du Conseil en 1947-1948 et 1952-1954, il était encore membre de la commission des finances l'année de sa mort. En 1956, comme président de la Société (1955-1956), il avait tenu à commémorer le 100^e anniversaire de la mort de Gerhardt par une plaque apposée sur sa maison natale.

Le 20 février 1961, il est élu à l'Académie des sciences sur le rapport de Charles Dufraisse lu par Delépine. Il publie dès lors ses travaux dans les *Comptes rendus*.

Depuis 1934, il était membre de la Société de pharmacie de Paris – devenue Académie nationale de pharmacie en 1946 ; il la préside en 1963. Le 13 novembre 1962, il est élu à l'Académie de médecine.

Ceux qui l'ont connu gardent le souvenir d'un homme rigoureux dans l'exercice de sa profession, froid, tenant à distance sa vie personnelle [3]. Ses ouvrages de souvenirs montrent pourtant qu'il était doté d'une vive sensibilité. Doué de discernement, il a su choisir ses collaborateurs, favoriser l'expression de personnalités diverses et fortes et encourager la mise en œuvre de leurs idées.

Il décède à Paris le 28 mai 1981, l'année où Road Hoffmann obtient le prix Nobel de chimie.

Trois ruptures de société ont jalonné sa vie : la Première puis la Seconde Guerre mondiale, et 1968 dont il réprouvait la violence verbale, les destructions matérielles, le rejet de l'autorité de compétence, le « *contre-pied de tout ce qui était admis* » disait-il.

Léon Velluz laisse une œuvre de pharmacien, de chimiste et d'historien des sciences.

La recherche pharmaceutique

Dans l'industrie, ses travaux ont porté sur les stéroïdes, les polypeptides telle l'ocytocine (hormone hypophysaire de l'accouchement), certaines structures du règne végétal comme la colchicine (alcaloïde), et les substances antibiotiques comme le chloramphénicol, dans le but de développer des procédés de fabrication à grande échelle.

Les stéroïdes comprennent des produits comme l'ergostérol, d'origines fongique et végétale, des produits qui ont une action vitaminique (vitamines D), des produits apparentés aux

acides biliaires, et enfin des hormones, hormones sexuelles et hormones des corticostéroïdes. Ce sont les hormones qui ont un grand intérêt thérapeutique.

En 1949, avec Georges Amiard, Velluz met en évidence le **précalciférol** [4]. C'est un précurseur thermique de la vitamine antirachitique D₂, qu'on croyait ne pouvoir être obtenue que par voie photochimique. Velluz démontre que le précalciférol est aussi l'intermédiaire clé dont dérivent le *lumistérol* et le *tachystérol*, précurseurs photochimiques de la vitamine D.

En 1946, on fabriquait la vitamine D₂ ou *calciférol* par irradiation ultraviolette d'un stérol fongique, l'ergostérol, en solution dans l'alcool ou l'éther. « *Depuis la description de la vitamine D pure par Windaus, en 1935, l'opinion s'était totalement accréditée, dit Velluz, du caractère exclusivement photochimique des phénomènes d'isomérisation conduisant de l'ergostérol au calciférol. Ceux-ci pouvaient s'effectuer, admettait-on, aussi bien en solvant bouillant qu'à la température de l'air liquide.* »

Mais en 1948, Velluz, Amiard et Petit ont observé que la teneur en vitamine D₂ de solutions récentes d'ergostérol irradié augmente en fonction du temps, même en l'absence de lumière [5] : « *Nous observons, en atelier même, dit-il, qu'une nouvelle quantité de calciférol se forme au cours du simple magasinage des produits photochimiques bruts.* »

Plusieurs centaines de fabrications, conduites à basse température de bout en bout et ne livrant en fin de compte que des traces de substance – comme si l'irradiation était devenue inopérante –, fournissent jusqu'à 40 % de calciférol après un léger chauffage en solvant, « *d'où l'idée d'une substance capable de donner naissance au calciférol par un léger chauffage, sans l'apport d'énergie lumineuse.* » Ce résultat laisse entrevoir le rôle fondamental d'un intermédiaire issu de l'irradiation de l'ergostérol et ne se transformant ensuite en vitamine D que par effet thermique.

Amiard poursuit [6] : « *Malgré de redoutables difficultés dues à une instabilité exceptionnelle de la substance, nous séparons en 1949 d'importantes quantités de ce précurseur sous forme pure. Le caractère inédit du précalciférol se manifeste, comme nous l'avons prévu, par la transformation rapide du produit en calciférol sans l'apport de photons ni d'aucun réactif. En outre l'irradiation de la nouvelle matière par l'étincelle de magnésium ne produit pas de calciférol : elle aboutit directement à deux isomères.* »

Amiard et Velluz isolent ce précalciférol sous forme de dinitrobenzoate et établissent sa structure. Le passage du précalciférol au calciférol est un équilibre. « *En conclusion, dit Velluz, il devient notoire que la fabrication de la vitamine D doit inscrire un stade de réarrangement thermique après l'irradiation de l'ergostérol. J'observe avec joie que l'efficacité de cet apport ne tarde pas à se traduire par une progression générale et substantielle des rendements. Elle assigne aux opérations une régularité presque totale, à laquelle les protocoles antérieurs d'inspiration purement photochimique n'avaient pu prétendre.* » Cette découverte a très rapidement pénétré dans les ouvrages d'enseignement [7].

Dans le même temps, il fallait se donner des moyens d'analyse ; avec M. Legrand et M. Grosjean, Velluz met au point un appareillage original pour la mesure pratique du dichroïsme circulaire optique dans le visible et l'UV [8]. Cet instrument est présenté à l'Académie des sciences le 14 novembre 1960 par Jean Lecomte ; sa description paraît dans les *Comptes rendus* [9]. Puis un article dans *Angewandte Chemie* en 1961, qui présente l'appareil et des applications réalisées chez Roussel [10], inspire rapidement

plus de mille mémoires. La mesure du dichroïsme circulaire $\Delta\epsilon$ en fonction de λ de solutions de substances optiquement actives permet de distinguer les différents chromophores lorsque la substance en comporte plusieurs, ce qui n'est pas possible par la mesure de la dispersion rotatoire $\alpha = f(\lambda)$; c'est un moyen de dosage d'un chromophore, un carbonyle par exemple, dont on peut contrôler l'apparition ou la disparition au cours de synthèses multistades [11].

Entre 1950 et 1965, Velluz réalise la synthèse intégrale du groupe stéroïde, et avec ses collaborateurs, la *synthèse multistades* stéréospécifique d'hormones. Dès 1952, celle de la cortisone avec six centres d'asymétrie exigeait vingt-trois étapes. La cortisone, dont on venait de découvrir aux États-Unis les effets thérapeutiques sur la polyarthrite chronique, est produite chez Roussel en 1953 à partir de l'acide cholique de bœuf, qui présente la configuration stéréochimique adéquate. De contingentée en Amérique même, elle devient largement disponible en Europe. En 1962, Velluz considérait ce succès comme l'activité « *la plus marquante de [son] œuvre industrielle sur les stéroïdes.* »

Le 25 janvier 1952, il présentait devant la Société chimique de France et la Société de chimie biologique une conférence intitulée « La chimie de la cortisone dans ses nouveaux développements » [12], dans laquelle il examinait les réactions qui pouvaient conduire à la cortisone à partir de molécules naturelles : sarmentogénine de semences, héco-génine du sisal, diosgénine, stigmastérol du soja et ergostérol des levures, avant de s'arrêter sur les synthèses totales récentes, publiées en 1951, de l'androstanolone en quarante étapes par Robinson à partir du dihydroxynaphtalène et, surtout, du stéroïde de Woodward (le 3-céto $\Delta^{4,9(11),16}$ -étiocholatriénate de méthyle) à partir de la p-méthoxytoluquinone et du butadiène en trente étapes.

La production industrielle des hormones sexuelles a suivi [13]. L'originalité a été d'opérer en séries optiquement actives d'emblée au lieu de passer par des racémates et de chercher à les dédoubler.

À l'aide d'analogues structuraux, l'équipe de Velluz opère la *dissociation* d'effets biologiques (effets hypotenseur et dépressif de la réserpine ; effets anticoagulant et clarifiant de l'héparine) ; cette dissociation est systématiquement recherchée aujourd'hui pour éliminer des effets indésirables.

Léon Velluz avait à cœur de faire servir ses travaux à l'avancement de la chimie industrielle et universitaire « *sans la phobie des concurrences, ni l'ombre du mystère* ». Il a dirigé la publication de plusieurs collections d'ouvrages, édités par Masson, dans les domaines des substances naturelles, de l'analyse et de la synthèse organique, résultant de la collaboration de chercheurs universitaires et industriels [14].

Son autorité dans l'industrie pharmaceutique lui avait valu de représenter l'Académie à Genève au siège de l'Organisation mondiale de la santé où il participa du 14 au 16 novembre 1973 à une table ronde sur la « protection des droits de l'Homme, compte tenu des progrès scientifiques et techniques de la biologie et de la médecine ». Le 17 septembre 1973, il avait représenté l'Académie à Paris à la séance solennelle des Journées pharmaceutiques françaises.

L'historien de la chimie

Il subit son départ en retraite comme une épreuve qu'il surmonta en développant une activité de biographe et d'historien des sciences commencée bien avant cette époque. Il a publié des biographies de Berthelot, Lavoisier, Priestley, Maupertuis, Borodine, Raspail [15] et une *Histoire brève de*

la chimie. Ses propres souvenirs sont relatés dans *Libres propos, Autour d'une jeunesse* et *Autour d'une équipe* [16]. Il écrivait « dans une langue impeccable et légère, avec humour et bon sens. »

Ce sont des ouvrages très documentés. Sa *Vie de Berthelot*, par exemple, s'alimente à des sources familiales (correspondances, iconographie), à des sources manuscrites d'archives publiques (Archives nationales, Archives départementales de la Seine, de la Mairie du 1^{er} arrondissement, du Collège de France, de l'Académie des sciences), à des Archives ecclésiastiques (registres paroissiaux), évidemment à des sources imprimées sur Berthelot, ses amis et son époque. Jean Jacques [17] écrit de ce livre qu'il « se veut plus attentif à la vie privée » et qu'il « complète » la notice biographique de Jungfleisch [18] « par de nombreux renseignements inédits [...] »

Ses *Libres propos*, parus après les turbulences de 1968, sont amers, allusifs ; ils révèlent un homme désarçonné : « Étions-nous à ce point décadents pour accepter la survivance d'un âge éteint et l'obscurantisme de ses rites ? » Il fustige la substitution aux « hommes d'hier confits dans la réflexion », d'un réseau généreux de « comités, commissions, séminaires, conseils et assemblées diverses », des tables rondes et des plans, toute une organisation censée engendrer les « libres dialogues, le jaillissement des confrontations ». Mais, ajoute-t-il avec un humour amer : « c'est un suprême avantage de l'Organisation que d'en pouvoir changer à chaque instant. » Nous avons tous connu des commissions universitaires de promotion dont on changeait les règles de choix en fonction des candidats à la promotion.

Velluz assiste en histoire des sciences au déplacement de l'histoire des hommes vers celle des concepts : « Je ne partage en rien ce sentiment glacé » dit-il. Il déplore la débauche de mots en vogue, de mots techniques et hermétiques : « Je croulais le premier sous les coups successifs des analyses fonctionnelles, des inadéquations, des complémentarités, des clignotants, des indicateurs conjoncturels, des sectorisations tertiaires, des multiprospectives et des polystructures planifiées. Il devenait impensable de chasser de soi l'idée qu'un pareil habillage ne fût avant tout profitable aux mirabolants du jour, comme pour voiler des vérités trop claires et parfois gênantes. [...] Et qui bannira désormais l'usage des fumigènes pour conditionner les jugeotes ? »

C'est lui qui, sous la signature de *Chemicus*, alimentait *L'Actualité Chimique* depuis ses débuts de « Pages d'histoire » [19], parfois avec de beaux portraits ou des reproductions de documents (Pasteur, lettre à Nisard du 15 mai 1862...), mais, hélas, sans citer ses sources.

Les récents articles parus à l'occasion du cent-cinquantième de la Société Chimique de France (juillet 2007) ne font pas référence au premier article de Velluz publié dans *L'Actualité Chimique* en septembre 1973, dont c'était justement le sujet. En voici un extrait qui donnera un exemple de l'agrément de son style [20] :

« Il s'en faut que la Société Chimique de Paris, future Société Chimique de France, ait vu le jour dans les solennités, dans les fastes que connurent plus tard la célébration de son Cinquantenaire, et surtout, celle, plus récente, de son Centenaire. Née sous le Second Empire, en 1857, dix ans après la Chemical Society, dans un certain courant d'opposition à l'autoritarisme du pouvoir, six mois à peine avant l'attentat d'Orsini, tout porte à croire qu'elle fut d'abord une manifestation d'indépendance. Non point que cette idée tire argument de sa création un 14 juillet, mais bien de la franche modestie de ses fondateurs, Arnaudon, Collinet et Ubaldini,

Lavoisier *
(1743-1794)



Antoine-Laurent Lavoisier.
Gravure d'après David.
(Photo H. Roger-Viollet).

S'il fut fâcheux de soutenir il y a un siècle, avec emportement et dans l'amertume d'une défaite, que la chimie était « française » **, comment aussi ne pas

* L'essentiel de cette chronique a été emprunté à une *Vie de Lavoisier* éditée en 1966 par la librairie Plon.
** Cette affirmation était d'Adolphe Wurtz, ardent patriote alsacien qui l'avait inscrite en tête de son important *Dictionnaire de Chimie*.

Première page de l'article sur Lavoisier paru en octobre 1973 dans *L'Actualité Chimique* (le 2^e article signé *Chemicus*).

trois chimistes sans la moindre autorité officielle. Trois contestataires, dirait-on peut-être aujourd'hui, dont le but était de créer un moyen d'expression indépendant, une tribune libre, très à l'écart des obédiences académiques, universitaires ou autres. Le trio avait comploté dans une petite salle de café, près de la rue de l'Ancienne Comédie, non loin du célèbre Procope que fréquentait si volontiers, un siècle plus tôt, la fine fleur des milieux littéraires et philosophiques. Arnaudon était préparateur de Chevreul à la Manufacture des Gobelins. Collinet assistait Jean-Baptiste Dumas en Sorbonne. Ubaldini était attaché au Collège de France.

Décidément friande de grande Histoire, la Société en herbe délibéra le 4 août pour savoir... si elle allait prendre ou non des vacances, après avoir dûment rédigé des statuts dont l'esprit était « de se tenir au courant des progrès qui ont lieu dans toutes les branches de la chimie ». Première

décision souveraine, les quelque dix présents à la réunion jugèrent raisonnable de se donner campos du 18 août au 13 septembre. Alors débutèrent les vraies séances de travail, prévues hebdomadaires, le mardi, et devant se tenir de 8 h à 11 h du soir. Une sage précaution avait été prise, celle de ne pas engager sur le coup de onze heures une lecture, même si elle était inscrite à l'ordre du jour.

Cahin-caha, la petite communauté tâtonne pour trouver sa voie. Dès sa première séance elle a convenu d'une large ouverture vers l'étranger. Ainsi nomme-t-elle membres le 1^{er} décembre, sous la présidence d'Arnaudon, six chimistes venant de Pise, de Milan, de Mayence, de Sarrebruck, de Prusse et de Suisse. Le 15 décembre, elle repousse une suggestion tendant à faire imprimer des comptes rendus. Une évolution se dessine en 1858, sous la présidence de Rosing (de Christiania), puis d'Aimé Girard, futur professeur aux Arts et Métiers. On décide, le 17 février, de créer une collection de produits et échantillons. Les 10 et 17 mars, une grave question de principe se pose. La Société compte jusque là une trentaine de membres fort jeunes (Aimé Girard a 28 ans). Va-t-elle accepter de nouvelles recrues jouissant déjà d'une enviable notoriété, au risque de revenir à des formes guindées et traditionnelles ? Le débat s'annonce chaud. Le chimiste russe Boutlerov l'emporte en soutenant que des membres plus savants ne peuvent qu'être utiles à une Société qui préconise l'instruction mutuelle. Comment d'ailleurs jeter l'interdit sur un Wurtz, connu par ses brillantes descriptions des amines, du butanol et du glycol, sur un Berthelot venant d'obtenir l'alcool à partir de l'éthylène et l'acide formique à partir de l'eau et de l'oxyde de carbone, sur un Sainte-Claire Deville ayant réussi à fabriquer industriellement le sodium et l'aluminium, à préparer le silicium cristallisé et le bore ?

