

SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE

SECTION MIDI-PYRENEES



Journée Jeunes Chercheurs 2007

**Université Paul Sabatier, Toulouse III
23 Avril 2006**

L'organisation : La section des jeunes de Midi-Pyrénées

Le bureau

Présidente : **Florence Gayet**
gayet@chimie.ups-tlse.fr

Vice-Président : **Arnaud Gillorin**
gillorin@chimie.ups-tlse.fr

Trésorière : **Céline Largeot**
largeot@chimie.ups-tlse.fr

Secrétaire : **Dimitri Truyen**
truyen@chimie.ups-tlse.fr

Site Internet : **Loïc Marchin**
marchin@chimie.ups-tlse.fr

Chargée de Communication:
Périne Landois
landois@chimie.ups-tlse.fr

Pour nous joindre,

Courriel : sfcjeunes.mp@gmail.com

Site Internet : <http://sfcjeunesmp.free.fr>

Cette journée a bénéficié du soutien de :

**L'Ecole doctorale de Chimie
La SFC section Midi Pyrénées
L'Université Paul Sabatier**

Programme de la Journée du 23 Avril 2006

8h30 **Accueil – Café**

9h00	Conférence Plénière : Michel Delmas (ENSIACET – Laboratoire de Génie Chimique) Raffinage végétal et Agrichimie : du Laboratoire à l’Usine
------	---

10h00 Rami El Ayoubi

10h20 **Pause café – Session Posters**

10h50 Rodolphe Deloncle

11h10 Stéphane Sentets

11h30 Virginie Bernat

11h50 William Giraud

12h10 **Fin de la session du matin**

13h45 **Reprise - Café**

14h	Conférence Plénière : Armand Lattes (Président de la SFC) Alchimie: Préhistoire de la Chimie
-----	---

15h Arnaud Glaria

15h20 Lucia Acebey

15h40 **Pause café – Session Posters**

16h10 Saleh Trefi

16h30 Franciane Ho A Kwie

16h50 Adrien Kaeser

17h10 **Clôture de la journée – Remise du prix des communications, suivie d'un pot**

17h30 **Fin de la journée**

SOMMAIRE

Michel Delmas Raffinage végétal et Agrichimie : du Laboratoire à l'Usine	5
Armand Lattes Alchimie : Préhistoire de la Chimie	6
Rami El Ayoubi, A. Fatah, J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, H. Gornitzka Composés à basse coordinence de l'étain	8
Redolphe Deloncle, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral Dendrimères Azobenzène : vers des nanomatériaux photoadaptatifs	9
Stéphane Sentets, R. Serres, Y. Ortin, N. Lugan, G. Lavigne Réactivité d'alcynylcarbènes du manganèse non-substitués par un hétéroélément vis-à-vis des phosphines et phosphures	10
Virginie Bernat, C. Givelet, M. Danel, C. André-Barrès Nouveaux amino-endoperoxydes à visée antipaludique. Mise en évidence d'un réarrangement original de l'endoperoxyde via la fragmentation d'un 1,2-dioxetane intermédiaire.	11
William Giraud, M. Comtat Electrochimie de quelques composés rencontrés au cours de l'élevage du vin en barrique	12
Arnaud Glaria, M.L. Kahn, T. Cardinal, B. Chaudret Dopage de nanoparticules de ZnO par voie organométallique. Contrôle de la croissance et des propriétés optiques.	13
Lucia Acebey, V. Jullian, Y. Estevez, S. Beck, G. Ruiz, A. Gimenez, A. Valentin, C. Moulis, M. Sauvain Sesquiterpènes antileishmaniaux isolés d'une plante bolivienne <i>H. angustifolium</i>	14
Saleh Trefi, V. Gilard, M. Malet-Martino, R. Martino Apport de la RMN ¹ H DOSY à l'analyse de médicaments	15
Franciane Ho A Kwie, C. Baudoin, C. Blonski Synthèse et évaluation d'inhibiteurs potentiels d'Histone Acétyltransférase (HAT)	16
Adrien Kaeser, C. Duhayon, O. Moudam, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten Vers l'élaboration de nouveaux matériaux électroluminescents à base d'argent	17

Les posters seront présentés par :

Clément Barriere, Fatéma Chiboub, Dumitru Ghereg, Yann Goueffon, Jean-François Lamère, Fahd Oudrhiri-Hassani, Fatima Ouhsaine, Hoa Le Trong, Carole Pagès, Léna Saint Macary, Raluca Septelean et Gaele Uzu.

CONFERENCES PLENIERES

RAFFINAGE VEGETAL ET AGRICHIMIE : DU LABORATOIRE A L'USINE

Michel DELMAS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE – ENSIACET
Laboratoire de Génie Chimique
118 Route de Narbonne - 31077 TOULOUSE CEDEX 4 – FRANCE
e-mail : Michel.Delmas@ensiacet.fr

La matière végétale n'est plus considérée comme matière première de base pour la chimie organique industrielle depuis l'avènement en force au siècle dernier de la pétrochimie, peu après la deuxième guerre mondiale.

L'incidence du tout pétrole sur l'effet de serre, donc sur les perturbations climatiques d'aujourd'hui, est une évidence qui obscurcit quelque peu l'avenir si rien n'est fait pour changer l'ordre des choses.

Il est donc temps de refaire de la biomasse une matière première de premier plan pour la chimie organique industrielle puisque sa transformation à des fins de commodités chimiques où de production énergétique est sans incidence environnementale particulière quand elle est produite sous les auspices du développement durable

L'extraordinaire succès industriel de la pétrochimie offre la méthodologie d'approche en suggérant d'abord de séparer sans les dégrader, comme dans une raffinerie de pétrole pour le brut pétrolier, les principaux composants de la biomasse pour les transformer ensuite en produits et objets du quotidien.

Le degré de complexité des molécules et macromolécules constituant la biomasse et leur degré d'imbrication font qu'à ce jour il n'existe pas de techniques industrialisables pour y procéder. Un nouveau concept devait donc voir le jour.

Les principaux composants de la biomasse sont les trois grands biopolymères pariétaux : cellulose, hémicelluloses et lignines.

Si les papetiers savent aujourd'hui extraire correctement la cellulose pour en faire du papier, les hémicelluloses et les lignines n'ont à ce jour aucune valorisation significative autre qu'énergétique dans des conditions de rentabilité douteuses.

Le procédé de raffinage végétal présenté répond pour la première fois au monde à ce formidable challenge et ouvre la porte à la naissance de l'Agrichimie dont l'objectif est à moyen terme de remplacer le pétrole dans beaucoup de ses utilisations pour produire plastiques et matériaux en tout genre.

La technologie mise au point et développée aujourd'hui à l'échelle industrielle par la société CIMV, créée pour ce faire, repose sur l'action directe d'un mélange d'acide acétique, d'acide formique et d'eau. La catalyse acide douce mise en œuvre à la pression atmosphérique dans un processus original de diffusion permet la séparation sans dommage de :

- la cellulose qui conduit à une pâte à papier blanchie de haute qualité, équivalente aux pâtes de bois feuillus, pour l'édition et l'impression/écriture,
- des hémicelluloses hydrolysées principalement en xylose qui, transformé en furfural, ouvre la voie à l'agrichimie,
- des lignines linéaires directement utilisables en substitution des phénols pétroliers vers une nouvelle plasturgie végétale.

La première usine est en cours de construction par la société CIMV en partenariat avec les Céréalières de Champagne Elle est prévue pour traiter 150 000 T de pailles de céréales par an et ouvrira ses portes à Loisy sur Marne fin 2009.

C'est l'itinéraire de la paille à l'usine qui est raconté ici que vous retrouverez sur :

<http://www.biomass-chemistry.com> ; <http://www.cimv.fr>

ALCHIMIE : PREHISTOIRE DE LA CHIMIE

Armand LATTES

Président de la SFC
Société Française de Chimie - 250, rue Saint-Jacques
75005 Paris- e-mail : sfc@sfc.fr
e-mail : lattes@chimie.ups-tlse.fr

Qui a été le premier chimiste ? A l'origine Alchimie et Chimie sont confondues : c'est un ensemble d'informations, d'observations et d'hypothèses qui devait conduire à une protoscience imbibée de philosophie.

Faussaires et escrocs les alchimistes ? Non, c'étaient les savants de leur époque, savants qui, comme nous chimistes, voulaient imiter la nature ; malheureusement leur hypothèse de départ était fausse !

Comme nous ils employaient des symboles pour représenter les corps qu'ils étudiaient, mais alors que nous aimons publier nos résultats, eux préféraient garder leurs secrets en s'appuyant sur des messages cryptés (d'où la difficulté de comprendre parfois ce qu'il faisaient)

Que nous ont-ils légué ?

- des outils : fours, creusets, bonbonnes, cornues ...
- des méthodes : distillation, bain marie ...
- une théorie : l'unité de la nature et l'identité des origines.

Certains ont laissé leurs noms à la postérité : Nicolas Flamel, Denis Zachaire, Avicenne, Paracelse.

Quel a été le dernier alchimiste ? ... Newton !

Existe-t-il encore des phénomènes chimiques ou physico-chimiques sans explications théoriques qui pourraient nous faire croire à une « alchimie moderne » ?

Peut-être ! ... La fusion froide de PONS et FLEISHMANN, si elle est vérifiée, obéit à ces critères ... chimistes au travail !

COMMUNICATIONS ORALES

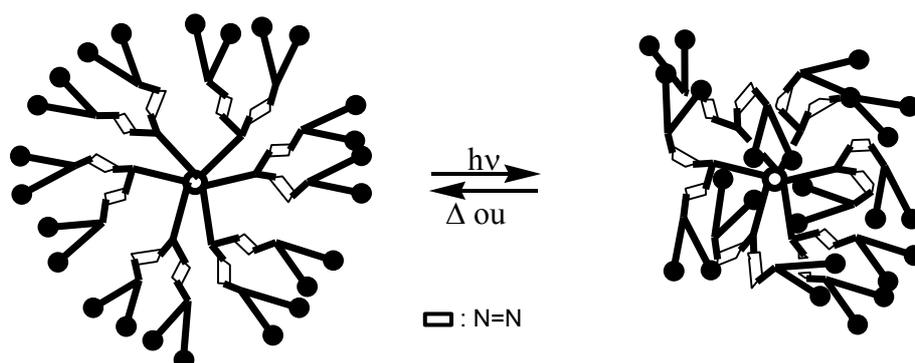
Dendrimères Azobenzène: vers des nanomatériaux photoadaptatifs

Rodolphe Deloncle, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral.

Laboratoire de Chimie de Coordination, Centre National de la Recherche Scientifique, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4
e-mail : deloncle@lcc-toulouse.fr.

Le groupement azobenzène est bien connu pour sa photo-isomérisation totalement réversible. L'isomère *trans*, thermodynamiquement stable, peut être converti en la forme *cis* par irradiation à 365 nm, et retourner à son état fondamental par voie thermique ou par excitation lumineuse. Ce processus est répétable sans dommage pour la molécule¹.

Précédemment, notre groupe a décrit l'incorporation de manière simple de ce chromophore dans la structure des dendrimères phosphorés². L'isomérisation des motifs azobenzène devrait provoquer des variations de taille et de forme des dendrimères et ainsi modifier leurs propriétés mécaniques.



Etant donné que les dendrimères peuvent être utilisés pour obtenir une grande variété de nanomatériaux par modification de leurs fonctions de surface³, nous avons développé trois grandes familles de nanomatériaux photoadaptatifs : des hydrogels, des polymères en étoile et des silices mésoporeuses. Plusieurs structures dendritiques ont été synthétisées et leurs propriétés sont en cours d'étude.

¹ G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915-1925.

² R.M. Sebastian, J.C. Blais, A.M. Caminade, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2172-2183.

³ A.M. Caminade, J.P. Majoral, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 341-348.

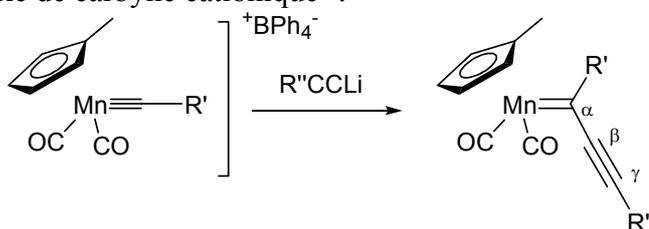
Réactivité d'alcynylcarbènes du manganèse non-substitués par un hétéroélément vis-à-vis des phosphines et phosphures.

Stéphane Sentets, R. Serres, Y. Ortin, N. Lugan, G. Lavigne
e-mail : Stephane.sentets@lcc-toulouse.fr

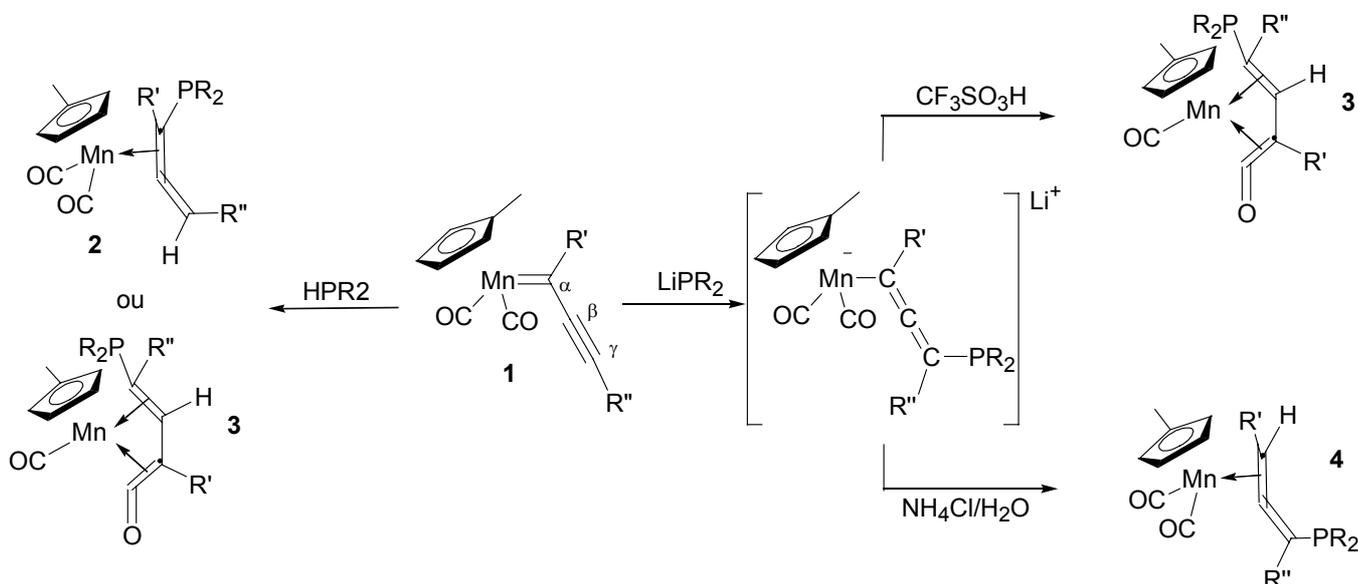
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS – 205 route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 04

Les complexes d'alcynylcarbène substitués par un hétéroélément – appartenant pour l'essentiel au groupe 6 – ont révélé une réactivité extrêmement riche et, au fil du temps, sont devenus des synthons particulièrement utiles.¹ Peu de choses sont par contre connues quant à la réactivité de leurs homologues *non-substitués par un hétéroélément*.

Poursuivant notre étude de la réactivité de carbènes dérivés du méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyl, nous avons montré que l'on pouvait obtenir avec de bons rendements des complexes d'alcynylcarbène *non substitués par un hétéroélément* par attaque nucléophile d'un acétylure sur un complexe de carbyne cationique² :



Dans cette communication, nous nous intéresserons à la réactivité de ces alcynylcarbènes vis-à-vis de phosphines secondaires et de phosphures. Nous montrerons que la régiosélectivité de l'attaque nucléophile dépend de la taille du nucléophile. De plus, nous verrons comment la séquence LiPR_2/H^+ permet la formation sélective des complexes de vinylcétènes (**3**) ou de phosphinoallènes (**4**) selon la nature de l'acide utilisé.



Enfin, nous présenterons le comportement dynamique des complexes de phosphinoallènes (**4**) en solution ainsi que leurs isomérisations par thermolyse.

- [1] de Meijere, A. ; Schirmer, H. ; Duetsch, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3964.
 Aumann, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**. M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591. Barluenga, J. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1317.
 [2] Ortin, Y ; Lugan, N. ; Mathieu, R. *Dalton Trans.* **2005**, 1620.

Nouveaux amino-endoperoxydes à visée antipaludique. Mise en évidence d'un réarrangement original de l'endoperoxyde via la fragmentation d'un 1,2-dioxetane intermédiaire.

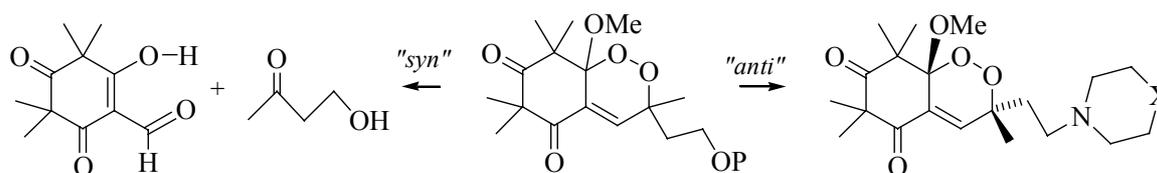
Virginie Bernat, C. Givelet, M. Danel, C. André-Barrès

Laboratoire de Synthèse et PhysicoChimie de Molécules d'Intérêt Biologique, UMR-CNRS 5068,
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 04.

Tel : 05.63.55.68.09

e-mail : bernat@chimie.ups-tlse.fr

Dans le cadre de la recherche de nouveaux composés antipaludiques, nous avons développé une voie de synthèse permettant l'accès à des amino-endoperoxydes appartenant à la famille des facteurs G. Au cours de la synthèse, une différence significative de réactivité a été observée entre les deux diastéréoisomères. Dans la série "anti", les amino-endoperoxydes sont obtenus avec des rendements compris entre 58 et 70% selon l'amine de départ utilisée tandis que dans la série "syn", se produit un réarrangement inattendu lors de l'étape de déprotection. Celui-ci s'explique par la formation d'un complexe fluorosilylé hexacoordiné intermédiaire qui induit alors la formation d'un dioxetane. Ce dernier se décompose immédiatement en un aldéhyde (acide 2-oxosyncarpique) et en 4-hydroxobutan-2-one. Ces composés ont été aussi obtenus lors de l'étape de déprotection en milieu acide. Les amino-endoperoxydes obtenus en série "anti" ont été testés mais les activités in vitro se sont révélées plus faibles que celles espérées.