La Société se rend à l'évidence en admettant le 29 mai Friedel et Wurtz, le 9 juin Berthelot, le 10 octobre Beilstein. Alerte cependant ! Une certaine tiédeur gagnerait-elle déjà les membres ? Cloez, l'assistant de Chevreul au Muséum, s'en indigna. Il demanda le 10 octobre de stimuler le zèle par des jetons de présence. On se contenta de réduire le nombre des séances, les 2^e et 4^e mardi du mois.

L'année 1858 s'achève ainsi sur une apothéose [...]. »

Loin d'être de froides notices, les petits articles de *Chemicus*, toujours courts mais de longueurs inégales en fonction des sources disponibles et de la notoriété du modèle, se lisent avec gourmandise. Fondés sur des recherches personnelles, ils rendent compte avec rigueur et concision de la vie des modèles, dans ses aspects familiaux, civiques, professionnels, scientifiques. Ils soulignent des orientations et des objectifs, toujours fondés sur des détails bien choisis. Ces personnages sont vivants, Velluz utilise volontiers les citations de correspondance. Les clichés sont écartés ou corrigés.

« Émouvant, émotion » sont des mots que Velluz affectionne, tous ses articles signés *Chemicus* et tous ses livres biographiques en témoignent. Décrivant son entrée au laboratoire de Hugouencq à Lyon : « Elle allait être émouvante » dit-il. « Pour qui se serait senti poète et prêt à grandir chaque chose, elle aurait pu évoquer le choc ressenti sur les sommets par l'apprenti alpiniste, le saisissement du catéchu-mène à l'approche des autels, le trac du jeune acteur sur ses premiers tréteaux. Pour qui témoignait simplement d'une vive sensibilité, voici que les yeux y rencontraient des yeux amis, que les mains y connaissaient des poignées fraternelles, que le moindre objet y prenait vite de l'âme, et qu'on en aurait presque porté le deuil s'il avait disparu. »

Paul Bellet rapporte qu'il signait *Euloge* des billets savoureux, non retrouvés, qu'il adressait périodiquement à ses lecteurs de l'Académie nationale de pharmacie [3].

Velluz a présidé la Fondation de la Maison de la Chimie de 1962 à 1980. Le 17 septembre 1974, aux côtés d'André Michel, président de la Société chimique, il organisait la commémoration du centenaire de l'hypothèse du carbone asymétrique à la Maison de la Chimie, sous le haut patronage de l'Académie. L'assistance est internationale et de nombreuses sociétés savantes étrangères ont envoyé des messages ou se sont fait représenter par des délégués. Velluz donne une conférence intitulée « Réflexions sur la vie et l'œuvre d'Achille Le Bel » [21]. Il n'oublie pas l'œuvre parallèle de Van't Hoff dont il souligne le génie de la diffusion. Il rappelle les commémorations antérieures, en France et à l'étranger, mais il dénonce aussi le « blocage » à l'Académie pendant quarante ans de la candidature de Le Bel, polytechnicien rationaliste, « agnostique tenace » et industriel, un blocage déjà souligné par Haller en 1924. « Qu'un tel et fâcheux phénomène soit réellement d'essence psychologique, comme le supposait Haller, dit Velluz, ou d'une autre nature, comme je serais personnellement tenté de le croire, toujours est-il que Le Bel connut finalement l'honneur de succéder, dans la division des académiciens libres, au Maréchal Foch », en 1929, soit à 82 ans et un an avant sa mort ; puis il conclut : « Comme on le voit, l'ingratitude n'est pas forcément sans appel si l'on a pour soi la longévité. » Lui-même avait été élu dans la section des applications de la science à l'industrie et ne passa dans celle des sciences chimiques qu'en 1976, à la faveur d'une réorganisation de l'Académie. Il déplore « l'affligeante indifférence qui frappe tant de milieux contemporains, voire de ceux qui ont la charge des États, à l'égard de l'histoire des sciences. »

L'Académie des sciences lui reconnaissait cette spécialisation d'historien de la chimie et le consultait dans ce domaine de compétence.



© Académie nationale de médecine.

Notes et références

- [1] Fournier J., Léon Velluz (1904-1981), *Itinéraires de chimistes 1857-2007*, L. Lestel (coord.), EDP Sciences, 2008, p. 533-537 ; Dossier Velluz des archives de l'Académie des sciences.
- [2] Synthèse et hydrolyse enzymatiques de glycérides ; préparation de sulfosels organiques de As, Mo, Sn, Te, W ; analyse (microdosage du potassium, du magnésium, du calcium) ; immunologie (action inhibitrice de savons et d'acides phénols sur des toxines, préfigurant l'étude de relations structure-activité).
- [3] Bellet P., « Léon Velluz (1904-1981) », séance publique annuelle de l'Académie nationale de pharmacie du 4 janvier 1989, *C.R. Acad. Nat. Pharm.*, 1989, p. 51-63 ; Roche J., « Notice nécrologique sur Léon Velluz », *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1981, 293, p. 70-72 ; Société chimique de France, *L'Act. Chim.*, juin-juillet 1981, p. 7-8 ; M.-M. J., Léon Velluz (1955-1956), *Centenaire de la Société chimique de France (1857-1957)*, Masson & Cie, 1957, p. 234-237.

- [4] Velluz L., Amiard G., Le précalciférol, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1949**, p. 692.
- [5] Velluz L., Petit A., Amiard G., Sur un stade non photochimique dans la formation des calciférols. Essais d'interprétation, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1948**, 15, p. 1115-1120 ; *Notice sur les travaux scientifiques de L. Velluz*, Gauthier-Villars, **1960**, p. 39.
- [6] Notice sur les travaux scientifiques de L. Velluz, Gauthier-Villars, **1960**, p. 40.
- [7] Vogel P., *Chimie organique*, DeBoeck Université, **1997**, p. 873.
- [8] Velluz L., Legrand M., Grosjean M., *La mesure et l'étude du dichroïsme circulaire optique*, Contribution du Centre de Recherches Roussel-UCLAF.
- [9] Grosjean M., Legrand M., Appareil de mesure du dichroïsme circulaire dans le visible et l'ultraviolet, *C.R. Acad. Sci.*, **1960**, 251, p. 2150-2152.
- [10] Velluz L., Legrand M., Zirkulardichroismus und Raumstruktur Neuere Ergebnisse im Steroid-Gebiet, *Angew. Chem.*, **1961**, 73, p. 603-610.
- [11] Velluz L., « Les synthèses chimiques à stades multiples », Conférence de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, *L'Industrie nationale*, oct.-déc. **1959**.
- [12] Velluz L., La chimie de la cortisone dans ses nouveaux développements, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1952**, 5^e série 19, p. 1-16.
- [13] Folliculine ou oestrone 1960 ; 13-propylnoestradiol et 19-nortestostérone, 1961 ; 19-norprogestérone, 1962 ; méthyltestostérone, 1963 ; progestérone, 1965...
- [14] Allais A., Mathieu J., Poirier P., Petit A., *Substances naturelles de synthèse*, dix fascicules, **1951-1954** ; Pesez M., Poirier P., *Méthodes et réactions de l'analyse organique*, trois volumes, **1952-1954** ; Mathieu J., Allais A., *Principes de synthèse organique*, **1957** ; Mathieu J., Allais A., *Cahiers de synthèse organique*, douze volumes, **1957-1965** ; Valette G. et al, *Médicaments organiques de synthèse*, sept volumes, à partir de **1969**.
- [15] *Vie de Berthelot*, Plon, **1964** ; *Vie de Lavoisier*, Plon, **1966** ; *Le Pasteur Priestley*, Plon, **1968** ; *Maupertuis*, Hachette, **1969** ; *Du laboratoire au prince Igor*, Pages sur Borodine, Pierre Fanlac, **1971** ; *Raspail un contestataire au XIX^e siècle*, Pierre Fanlac, **1974** ; *Histoire brève de la chimie*, Maloine, **1966**.
- [16] *Libres propos*, **1970** ; *Autour d'une jeunesse*, **1976**, et *Autour d'une équipe*, **1977**, tous édités par Pierre Fanlac.
- [17] Jacques J., *Berthelot, autopsie d'un mythe*, Belin, **1987**.
- [18] Jungfleich E., *Notice sur la vie et les travaux de Marcelin Berthelot*, *Bull. Soc. Chim.*, **1913**, 4^e série, tome XIII.
- [19] Voir par exemple : « La Société chimique de France* », sept. **1973**, p. 54-55 ; « Lavoisier (1743-1794)* », oct. **1973**, p. 65-68 ; « Priestley (1733-1804)* », nov. **1973** ; « J.B. Dumas (1800-1884)* », déc. **1973**, p. 48-50 ; « Chevreul (1786-1889)* », févr. **1974**, p. 34-36 ; « Liebig (1803-1873)* », mars **1974**, p. 56-58 ; « Friedrich Wöhler (1800-1882)* », avril **1974**, p. 40-41 ; « À propos de Pasteur* », mai **1974**, p. 27-32 ; « Organiciens russes au 19^e siècle (Zinine (1812-1880), Boutlerov (1828-1888), Markovnikov (1838-1904)) », oct. **1974**, p. 41-43 ; « Gerhardt (1816-1856), Auguste Laurent (1807-1853) », nov. **1974**, p. 27-30 ; « Wurtz (1817-1884)* », janv. **1975**, p. 31-32 ; « Kolbe (1818-1884) », févr. **1975**, p. 34-35 ; « Williamson (1824-1904) », mars **1975**, p. 27 ; « Cannizzaro (1826-1910) », avril **1975**, p. 31 ; « Berthelot (1827-1907)* », mai **1975**, p. 22-23 ; « Kekulé (1829-1896) », juin **1975**, p. 23-24 ; « Griess (1829-1888) », sept. **1975**, p. 25-26 ; « Friedel (1832-1899)* », oct. **1975**, p. 41-42 ; « Mendeleïev (1834-1907)* », déc. **1975**, p. 30-32 ; « Baeyer (1835-1917) », févr. **1976**, p. 36 ; « Fittig (1835-1910) », avril **1976**, p. 28 ; « Beilstein (1838-1906) », mai **1976**, p. 28-29 ; « Le Bel (1847-1930)* », oct. **1976**, p. 26-27 ; « Van't Hoff (1852-1911)* », nov. **1976**, p. 34-36 ; « Pechmann (1850-1902) », déc. **1976**, p. 29 ; « Skraup (1850-1910) » et « Emil Fischer (1852-1919) », mai **1977**, p. 29-30 ; « Claisen (1851-1930) », sept. **1977**, p. 43.
- Certains de ces articles d'archive sont en téléchargement libre sur le site www.lactualitechimique.org (moteur de recherche : www.lactualitechimique.org/larevue_rech.php). Les * indiquent les articles comportant de beaux portraits ou illustrations.
- [20] Article entier téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=2765.
- [21] Velluz L., Réflexions sur la vie et l'œuvre d'Achille Le Bel, *L'Act. Chim.*, déc. **1974**, p. 39-43 (téléchargeable sur www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=3149).



Josette Fournier*

est professeur hors cadre des universités.

* 21 parc Germalain, F-49080 Bouchemaine.
Courriel : josette.fournier4@orange.fr

Collection L'Actualité Chimique-Livres



Commandez-les sur
edition-sciences.com

Le « Young Investigator Workshop »

Une initiative européenne soutenue par la SCF

Jean-François Poisson et Michael Smietana

Conçu dans l'idée de la construction d'un espace européen de la recherche chère à l'Union européenne, l'ambition principale du « 4th Young Investigator Workshop », qui s'est tenu du 23 au 26 août à l'Institut de chimie synthétique appliquée de l'Université technologique de Vienne (Autriche), est de faciliter la mise en réseau de jeunes chercheurs et d'encourager des programmes conjoints de recherche interdisciplinaire dans un contexte d'intensification de la concurrence internationale.

Initié en 2009 par le Dr Jay Siegel, alors fraîchement élu président de la division de chimie organique de l'EuCheMS et professeur de chimie organique à l'Université de Zurich, le « Young Investigator Workshop » a pour objet de permettre à des jeunes chercheurs de se connaître, de créer des contacts, et d'initier des collaborations au travers de communications orales données par chacun des participants et du programme social tout aussi important. « Networking, Networking, Networking » est la devise insufflée par le président qui, fort de son expérience américaine, souhaite faire perdurer au sein de l'EuCheMS l'équivalent des traditionnels « Assistant Professor Symposium » de l'ACS⁽¹⁾.

Au total, dix-huit sociétés chimiques européennes furent représentées pour la première édition au Château Liblice près de Prague (République tchèque). Grâce au soutien financier de l'EuCheMS et des différentes sociétés européennes, dont la Société Chimique de France (SCF), la seconde édition eut lieu en 2010 à l'Institut de chimie organique de l'Université de Regensburg (Allemagne), alors que la troisième se tenait en 2011 à Héraklion (Grèce). Pour cette troisième édition, vingt-sept jeunes chercheurs de dix-huit pays furent réunis, et pour la première fois, les États-Unis étaient représentés par deux jeunes professeurs.

Cette année, le « 4th Young Investigator Workshop » a rassemblé trente-quatre jeunes chercheurs européens, américains, asiatiques et sud-américains. Ce fut l'occasion d'échanges fructueux, tant sur le plan humain que scientifique. Sur place, l'événement était organisé par le professeur Marko Mihovilovic, qui a ouvert la première session par une conférence plénière exposant ses travaux sur la synthèse de molécules affectant la différenciation cellulaire. Les différentes communications orales ont ensuite été présentées en huit sessions et ont permis à tous de découvrir l'état de l'art de domaines incluant la catalyse, la synthèse totale, la chimie bioorganique, le design de ligand ou la chimie supramoléculaire. Ces différentes présentations feront l'objet d'un numéro spécial de *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, le journal de la société chimique autrichienne créé en 1880. Le programme social ne fut pas en reste et de nombreuses collaborations furent sans aucun doute initiées autour des copieuses bières autrichiennes appréciées pendant l'événement.

Au-delà des aspects purement scientifiques, ces échanges ont également mis en lumière des différences majeures dans l'évolution des carrières des jeunes chercheurs européens, notamment dans l'indépendance scientifique,



Ambiance studieuse lors des différentes présentations orales.

financière et humaine. Les contreparties d'une prise d'indépendance rapide de nos collègues du nord de l'Europe sont sans aucun doute des impératifs de réussite à courts termes, amplifiés par l'omniprésence des indices bibliométriques et l'inquiétude générée par la nécessité d'obtenir rapidement le fameux sésame qu'est la « tenure »⁽²⁾. Cependant, parmi les chercheurs présents à ce symposium, il est peu probable que l'un d'entre eux se retrouve dans une impasse.

Cette année, cette manifestation aura lieu les **5 et 6 juillet à Marseille** en marge de l'ESOC⁽³⁾ (18th European symposium on organic chemistry) sous la houlette du professeur Ilan Marek, nouveau président de la division de chimie organique de l'EuCheMS, qui aura assurément à cœur de faire perdurer cet événement. Grâce au travail d'organisation du comité local et au soutien de la SCF, gageons que ce sera une fois encore l'occasion de formidables rencontres.

- (1) Cet événement permet également de renouer avec une initiative européenne (« Young Chemists Workshop ») que le CNRS avait soutenue dans les années 1990 et 2000 dans le cadre du CERC (Club des responsables de la chimie dans les pays européens).
- (2) Le mot anglais « tenure » désigne une garantie de protection de l'emploi accordée à certains chercheurs et enseignants-chercheurs aux États-Unis afin de protéger l'autonomie de ceux-ci vis-à-vis de pressions extérieures.
- (3) http://esoc2013.eu/workshop_01.html



J.-F. Poisson

Jean-François Poisson

est chargé de recherche CNRS au SERCO, Université Joseph Fourier, Grenoble*.

Michael Smietana

est professeur à l'Université Montpellier 2**.



M. Smietana

* Université Joseph Fourier, Département de Chimie moléculaire (SERCO), UMR 5250, F-38041 Grenoble.