F. Najjar, C. André-Barrès, M. Baltas, C. Lacaze-Dufaure, D. C. Magri, M. S. Workentin, T. Tzedakis, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 1174-1179

C. Andre-Barres, M. Baltas, S. Massou, *Chemistry & Biodiversity*, **2006**, *3*, 349-358

C. Andre-Barres, F. Najjar, A. L. Bottalla, S. Massou, C. Zedde, M. Baltas, L. Gorrichon, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 6921-6924

F. Najjar, L. Gorrichon, M. Baltas, C. Andre-Barres, H. Vial, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 1612-1615

F. Najjar, L. Gorrichon, M. Baltas, H. Vial, T. Tzedakis, C. André-Barrès, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 1433-1436

F. Najjar, M. Baltas, L. Gorrichon, Y. Moreno, T. Tzedakis, H. Vial, C. André-barrès, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, *17*, 3335-3343

Electrochimie de quelques composés rencontrés au cours de l'élevage du vin en barrique

William Giraud, M. Comtat

*Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31
062 TOULOUSE – 05 61 55 81 71
e-mail : giraud@chimie.ups-tlse.fr*

Avec la participation de Fiona Sorrell, Université de Sheffield

L'élevage en barriques de chêne est réservé aux vins de haut de gamme. S'il ne concerne à l'heure actuelle qu'un faible pourcentage du vin mondial (de 1 à 5% suivant les sources), il nécessite cependant de la part de la tonnellerie française la fabrication de 600 000 barriques par an.

C'est un processus complexe lié aux échanges entre le bois, le vin et le milieu ambiant. On peut schématiquement distinguer d'une part l'oxydation lente et continue due au passage de l'air par le trou de la bonde, par les joints entre les douelles, au travers du bois et d'autre part la dissolution des composés extractibles du bois dans le vin.

Ces phénomènes dépendent de nombreux paramètres dont les principaux sont l'espèce botanique du chêne, son origine géographique, les pratiques de la tonnellerie (séchage naturel, torréfaction du bois) et les conditions du chai.

On recense actuellement plus de 80 composés auxquels les œnologues associent certaines qualités organoleptiques des vins. Il se trouve que bon nombre de ces composés sont électroactifs même s'ils n'ont pas encore fait l'objet d'études électrochimiques détaillées.

Le travail présenté porte sur le comportement électrochimique de composés du bois de chêne choisis dans les grandes classes de produits extractibles (vanilline, eugénol, gâïacol, furfural, maltol, syringaldéhyde, acide ellagique, etc.). Les méthodes utilisées sont la chronoampérométrie à balayage et la voltammétrie cyclique réalisées sur différentes électrodes immergées dans une solution hydroalcoolique modèle. Les premiers résultats montrent qu'il est possible de caractériser facilement une douelle par des mesures électrochimiques réalisées directement en surface du bois.

Dopage de nanoparticules de ZnO par voie organométallique. Contrôle de la croissance et des propriétés optiques.

Arnaud Glaria,¹ M. L. Kahn,¹ T. Cardinal,² B. Chaudret¹.
e-mail : glaria@lcc-toulouse.fr

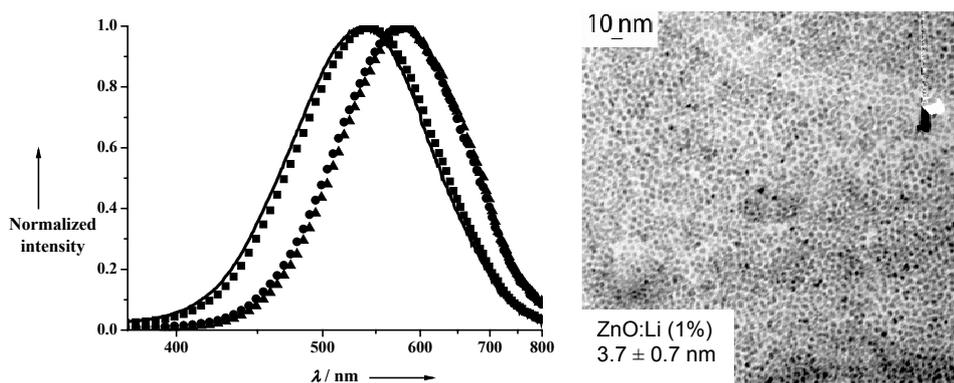
¹Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR8241 CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

²Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS-Université Bordeaux 1, 87 Av. Dr. Schweitzer, 33608 Pessac, France.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à grand gap direct (3,37eV) possédant des propriétés physiques intéressantes pour la microélectronique ou encore l'optique. En effet, ZnO possède des propriétés de luminescence dans le visible et le proche UV. La luminescence dans le visible correspond à des lacunes d'oxygène dans le matériau et dépend de la forme et de la taille des particules.

Une méthode de synthèse de nanoparticules de ZnO par voie organométallique a été développée dans notre équipe.^[1] Récemment, nous avons montré que l'incorporation d'ions lithium ($\{\text{Li}[\text{N}(\text{R})_2]\}$ R = SiMe₃ ou Me) dans le milieu réactionnel permet le contrôle de la taille des particules.^[2] Cette méthode est basée sur l'hydrolyse dans des conditions douces (température ambiante et pression atmosphérique) des précurseurs de zinc et de lithium. L'influence de l'ajout de lithium a été caractérisée par microscopie à transmission (MET) et par absorption UV. De plus, l'étude des propriétés de photoluminescence des solutions colloïdales permet de mettre en évidence un fort déplacement de la bande d'émission lorsque la quantité de Li varie. Ce comportement offre la possibilité d'accorder à notre guise les propriétés de luminescence dans le visible des particules de ZnO.

En prenant appui sur ces résultats, d'autres agents dopants peuvent être utilisés pour modifier les propriétés de luminescence de ZnO ou bien encore conférer à l'oxyde de zinc des propriétés magnétiques ou ferroélectriques. L'incorporation dans le milieu réactionnel de précurseurs organométalliques tels que $\{\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_x\}$ (M = Na, x = 1 ; M = Mg ou Co, x = 2) a été réalisée. Les premiers résultats de photoluminescence seront notamment présentés.



[1] (a) Monge, M.; Kahn, M. L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5321-5324. (b) Kahn, M. L.; Monge, M.; Snoeck, E.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., *Small* **2005**, 1, (2), 221-224. (c) Kahn, M. L.; Monge, M.; Collière, V.; Senocq, F.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., *Ad. Funct. Mater.* **2005**, 15, (3), 458-468. (d) Kahn, M. L.; Monge, M.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. *French Patent* CNRS, Fr 03 04.2825 (April 7th 2003); PCT/FR/04/00850 (April 6th 2004). (e) Kahn, M. L.; Cardinal, T.; Bousquet, B.; Monge, M.; Jubera, V.; Chaudret, B. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2392.

[2] Glaria, A.; Kahn, M. L.; Cardinal, T.; Senocq, F.; Jubera, V.; Chaudret, B. *submitted*.

Sesquiterpènes antileishmaniaux isolés d'une plante bolivienne *H.*

angustifolium

Lucia Acebey¹, V. Jullian¹, Y. Estevez¹, S. Beck², G. Ruiz², A. Gimenez³, A. Valentin¹, C. Moulis¹, M. Sauvain¹

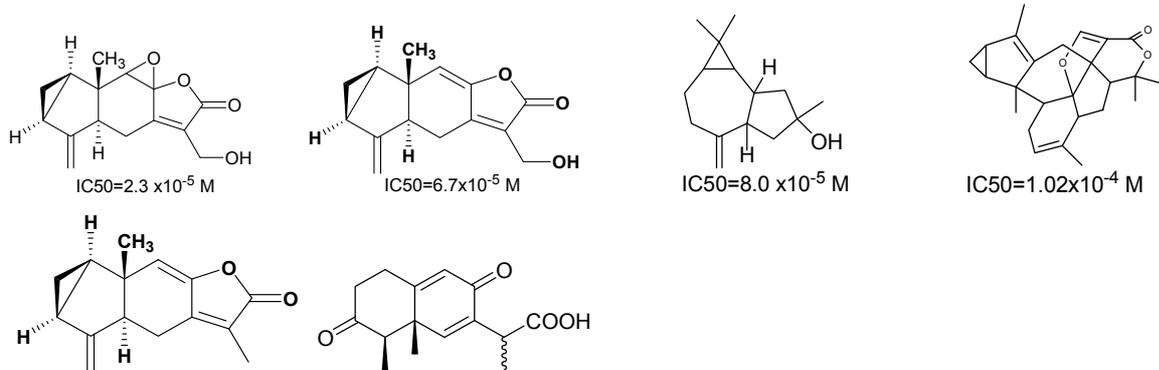
1 UMR 152 - IRD - Université Paul Sabatier Toulouse 3, Faculté 31062 Toulouse cedex 9, France.

2 Herbario Nacional de Bolivia, BP10077 Correo Central, Cota Cota calle 27 La Paz, Bolivia.

3 IIFB, BP 3239, Facultad de Bioquímica y Farmacia Av. Saavedra N°2224, La Paz, Bolivia

e-mail : ivolucia@hotmail.com

La leishmaniose est une maladie parasitaire répandue surtout dans les régions tropicales et sub tropicales, elle est endémique dans 88 pays. Bien que l'efficacité des traitements utilisés se situe autour de 80% ils ont des effets toxiques très importants. De plus, des cas de résistance face aux médicaments rendent nécessaire le développement de nouvelles alternatives thérapeutiques de façon urgente. Il a été démontré que les plantes peuvent nous fournir de nouveaux principes actifs contre les maladies parasitaires (quinine et artémisinine, antipaludéens). Dans ce cadre, l'objectif principal de ma thèse est la recherche, l'isolation et l'identification de molécules actives issues de la flore bolivienne. A la suite d'un screening de 249 extraits provenant de 99 espèces de plantes boliviennes endémiques de la région de Los Yungas, Parc National-Aire Protégée de Cotapata entre 1700 et 3500 mètres, l'extrait acétate d'éthyle des écorces de *H. angustifolium* présentait une activité antileishmanienne intéressante (IC₅₀=14 µg/ml). Après purification de cet extrait par diverses méthodes chromatographiques, six molécules de type sesquiterpène lactones (dont trois nouvelles structures) ont été isolées et identifiées grâce aux différentes techniques spectroscopiques (RMN, spectrométrie de masse, infrarouge, pouvoir rotatoire). Nous avons utilisé des cultures d'amastigotes axéniques de *Leishmania amazonensis* afin de guider notre recherche des principes actifs à l'aide d'une méthode colorimétrique enzymatique, la technique du MTT en utilisant comme control positif l'amphotéricine B (IC₅₀ de 0.3µM). De plus, nous avons mesuré leur activité sur des macrophages parasités par des amastigotes des *Leishmania infantum* avec des résultats très encourageants par rapport au composé le plus actif. Enfin, différentes lignes cellulaires ont été utilisées pour évaluer la cytotoxicité des molécules isolées.



Sesquiterpene lactones issues de *H. angustifolium*
(IC₅₀ des molécules pures sur la souche de *L. amazonensis*)

Apport de la RMN ^1H DOSY à l'analyse de médicaments

Saleh Trefi, V. Gilard, M. Malet-Martino, R. Martino

*Groupe de RMN Biomédicale, Laboratoire SPCMIB (UMR CNRS 5068),
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex,
e-mail : trefi@chimie.ups-tlse.fr*

La RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) [1] est une technique RMN puissante souvent décrite comme la "chromatographie en tube". C'est une méthode bidimensionnelle qui se base sur les différences de diffusion translationnelle de solutés permettant de distinguer sans séparation physique les composants d'un mélange en solution. Le coefficient de diffusion dans la deuxième dimension diminue généralement avec l'augmentation de la masse moléculaire. Les formules pharmaceutiques sont des mélanges complexes car elles contiennent le principe actif mais également des excipients (diluants, liants, lubrifiants, désagréants, arômes, colorants...) qui peuvent être des petites molécules ou des macromolécules.

Les contrefaçons de médicaments (copies, faux médicaments), qui représentent selon la Food and Drug Administration 10 % du marché mondial, ont longtemps été considérées comme des problèmes propres au tiers-monde. Mais aujourd'hui, l'Organisation Mondiale de la Santé estime que 40 % des cas de contrefaçons concernent les pays industrialisés.

Le but de cette étude est de voir quel peut être l'apport de la RMN DOSY comme nouvelle technique analytique dans l'étude de médicaments, particulièrement dans le cas de médicaments contrefaits. Diverses formulations de Ciflox[®] (ciprofloxacine), un antibiotique fluoré faisant partie, selon l'OMS, des médicaments génériques essentiels, ont été étudiées par RMN DOSY ^1H . Nous avons également analysé des formules pharmaceutiques imitées ou contrefaites de Viagra[®] (sildénafil) et de Cialis[®] (tadalafil), deux médicaments utilisés pour le traitement du dysfonctionnement érectile et qui sont parmi les plus copiés et vendus partout dans le monde. La plupart des médicaments analysés ont été achetés sur Internet et proviennent préférentiellement de Chine ou d'Inde ; certains ont été achetés directement dans le pays de fabrication.

La RMN DOSY ^1H permet la détection simultanée du principe actif quand il est présent, mais également de divers excipients selon la formulation (lactose, hypromellose, polyéthylène glycol, méthylparabène, isopropanol, diéthylphtalate, triacétine...). Les spectres DOSY ont clairement montré des similitudes et des différences dans la composition des formules pharmaceutiques. L'ensemble de cette étude nous a permis de montrer l'intérêt de la RMN DOSY dans le domaine pharmaceutique ; elle peut être un outil analytique puissant et rapide permettant d'obtenir un spectre caractéristique de chaque formulation fournissant ainsi la signature spectrale d'un processus de fabrication.

References

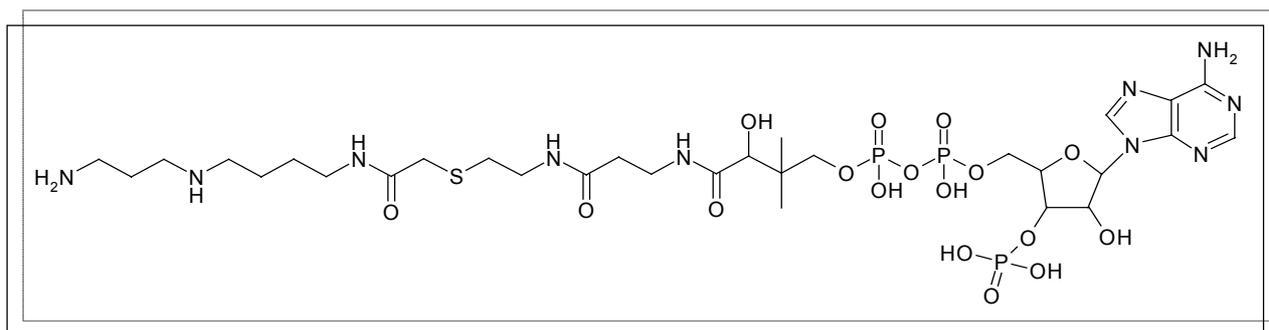
[1] C.S. Johnson, Prog. Nucl. Mag. Res. Spect., **34** (1999) 203-256

Synthèse et évaluation d'inhibiteurs potentiels d'Histone Acétyltransférase (HAT)

Franciane Ho A Kwie, C. Baudoin, C. Blonski

*Laboratoire de synthèse et physicochimie de molécules d'intérêt biologique
UMR/CNRS 5068 – Université Paul SABATIER, Toulouse
e-mail : hoakwie@chimie.ups-tlse.fr*

L'ADN des cellules eucaryotes est compactée sous forme d'une structure complexe appelée chromatine et dont l'unité de base, le nucléosome, est notamment composé de protéines : les histones. Les histones peuvent subir diverses modifications sur leurs parties N-terminales, telles que l'acétylation, la phosphorylation, la méthylation et l'ubiquitinylation, qui entraînent des changements dynamiques de la chromatine. Parmi celles-ci, l'acétylation joue un rôle primordial dans la régulation de l'expression génétique. Cette transformation réversible est catalysée par deux familles d'enzymes : les histones acétyltransférases (HATs) et les histones déacétylases (HDACs). Ces enzymes jouent un rôle important dans divers processus cellulaires tels que la transcription, la réplication de l'ADN ; par ailleurs la corrélation entre acétylation et augmentation de la transcription est bien connue. Ainsi un équilibre entre état acétylé et déacétylé constitue la base de la régulation transcriptionnelle. Les mécanismes à l'origine de la formation des tumeurs impliquent souvent l'altération ou la mutation des gènes et donc, en raison du rôle important des HATs dans de tels événements, ces enzymes sont devenues des cibles potentielles pour des thérapies anti-cancéreuses. Ces dernières années, les recherches sur les HDACs ont conduit à la découverte d'un inhibiteur (Trichostatin) actuellement au stade des essais cliniques (phase III). Paradoxalement, les HATs n'ont pas connu le même essor¹. Dans ce contexte nous avons développé une famille d'inhibiteurs potentiels de type « bi-substrat »² de la protéine p300/CBP à activité HAT. Nous présenterons donc la synthèse d'une première série d'inhibiteurs et les premiers résultats biologiques.



Exemple d'inhibiteur « bi-substrat »

Références :

1. Cebrat M., Kim C.M., Thompson P.R., Daugherty M., Cole P.A. *Bioorg. Med. Chem.*, **2003**, *11*, 3307-3313.
2. Roblot G., Wylde R., Martin A., Parello J. *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 6381-6398.

Vers l'élaboration de nouveaux matériaux électroluminescents à base d'argent

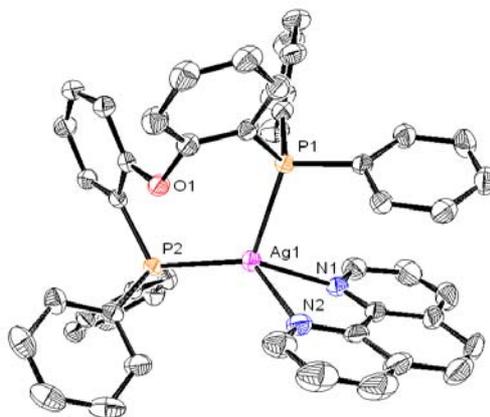
Adrien Kaeser, C. Duhayon, O. Moudam, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne
31077 Toulouse Cedex 04, France.
e-mail : kaeser@lcc-toulouse.fr

L'élaboration de diodes électroluminescentes stables est un défi technologique majeur de ce début de siècle. La forte demande pour des écrans plats de grandes tailles ou pour des dispositifs d'éclairage consommant peu d'énergie motive la recherche dans ce domaine. Si les polymères conjugués organiques ont été les premiers matériaux utilisés pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents, un problème majeur réside dans le fait que l'émission se produit à partir d'un état excité singulet n'offrant ainsi qu'une performance théorique maximale de 25%.

Afin d'optimiser l'efficacité de ces systèmes et de dépasser cette limite, le matériau photo-actif doit émettre à partir d'un état excité triplet. Dans ce cas, un rendement théorique de 100% devient possible. L'un des enjeux actuels de cette technologie repose donc sur l'élaboration de nouveaux complexes de métaux de transition phosphorescents pour la production de lumière.

Des complexes d'iridium, d'osmium, de ruthénium et de platine sont les composés les plus utilisés dans cette perspective. Cependant leur stabilité n'est pas toujours très bonne, leur prix est élevé et l'utilisation de certains d'entre eux posent des problèmes environnementaux du fait de leur toxicité.