Courriel : jean-francois.poisson@ujf-grenoble.fr

** Université Montpellier 2, Institut des biomolécules Max Mousseron, CC1704, F-34095 Montpellier.

Courriel : msmietana@um2.fr

Recommandations aux auteurs

L'Actualité Chimique est un périodique mensuel qui permet d'assurer des échanges de connaissances, d'idées, de points de vue dans la communauté des chimistes. La revue publie des articles scientifiques de haut niveau sur les sciences chimiques, de l'approche fondamentale aux développements et aux applications industrielles dans de nombreux domaines. Les articles s'adressent donc à un large lectorat et sont lus par des chimistes spécialisés ou non dans un domaine (chercheurs, industriels), mais également par de jeunes scientifiques en formation et par leurs professeurs : ils doivent donc **être accessibles à l'ensemble du lectorat**.

Tout manuscrit adressé à la Rédaction est soumis à un (voire deux) experts du Comité de lecture.

L'acceptation finale d'un manuscrit pour publication est conditionnée à un éventuel travail de révision ou de ré-écriture de l'article par ses auteurs, sur la base des remarques ou suggestions émises par les experts.

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

I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

Les recommandations qui suivent sont nécessaires au bon déroulement du travail éditorial ; nous vous demandons donc de les respecter.

- Le titre de votre article devra être clair et « accrocheur ». Prévoir éventuellement un sous-titre pour éviter un titre trop long.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne). Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'explicitier les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres).

Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Les noms, prénoms et fonctions (professeur, directeur de recherche...) de tous les auteurs ainsi que leurs coordonnées respectives (adresse postale, téléphone et courriel) – préciser l'auteur correspondant. Joindre une photographie type identité de chaque auteur (fichier jpg, de préférence en couleur et de bonne définition).
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés environ en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur

Internet, doit faciliter la recherche ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégagant ses points essentiels. Éviter les détails ainsi que les formes personnelles (privilégier plutôt « Dans cet article, les auteurs... »).

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures, encadrés...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, celles-ci doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format tiff, jpg, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Les encadrés sont utilisés pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier. Enfin, éviter les termes anglais figurant dans les illustrations et les traduire si possible.



L'auteur doit s'assurer des autorisations nécessaires à toute reproduction et s'acquitter des droits éventuels.

Notes et références :

Limiter la bibliographie à une vingtaine de références les plus représentatives.

Les références doivent **être numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit** [numéros entre crochets] et **respecter le standard** suivant :

- [1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom), La chimie est belle (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (titre de la revue en italique), **2011** (année en gras), 3(5) (volumes en ital), p. 5 (première page).
- [2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).
- [3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.
- [4] www.lactualitechimique.org (rubrique « Qui sommes-nous ? »), consulté le...
- [5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785, **1999**.

Les notes doivent également être appelées entre parenthèses et en exposant par ordre d'apparition dans le manuscrit (ex. : voir⁽¹⁾).



Ne pas faire de liens : les notes et références risquant de disparaître lors du travail éditorial.

II – Envoi du manuscrit

Le manuscrit, obligatoirement **sous format word**, doit être adressé à la Rédaction par voie électronique (ou sur CD-Rom).

III – Publication

En cas d'acceptation, aucun engagement sur la date de publication ne peut être fourni, mais l'auteur sera informé au plus tôt.

L'auteur recevra les épreuves de son article pour vérification avant sa publication.

Nominations, distinctions

Bernard Meunier, vice-président de l'Académie des sciences



Au cours de la séance qui a nommé Philippe Taquet, paléontologue, président de l'Académie, Bernard Meunier (section de chimie), délégué à l'information scientifi-

que et à la communication depuis 2011, a été élu vice-président de l'Académie des sciences pour 2013-2014.

Directeur de recherche émérite au CNRS (classe exceptionnelle) au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse (LCC) et « distinguished » professeur au Département de chimie de l'Université de technologie de Guangdong à Canton (Chine), Bernard Meunier est spécialiste de la chimie de l'oxydation. Il a étudié les transferts d'atomes d'oxygène ou d'électrons induits par des métaux de transition et a trouvé des applications à ses recherches fondamentales, notamment en pharmacologie (nouvelles molécules antipaludiques actives sur des souches chloroquino-résistantes et chélateurs spécifiques du cuivre à visée thérapeutique dans la maladie d'Alzheimer).

Rappelons qu'en novembre dernier, il a été élu au Conseil d'administration de la SCF.

Le nouveau Bureau de l'Académie des sciences est ainsi constitué de Philippe Taquet (président), Bernard Meunier (vice-président) et des deux secrétaires perpétuels, Jean-François Bach et Catherine Bréchnac.

• Source : Académie des sciences, 11/12/12.

Recherche et développement

Assises de l'enseignement supérieur et de la recherche : après le dialogue, la refondation

Après cinq mois de dialogue et de concertation avec la communauté scientifique et universitaire, et les partenaires économiques, territoriaux et institutionnels, les Assises nationales se sont déroulées les 26 et 27 novembre derniers au Collège de France. Inaugurées par le Premier ministre et la ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, elles ont réuni 700 participants – étudiants, enseignants, chercheurs, élus, partenaires sociaux, représentants du monde économique,

organisations scientifiques – lors de séances plénières et d'ateliers. Les attentes, les idées et les propositions qui se sont exprimées lors de cette vaste consultation collective débouchent maintenant sur une période de reconstruction. Le rapport de synthèse rédigé par le physicien Vincent Berger a été remis au Président de la République le 17 décembre. Il permettra de définir les futurs arbitrages et aboutira, dès le printemps 2013, à un projet de loi sur l'enseignement supérieur et la recherche qui sera présenté au Parlement.

• www.assises-esr.fr

Contrôler la croissance des cristaux de glace pour de nouveaux antigels synthétiques



Représentation schématique de l'interaction entre l'acétate de zirconium et la surface de la glace en croissance. L'adsorption en surface par les liaisons hydrogène freine l'incorporation de nouvelles molécules d'eau en surface du cristal et conduit éventuellement à une croissance facettée. Si l'adsorption n'est que partielle, les cristaux croissent selon un spirale (comme on l'observe sur la photo de couverture de *Langmuir*). © S. Deville.

L'infinie variété des flocons de neige fascine depuis longtemps poètes et scientifiques. « *Les fleurs des plantes et des arbres présentent généralement cinq pointes, mais celles de la neige, en présentent toujours six* », écrivait en 135 av. J.-C. le philosophe Han Ying [1]. Comprendre et maîtriser la croissance des cristaux de glace s'avère toutefois une problématique bien plus

compliquée que ne pourrait le laisser supposer l'apparente familiarité de ce matériau si commun, et encore si mystérieux sur bien des aspects. De la préparation des crèmes glacées et à la cryopréservation des cellules et tissus biologiques, la croissance de la glace joue un rôle fondamental dans de nombreux procédés naturels et technologiques. Maîtriser précisément les cinétiques et morphologies de croissance des cristaux de glace est un enjeu majeur et partiellement irrésolu dans de nombreux domaines. Cette maîtrise nécessite une interaction directe avec la surface des cristaux en croissance. Les différences structurales et physico-chimiques existant entre la surface de la glace et les molécules d'eau environnantes sont extrêmement ténues. Une interaction extrêmement sélective est donc nécessaire pour parvenir à un tel contrôle. Une fois encore, la solution à ce problème pourrait bien se trouver dans la nature.

Pour certains organismes, contrôler la croissance des cristaux de glace est une question de survie. Dans les régions où la température conduit normalement à la formation de glace, dont la croissance est destructrice pour les cellules de l'organisme, des organismes ont développé une résistance remarquable aux basses températures. Cette résistance découle souvent de la présence de protéines antigel, capables d'interagir directement et de manière extrêmement spécifique avec la glace. Les mécanismes d'interaction, encore partiellement compris, résultent des structures complexes adoptées par ces protéines et de mécanismes basés sur des liaisons de van der Waals, pourtant extrêmement peu spécifiques car non directionnelles. De telles protéines sont prises comme source d'inspiration pour le développement de composés antigel synthétiques, utilisables industriellement et à moindre coût.

IUPAC Prize for Young Chemists
Supporting the future of chemistry

The encouragement of young research scientists is critical to the future of chemistry. With a prize of USD 1000 and paid travel to the next IUPAC Congress, the IUPAC Prize for Young Chemists encourages young chemical scientists at the beginning of their careers. The prize is based on graduate work and is given for the most outstanding Ph.D. thesis in the general area of the chemical sciences, as described in a 1000-word essay.

Call for Nominations: **Deadline is 1 February 2013.**

For more information, visit www.IUPAC.org or contact the Secretariat by e-mail at secretariat@iupac.org or by fax at +1 919 485 8706.

Des chercheurs du Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques (CNRS/Saint-Gobain), menés par Sylvain Deville, ont montré que l'acétate de zirconium, composé utilisé d'ordinaire pour stabiliser des particules en suspension, exerçait un contrôle de la croissance des cristaux de glace [2], résultat surprenant au vue de la nature simple du composé, loin de la complexité des protéines antigel identifiées précédemment.

L'équipe cavallonnaise vient de proposer un mécanisme pour expliquer l'interaction entre ce composé simple et la surface des cristaux de glace, conduisant à une croissance facettée [3]. Il est basé sur la mise en place de liaisons hydrogène entre le composé et la surface de la glace, selon une périodicité correspondant à celle du réseau cristallin de la glace. Un mécanisme étonnamment similaire à celui adopté par les protéines antigel, mais basé sur des liaisons hydrogène directionnelles, et donc plus spécifiques que des liaisons de van der Waals. Il nécessite un accord parfait entre la structure de la glace et celle du composé, rendant le composé unique jusqu'à présent.

Ces résultats ouvrent donc la voie au développement de nouveaux composés antigel synthétiques et peut-être un jour à la fabrication de flocons de neige ayant tous la même forme... au grand dam des poètes.

Ces travaux ont fait la couverture de la revue *Langmuir* du 23 octobre dernier.

[1] Extrait de *H₂O, a biography of water*, de Philip Ball (Phoenix, 2000).

[2] Voir le communiqué d'octobre 2011 de l'Institut de chimie : « Un composé simple aux propriétés antigel inattendues », www2.cnrs.fr/presse/communiqu/2326.htm.

[3] Deville S., Viazzi C., Guizard C., Ice-structuring mechanism for zirconium acetate, *Langmuir*, 2012, 28, p. 14892.

Programme ANR chimie durable, industries, innovation (CD2I)

Le programme CD2I a pour objectif de permettre aux laboratoires académiques et à l'industrie de mettre en commun leurs savoirs et leurs expertises à travers des projets collaboratifs. Ce programme vise à amener les chercheurs à penser différemment en intégrant les principes de l'« écoconception » dans leurs méthodologies de synthèses, dans leur approche pour améliorer ou définir de nouveaux procédés, et dans la recherche de nouvelles ressources renouvelables pour remplacer les ressources d'origine fossile.

L'appel à projets du programme est structuré autour de trois thèmes de recherche et d'innovation : **Ressources, voies et produits alternatifs innovants** ; **Réactions et procédés efficients** ; **Chimie et procédés au service des grands défis environnementaux**.

Rappelons que la SCF, consultée, a communiqué en mars dernier sa position et ses propositions à la direction de l'ANR. D'autre part, le Conseil d'administration de l'ANR du 14 novembre dernier a adopté les grandes orientations de la programmation 2013. Celle-ci met en œuvre les inflexions voulues par la ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche en faveur de projets tournés vers les grands défis scientifiques et de société, dans un contexte de rééquilibrage entre financement sur projet et financement récurrent des laboratoires de recherche.

• **Date limite de soumission des dossiers : 20 février 2013.**

www.agence-nationale-recherche.fr/programmes-de-recherche/ingenierie-procedes-securite/chimie-durable-industries-innovation

Enseignement-formation

Webinaire « La réforme du lycée en physique-chimie »

Unisciel*, l'UNiversité des SCIEnces en Ligne, a lancé le 21 novembre dernier les premiers « webinaires » (séminaires en ligne), des rendez-vous online interactifs pour une information claire sur les nouveaux programmes des lycées principalement imaginés pour les enseignants des établissements supérieurs.

Avec la réforme du lycée initiée en 2010 par le Ministère de l'Éducation nationale concernant d'abord les classes de Seconde et de Première et cette année, la classe de Terminale, de nouveaux programmes sont mis en œuvre. En septembre 2013, les étudiants entrant à l'Université auront donc suivi ce nouveau programme. Du côté des enseignants, comment l'intégrer dans le cursus universitaire scientifique ? Comment le gérer ? Unisciel s'est interrogée sur la manière d'accompagner les enseignants et les établissements et a eu l'idée de créer les « webinaires ». Ouverte à tous et en accès libre (il suffit de se créer un compte), chaque session est animée par un professionnel qui répond aux interrogations des internautes. Une façon de favoriser les échanges et retours d'expérience.

La prochaine session, **mardi 5 février (12 h 30 - 13 h 30) et mercredi 13 février (17 h - 18 h)** concerne directement les programmes de chimie : « La réforme du lycée en physique-chimie ».

• <http://webinaires.unisciel.fr>

*Unisciel est un portail mutualisant les contenus pédagogiques scientifiques de 33 établissements adhérents (universités et grandes écoles). Cours, exercices, travaux pratiques, vidéos... en mathématique, physique, chimie, informatique, sciences de la vie, sciences de la terre et de l'univers... plus de 6 000 ressources sont disponibles. Un vivier d'informations labellisées et gratuites, ouvert à tous, s'adressant aussi bien aux enseignants qu'aux étudiants.

Les Olympiades de la chimie sur Facebook !

Espace d'échange et de partage d'informations, voilà une nouvelle page qui permettra de développer la communauté, de faire connaître l'activité des académies ou de retrouver toute l'information en lien avec la thématique des Olympiades.

Soyez nombreux à y contribuer, pour donner une juste dimension à cette action. Et si vous avez encore des réticences à vous exprimer sur cet espace, vous pouvez toujours contacter le coordinateur des Olympiades, Patrice Skrzynski, qui remontera toute



Village de la chimie

Qu'on se le dise : le Village de la chimie aura lieu **vendredi 15 (de 9 h à 17 h) et samedi 16 février (de 9 h 45 à 17 h) au Parc Floral de Paris**. Une occasion de découvrir/faire découvrir les métiers et les acteurs de la chimie !

Quels métiers pour demain, quelles filières et formations ? C'est ce que propose cette manifestation, en partenariat avec l'Union des Industries Chimiques, l'ONISEP, le MEDEF, la SCF... au travers de stands d'entreprises (Air Liquide, Arkema, BASF, Bayer, CEA, L'Oréal, Rhodia et bien d'autres), ou de pôle métiers où de jeunes professionnels parleront de leur quotidien.

Des conférences sur la chimie viendront compléter le programme, parmi lesquelles : « Les métiers de la chimie au CNRS » (P. Breuilles, CNRS), « L'industrie chimique, moteur de l'innovation » (M. Guelou, BASF), « Chimie et couleur » (J. Livage, Académie des sciences), « Les métiers de la chimie chez Michelin » (J. Renault, Michelin), « La science derrière les produits cosmétiques » (F. Garreau, L'Oréal), « De la recherche fondamentale à l'industrie : parcours d'une femme chimiste » (I. Rico-Lattes, SCF), ainsi qu'une présentation de l'Institut national de la Police scientifique.

• **Entrée gratuite** mais il est souhaitable de s'inscrire sur le site : www.villagedelachimie.org

information susceptible d'intéresser la communauté.

• pskrzynski@uic.fr

www.facebook.com/OlympiadesChimie

Rapprochement monde économique/enseignement supérieur

Les ingénieurs et scientifiques de France (IESF) et la conférence des présidents d'universités (CPU) ont signé en décembre dernier une convention cadre (pour une durée de trois ans renouvelable) visant à mettre en commun leurs compétences et leur savoir-faire afin de renforcer l'impact de leurs actions.

Leurs objectifs : soutenir la création d'associations de diplômés en sciences des universités ; favoriser l'insertion de ces associations d'anciens élèves dans le Répertoire national des ingénieurs et des scientifiques ; promouvoir auprès des jeunes l'image de la science, de la technologie et du progrès et l'esprit d'entreprendre ; proposer les compétences spécifiques de membres de l'IESF pour accompagner les organismes universitaires qui le souhaitent.

• Source : CNISF, 6/12/2012.

Industrie

Prix Pierre Potier et ChemStart'Up 2013

« L'innovation en chimie en faveur du développement durable » Appel à candidatures



Les innovations récentes (2010-2012) ou en cours de réalisation seront récompensées dans les domaines suivants : produits propres de l'environnement, utilisation raisonnée des ressources renouvelables au service de procédés chimiques, projets destinés à améliorer l'environnement, création d'entreprises dont les technologies relèvent de la chimie verte...