Les complexes de cuivre et d'argent ont été très peu étudiés dans la perspective d'applications dans ce domaine. Ils représentent pourtant une alternative intéressante du fait du faible coût de ces métaux et de leur non-toxicité.¹ Des travaux récents ont montré que des complexes cuivreux hétéroleptiques préparés à partir de diverses bis-phosphines et de ligands phénanthroline présentent un excellent potentiel pour l'élaboration de diodes électroluminescentes stables.²

Dans le cadre de cet exposé, nous montrerons la préparation de nouveaux complexes d'argent analogues et discuterons leurs potentiels en tant que matériaux électroluminescents.

¹ N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313.

² O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Seguy, P. Destruel, *manuscript en preparation.*

POSTERS

Synthèse de nanoparticules de cuivre pour la microélectronique

Clément Barriere, B. Chaudret, P. Fau, V. Colliere, O. Margeat, A. Maisonnat

Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, France
e-mail : barriere@lcc-toulouse.fr

Le cuivre est l'un des éléments les plus utilisés actuellement en microélectronique pour effectuer des lignes conductrices en raison de sa très bonne conductivité électrique et de sa bonne résistance à l'électromigration. Les méthodes physiques classiquement employées pour réaliser ces lignes conductrices sont les dépôts PVD (Physical Vapor Deposition) comme la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide. L'originalité de notre projet est de réaliser des nanoparticules de cuivre par synthèse organométallique avant de procéder à leur dépôt en phase liquide. Nous reportons ici les méthodes de synthèse de ces nanoparticules conduisant à des tailles contrôlées pouvant aller de 5 à 20 nm et présentant une faible dispersion dimensionnelle. Des dépôts ont été réalisés sur des substrats silicium par enduction centrifuge ou par synthèse directe en solution. Ces dépôts sont notamment caractérisés par microscopie électronique à balayage et transmission, et par diffraction des rayons X.

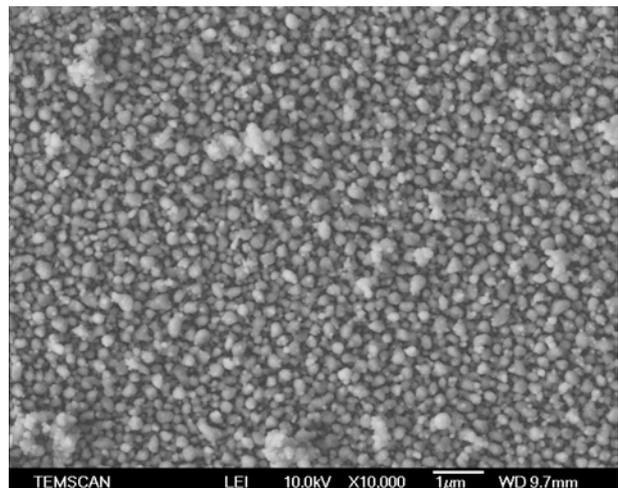
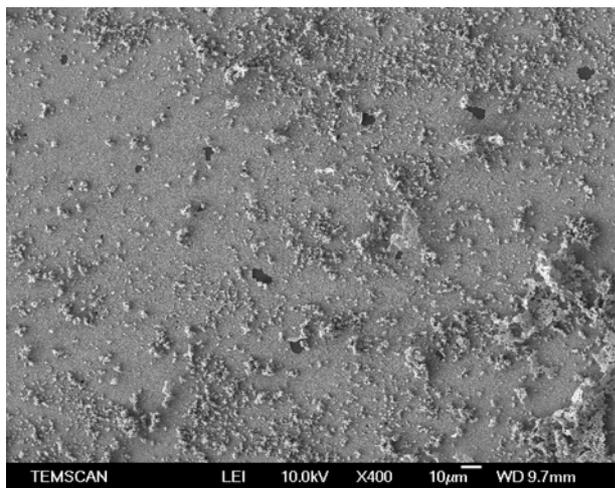


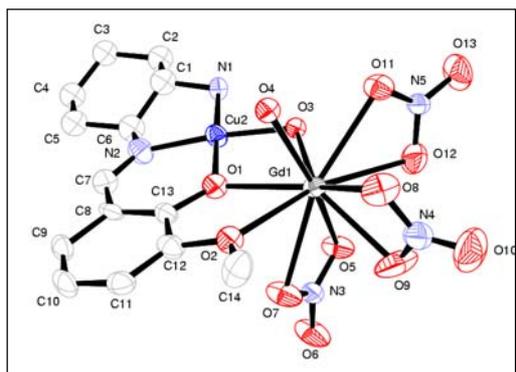
Image SEM d'un dépôt de particules sur un substrat silicium.

Fatéma Chiboub^{1,2}, J. - P. Costes¹, C. Duhayon¹, L. Vendier¹, J.- P. Tuchagues¹
 e-mail : Chiboub@lcc-toulouse.fr

¹ Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex4, France.

² Laboratoire Matériaux Inorganiques, Faculté des Sciences, Université Abou Bakr Belkaid, BP 13000, Tlemcen, Algérie.

Les complexes assemblant des ions métalliques Cu et Gd présentent l'avantage insigne d'être le siège d'interactions magnétiques de type ferromagnétique¹ et donc de conduire à des entités polymétalliques à haut spin.² Les complexes synthétisés et étudiés jusqu'à présent, de nucléarité faible, di ou trinucéaires CuGd ou Cu₂Gd, dérivent de bases de Schiff à compartiments capables de coordonner les ions Cu et Gd dans deux sites différents par leur nature et leur taille. Les ions Cu et Gd sont en interaction par l'intermédiaire de deux ponts phénolato de telle sorte que les complexes isolés présentent une symétrie de type C_{2v}. Récemment, il a été avancé que cette symétrie pourrait avoir un rôle au niveau du comportement magnétique³ car un des rares exemples n'obéissant pas au comportement magnétique attendu ne possède pas cette symétrie C_{2v}.⁴ Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris la synthèse de nouveaux complexes de symétrie plus basse. Deux exemples ont été préparés et caractérisés par détermination structurale aux rayons X. Un de ces exemples apparaît sur la figure ci-contre.



Leurs études magnétiques confirment la présence d'interactions ferromagnétiques. Ces nouveaux exemples tendent à confirmer que, plutôt que la symétrie de la molécule, c'est l'angle dièdre formé par les plans contenant d'une part l'ion cuivre et les atomes d'oxygène pontants et d'autre part le gadolinium et ces mêmes atomes pontants qui est le facteur déterminant au niveau de la force et du caractère de l'interaction. Ceci ne semble pas étonnant dans la mesure où ces atomes et ions constituent le cœur de l'entité moléculaire. Ainsi,

plus cet angle s'écarte de la planéité, plus la valeur de l'interaction ferromagnétique diminue. Cette interaction peut même changer de signe pour de plus grandes valeurs de l'angle dièdre. Ce comportement est en accord avec le modèle d'interaction de configuration proposé par Goodenough.⁵

Références.

1. C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369.
2. J.-P. Costes, J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, J. Milon, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8200.
3. J. Paulovic, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu, K. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3321.
4. J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, J.-P. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 169.
5. J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*; Interscience: New York, 1963.

Vers une nouvelle approche dans la synthèse des endoperoxydes : Utilisation de Mes₂Ge=CR₂ comme précurseur

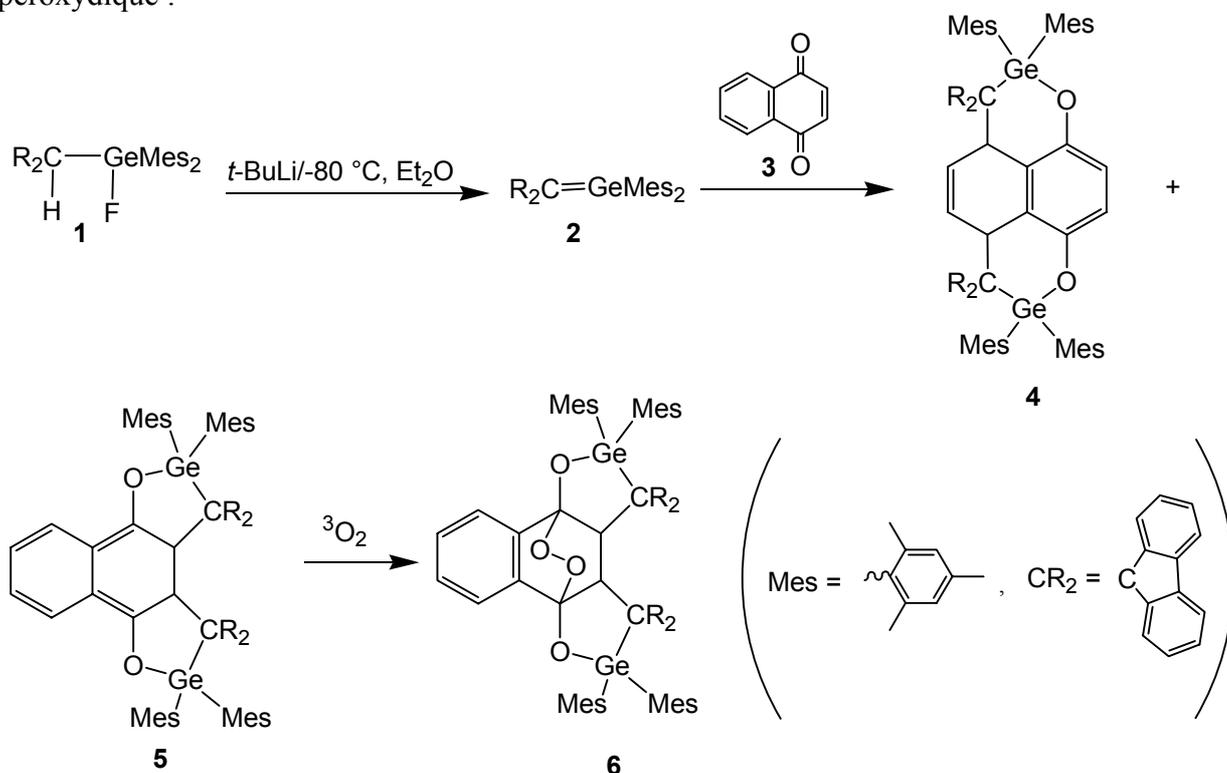
Dumitru Ghereg⁽¹⁾, S. Ech-Cherif El Kettani⁽²⁾, M. Lazraq⁽²⁾, H. Ranaivonjatovo⁽¹⁾,
H. Gornitzka⁽¹⁾, J. Escudie⁽¹⁾.