Les dossiers de candidatures doivent être adressés **avant le 15 avril 2013** à la Fédération Française pour les sciences de la Chimie.

• Pour en savoir plus :

www.ffc-asso.fr/thematique-chimie/prix-de-l-innovation-pierre-potier-chemstart-up/prix-pierre-potier-chemstart-up-2013.html

Le bécher d'honneur...

Attribué ce mois-ci à un encart « beauté nature », trouvé dans la presse féminine, qui est un superbe exemple de « green washing » ou « bio-pub ». Sous le titre « Trois raisons d'adopter le maquillage minéral » ou « Zéro chimie dans le make-up estampillé haute tolérance », l'auteure présumée est prise en délit de désinformation car elle devrait au moins réviser ses cours de chimie minérale... En effet, il est dit que ces cosmétiques ne comportent aucun composé chimique et évitent les produits de synthèse comme le talc ! Vous devriez savoir chère madame que le talc, de formule brute $Mg_2SiO_{10}(OH)_2$ ou silicate de magnésium hydraté, est un minéral naturel dont la structure cristalline originale en feuillets d'hydroxydes de magnésium alternent avec des couches de tétraèdres SiO_4 en formant une poudre hydrophobe remarquablement glissante. La plus grande carrière au monde se situe dans le Gers à 1 800 m d'altitude, près de Luzenac. Bébé, chère auteure, vous fûtes talquée avec un produit naturel « made in France ».

La deuxième erreur fatale, vous la faites en vantant les produits d'origine naturelle comme le dioxyde de titane qui, s'il filtre bien les UV sous forme nanométrique, n'en reste pas moins un grand produit chimique issu de l'illménite par réaction avec l'acide sulfurique ou le chlore :



Des milliers de tonnes sont produites chaque jour pour les peintures, la catalyse et... les cosmétiques.

Sont enfin cités les pigments pour colorer les joues de nos charmantes compagnes ; pour ma part j'évitais le bleu ultramarine et le violet au manganèse s'il est au manganèse Mn^{VII} , très oxydant (voir le permanganate de potassium).

Mesdames, méfiez-vous des publicités mal tournées. Avant d'espérer avoir un visage minéral, on pourrait aussi vous conseiller un minéral naturel comme le plâtre $SO_4Ca, 2 H_2O$ avec un nouveau pinceau : la truelle ; mais ce n'est plus du maquillage... c'est du crépissage !

J.-C. Bernier

Les 100 plus grandes entreprises chimiques mondiales

En septembre dernier, *ICIS Chemical Business* a publié son classement des 100 premières entreprises chimiques mondiales (incluant les branches chimie des compagnies pétrolières) en se basant sur leur chiffre d'affaires 2011* (en millions de dollars US, M\$). Les vingt-cinq premières sont :

1. BASF (95 245, All.)
 2. Sinopec (65 752, Rép. Pop. Chine)
 3. ExxonMobil (64 731, E.-U.)
 4. Dow Chemical (59 985, E.-U.)
 5. LyondellBasell Industries (51 035, E.-U.)
 6. SABIC (50 636, Arabie Saoudite)
 7. Shell (46 963, G.-B./Pays-Bas)
 8. Mitsubishi Chemical (38 713, Japon)
 9. DuPont (37 961, E.-U.)
 10. Ineos (27 529, Suisse)
 11. Total (26 839, Fr.)
 12. Bayer (24 975, All.)
 13. Sumitomo Chemical (23 505, Japon)
 14. AkzoNobel (20 342, Pays-Bas)
 15. LG Chem (19 580, Corée du Sud)
 16. Johnson Matthey (19 252, G.-B.)
 17. Toray (19 170, Japon)
 18. Air Liquide (18 735, Fr.)
 19. Evonik (18 308, All.)
 20. Linde Group (17 867, All.)
 21. Braskem (17 813, Brésil)
 22. Mitsui Chemicals (17 546, Japon)
 23. Solvay (16 449, Belgique)
 24. PTT Global Chemical Public Co. Ltd. (15 896, Thaïlande)
 25. Reliance Industries (15 937, Inde)
- BASF domine donc toujours, de loin, le secteur, tandis que Sinopec, branche chimie du plus grand pétrolier chinois, a gagné deux places et se retrouve en 2^e position, doublant Dow (qui passe de la 2^e à la 4^e place, reflet du recentrage de ses activités sur des matériaux plus spécialisés) et ExxonMobil. Arkema se classe à la 56^e place, avec un chiffre d'affaires de 7 646 M\$.
- Autre classement intéressant donné dans ce même article, le « top 5 » des entreprises investissant le plus dans la R & D (en % des ventes) : Merck, 14,8 % ; Syngenta, 8,5 % ; Givaudan, 7,5 % ; DuPont, 5,2 % ; Bayer, 5,1 %.
- Le total des ventes de ces 100 groupes (en hausse de 13,4 % par rapport à 2010) a atteint 1 400 milliards de dollars (Md\$), donc près de 35 % du chiffre d'affaires de l'industrie chimique mondiale en 2011 (3 980 Md\$ hors pharmacie selon l'American Chemistry Council, soit environ 3 025 M€).
- Selon le CEFIC (European Chemical Industry Council)**, les ventes de l'industrie chimique mondiale se sont

élevées à 2 743,7 Md€ en 2011, en hausse de près de 12 % en valeur par rapport à 2010. Toutes les zones géographiques ont enregistré des ventes supérieures, mais les performances ont été meilleures en Asie. Son chiffre d'affaires est en augmentation de 15 % en valeur, grâce à la Chine (+ 20,2 %) et la Corée du Sud (+ 16,5 %) qui constituent les deux principales plates-formes de production en Asie. Au total, la zone a compté pour près de 52 % des ventes mondiales, la Chine se positionnant au premier rang des pays producteurs (avec une part de 26,8 % à comparer à 6 % en 2000). La part de l'Europe a diminué, passant de 29 % des ventes en 2001 à 23,4 % en 2011. Elle se maintient toujours au deuxième rang mondial, proche du niveau de l'Amérique du Nord. La France se trouve reclassée au 7^e rang derrière la Corée du Sud et le Brésil, rang qu'elle occupait déjà en 2010.

• Sources : ICIS et CEFIC, 09/2012.

*Pour la liste complète des 100 entreprises avec des données plus complètes et des analyses économiques sur ce classement, voir : http://img.en25.com/Web/ICIS/FC0096_CHEM_201209.pdf

**www.cefic.org/Facts-and-Figures

Huit chimistes parmi les entreprises les plus innovantes

Encore un autre classement : le « Top 100 global innovator 2012 » présenté par l'agence de presse canadienne Thompson Reuters en décembre dernier. La sélection tient compte de différents critères liés à la performance en termes de propriété industrielle : taux de réussite du dépôt de brevet, volume de brevets dans des domaines innovants comme les nouvelles technologies, marchés visés par le portefeuille de brevets et influence des brevets (fréquence des citations).

Parmi ces entreprises, on trouve huit chimistes dont Arkema et Solvay. Les États-Unis et le Japon se partagent les six autres places : 3M Company, Chevron, Dow Chemical Company, DuPont, Nitto Denko et Shin-Etsu Chemical.

Notons la présence de trois organismes de recherche français (sur seulement cinq au total dans cette catégorie) : le CEA, le CNRS et IFP Énergies nouvelles, preuve de la qualité de la politique d'innovation et de valorisation conduite en France, mais souvent décriée ?

Dernier point : si l'on regarde le classement par pays, toutes catégories confondues, les États-Unis dominent largement avec 47 citations (dont Google, Ford, Procter & Gamble...).

Suivent le Japon (25) et... la France (13, dont Arkema, le CNRS, le CEA et IFPEN déjà cités, mais aussi L'Oréal, Michelin, Saint-Gobain...). De quoi remettre un vieux slogan à l'ordre du jour : pas de pétrole oui... mais des idées ? Cinq autres pays font aussi partie de ce club très fermé : Allemagne, Belgique, Corée du Sud, Suède et Suisse.

• <http://top100innovators.com>

La chimie en Île-de-France

La section Île-de-France de l'Union des Industries Chimiques vient de publier un hors-série de sa lettre d'information *Le Catalyseur* réalisé à l'occasion de la présentation de l'étude économique approfondie engagée sur l'industrie chimique dans la région.

Sous le titre « La Chimie : l'Île-de-France en tête ! », Daniel Weizmann, président de l'UIC Île-de-France, souligne que la région francilienne, quelles que soient les sources considérées, reste la première région et représente près d'un quart de l'industrie chimique française, « avec 52 800 salariés, 1 300 établissements et un chiffre d'affaires en hausse, une rentabilité stable... sur 5 ans. »

• www.uic-idf.fr/catalyseur/fiches/7263.htm

Bayer : 150 ans cette année !



Ouverture d'un premier atelier à Leverkusen en 1901. © Bayer AG.



L'emballage historique de l'aspirine (1899), vraisemblablement le médicament le plus connu au monde. © Bayer AG.

La société a été fondée le 1^{er} août 1863 sous le nom de « Friedr. Bayer & Co. » par Friedrich Bayer, un homme d'affaires, et Johann Friedrich Weskott, spécialiste des colorants, dans le district de Wuppertal en Allemagne. Au démarrage donc, une petite usine de teintures pour textiles, qui devient en 1881 la « Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. ». La société commence à se développer à l'international et

Leverkusen devient son siège social en 1912. Elle rejoint l'IG Farbenindustrie AG en 1925 avant de reprendre son indépendance en 1951 sous le nom de Farbenfabriken Bayer AG.

Après la cession d'Agfa en 1999, le groupe se sépare en 2005 d'une part de ses activités chimiques traditionnelles (naissance de Lanxess), se recentrant sur les produits de soins et de santé et dans le domaine de l'agriculture, avec l'acquisition d'Aventis CropScience en 2001 et Scherring AG en 2006.

En 150 ans, les inventions de Bayer, dont le slogan est « *Science for a better life* », auront largement contribué à améliorer les besoins quotidiens de chacun. La plus connue : l'Aspirine™, arrivée sur le marché en 1899, et qui reste encore aujourd'hui le produit phare de Bayer. Puis le groupe a continué à développer en pionnier des substances actives, par exemple contre les infections et les maladies cardiovasculaires. Aujourd'hui, la recherche pharmaceutique de Bayer HealthCare se concentre dans les domaines de la cardiologie, de l'hématologie, de l'oncologie, du diagnostic par imagerie et des produits de santé féminins.

La commercialisation en 1892 du premier insecticide (Antinonin™) sera le point de départ d'une « success story ». Aujourd'hui, Bayer CropScience est un leader dans le domaine des produits pour l'agriculture (produits phytosanitaires, mais aussi semences).

Dans le domaine des matériaux, le succès est assuré dès les années 1930 avec les mousses de polyuréthanes et le polycarbonate (Makrolon™) breveté en 1953. Bayer MaterialScience contribue toujours aujourd'hui à l'innovation et au développement durable grâce à ses nouveaux matériaux (revêtements à base de polyuréthane aliphatique par exemple).

Le groupe, qui emploie aujourd'hui plus de 110 000 personnes, a consacré 2,9 milliards d'euros à la R & D en 2011. De nombreuses manifestations sont prévues partout dans le monde pour célébrer cet anniversaire.

• Source : Bayer, 30/11/12. www.bayer.com

Solvay crée un prix pour ses 150 ans

Un autre grand acteur de la chimie fête également les 150 ans de sa création cette année. En effet, c'est en 1863 que l'industriel belge et philanthrope Ernest Solvay (1838-1922) a fondé Solvay & Cie, avec l'aide de son jeune frère Alfred et de bailleurs de fonds privés, pour lancer le procédé de fabrication de carbonate de soude qu'il a

découvert à l'échelle industrielle [1]. Grâce au procédé Solvay qui permet de produire en masse le carbonate de soude à bas coût (utilisé dans la fabrication du verre, de la savonnerie, du textile...), la société devient prospère et permet à Ernest Solvay de s'enrichir. Passionné de science, il utilisera sa fortune pour financer et promouvoir plusieurs organisations et instituts philanthropiques et scientifiques, actifs dans la chimie, la physique, la sociologie et la physiologie.

Le célèbre Conseil de Physique, créé par Ernest Solvay et plusieurs spécialistes de Bruxelles en octobre 1911, était le premier du genre. Encore aujourd'hui, un Conseil se réunit tous les deux ans et rassemble les plus brillants esprits scientifiques du monde entier. Le prochain sur la physique se tiendra du 9 au 14 octobre 2014. Ernest Solvay organisait également des conférences Solvay dédiées à la chimie. Plus tard, les deux instituts ont fusionné pour créer les International Solvay Institutes for Physics and Chemistry. La prochaine conférence Solvay sur la chimie est prévue du 16 au 19 octobre 2013 à Bruxelles.

À l'occasion du 150^e anniversaire de la création du groupe, et pour perpétuer le fort engagement de son fondateur dans la recherche scientifique, le Comité exécutif de Solvay a décidé de créer le **Prix Solvay pour la Chimie du Futur** avec un double objectif : soutenir la recherche fondamentale, et souligner le rôle essentiel de la chimie comme science et industrie qui apportent une solution aux enjeux importants auxquels le monde doit faire face.

Un Comité de nomination indépendant, composé de quinze éminents scientifiques, aura pour mission de proposer les candidats au regard de leurs réalisations scientifiques dans différents domaines, tels que la biochimie, la science des matériaux, la matière molle, la biophysique et le génie chimique. Le jury, également indépendant et présidé par Hakan Wennerström (Université de Lund, Suède), sélectionnera ensuite le vainqueur. La première cérémonie de remise du Prix Solvay

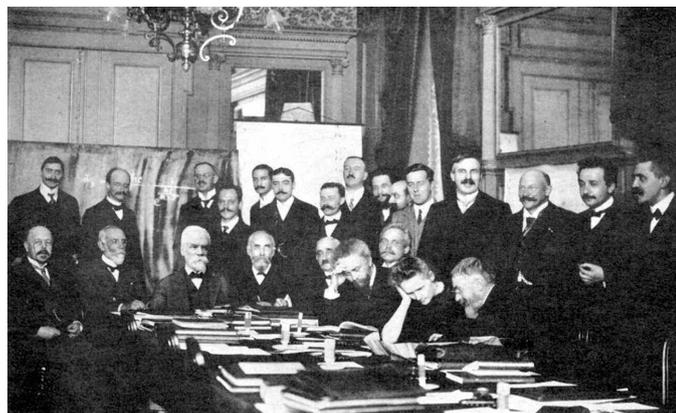


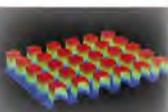
Photo prise lors d'une conférence organisée par Solvay en 1911.

De gauche à droite, assis : W. Nernst, M. Brillouin, E. Solvay, H. Lorentz, E. Warburg, J.B. Perrin, W. Wien, M. Curie, H. Poincaré. Debouts : R. Goldschmidt, M. Planck, H. Rubens, A. Sommerfeld, F. Lindemann, M. de Broglie, M. Knudsen, F. Hasenoehtl, G. Hostelet, E. Herzen, J.H. Jeans, E. Rutherford, H.K. Onnes, A. Einstein et P. Langevin.

aura lieu à Bruxelles en novembre 2013. Suite à l'intégration de Rhodia au sein du groupe Solvay, le **Prix Rhodia Pierre-Gilles de Gennes pour la Science et l'Industrie**, créé en 2008, n'existera plus en tant que tel, mais son esprit survivra au travers de ce nouveau prix.

[1] Pour une histoire complète du groupe Solvay : Bertrams K., Coupain N., Homburg E., *Solvay : Histoire d'une entreprise familiale internationale*, Cambridge University Press, 2013.

ICM Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux



ENERGIE

MATÉRIAUX FONCTIONNELS

NANOMATÉRIAUX

ENVIRONNEMENT ET DEVELOPPEMENT DURABLE

De renommée nationale et internationale dans le domaine des matériaux, l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) effectue ses recherches en chimie du solide, science des matériaux et sciences moléculaires. Chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs, techniciens, doctorants et post-doctorants **CONÇOIVENT, CARACTÉRISENT, MODÉLISENT ET ASSEMBLENT LES MATÉRIAUX DU FUTUR DE LA NANOPARTICULE AU CRISTAL.**

Outre ses **7 groupes de recherche** représentés à droite, l'ICMCB possède **20 services communs** et **2 centres de ressources** : « cristallo-génèse, hautes pressions, frittage » et « Couches minces et interfaces ». Les chercheurs ont accès sur site à un ensemble complet de caractérisations : cristallographie, mesures électriques, magnétiques, thermiques, RMN, Mössbauer, diffraction X, microscopie électronique, XPS, microsonde électronique, tomographie, etc.