(1) Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR 5069 CNRS-Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9.

(2) Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz, Fès, Maroc.
e-mail : dghereg@yahoo.com

Certaines molécules complexes présentant un motif endoperoxyde comme l'artémisinine servent en tant qu'archétypes structuraux pour le criblage des nouveaux composés à activité biologique [1]. Pourtant, la plupart de leurs méthodes de synthèse sont basées soit sur l'utilisation de ¹O₂ [2] soit sur l'excitation du produit de départ pour fixer O₂ [3].

Dans le cadre de nos travaux visant à étudier et à valoriser la réactivité du germène **2** [4], nous présentons une méthode de synthèse sans activation de composés à structure endoperoxydique :



L'intermédiaire **5** est hautement réactif et réagit instantanément avec O₂ par une addition [4+2] pour conduire à l'endoperoxyde stable **6**. La force motrice de la réaction est la réaromatisation du produit et l'effet électronique de la liaison O-Ge. Cette approche fait l'objet de deux perspectives majeures : 1) plusieurs hétéroalcènes et quinones peuvent être utilisés et 2) une étude de l'activité antipaludique vis-à-vis des souches résistantes aux médicaments couramment utilisés.

[1] J. Wiesner, R. Ortmann, H. Jomaa, M. Schlitzer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 5274.

[2] A. G. Griesbeck, T. T. El-Idreesy, J. Lex, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 10615.

[3] H. Ikeda, T. Ikeda, M. Akagi, H. Namai, T. Miyashi, Y. Takahashi, M. Kamata, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 1831.

[4] S. Ech-Cherif El Kettani, M. Lazraq, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, H. Gornitzka, A. Atamani, *Organometallics*, **2005**, 24, 5364.

Problématiques concernant les couches anodiques inorganiques noires élaborées sur alliages d'aluminium pour applications spatiales

Yann Goueffon¹, L. Arurault², C. Mabru³, P. Guigue¹, C. Tonon⁴

e-mail : goueffon@chimie.ups-tlse.fr

¹ CNES Toulouse

² CIRIMAT-CARNOT, UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, Toulouse

³ ENSICA, Département Génie Mécanique, Toulouse

⁴ EADS ASTRIUM Toulouse

Dans l'espace, les échanges de chaleur entre un satellite et son environnement sont uniquement radiatifs, ce qui nécessite un contrôle thermique rigoureux de la surface des pièces externes. Il est alors nécessaire au niveau de la conception d'élaborer des revêtements ayant des valeurs d'émissivité et d'absorptivité données, fonction de l'usage final des pièces. Ces revêtements sont déposés sur un substrat, qui est composé dans une majorité d'applications d'alliages métalliques (aluminium ou titane). Dans le cas d'alliages d'aluminium, différents revêtements sont envisageables, notamment les couches anodiques inorganiques noires qui présentent des propriétés thermo-optiques intéressantes ($\epsilon_n > 0,90$ et $\alpha_s > 0,93$), ainsi qu'une dureté superficielle et une résistance à la corrosion élevées. Ces propriétés en font également un bon candidat à une utilisation dans des systèmes optiques afin de limiter les réflexions parasites. Ces revêtements sont élaborés par un procédé dit d'oxydation anodique noire (OAN).

Ce procédé comprend notamment une anodisation en bain sulfurique permettant d'obtenir des couches anodiques d'une épaisseur de l'ordre d'une vingtaine de micromètres. Elles possèdent en outre une porosité nanométrique permettant l'insertion de pigments noirs, à base d'oxydes soit de cobalt soit de nickel, qui confèrent au revêtement ses propriétés thermo-optiques. Enfin, le procédé s'achève par une étape de colmatage par hydratation, qui occlue la nanoporosité et scelle la coloration.

Il a été observé que, sur certains alliages d'aluminium (particulièrement les séries 2XXX et 7XXX), la tenue des couches OAN est faible, voire diminue de façon critique après des cycles thermiques sous vide simulant les conditions d'exposition spatiale. Des particules d'une cinquantaine de micromètres sont alors arrachées de la surface lors des tests de contrôle, démontrant un risque de pollution du satellite en orbite, notamment au niveau d'appareils optiques critiques, ainsi qu'une perte de la fonctionnalité thermo-optique du revêtement. Toutefois, au vu des études précédentes, ces observations paraissent recouvrir en fait plusieurs phénomènes possibles de dégradation.

L'objectif de ce travail consiste donc à recenser les différents cas de dégradation avérés, puis à distinguer les différents modes de dégradation, les caractériser, les évaluer et les expliquer en vue d'y remédier.

Dans cette optique, des premières caractérisations (MEB-FEG et EDS notamment) ont permis d'identifier et localiser les colorants inorganiques, ainsi que de visualiser et quantifier la présence de microfissures.

Par ailleurs, en vue de caractériser quantitativement l'adhérence de la couche sur le substrat, plusieurs essais mécaniques ont été mis en œuvre : pelage au scotch, essais de flexion quatre points, ainsi que scratch-test. Ces essais permettront d'analyser les modes d'arrachement des particules et de quantifier les énergies nécessaires à la décohésion.

Organic Fluorescent Nanocrystals and Nanofibers Obtained by the Reprecipitation Method

Suzanne Fery-Forgues^{a*}, M. Abyan^a, Jean-François Lamère^a, B. Delavaux-Nicot^b

^aLaboratoire des Interactions Moléculaires Réactivité Chimique et Photochimique, UMR CNRS 5623, Université Paul Sabatier, F-31062 Toulouse cedex 9. ^bLaboratoire de Chimie de Coordination, UPR CNRS 8241, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse cedex 04, France. *sff@chimie.ups-tlse.fr

Organic nanostructured materials are of increasing interest for applications in the fields of bioanalysis, photocatalysis, photonics and OLEDs [1, 2]. However, their preparation is still difficult to control while a major requirement for practical use is to obtain objects with precise shape and size.

The reprecipitation method is a simple and convenient way to prepare organic nano- and micro-crystals [3], or other organized structures. It is based on a solvent exchange process. The organic compound is dissolved in a hydrophilic organic solvent, and this concentrated solution is poured into a large volume of water, which acts as a non-solvent. Consequently, the organic compound precipitates. According to its self-organization properties, different structures can be obtained, as free-standing particles in an aqueous environment.

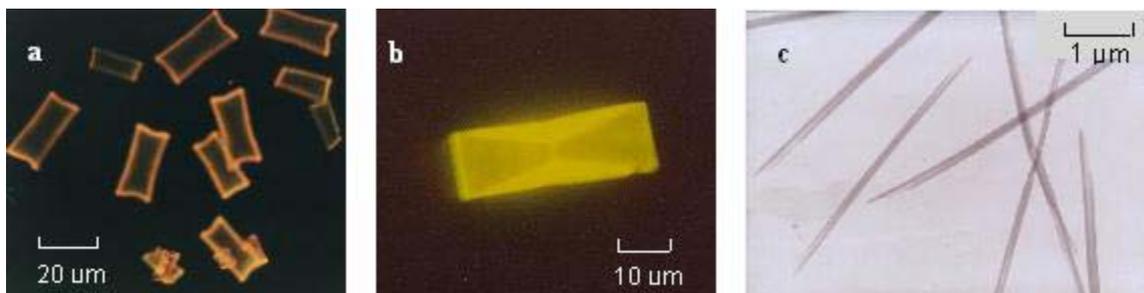


Fig. 1. a and b) Fluorescence microscopy image of microcrystals of NBD derivative grown in the presence of poly(acrylic acid) sodium salt, under different concentration conditions. **c)** Observation by transmission electronic microscopy of nanofibers obtained with the coumarin derivative.

This method was used to prepare nanocrystals of a fluorescent dye of the nitrobenzoxadiazole (NBD) series. These crystals can be some tens of micrometers long, but their thickness does not exceed 80 nm. Their physical characteristics can be tuned by the presence of various macromolecules (polymers, dendrimers, and calf thymus DNA) placed as additives in the reprecipitation medium [4-7]. Homogeneous populations of microcrystals with well defined shape and size were then obtained (Fig. 1a and b). We also show that a coumarin derivative assembles spontaneously to give hollow nanofibers (Fig. 1c). All these structures display interesting fluorescence properties that will be briefly discussed.

References

- 1) H. Oikawa, H. Kasai, H. Nakanishi, in *Anisotropic Organic Materials*, eds. R. Glaser and P. Kasizynski, ACS Symposium Ser. 798, American Chemical Society: Washington, DC, Chapters 12 and 13, pp 158-178, 2002.
- 2) H. Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki, *Single Organic Nanoparticles*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- 3) H. Nakanishi, H. Katagi, *Supramol. Sci.*, 1998, **5**, 289.
- 4) F. Bertorelle, D. Lavabre, S. Fery-Forgues, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 6244.
- 5) M. Abyan, F. Bertorelle, S. Fery-Forgues, *Langmuir*, 2005, **21**, 6030.
- 6) F. Bertorelle, F. Rodrigues, S. Fery-Forgues, *Langmuir*, 2006, **22**, 8523.
- 7) L. Birla, F. Bertorelle, F. Rodrigues, S. Badré, R. Pansu, S. Fery-Forgues, *Langmuir*, 2006, **22**, 6256.