EXEMPLES D'APPLICATIONS :

- **Les matériaux pour l'énergie**
(Ex : Batteries au lithium, piles à combustible)
- **Les matériaux pour la communication**
(Ex : Stockage magnétique de l'information)
- **Les matériaux et la couleur** (Ex : luminophores)
 - **Les matériaux et l'environnement**
(Ex : traitement des déchets par oxydation thermique)

200 PERSONNES AU SERVICE DE LA RECHERCHE



OXYDES ET INTERMÉTALLIQUES POUR LA CONVERSION DE L'ÉNERGIE ET PILES À COMBUSTIBLE



ENERGIE : MATÉRIAUX ET BATTERIES



MATÉRIAUX POUR L'OPTIQUE



MATÉRIAUX FERROÉLECTRIQUES, CÉRAMIQUES ET COMPOSITES



CHIMIE DES NANOMATÉRIAUX



SCIENCES MOLÉCULAIRES : MATÉRIAUX PHOTO, PIEZO, THERMOSENSIBLES



FLUIDES SUPERCRITIQUES

Directeur : Mario Maglione

Directeurs adjoints : Etienne Duguet, Aline Rougier




ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1 - 87 avenue du Dr. Albert Schweitzer - 33608 Pessac (France) www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr

l'actualité chimique - janvier 2013 - n° 370

53

Livres



Histoire de l'oxygène De l'alchimie à la chimie

G. Borvon
215 p., 26 €
Vuibert, 2012

D'une érudition de bon aloi, cet ouvrage nous entraîne dans l'aventure de l'invention de la science et de l'esprit scientifique depuis Empédocle et en compagnie des grands alchimistes, en prenant l'histoire de l'oxygène comme fil conducteur. De nombreuses citations et gravures originales agrémentent cette étude qui a le mérite d'éclairer des connaissances souvent peu ou mal traitées. Les apports respectifs, liés à leur personnalité et leur environnement, de Priestley, Scheele et Lavoisier, sont plus subtilement analysés qu'à l'ordinaire (quoique le rôle de Madame Lavoisier soit, bien sûr, escamoté !). On apprécie, par exemple, qu'il soit précisé que la charge de fermier général ait été sollicitée par Lavoisier, non par cupidité, mais pour installer et alimenter un laboratoire « moderne ». La discussion sur l'importance du langage dans l'émergence et le développement de la science est particulièrement pertinente et dépasse largement la question de la chimie. Celle de la paternité d'une découverte, ouvrant sur celle de la brevetabilité, concept actuellement fort débattu, aurait pu être illustrée par l'intéressante pièce de théâtre de Carl Djerassi et Roald Hoffmann, *Oxygène*. Il est dommage que Georges Claude et l'importance des gaz dans l'industrie contemporaine soient oubliés, et on aurait aimé que la métallurgie ne soit pas considérée comme la seule industrie ayant changé le monde ; le verre, la faïence l'ont fait tout autant.

Après avoir justement rappelé (p. 201) que l'oxygène a été le premier polluant produit par l'activité du vivant (et tout en reconnaissant qu'on lui doit d'être !), Gérard Borvon exécute en quelques phrases sans appel « *l'industrie chimique et son activisme auprès des pouvoirs publics pour contrer toute tentative visant à limiter l'impact de ses produits sur l'environnement et la santé.* » Il fait l'impasse sur tout ce que la chimie a apporté comme amélioration dans

notre vie quotidienne, son apport à l'augmentation remarquable de notre longévité, et balaie d'un revers de plume l'initiative « Responsible care » (en France « Engagement de progrès »), antérieure à l'action autoritaire REACH. Par contre, il ne manque pas de l'accuser du scandale, réel, du Médiateur, alors que le trou d'ozone et les pluies acides, certes moins médiatiques ces derniers temps, auraient peut-être été plus illustratifs du sujet traité ! Et pourquoi ne pas invoquer la mortalité routière (l'automobile est pleine de chimie !), l'agriculture et l'alimentation, etc. comme si la Nature avait attendu l'Homme pour produire poisons et venins ! Pour paraphraser Esopé, et n'en déplaise à certains, la chimie comme la langue est la meilleure et la pire des choses, et les nuisances, diffuses ou non, sont de la responsabilité de chacun et non d'une divinité maléfique, fût-elle la chimie.

Pour terminer sur une note aimable, et puisque l'auteur ne rechigne pas à convoquer littérature et musique avec Jean-Michel Jarre par exemple, pourquoi ne pas avoir fait référence à Jules Verne et à son roman, mis en opéra par Offenbach, *Docteur Ox*, dans lequel avec son assistant Ygène il s'interroge : « *La vertu, le courage, le talent, l'esprit, l'imagination... ne seraient-ils qu'une question d'oxygène ?* ». Voilà qui aurait été moins polémique, mais bien intéressant à noter !

R. Agnès Jacquesy



Le tableau périodique Son histoire et sa signification

E. Scerri
349 p., 59 €
EDP Sciences, 2011

Comme son titre l'indique, ce livre retrace l'émergence des notions d'élément chimique et de « famille d'éléments » jusqu'à leur aboutissement sous la forme du « tableau périodique ». Puis il s'interroge sur ses fondements et sa signification dans la chimie contemporaine.

Après une présentation du tableau moderne et des nomenclatures associées, deux chapitres sont dévolus à l'histoire « pré-Mendeleïev » des éléments et aux tentatives de leur classement.

L'idée de périodicité se développe à partir du moment où un nombre a pu être associé aux éléments : la masse atomique, si l'on adhère à l'hypothèse atomiste (Dalton en 1803), ou les « équivalents » (rapport de la masse atomique à la valence), notion largement admise après Lavoisier. Ces théories se trouvent ainsi tributaires des progrès dans la détermination de ces grandeurs. Ainsi, William Prout remarque en 1815 que les équivalents sont souvent un multiple entier de celui de l'hydrogène et postule l'unité de la matière, les éléments se trouvant formés par une agglomération d'hydrogène. Ceci conduira certains à arrondir les équivalents à l'entier le plus proche, et en conséquence incitera à rechercher une précision croissante dans leur détermination. « *Le chlore, dont la masse atomique de 35,5 refusa bêtement de changer au long des déterminations successives* » constitua une contradiction formelle de l'hypothèse de Prout jusqu'à la découverte des isotopes. La caractérisation de « triades » d'éléments, de propriétés chimiques analogues et dont la masse de l'un est la moyenne de celle des deux autres (ex. : Li, Na, K) constitue la première relation entre masse atomique et propriétés chimiques. Ensuite, à partir de 1860, plusieurs systèmes périodiques apparurent. Le premier semble bien être la « vis tellurique » de Chancourtois qui d'ailleurs utilisa des masses arrondies à l'unité. Puis Newlands énonça une « loi des octaves » ; d'autres systèmes furent proposés par Odling, Hinrich et Lothar-Meyer qui élaborèrent, indépendamment de Mendeleïev, un tableau périodique dans lequel, avant lui, il laissa des « cases vides » pour des éléments inconnus et effectua des « inversions » dans la séquence des masses atomiques.

Une large place (chapitres 4 et 5) est évidemment donnée à Mendeleïev. En quoi se distingue-t-il de ses prédécesseurs immédiats ? D'abord, il a privilégié les propriétés chimiques par rapport aux propriétés physiques, à l'exception toutefois de la masse atomique. En effet, remarquant que celle-ci est la seule caractéristique conservative d'un élément, il pensait qu'elle était intimement liée à ses propriétés physico-chimiques. Ensuite, il n'a cessé de perfectionner son système et s'est consacré toute sa vie à sa diffusion. Ses prédictions « heureuses » du gallium, scandium et germanium sont bien connues, moins que des prédictions « malheureuses », comme celles d'éléments plus légers

que l'hydrogène, dont le constituant de l'« éther », le « newtonium ». Pourtant, E. Scerri pense que ces prédictions réussies ont pesé moins lourd dans l'acceptation du système que l'élaboration d'un classement chimiquement pertinent des 62 éléments alors connus.

À partir du chapitre 6, dans lequel l'auteur présente les découvertes des constituants de l'atome et de la notion de numéro atomique, le chimiste contemporain retrouve un terrain qui, pour être plus familier, n'en est pas moins semé d'embûches. Parmi les modèles pré-quantiques de l'atome (chap. 7), le premier modèle « en couches » est proposé par Thomson dès 1904. C'est Bohr qui présente le premier modèle donnant des configurations électroniques avec deux nombres quantiques, mais plus sur la base d'intuitions que par une construction rigoureuse. Avec l'introduction du principe d'exclusion, Pauli formule le principe « Aufbau » dans sa forme actuelle, avec les quatre nombres quantiques n , l , m_l et m_s (ce dernier étant postulé, le spin n'étant alors pas encore connu). Mais le lien avec la périodicité des propriétés reste à établir, que les chimistes s'attacheront à découvrir, essentiellement de façon inductive sur des bases expérimentales (chap. 8). Parmi eux, Lewis (1916) a postulé les notions de « couche périphérique », de formation de liaisons par mises en commun d'un doublet électronique et la « règle de l'octet ».

Avec l'avènement de la deuxième quantification (chap. 9), on incline à penser que la justification théorique de la classification est acquise, à quelques détails près. En effet, la méthode de Hartree-Fock permet en principe de calculer la configuration électronique fondamentale et l'énergie de chaque niveau : les électrons se plaçant par ordre d'énergie croissante, on trouve une première période (1s), deux périodes de huit éléments (2s, 2p et 3s, 3p), puis deux périodes de 18 éléments, etc. De nombreuses ombres viennent assombrir ce tableau : les fonctions de la base utilisée dans ce calcul sont le plus souvent optimisées grâce à des données expérimentales ; la description d'un atome à l'aide d'une unique configuration est une approximation ; après les corrections relativistes, on trouve parfois un état fondamental différent (ex. : Cu d^9s^2 ou $d^{10}s^1$)... Dans ces conditions, il est vain pour l'enseignant de chercher à interpréter qualitativement des effets « fins » sur la base d'énergie d'orbitales (lesquelles, d'ailleurs, ne sont pas des observables). Par ailleurs, l'auteur fait

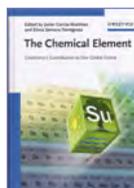
remarquer que le principe de Pauli est un principe additionnel à la théorie quantique, non inclus dans ses postulats. Il conclut ainsi dans ce neuvième chapitre : « *La réduction de la chimie à de la mécanique quantique [...] n'a ni échoué complètement ni atteint un succès complet [...]*. »

Enfin dans un dixième chapitre, E. Scerri rappelle que les éléments n'ont pas toujours existé et continuent à se transformer en abordant brièvement la nucléosynthèse et l'astrophysique.

Sur le plan matériel, l'ouvrage présente de nombreux portraits des personnages évoqués, y compris une « photographie de Lavoisier ». Les notes abondantes sont rejetées en fin d'ouvrage et classées par chapitre, mais sans rappel du numéro de chapitre ni dans les notes, ni dans le corps du texte, ce qui rend leur consultation particulièrement pénible. On peut aussi déplorer le prix élevé d'un ouvrage qui relève de la culture scientifique générale.

L'amateur d'histoire des sciences et d'épistémologie y trouvera matière à de passionnantes réflexions sur les avatars de théories ou de simples intuitions. L'enseignant y trouvera des éléments de réponse, plus souvent de nouvelles interrogations, et il est fort probable que s'il n'est pas lui-même spécialiste de la question, sa perspective pédagogique s'en trouve sensiblement modifiée.

Patrick Chaquin



**The chemical element
Chemistry's contribution
to our global future**

J. Garcia-Martinez, E. Serrano-Torregrossa (eds)
377 p., 22,50 £
Wiley-VCH, 2011

Voilà un livre édité par J. Garcia-Martinez et E. Serrano-Torregrossa de l'Université d'Alicante qui colle de très près aux déclarations de l'Année internationale de la chimie, et notamment à celles de l'UNESCO et de l'IUPAC lors de l'ouverture à Paris en janvier 2011 sur les solutions que peut apporter la chimie dans des domaines aussi variés que la santé, la nutrition, l'accès à l'eau, l'éducation et le « global change ».

Neuf chapitres écrits par 25 auteurs déclinent ces différentes solutions. Le

premier fait le point sur l'historique des avancées marquantes pour l'humanité dans les domaines de la santé, la chimie, l'agriculture, l'industrie et la progression de la R & D accompagnant la qualité de vie sur la planète. Plus de 240 références sur l'eau, la faim et l'économie dans le monde complètent ce chapitre.

Le chapitre 2 est consacré à l'apport de la chimie à la sécurité alimentaire, sachant que près de deux milliards d'êtres humains sont encore sous-alimentés, dont plus de 20 % d'enfants. Engrais, pesticides et insecticides ont permis depuis les années 1960 la « révolution verte » qui, avec le programme « Millenium » de l'ONU, fait progresser la sécurité alimentaire, clé du développement.

Le chapitre suivant sur la pauvreté introduit la notion de population sous le seuil de 1,25 \$ par jour, soulignant que plus de 400 millions de personnes de l'Afrique sub-saharienne sont concernés par l'extrême pauvreté. Les contributions de la chimie pour contrer la « protein energy malnutrition » (PEM) et les faibles espérances de vie sont analysées à la lumière du développement durable et des applications récentes de la recherche.

La contribution à l'éducation fait l'objet du 4^e chapitre où est traitée la question essentielle de l'apport des concepts de la chimie et de ses fondamentaux aux scientifiques et aux citoyens pour mieux comprendre les évolutions et les challenges essentiels pour leur vie future.

Le 5^e chapitre illustre la contribution à la découverte et à la production des médicaments. Après un bref historique, l'aspect économique à la commercialisation de nouvelles molécules et l'arrivée des vingt premiers « block-buster » sont analysés. Des exemples de « screening » et de « lead » illustrent la recherche et quelques types de médicaments – antibactériens, antiviraux – et montrent l'aspect chimique de la recherche, sans oublier les carbohydrates des vaccins.

Le chapitre 6 est consacré à la chimie verte ; son origine et ses principes sont illustrés par des exemples sur les ressources renouvelables ; les réactifs ou solvants propres comme le DMC, la limitation des résidus, la catalyse, les chemins propres de réaction, les économies d'atomes et d'énergie minimum sont passés en revue. Des indicateurs de « green chemistry » sont proposés dans la perspective du développement futur.

L'eau est le sujet du chapitre 7. Après avoir souligné l'urgence de l'accès à l'eau et l'adoption du « Millenium development goal » relatif à la santé, la

chimie incite et aide au progrès de pratiques saines où l'accès à l'eau potable est primordial. On y décrit les principaux polluants, le cycle de l'azote et du carbone, la présence de nouvelles molécules d'origine anthropique et le traitement chimique des eaux usées.

Un panorama assez complet des contributions de la chimie à la production de l'énergie et à sa conservation dans l'optique durable et renouvelable constitue l'essentiel du 8^e chapitre, auquel on peut cependant reprocher de mettre trop l'accent sur les recherches ou développements futuristes (nanotechnologies, biocarburants de troisième génération, cellules photoélectrochimiques...) en occultant les réalisations concrètes, mais en montrant tout de même le rôle stratégique de la chimie en ce domaine.

Le dernier chapitre est relatif au trou d'ozone avec des explications assez convaincantes sur l'action du chlore dans le vortex polaire. L'application du protocole de Montréal et le remplacement des CFC par les CHFC, voire les HFC, doivent porter remède d'ici quelques dizaines d'années. Mais les émissions de N₂O qui augmentent paraissent aussi nuisibles. L'appli-

cation au changement climatique semble un peu spéculative.

C'est un ouvrage « étendard » de l'AIC qui témoigne d'une foi profonde et sympathique en la chimie et le développement technologique pour résoudre les problèmes futurs de la planète. Au-delà de termes parfois enthousiastes, il pose bien les bases d'une réflexion où l'énergie et les ressources peu chères depuis 150 ans laissent malgré tout un milliard de personnes au-dessous du seuil de pauvreté, alors que 850 millions d'autres consomment la moitié des ressources. Cette réflexion devrait nourrir la croisade des chimistes pour une « sustainable chemistry ».

Jean-Claude Bernier



Les polluants et les techniques d'épuration des fumées
Cas des unités de traitement et de valorisation des déchets (2^e éd.)

S. Biccocchi, M. Boulinguez, K. Diard (coord.)

387 p., 85 €

Tec & Doc, Lavoisier, 2009

Cet ouvrage présente l'avantage de ne pas être une traduction et de provenir du contexte industriel français. Il décrit bien les différentes familles de procédés et d'équipements – voie humide, voie sèche, voie semi-humide... – et les différentes familles de réactifs utilisés pour traiter les fumées – chaux vive, chaux éteinte, chaux en suspension, carbonate de calcium, bicarbonate de sodium, charbon actif...

C'est un outil utile pour les exploitants, mais aussi pour les responsables d'équipes de recherche et développement.

Une suggestion pour une nouvelle édition : il aurait été sans doute intéressant de faire ressortir la bonne position mondiale de la France dans le domaine du traitement des fumées, tant pour les engineerings, les fabricants de matériel que pour les exploitants, en particulier ceux de la valorisation thermique et du traitement des déchets dits dangereux implantés dans plusieurs pays.

Philippe Pichat



Lexique de terminologie chimique
Français > Anglais-Anglais > Français

J.-C. Richer

1 236 p., 325 €

Tec & Doc, Lavoisier, 2012

Il fallait être aussi persévérant et compétent que l'est le professeur Jean-Claude Richer pour se lancer dans une aventure aussi ambitieuse que la rédaction d'un *Lexique de terminologie chimique* à double entrée :

Français > Anglais-Anglais > Français. C'est chose faite et c'est réussi !

Pendant près de seize ans, l'auteur du *Compendium de terminologie chimique, recommandations IUPAC et lexique anglais français* (2^e éd., 1999) et du *Dictionnaire de la chimie et ses applications* (4^e éd., 2010) a rédigé en parallèle ce dictionnaire et ce lexique paru tout récemment. Son expérience comme éditeur associé du *Journal canadien de chimie*, membre de plusieurs commissions de nomenclature, terminologie et néologie de la chimie et des matériaux, membre aussi du Comité interdisciplinaire sur la nomenclature et les symboles de l'IUPAC, devait bien sûr l'aider dans son travail et, l'ouvrage terminé, en garantir la qualité. Professeur émérite de l'Université de Montréal, il savait aussi combien un tel lexique faisait défaut à la communauté des chimistes.

Cet ouvrage comble donc un vide qui se ressentait depuis la disparition des derniers exemplaires, réédités, de l'excellent *Dictionnaire de chimie anglais-français : mots et locutions fréquemment rencontrés dans les textes anglais et américains*, de R. Cornubert, dont se souviennent les collègues de ma génération ! Il est difficile cependant de comparer ces deux ouvrages car l'objectif de J.-C. Richer était beaucoup plus ambitieux que de réaliser un simple dictionnaire : il s'était fixé pour but de présenter une banque de données, très large, où les chimistes des deux langues pourraient trouver l'essentiel des termes qui leur permettrait de communiquer et de se comprendre. C'est ce qui a été fait et qui se traduit par la présentation d'un document exceptionnel par la richesse des mots et termes proposés.

C'est un véritable monument que ce lexique : 1 236 pages et 160 000 termes qui aideront tous ceux, étudiants, enseignants, chercheurs, industriels, du domaine de la chimie et de ses applications. En le feuilletant, on découvre évidemment les traductions que l'on espérait y trouver, mais davantage. Ainsi on apprend que « produit de filiation en radiochimie » change de sexe en anglais : « daughter product in radiochemistry » ; ou encore que la « redissolution » devient « striping » ; mais on découvre bien d'autres choses qui n'ont pas forcément comme alibi une traduction réussie : ainsi, saviez-vous qu'il y a près de 60 agates définies ? Et que vous pourriez, si vous le voulez, préciser dans votre texte de quelle agate vous étudiez les propriétés ?

Vous l'avez deviné, je suis admiratif du travail accompli et ne peux que vous engager à adopter ce lexique qui sera votre compagnon dans un monde scientifique anglophone dans lequel un québécois nous aide à progresser.

Armand Lattes



Cinétique chimique Éléments fondamentaux

M. Soustelle
235 p., 49 €
Hermes Science, 2011

L'auteur, ingénieur INPG et professeur émérite à l'École des Mines de Saint-Étienne, présente dans cet ouvrage destiné aux étudiants de licence et des classes préparatoires aux grandes écoles, le bilan de sa longue expérience d'enseignement et d'une pratique en recherche fondamentale et appliquée. Ce qui frappe le lecteur, lors de son premier contact avec le livre, est l'utilisation de nouvelles définitions et l'abandon d'une approche *classique* de la cinétique des réactions. En effet, prenant en compte le développement de l'outil informatique, l'auteur ne traite plus la cinétique formelle classique. Il abandonne par ailleurs l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS). Il introduit la notion de « régimes cinétiques » liés à plusieurs *types d'approximations* dans le calcul des vitesses à partir des mécanismes. La notion d'ordre de réaction n'est conservée que pour les étapes élémentaires. L'auteur conserve les notions de *variables séparées de la vitesse* telles que concentration et température, mais substitue, pour les réactions non élémentaires, l'énergie d'activation apparente par le « coefficient de température » et la constante de vitesse (qui dépend de la température) par le « coefficient de vitesse ». Le réactif est par ailleurs appelé « réactant ».

Une grande importance est donnée aux *régimes « pseudo-stationnaires »* pour lesquels l'accumulation des intermédiaires réactionnels est négligée, et qui utilisent des *quantités de matière* plutôt que des *concentrations*. L'auteur différencie ainsi les termes « *pseudo* » et « *quasi* ». Il montre par ailleurs comment on peut s'assurer de la validité des approximations, par rapport aux erreurs expérimentales. Une attention particulière est donnée aux régimes « à étapes déterminantes ».

On notera, pour un système homogène à volume constant, que le *régime pseudo-stationnaire est équivalent au régime quasi-stationnaire*. Pour les séquences linéaires en régime quasi-

stationnaire, on retrouve la définition de Bodenstein avec la relation fondamentale : $d[\text{intermédiaire}]/dt \approx 0$ (état stationnaire), mais sans mentionner que l'on ne doit pas intégrer cette relation. On retrouve alors, pour ces régimes, *l'égalité des vitesses* pour les séquences linéaires.

Pour les régimes pseudo-stationnaires à « étapes déterminant la vitesse », l'auteur remarque, pour une séquence linéaire, qu'il est erroné de parler *d'étapes lentes et d'étapes rapides* puisque toutes les étapes ont pratiquement la même vitesse, au rapport des *coefficients multiplicateurs* près (appelés souvent « nombres stœchiométriques ») qui permettent d'éliminer les intermédiaires réactionnels dans le bilan global de la réaction étudiée.

L'auteur présente les techniques expérimentales permettant de suivre l'évolution des réactions et développe les lois expérimentales et l'établissement des équations à partir des mécanismes des systèmes homogènes et hétérogènes. Cet ouvrage est une introduction à un second livre, *Mécanismes réactionnels et cinétique chimique* (voir ci-après).

Gérald Djéga-Mariadassou



Mécanismes réactionnels et cinétique chimique

M. Soustelle
275 p., 64 €
Hermes Sciences, 2011

Cet ouvrage fait suite au livre *Cinétique chimique – éléments fondamentaux* du même auteur (voir ci-avant). Le premier chapitre fait l'objet d'un rappel des définitions sur les familles de mécanismes réactionnels, les catégories d'étapes élémentaires, la méthodologie pour établir un mécanisme réactionnel. Un retour sur les régimes cinétiques et les lois cinétiques, complété par des tests expérimentaux avec, en particulier, celui relatif à l'existence d'une pseudo-stationnarité, conduit à la recherche de la loi de vitesse.

En complément au premier ouvrage, l'auteur développe (chap. 2) la théorie du complexe activé en phase gaz et les réactions élémentaires photochimiques. La cinétique des réactions en chaîne fait l'objet d'un exposé détaillé (chap. 4), traitant, en plus des

cours généralement exposés en cinétique chimique générale, le cas de chaînes ramifiées. Le chapitre 5 traite des réactions catalysées : catalyse homogène (acido-basique et enzymatique). Les thèmes précédents sont en général enseignés au niveau licence. Le chapitre 3 traite de la modélisation des réactions élémentaires en phases condensées : phase liquide, état solide, interphases, réactions électrochimiques.

Outre les domaines conduisant à des régimes pseudo-stationnaires (réactions en chaîne et catalyse homogène), l'auteur développe les notions sur la catalyse hétérogène et les réactions stœchiométriques. Notons, pour compléter les conclusions de l'auteur sur la catalyse hétérogène, le développement actuel de la microcinétique, une nouvelle approche des réactions complexes en catalyse. Enfin, le livre traite des régimes non pseudo-stationnaires : combustions et explosions thermiques.

Cet ouvrage sera sans nul doute apprécié par les étudiants en classes préparatoires ou en universités, mais aussi au niveau des laboratoires de recherche.

Gérald Djéga-Mariadassou



Des expériences de la famille Rédox Réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie

D. Cachau-Herreillat
520 p., 35 €
De Boeck, 2011

Les plus belles expériences, les plus démonstratives, les plus colorées – les plus explosives ? – sont le plus souvent des réactions d'oxydoréduction. Elles peuvent donc faire l'objet de beaux livres. Les éditeurs français rechignent souvent à publier des livres en couleur. En effet, cela a un coût. Seuls les éditeurs anglais mais surtout américains s'y étaient aventurés, mais nous avons maintenant le plaisir de consulter ce livre, qui est une vraie réussite. Le « classique » de l'oxydoréduction a été pendant longtemps le livre de Jean Sarrazin et Michel Verdaguer, *Oxydoréduction* (Ellipses, 1991). Rédigé dans un style différent, celui-ci va lui aussi devenir un classique.

L'approche expérimentale de l'oxydo-réduction sous toutes ses facettes est présentée sous forme de fiches détaillées. Elle compile les aspects pratiques : matériel, produits, protocoles, mais aussi les tableaux de résultats, les aspects théoriques, culturels, historiques, etc. La présentation est très soignée, enrichie de nombreuses photos de manipulations, de graphes. On y trouve glissés de temps en temps, non sans humour, des reprints du manuel d'analyse chimique de 1934 de H. Mathieu (Masson), qui permettent de prendre conscience de l'évolution des techniques, matériels et méthodes. Un clin d'œil à l'histoire des sciences. L'auteur propose également des fiches de prise en main de « l'outil informatique » détaillées et fort bien faites de plusieurs interfaces et logiciels.

Je soulèverais par contre un petit problème à régler relatif aux incertitudes. Les formules comme celle donnée p. 72 sont à mettre sous forme quadratique. De plus, l'approche choisie n'étant jamais basée sur une estimation des écarts types de répétabilité, les incertitudes données sont souvent minimisées. On rencontre aussi de petits détails comme « ammoniacque », désuet que l'on écrit plutôt « solution aqueuse d'ammoniac ». Mais tout cela est de l'ordre du détail. Ce beau livre, enrichi d'un index, d'un glossaire et d'une bibliographie, est agréable à consulter et constitue une vraie mine de manipulations.

Xavier Bataille



**Électrochimie des solides
Exercices corrigés
avec rappels de cours**

A. Hammou, S. Georges
285 p., 35 €
EDP Sciences, 2011

Ce livre fait partie d'une série d'ouvrages pédagogiques labellisés par Grenoble Sciences. C'est l'un des titres du secteur « Sciences de la matière » qui regroupe des projets originaux et de qualité. On se rappelle notamment de *Électrochimie des solides* (C. Déportes et coll.) et, plus récemment, de *L'électrochimie* (C. Lefrou et coll.) qui ont obtenu un succès mérité. Les ouvrages d'enseignement traitant l'électrochimie des solides sont rares et

c'est à ma connaissance le seul livre en français qui comporte des exercices résolus. Si l'on peut se permettre une boutade, les auteurs ont cherché à combler une réelle lacune, et ils y sont parvenus. Outre des rappels de cours, très clairs et bien détaillés, on y trouve un grand nombre d'exercices, dont le corrigé ne se limite pas à une simple réponse numérique aux questions posées. Par ailleurs, il comporte une centaine d'illustrations, une partie bibliographique pour approfondir les notions ou retrouver les publications originales qui ont servi à élaborer un exercice, un glossaire, un index, et un tableau des grandeurs et unités. Il s'adresse aux étudiants de master et aux enseignants universitaires, chercheurs et ingénieurs qui souhaitent acquérir les concepts fondamentaux en électrochimie des solides, et d'une façon plus générale en chimie du solide inorganique.

Le livre est partagé en cinq chapitres. Le premier est consacré à la description du cristal ionique. La notation des défauts dans les solides ioniques y est bien détaillée. On y aborde des notions plus pointues telles que l'évolution de la stœchiométrie en fonction de différents paramètres et les diagrammes de Brouwer, bien utiles pour renseigner sur le caractère ionique, électronique ou mixte de la conductivité d'un cristal. Le deuxième chapitre présente les méthodes et techniques utilisées en électrochimie des solides, en particulier la spectroscopie d'impédance complexe et les différentes méthodes de mesure des nombres de transport. Le troisième décrit le transport dans les solides ioniques, à la fois par une approche phénoménologique et par une approche microscopique. Un paragraphe est consacré à la théorie de Wagner. Les exercices donnent des exemples très variés : mobilité de l'oxygène dans les solutions solides, conductivité électronique d'oxydes et même conductivité ionique des solutions de trifluorométhane sulfonate de lithium dans le polyoxyde d'éthylène (avec ses applications aux générateurs au lithium). Le chapitre 4 aborde des notions d'électrochimie, d'un point de vue thermodynamique puis cinétique. Enfin, le chapitre 5 s'intéresse à diverses applications : les capteurs électrochimiques (notamment pour l'analyse de gaz) et les générateurs électrochimiques (piles à combustible à électrolyte solide, accumulateurs sodium/soufre à électrolyte solide de type alumine β).

Après avoir décrit le contenu de l'ou-

vrage, passons en revue un certain nombre de points faibles. Il existe deux parties bien séparées, de volumes sensiblement identiques ; la première aborde les rappels de cours et les énoncés d'exercices, tandis que la seconde ne s'intéresse qu'aux corrigés des exercices. N'aurait-il pas été plus simple d'insérer les corrigés immédiatement à la suite des énoncés, évitant ainsi au lecteur de fréquents aller et retour entre les deux parties du livre ? Était-il nécessaire, dans le tableau des grandeurs et unités, de rappeler la valeur du nombre pi ? On regrette que dans le tableau des grandeurs physico-chimiques, certaines ne soient pas exprimées dans le système international, rappelé quelques lignes au-dessus. Ainsi, les coefficients de diffusion sont exprimés en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la conductivité électrique en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, la mobilité électrique en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la mobilité électrochimique en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il y a là un réel manque de cohérence. Les signes et abréviations utilisés dans le livre font l'objet d'un tableau bien utile, mais pourquoi définir un terme au moyen d'un autre terme qui n'est pas défini (BICUVOX = oxyde conducteur ionique de la famille des BIMEVOX par exemple) ?

D'autres erreurs ont été notées. Pages 35-36, les valeurs du tableau 5 ne sont pas cohérentes avec les valeurs numériques portées sur les axes de la figure 15 (erreur d'un facteur 10). Dans le chapitre 4, la loi de Tafel est donnée avec un logarithme népérien et non décimal. Les lecteurs devront être prudents dans les valeurs des pentes des représentations linéaires donnant la surtension en fonction du logarithme du courant. Page 78, le courant de diffusion peut s'exprimer indifféremment à partir du gradient de concentration en espèces Ox ou en espèces Red. Il ne s'agit pas de deux courants distincts I_{Ox} et I_{Red} ! De même, il n'est pas judicieux d'écrire les courants limites en faisant intervenir une constante de diffusion k_{Ox} ou k_{Red} car cette notation désigne déjà à la page précédente les constantes de vitesse d'oxydation et de réduction. Enfin, il est peu judicieux de dire que ces courants limites correspondent à « une concentration nulle à l'électrode » sans préciser laquelle. Page 167, une faute de frappe amène les auteurs à écrire que le nombre de transport des électrons est $t_e \leq 3,14 \cdot 10^7$; ce n'est pas faux, mais il fallait lire $t_e \leq 3,14 \cdot 10^{-7}$. Page 246, l'une des équations n'est pas équilibrée en sodium ; les calculs sont justes

mais NaNO_3 a été malencontreusement remplacé par Na_2O_3 .