Etude microstructurale de couches minces de CoMnFeO_4 élaborées par pulvérisation cathodique radio-fréquence

Fahd Oudrhiri - Hassani , L. Presmanes, Ph. Tailhades
e-mail : oudrhiri@chimie.ups-tlse.fr

Des couches minces d'oxydes spinelles ont été préparées par pulvérisation cathodique radio-fréquence. La cible céramique de pulvérisation est un ferrite spinelle pur de composition CoMnFeO_4 . Nous avons étudié l'influence des conditions de dépôt sur la microstructure des films. En particulier, nous avons fait varier la pression d'argon dans l'enceinte et la distance entre la cible et le substrat. Le temps de dépôt a été ajusté afin d'obtenir une épaisseur moyenne de 300 nm. Les dépôts réalisés aux plus hautes pressions et avec une grande distance cible-substrat ont mené à l'obtention d'un film considérablement plus poreux qu'avec les basses pressions d'argon et les faibles distances cible-substrat. Ces différences attribuées à l'effet d'ombrage et aux effets énergétiques peuvent être analysées non seulement par des techniques de microscopie, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) et la microscopie à force atomique (AFM), mais également par des mesures ellipsométriques et des mesures de surface spécifiques (méthode BET). Ces dernières sont très efficaces et donnent des valeurs quantitatives pour comparer les caractéristiques microstructurales de chaque film. Ainsi nous avons pu montrer que le rapport entre la surface réelle et la surface géométrique du film, appelé Surface Accessible Normalisée (SAN), varie de $10 \text{ m}^2/\text{m}^2$ à $110 \text{ m}^2/\text{m}^2$. En raison de la surface d'échange élevée de certains des films étudiés sont des candidats intéressants pour étudier leurs réponses en tant que capteurs de gaz.

Vers de nouveaux phosphasilaallènes -P=C=Si<

Fatima Ouhsaine^{a,b}, M. Lazraq^b, J. Escudié^a, H. Ranaivonjatovo^a, H. Gornitzka^b

^a Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR 5069, Université Paul Sabatier-CNRS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9

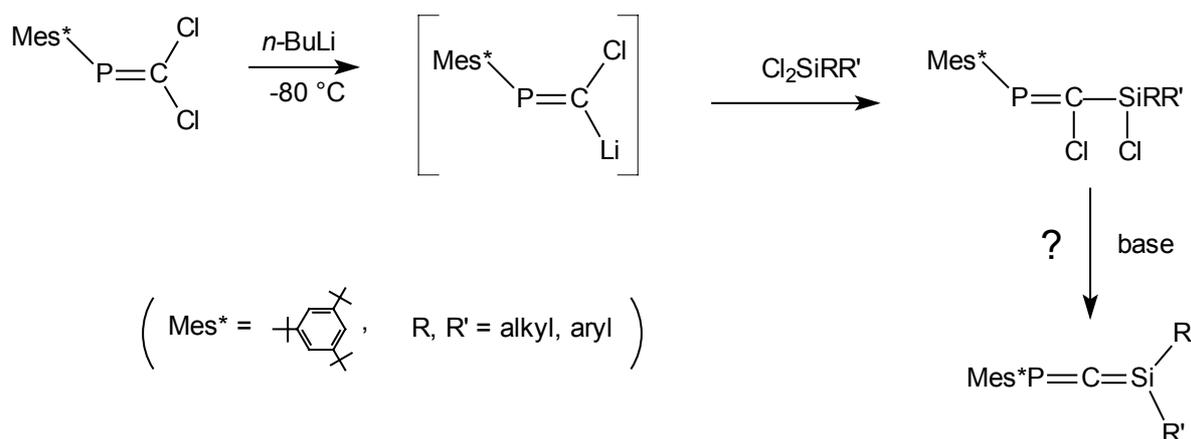
^b Laboratoire de Chimie Organique BP 1796, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès, Maroc

e-mail : fatima.ouhsaine@hotmail.com

Les dérivés du type M=C=X (M = Si, Ge, Sn ; X = C, Si, Ge, Sn, N, P, As, O, S...) homologues « lourds » des allènes, présentent un grand intérêt en raison de la présence de deux doubles liaisons adjacentes¹, mais ils sont difficiles à synthétiser et surtout à stabiliser car ils se dimérisent très facilement.

Dans le domaine des hétéroallènes du silicium et du phosphore, un seul phosphasilaallène -P=C=Si<² a été caractérisé, mais il se dimérise à basse température ce qui empêche une étude approfondie de sa réactivité.

Notre but est donc de préparer un phosphasilaallène stable afin de mieux cerner son comportement chimique : la synthèse de plusieurs précurseurs potentiels de phosphasilaallènes stables grâce à des groupements à fort encombrement stérique à la fois sur le silicium et sur le phosphore sera ainsi présentée:



Bibliographie

- 1) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3639.
- 2) L. Rigon, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, A. Dubourg, J.-P. Declercq, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 774.

Les auteurs remercient le CMIFM pour l'action intégrée MA/05/123.

Poudres de cobaltites de fer : préparation et phénomènes d'auto-organisation dus à la transformation spinodale

Hoa Le Trong, A. Barnabe, L. Presmanes, Ph. Tailhades

*Institut Carnot CIRIMAT, UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, 31 062
Toulouse Cedex France
e-mail : le@chimie.ups-tlse.fr*

Des poudres d'oxydes de composition globale $\text{Co}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{O}_4$ ont été préparées à partir de précurseurs oxaliques. Leurs évolutions structurale et microstructurale ont été étudiées au terme de différents recuits par diffraction des rayons X, microscopie électronique à haute résolution et mesures magnétiques.

Les poudres sont monophasées et de type spinelle après un traitement thermique à $T = 900^\circ\text{C}$ comme le prévoit le diagramme de phase du système Co-Fe-O. Au-dessous de cette température il existe une lacune de miscibilité dans laquelle deux phases spinelles, l'une riche en fer et l'autre en cobalt, tendent à précipiter. Cette transformation, dite spinodale, peut être à l'origine de phénomènes d'auto-organisation à l'échelle nanométrique. L'auto-organisation a été mise en évidence au sein de certains grains constitués par l'empilement régulier de plans spinelles respectivement riches en fer et en cobalt.

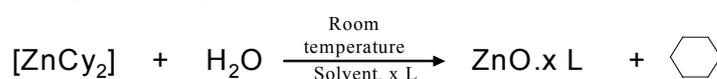
D'autres poudres de même composition ont été préparées à des températures plus faibles et sont également monophasées pour $T \leq 500^\circ\text{C}$. Le maintien de ces oxydes pendant plusieurs heures à de telles températures permet aussi de former deux phases spinelles. Leurs compositions sont très proches de celles des spinelles générés à partir de cobaltites spinelles purs obtenus à hautes températures. Les distributions cationiques au sein des phases basses températures, ainsi que leur organisation sont toutefois différentes.

De la nanoparticule aux supercristaux d'oxyde de zinc : Etude par diffusion dynamique de la lumière

Pagès Carole^a, M. Kahn^a, A. Maisonnat^a, B. Chaudret^a

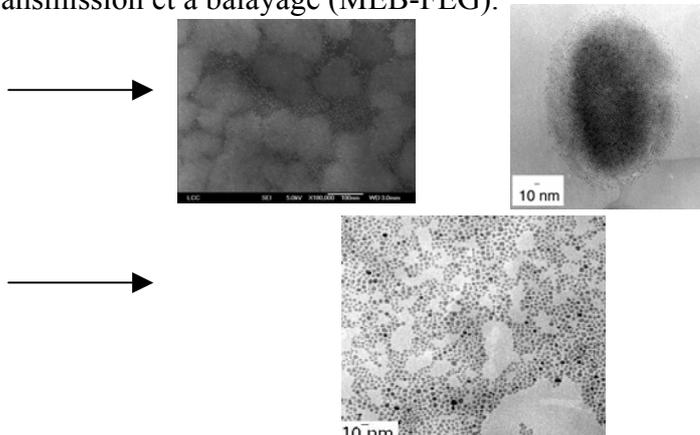
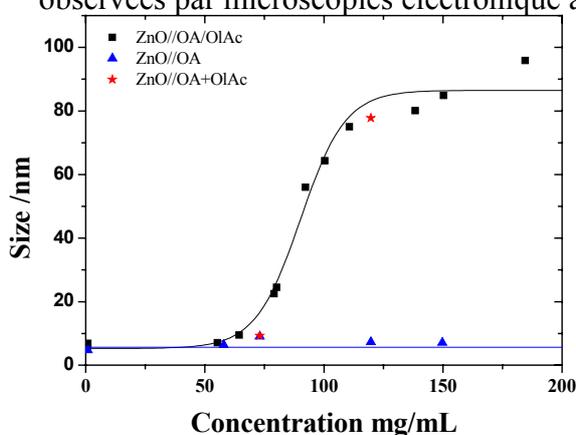
^a *Laboratoire de Chimie de Coordination LCC, CNRS-UPR8241,
205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France.
e-mail : pages@lcc-toulouse.fr*

Récemment, nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse¹ en une seule étape et à température ambiante permettant d'obtenir de façon douce, reproductible et quantitative, des nanoparticules de ZnO. La synthèse est effectuée par hydrolyse d'un précurseur organométallique, [Zn(c-C₆H₁₁)₂]. Cette réaction, fortement exothermique, permet d'obtenir directement l'oxyde de zinc (~6 nm). Le contrôle cinétique de la formation des nanoparticules est réalisé par l'introduction dans le milieu réactionnel de ligands (amines et/ou acides carboxyliques à longues chaînes).



En jouant sur les conditions de synthèses (nature du solvant, nature des ligands, rapport amine/acide, ...), nous sommes capable de synthétiser des objets de formes contrôlées (bâtonnets, sphères) et de tailles contrôlées.