On l'aura compris, le rapporteur a beaucoup apprécié cet ouvrage qui est bien adapté au public visé ; les quelques petites erreurs qui y ont été trouvées n'entachent pas ses réelles qualités pédagogiques. C'est pourquoi nous le recommandons.

Didier Devilliers



Symétrie dans la nature

G. Dhont, B. Zhilinskii

202 p., 21 €

Presses Universitaires de Grenoble, 2011

Avec plus de 1 500 titres publiés à ce jour, les Presses Universitaires de Grenoble (PUG) sont devenues le premier éditeur universitaire et scientifique de la région Rhône-Alpes. Depuis quarante ans, les PUG, généralement en compétition avec de grands éditeurs internationaux, continuent d'éditer en français des œuvres qui constituent souvent de véritables joyaux de la connaissance. C'est le cas de ce livre. Les deux auteurs, Guillaume Dhont et Boris Zhilinskii, respectivement maître de conférences et professeur des universités, dispensent un cours optionnel et largement interdisciplinaire à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) à Calais pour les étudiants en physique, chimie et mathématiques. Ce cours, intitulé *Symétrie dans la nature*, a constitué la base du livre.

Les auteurs introduisent le concept de symétrie avec des exemples sur les polyèdres issus de la civilisation grecque antique. Les opérations et les groupes de symétrie sont détaillés de manière très pédagogique. Plusieurs pages très agréables à lire sont consacrées aux 230 groupes d'espaces utilisés en cristallographie. Actuellement, nos étudiants de chimie ne maîtrisent malheureusement plus ces notions de manière systématique, ce qui constitue une raison supplémentaire pour leur recommander ce livre.

Très utile pour les études universitaires, tant pour un public d'enseignants que d'étudiants, l'ouvrage contient de nombreux exercices centrés sur le concept de symétrie ; 44 pages sont dédiées aux corrections correspondantes, très

détaillées, et en bon accord avec le contenu interdisciplinaire du livre. Les lecteurs vont également apprécier les illustrations riches et sélectionnées de manière pertinente sur les multiples phénomènes de la symétrie du vivant. On trouve ainsi des images de la spirale logarithmique du nautilus, d'un nid d'abeilles et de la fougère, générée par un système de fonctions itérées, des photos du tournesol et du chou romanesco comme exemples de phyllotaxie spirale, ainsi que la convection frappante qui génère les cellules de Bénard.

Un chapitre présente l'équation d'état du gaz de van der Waals et détermine les isothermes de van der Waals par le calcul des équations différentielles correspondantes. Ce chapitre est également très interdisciplinaire et est rédigé d'une manière très riche, même si le lecteur va avoir du mal à comprendre le lien avec la symétrie dans la nature. Par ailleurs, au lieu d'introduire ensuite la machine à catastrophes, une présentation de la théorie de la bifurcation aurait été préférable. Enfin, dans l'optique de mieux interconnecter l'enseignement universitaire à la recherche, il aurait été pertinent d'ajouter plus d'informations sur les activités de recherche des deux auteurs.

En conclusion, je suis persuadé qu'étudiants et professeurs vont beaucoup apprécier la lecture de cet ouvrage que je recommande fortement à tous les scientifiques intéressés par les concepts passionnants de symétrie.

Uwe Meierhenrich



Organic spectroscopy workbook

T. Forrest, J.-P. Rabine, M. Rouillard

272 p., 57,90 €

Wiley, 2011

L'enseignement des techniques spectroscopiques telles l'IR et la RMN est dans l'esprit du temps. Ces techniques apparaissent en effet pour la première fois au programme de la terminale S et donc du baccalauréat. Davantage destiné à des étudiants de niveau plus élevé (L2-L3), le site Internet* créé par Jean-Pierre Rabine et Michel Rouillard de l'Université de Nice est connu de nombreux étudiants et enseignants. Il rassemble, au format flash, des cours, exercices et auto-évaluations sur la spectroscopie infrarouge, la RMN du proton, du carbone 13 et de la spectrométrie de

masse. De ce site très complet a été extrait un cahier d'exercices qui contient cent molécules à identifier à partir de quatre figures : un spectre infrarouge, un spectre de RMN du proton (entre 60 et 400 MHz), trois spectres compilés de RMN du carbone 13 (dont un de DEPT-135) et un de la spectrométrie de masse (par impact électronique). Les exercices sont de niveau de difficulté croissante et les 80 premiers sont résolus par une analyse et une exploitation détaillées de chaque spectre. À la fin de l'ouvrage figurent les tables de déplacements chimiques – et tables d'incrémentations –, les tables de nombres d'onde et les tableaux de fragments. Ce cahier d'exercices constitue un très bon complément au site Internet.

Xavier Bataille

*<http://spectros.unice.fr>



Essentials of chemical education

H.-D. Barke, G. Harsh, S. Schmid
(trad. H. Gerda)

326 p., 73,80 €

Springer, 2012

Cet ouvrage, traduction anglaise parfois malhabile d'un original en langue allemande, a pour ambition de rassembler les théories actuelles relatives à l'enseignement de la chimie. On y trouve une bonne description des différentes approches de la didactique de cette science.

Dans leur introduction, les auteurs distinguent quatre composantes principales – les idées scientifiques, les processus d'apprentissage, les aspects humains et, au centre de tous, l'apprenant –, puis découpent les chapitres suivants en envisageant différentes facettes de l'apprentissage de la chimie suivant chacun de ces angles. Ils s'intéressent ainsi au comportement de l'apprenant et aux moyens de favoriser l'approche phénoménologique inductive. Ils proposent entre autres des pistes, avec exemples à l'appui, pour parvenir à susciter la motivation et l'implication de l'élève ou de l'étudiant, et développer chez celui-ci l'envie d'apprendre la chimie plutôt que le sentiment d'être obligé de la subir. Ils établissent également une liste d'outils destinés à éviter la mise en place de représentations mentales erronées



UN LIVRE À NE PAS MANQUER !!

Prix : 12 €
ISBN : 978-2-7598-0707-9

Sur un ton à la fois **DRÔLE ET SÉRIEUX**, l'auteure nous fait découvrir l'histoire d'un produit, les origines de ses composants, les réactions chimiques pour arriver à un tel résultat et son utilisation... bref la **PETITE CHIMIE DU MATIN !**

Chaque partie est construite autour d'une thématique. Les explications sont claires et concises et les **ILLUSTRATIONS** décalées nous emportent dans le monde de Marie Curieuse.

**Achetez-le dès maintenant sur
edition-sciences.com**

chez les plus jeunes, ou, chez les plus âgés, à les éradiquer.

Si l'apprenant est au centre de cette démarche, ce sont bien entendu les enseignants de la chimie à tous les niveaux, du cours élémentaire à l'enseignement supérieur, qui sont concernés en première ligne par le contenu de l'ouvrage. Ainsi, plusieurs chapitres se terminent par des « problèmes », qui induisent le lecteur à installer par la pratique les concepts évoqués, en l'invitant à s'interroger à leur sujet et à les illustrer par des exemples. Tous les enseignants y puiseront par ailleurs d'excellents conseils, ainsi que de nombreux exemples d'expériences à réaliser avec leurs élèves ou leurs étudiants, que ce soit en petits groupes ou devant des audiences plus larges. L'un des chapitres est consacré aux différents médias dont les enseignants disposent depuis quelques années en

auxiliaires de leur enseignement, et à leur impact potentiel sur l'apprentissage. À cet égard, la mise en page, ainsi que les illustrations qui émaillent l'ouvrage, manquent singulièrement d'attractivité. On pourrait également reprocher à cet ouvrage son contenu inégal : certains chapitres, très théoriques, sont dédiés à l'application des théories générales de la didactique à celle de la chimie, alors que d'autres s'étendent sur la description de modèles par le biais de cas particuliers, ou encore décrivent par le menu des concepts bien connus des enseignants de la chimie.

Enfin, la grande majorité des références renvoie à des écrits scientifiques en langue allemande ; toutefois, on trouvera également de très nombreuses propositions de lectures complémentaires qui pourraient mener le lecteur à d'intéressantes découvertes.

Pauline Slosse

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

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



N° 949 (décembre 2012)

- Allocution prononcée lors du 60^e congrès national de l'UdPPC, par M. Izbicki.
- Le Flérovium et le Livermorium, par A. Mathis.
- Des chaussettes antibactériennes, par M.-T. Lehoucq, D. Alecian.
- Manipuler en chimie sans matériel conventionnel, par B. Boullil, T. Puignau, B. Rafa.

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

À signaler

Atomes et molécules, les nouvelles frontières

R. Vetter, G. Taïeb

140 p., 16 €

Cépaduès, 2012

Biomedical applications of polymeric nanofibers Series Advances

in polymer science (vol. 246)

R. Jayakumar, S. Nair (eds)

299 p., 241,59 €

Springer, 2012

Chemistry of natural products A laboratory handbook

N.R. Krishnaswamy

216 p., 49,99 £

CRC Press, 2012

Essentials of biochemistry

H.J. Fromm, M. Hargrove

364 p., 52,70 €

Springer, 2012

Fluorous chemistry

Series Topics in current chemistry (vol. 308)

I. Horvath (ed)

400 p., 315,44 €

Springer, 2012

Molecular modeling for the design of novel performance chemicals and materials

B. Rai (ed.)

398 p., 89 £

CRC Press, 2012

Oxidation in organic synthesis

V.K. Ahluwalia

323 p., 57,99 £

CRC Press, 2012

Dans le prochain numéro,
CO₂ : valorisation et stockage
(février-mars 2013)

23 janvier 2013



Journée du club Histoire de la chimie

Paris

« Jean Hellot, un alchimiste au service du développement économique de la France au XVIII^e siècle », conférence de Rémi Franckowiak (Lille), suivie de l'Assemblée générale.

• danielle.fauque@u-psud.fr

7-8 février 2013



JCC 2013

Journées de la division Chimie de coordination

Lyon

• <http://jcc2013.univ-lyon1.fr>

7-8 février 2013



XX^e Journées Jeunes chercheurs de la SCT

Romainville

• www2.sct-asso.fr

15-16 février 2013



Village de la chimie

Paris

• www.villagedelachimie.org

3-6 mars 2013

FloHet 2013

14th Florida heterocyclic and synthetic conference

Gainesville (FL, États-Unis)

• www.arkat-usa.org/conferences-flohet-others

12 mars 2013

Célébration des 125 ans de Angewandte Chemie

Berlin (Allemagne)

• www.gdch.de/veranstaltungen/sonderveranstaltungen/angewandte-symposia.html#c7461

24-28 mars 2013

12th Annual UNESCO/TUPAC workshop and conference on macromolecules and materials

Stellenbosch (Afrique du Sud)

• <http://academic.sun.ac.za/unesco/2013.html>

3 avril 2013



Chimie et transports

Paris

• http://actions.maisondelachimie.com/prochains_colloques.html

4 avril 2013



1st SCT workshop on biologically relevant molecular diversity

Paris

• www.SCTworkshopApril2013.org

5-8 mai 2013

ASMC 13

5th International symposium on advances in synthetic and medicinal chemistry

Moscou (Russie)

• www.ldorganisation.com/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915578&cle_data=1238740808

15-17 mai 2013



ElecNano5

Electrochemistry in nanoscience

Bordeaux

• www.elecnano.fr

21-24 mai 2013



JIREC 2013

Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie

Marne-la-Vallée

Thème : Enseigner une chimie économe et créatrice.

• www.jirec.fr

27-30 mai 2013



GECat 2013

Congrès du Groupe d'étude en catalyse

Agde

Thèmes : Synthèses innovantes de catalyseurs ; Du catalyseur au réacteur ; Oxydation sélective.

• www.gecat.fr

28-29 mai 2013

From biobased polymers to bioplastics

An interface between R & D and applications

Bruxelles (Belgique)

• www.certech.be/fr/from-biobased-polymers-to-bioplastics.html?cmp_id=7&news_id=24&vid=8

4-7 juin 2013

Forum Labo & Biotech

Paris

• www.forumlabo.com

5-7 juin 2013

ICCS 2013

International conference on computational science

Barcelone (Espagne)

• www.iccs-meeting.org/iccs2013/index.html

10-12 juin 2013

5th ECCLS

European conference on chemistry for life sciences

Barcelone (Espagne)

• <http://5ecclsbarcelona.com>

13-14 juin 2013

XIII ICSN symposium

Gif-sur-Yvette

• www.sys4two.com/ICSN_Symposium_2013/index.html

16-21 juin 2013

EPF 2013

European polymer congress

Pise (Italie)

• www.epf2013.org

16-21 juin 2013

Isotopes 2013

Gdynia (Pologne)

Thème : Isotopes effects across disciplines.

• www.isotopes-conference.eu

25-28 juin 2013

ICCE 2013

EuCheMS international conference on chemistry and the environment

Barcelone (Espagne)

• www.wtccbarcelona.com

29 juin-1^{er} juillet 2013

4th Annual global congress of catalysis

Dalian (Chine)

Thème : Catalysis industry in new economy.

• www.bitlifesciences.com/gcc2013/default.asp

1-4 juillet 2013



Formula VII

Mulhouse

• www.formulaviimulhouse.uha.fr

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique Manifestations.

Le troisième séminaire SCF confirme le succès des précédents

La formule est 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 des deux premiers séminaires, propositions qui appellent des résultats encore plus tangibles. Pour le président Olivier Homolle, c'est le défi que doit relever la SCF au cours de l'année 2013, avec le soutien du nouveau Conseil d'administration et, plus généralement, de l'ensemble des entités opérationnelles (divisions scientifiques, sections régionales, clubs des jeunes sociétaires et groupes thématiques), et surtout des adhérents, qui doivent tous être des ambassadeurs de la chimie. Plusieurs actions prioritaires ont été identifiées et concernent :

- **les adhérents**, avec la désignation d'un chargé de mission, Michel Che, comme coordonnateur d'actions telles que :
 - proposer de nouvelles tarifications attractives, individuelles comme collectives ;
 - lancer des campagnes individualisées de recrutement, en liaison avec des organismes institutionnels ;
 - concevoir et mettre en œuvre des actions de fidélisation.
- **la structuration des entités opérationnelles** (divisions, groupes thématiques, sections régionales et clubs des jeunes sociétaires), avec la reconduction d'Élisabeth Bordes-Richard dans sa mission pour :
 - réfléchir avec les divisions scientifiques et les groupes thématiques sur leurs cadres et fonctionnements respectifs ;
 - imaginer des entités opérationnelles pluridisciplinaires transversales, la première d'entre elles devant concerner l'énergie, l'environnement et le développement durable ;
 - harmoniser les réunions scientifiques des divisions et groupes thématiques, organiser des tournées dans les régions de conférenciers et concevoir, avec ses contraintes, de grandes manifestations régulières de la SCF, assurant des liens forts entre toutes les entités opérationnelles.
- **la visibilité** de la SCF, en promouvant une communication plus forte :
 - en interne, avec la rédaction d'un complément du *vade-mecum* sous forme de bonnes pratiques et l'amélioration des outils de communication interne ;
 - au plan national, avec l'amélioration des outils existants : *L'Actualité Chimique* confiée à un nouveau rédacteur en chef, *SCF Info en ligne*, les pages SCF sur les réseaux sociaux, et le développement d'une politique de dialogue avec les sociétés savantes consœurs, les organisations institutionnelles et l'industrie ;
 - au plan international et plus particulièrement européen, le renforcement des liens avec l'EuCheMS par une plus grande participation aux activités de ses divisions et groupes de travail, et, en corollaire, une révision indispensable des statuts et du règlement intérieur de l'association, offrant une plus grande flexibilité.

Le Bureau de la SCF

Prix des divisions

Chimie analytique

Prix 2011 : Caroline Tokarski, maître de conférences (USR CNRS 3290, Université Lille 1).

Prix 2012 : Stéphanie Descroix, chargée de recherche CNRS (Institut Curie, UMR 168).

Prix de thèse : Caroline Barrère (thèse préparée au Laboratoire Chimie Provence, Aix-Marseille Université).

Nous reviendrons sur ces prix dans un prochain numéro.

Chimie industrielle

Prix 2013 : appel à candidatures

La division de chimie industrielle et

les groupes associés « Chimie et écologie » et « Analyse en milieu industriel » font appel à candidatures pour leur quatrième prix annuel d'un montant de 1 500 € destiné à récompenser un travail scientifique sanctionné par une application industrielle dans les cinq dernières années (ou qui le sera prochainement).

Seront pris en considération les **travaux liés au développement durable et au respect de l'homme et de l'environnement**. Ils pourront par exemple concerner la mise au point de nouveaux procédés ou l'amélioration de procédés existants, le développement de nouvelles molécules, de nouvelles matières premières, de nouveaux matériaux ou de produits finis, la mise au point de méthodes de contrôle de produits ou de suivi de procédés...

Les candidats doivent être membres de la SCF ou s'engager à le devenir si leur candidature est retenue. Les candidatures peuvent être spontanées ou proposées. Pour les candidatures sur proposition, les candidats nommés devront, après avoir été informés, envoyer eux-mêmes leurs dossiers.

Le dossier, téléchargeable à partir du site de la DCI⁽¹⁾, est à retourner **avant le 30 avril 2013** pour un examen des candidatures en mai 2013, par voie électronique ou postale à Véronique Nardello-Rataj⁽²⁾.

(1) www.societechimiquedefrance.fr/fr/chimie-industrielle.html

(2) veronique.rataj@univ-lille1.fr
Université Lille 1, Cité Scientifique, Équipe « Oxydation & physico-chimie de la formulation », Bât. C6 (rez-de-chaussée), F-59655 Villeneuve d'Ascq.

« Je suis membre de la SCF... et vous ? »

Ce slogan va rythmer tous les entretiens filmés de nos collègues : jeunes, confirmés, hommes, femmes, connus, pas connus, chercheurs, industriels, étudiants, enseignants...

Par des petits films de deux minutes et demie, qui seront en lien sur la première page du site de la SCF et qui seront relayés sur sa page Facebook – au fait, vous la connaissez cette page ?* –, nous voulons montrer la diversité des membres de notre association, et ainsi donner envie à tous les chimistes de France et de Navarre de nous rejoindre.

*www.societechimiquedefrance.fr/squelettes/images/picto_facebook.png



Les mousses

Mousse de shampoing, mousse à raser, mousse de champagne, mousse au chocolat, matelas en mousse, mousse de plâtre, mousse métallique, mousse de polystyrène..., les mousses liquides ou solides sont tellement familières que l'on pourrait croire tout savoir sur elles ! Et pourtant, depuis une trentaine d'années, elles sont l'objet de recherches extraordinairement actives dans presque toutes les disciplines scientifiques – mathématiques, physique, chimie, ou encore sciences de l'aliment... Rappelons quelques-unes de leurs caractéristiques bien connues. Les mousses liquides ont une durée de vie limitée, éphémère dans le cas du champagne, longue dans celui de la mousse au chocolat. Le contrôle de leur stabilité est un problème majeur. Une propriété rhéologique remarquable de la mousse telle la mousse à raser est de s'écouler sous le fil du rasoir, mais de rester en place sur le visage : ce sont des milieux viscoplastiques. Les mousses solides sont recherchées entre autres raisons pour leur légèreté et leurs capacités isolantes thermique et/ou acoustique. Toute mousse solide ayant été d'abord liquide, nous commencerons par décrire les propriétés des mousses liquides, avant de présenter les « nouvelles » mousses.

Formation et stabilisation des mousses liquides

Les mousses sont créées soit par injection mécanique d'air dans un liquide moussant, soit par nucléation *in situ* de bulles du gaz produit par une réaction chimique et dissous dans le liquide (par exemple le gaz carbonique produit par la fermentation alcoolique).

Une mousse est donc un ensemble compact de bulles, tout d'abord sphériques puis polyédriques, séparées par des films minces lorsqu'elles se sont drainées (*figures 1a et 1b*). Les mousses sont dites humides tant que la fraction volumique de gaz φ est comprise entre 64 et 95 % et sèches lorsque φ est supérieure à 95 %.

Ce sont des systèmes thermodynamiquement instables du fait de leur très grande surface et donc très grande énergie de surface. En effet, une mousse dont les films ont une épaisseur de 100 nm a une énergie de surface 100 000 fois supérieure à celle d'une goutte de même quantité de liquide. Pour diminuer l'énergie de surface de la mousse, on utilise des tensioactifs – molécules amphiphiles ayant une partie hydrophile et une autre hydrophobe – qui, en s'adsorbant à la surface du

liquide, abaissent sa tension de surface d'un facteur 2 ou 3 (*figure 2*).

Rappelons la loi de Laplace qui relie la différence de pression de part et d'autre de la surface à son rayon de courbure R . Dans le cas d'une bulle, la pression capillaire est $P_i - P_e = 2 \sigma / R$, où P_i et P_e sont les pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle, σ est la tension de surface du liquide. Il y a deux causes essentielles à la déstabilisation d'une mousse : son mûrissement et la rupture de ses films. Le **mûrissement** se produit lorsque les petites bulles – où la pression capillaire est la plus élevée – diminuent de volume puis disparaissent par diffusion de gaz vers de plus grosses bulles voisines (*figure 2a*) ; il peut être supprimé soit en utilisant un gaz insoluble dans le liquide pour créer la mousse, soit en fabriquant des mousses dont toutes les bulles ont le même diamètre (voir ci-après). La **rupture des films** se produit à la suite du drainage gravitaire excessif du liquide contenu dans la mousse. Elle peut être évitée si on empêche les films de trop s'amincir. Pour cela, il faut utiliser des liquides très visqueux, ce qui ralentit le drainage, ou choisir des molécules tensioactives appropriées qui stabilisent les films minces lorsque la mousse est sèche. Quand les tensioactifs à la surface des films forment une couche compacte, les surfaces du film se comportent comme des surfaces solides, ce qui ralentit aussi le drainage. Avec des tensioactifs ioniques, les surfaces des films sont chargées et se repoussent en contrebalançant les forces attractives déstabilisatrices de van der Waals (*figure 2b*). Les protéines, très utilisées pour stabiliser les mousses alimentaires, empêchent les films de trop s'amincir pour de simples raisons de répulsion stérique.

Les nouvelles mousses

Les mousses monodisperses

Les mousses monodisperses sont des mousses dont toutes les bulles ont le même diamètre. Elles sont fabriquées par des techniques dérivées de la microfluidique. On injecte simultanément et à débit constant le gaz et le liquide moussant dans un fin canal à section rectangulaire (*figure 3*). Le jet gazeux se rompt sous forme de bulles ayant toutes le même diamètre. On peut contrôler la taille des bulles d'une dizaine à une centaine de microns en variant les débits de gaz et de liquide.

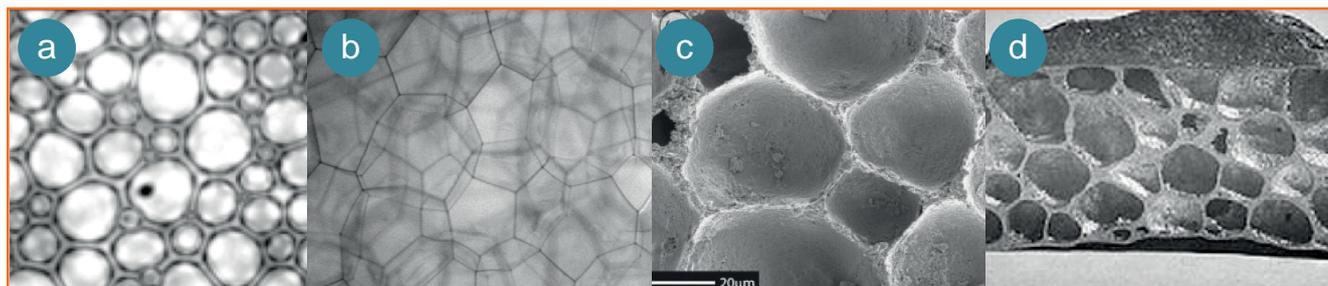


Figure 1 - (a) Mousse humide désordonnée avec des films d'épaisseur de l'ordre du micron ; (b) mousse très sèche avec des films d'épaisseur inférieure à 50 nm ; (c) mousse d'alumine uniquement stabilisée par des particules Janus solides [1] ; (d) mousse d'aluminium stabilisée par des particules d'hydrure de titane [4].

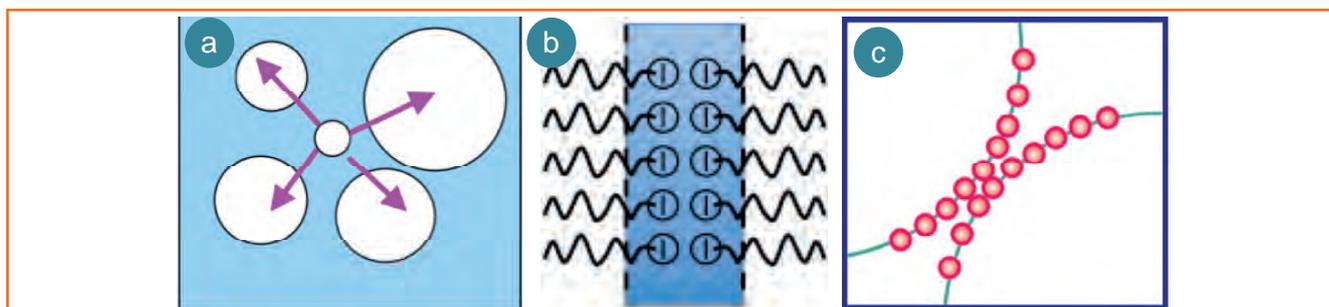


Figure 2 - (a) Mûrissement d'une mousse ; (b) film stabilisé par des tensioactifs anioniques ; (c) particules solides piégées à la surface des bulles.

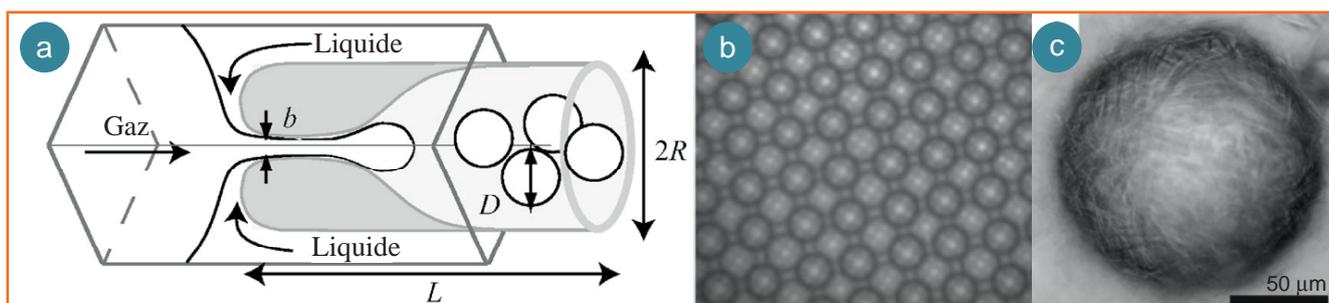


Figure 3 - (a) Dispositif microfluidique de création de mousses monodisperses ; (b) mousse monodisperse dont les bulles se sont organisées en réseau cristallin ($\varnothing \sim 250 \mu\text{m}$, $\phi = 64 \%$ [3]) ; (c) bulle d'air d'une mousse superstable recouverte d'une couche de microbâtonnets de polymère de longueur $\sim 23 \mu\text{m}$ et de diamètre $\sim 0,60 \mu\text{m}$ [1].

Ces mousses sont très stables car leurs bulles sont de petite taille et de même diamètre, et ni le mûrissement ni la gravité ne jouent. Elles se regroupent en réseau cristallin dont on peut contrôler l'ordre (figure 3b). Leurs applications sont nombreuses : si le liquide des films peut se solidifier, on obtient des milieux microporeux à porosité ouverte, contrôlée et structurée, utilisée pour la micro/nanocatalyse. Si le liquide peut se gélifier, le gel poreux obtenu peut servir de support calibré pour la culture de cellules vivantes.

Les mousses superstables

Les premières mousses d'eau uniquement stabilisées par des particules solides modérément hydrophobes ont été obtenues dès 2004 [1] : de telles particules solides sont mouillées aussi bien par le liquide que par l'air, c'est-à-dire qu'elles font un angle de contact de 90° avec l'eau. On peut aussi utiliser des particules solides Janus qui ont une partie hydrophile et une autre hydrophobe, comme les tensioactifs (figure 1c) [4]. Les mousses métalliques à porosité homogène sont généralement stabilisées par des particules d'oxyde métallique (figure 1d) [2]. Les mousses ainsi obtenues sont dites superstables car elles ont une durée de vie exceptionnelle pouvant atteindre plusieurs mois, voire une année. Pourquoi ces mousses sont-elles plus stables que celles à base de tensioactifs traditionnels ? Les particules solides utilisées s'adsorbent de façon presque irréversible à la surface des films où elles s'entrelacent, formant une véritable armure sur les bulles (figure 3c). Leur taille très supérieure à celle des tensioactifs traditionnels rend les films très épais, de l'ordre de $1-2 \mu\text{m}$, ce qui limite considérablement le risque de rupture.

Placées sur la surface des films, elles empêchent localement la diffusion de gaz à l'origine du mûrissement, qui s'en trouve très diminué.

Les mousses intelligentes

La créativité des chercheurs semble sans limite pour fabriquer des mousses dites intelligentes (« smart foams ») :

- mousses stabilisées avec des nanoparticules magnétiques que l'on peut manipuler dans un champ magnétique ;
- mousses thermosensibles stabilisées par des molécules tensioactives qui s'agrègent sous forme de micelles sphériques (mousses faiblement stables) ou de nanobâtonnets (mousses très stables) selon la température : il est alors possible de modifier réversiblement la stabilité de ces mousses simplement en changeant la température ;
- mousses acides servant à la décontamination d'installation nucléaire, etc.

Pour en savoir plus

- Cantat I. et coll., *Les mousses : structure et dynamique*, Belin, 2010.
- Site du Groupement de recherche « Mousses et émulsions », www.msc.univ-paris-diderot.fr/~cgay/gdr-mousses-emulsions/doku.php?id=bienvenue
- [1] Alargova R.G., Warhadpande D.S., Paunov V.N., Velev O.D., Foam superstabilization by polymer microrods, *Langmuir*, **2004**, *24*, p. 10371.
- [2] Matijasevic B., Banhart J., Improvement of aluminium foam technology by tailoring of blowing agent, *Scripta Materialia*, **2006**, *54*, p. 503.
- [3] Höhler R., Sang Y.Y.C., Lorenceau L., Cohen-Addad S., Osmotic pressure and structures of monodisperse ordered foam, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 418.
- [4] Gonzenbach U.T., Studart A.R., Tervoort E., Gauckler L.J., Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams, *J. Am. Ceramic Soc.*, **2007**, *90*, p. 16.

Cette fiche a été préparée par **Michèle Adler** (michele.adler@univ-mlv.fr), directrice de recherche émérite à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée.

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@actualitechimique.org).

Abonnement 2013 (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	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €		(pour les lycées et les institutions)	
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €		<input type="checkbox"/> 400 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €		<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

- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (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) : 15 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- 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 €

Liste complète des numéros thématiques sur www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012
(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 la nature (oct. 2012) : 24 €
- 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

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

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

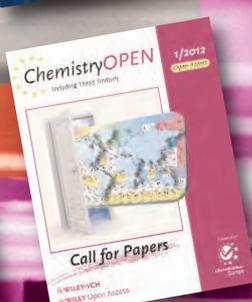
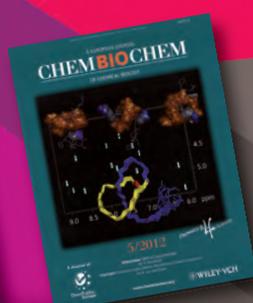
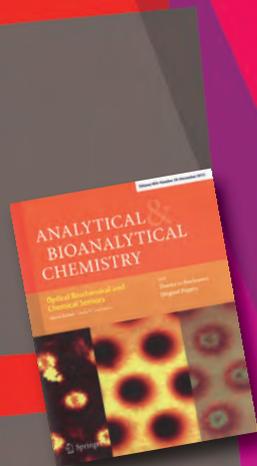
- Chemistry, a European Journal
- European Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Inorganic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemSusChem

Nouveau !
- ChemistryOPEN
- ChemPlusChem

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France



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