La diffusion dynamique de la lumière a confirmé l'existence des supercristaux en solution nous avons montré que i) la formation de ces supercristaux en solution était un phénomène réversible, il s'agit donc d'un équilibre thermodynamique, ii) qu'il est absolument nécessaire d'avoir à la fois des ligands amines et acides dans le milieu pour observer leur formation, iii) l'ajout à *posteriori* du ligand complémentaire dans la solution permet la formation des supercristaux (★). Ainsi quelque soit la concentration de la solution colloïdale de nanoparticules stabilisées par l'octylamine (OA) seule, la taille des objets diffusants reste constante et égale à 7 nm (▲). Par contre, lorsque les nanoparticules sont stabilisées par un couple de ligands amine et acide carboxylique à longues chaînes, comme par exemple, l'OA et l'acide oléique (OlAc), la taille des objets diffusants dépend de la concentration de la solution (■). Cette variation de taille a été observée de façon réversible à la fois en concentrant ou en diluant la solution colloïdale. Nous avons également étudié de façon systématique l'influence de la nature des couples acide/amine sur la formation de ces supercristaux. Ces organisations bi-et tri-dimensionnelles de nanoparticules sont aussi observées par microscopies électronique à transmission et à balayage (MEB-FEG).



1. a) M. Monge, M. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Mater.* 2003, 42, 5321-5324. b) M. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 5, 458-468. 2. C. Pagès, M. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret (soumis).

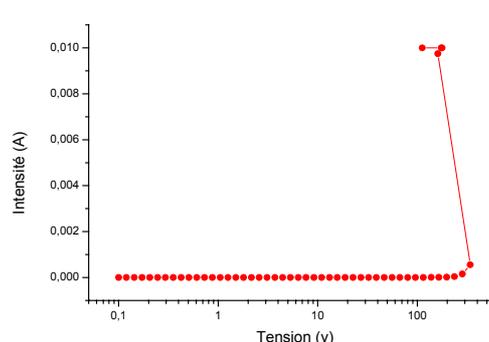
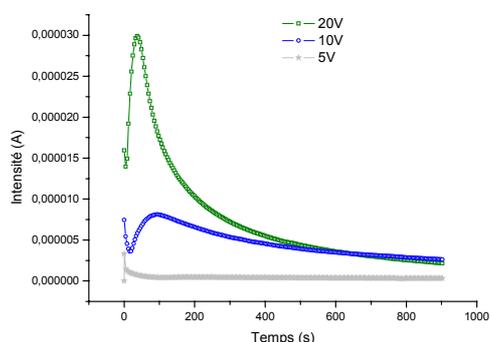
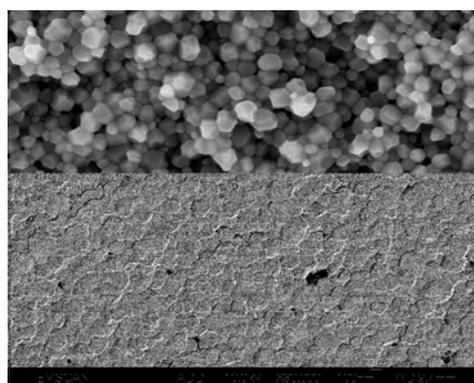
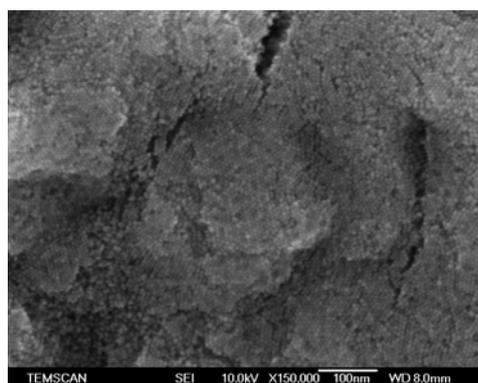
Mise en forme de nanomatériaux hybrides à base d'oxyde de zinc et leurs caractérisations électriques

Léna Saint Macary, M. Kahn, V. Bley, Ph. Renaud, B. Chaudret

Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR8241, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse
e-mail : lsaintm@lcc-toulouse.fr

Une synthèse originale de nanoparticules hybrides d'oxyde de zinc par voie organométallique a été mise au point au Laboratoire de Chimie de Coordination.¹ Cette méthode permet l'obtention de nanoparticules monodisperses (4nm) stabilisées par des ligands organiques. Depuis peu, les propriétés physiques de ce matériau sont à l'étude en vue de son application.²

Dans un premier temps, c'est sur l'aspect de la mise en forme de ces particules (éventuellement associées à un autre oxyde) que se sont portés nos efforts. Deux approches ont été abordées : le dépôt de couches minces qui met en évidence la possibilité d'organiser les particules entre elles, et la densification par frittage qui a été réalisé avec le souci de conserver l'échelle nanométrique des particules initiales. Cette étape a constitué un préalable nécessaire à la mesure des propriétés électriques interfaciales collectives du matériau ainsi constitué. Les techniques de spectroscopie d'impédance, caractérisation courant-tension, et mesures d'adsorption ont été utilisées à cet effet. L'application visée tire parti de la taille nanométrique des grains en proposant l'intégration de composants de protection contre les décharges électrostatiques.



- [1] a) Kahn, M. L.; Monge, M.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. *French Patent* CNRS, Fr 03 04.2825 (April 7th 2003); PCT/FR/04/00850 (April 6th 2004). b) Monge, M.; Kahn, M. L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5321-5324. c) M. L. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 458. d) M. L. Kahn, M. Monge, E. Snoeck, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Small* **2005**, 1, 221.
- [2] a) M. L. Kahn, T. Cardinal, O. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 2392. b) F. Demangeot, V. Paillard, P.M. Chassaing, C. Pagès, M.L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 071921

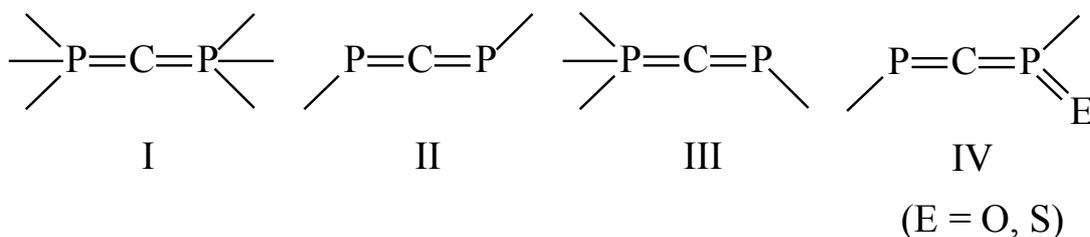
Nouveaux diphosphaallènes à atomes de phosphore di- et tricoordonnés $\lambda^3\sigma^2$ et $\lambda^5\sigma^3$

Raluca Septelean^a, H. Ranaivonjatovo^b, G. Nemes^a, J. Escudié^b, I. Silaghi-Dumitrescu^a,
H. Gornitzka^b

^a Université Babes-Bolyai, Kogalniceanu n°1, RO-400082, Cluj-Napoca, Roumanie

^b Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR 5069, Université Paul Sabatier, CNRS, 118
route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France,
e-mail: septelea@chimie.ups-tlse.fr

Parmi les hétérocumulènes contenant la séquence P=C=P, les $1\sigma^4$, $3\sigma^4$ -diphosphaallènes I^[1] et les $1\sigma^2$, $3\sigma^2$ -diphosphaallènes II^[2] sont connus depuis longtemps. Récemment, des dérivés de type $1\sigma^4$, $3\sigma^2$ III^[3] ont été isolés et caractérisés:



Notre travail de recherche est axé sur l'étude de nouveaux diphosphaallènes de type IV. Malgré les nombreux efforts dédiés à l'étude des dérivés à basse coordination du phosphore, de tels composés n'avaient pas encore été décrits, même comme intermédiaires.

Nous présenterons la synthèse, l'étude physicochimique et la réactivité de tels composés.

Références:

1. F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 3539.
2. J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3639.
3. a) H.-P. Schrödel, G. Jochem, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1853;
b) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 3319;
c) D. Martin, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2619.

Impact, spéciation chimique des retombées atmosphériques métalliques sur les plantes potagères dans les environs de deux usines de recyclage de batteries.

Gaëlle Uzu, Camille Dumat

*ECOLAB, Laboratoire d'écologie fonctionnelle UMR 5245 CNRS-INPT-UPS
ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole 31326 Castanet Tolosan
e-mail: gaelle.uzu@ensat.fr*

Introduction

Le devenir des éléments métalliques dans le système sol-plante est encore peu connu, pourtant il conditionne des phénomènes comme la nutrition minérale des plantes ou l'accumulation de métaux potentiellement toxiques dans les végétaux. Potentiellement toxique même à faible concentration pour de nombreux organismes vivants, le plomb est l'un des contaminants les plus répandus dans l'environnement. Ces rejets sont désormais contrôlés et la concentration en plomb atmosphérique a nettement diminué en France depuis que le plomb n'est plus utilisé comme antidétonant dans les essences. Cependant des particules plombées de taille micronique sont toujours générées par les activités industrielles ou par la re-suspension à partir des sols contaminés. Or, plus une particule est fine et plus sa toxicité potentielle est élevée. C'est pourquoi les textes officiels imposent des mesures de la teneur totale en un élément en fonction du diamètre aérodynamique des aérosols qui le contiennent. Cependant ces textes ne suggèrent que rarement d'établir la spéciation de l'élément, alors même que cette information est essentielle en vue d'une analyse des risques. La phyto-disponibilité et phyto-toxicité des particules plombées en relation avec leur taille et la spéciation chimique du plomb n'ont pas encore été étudiées.

Dans ce contexte, la thèse soutenue par la STCM, l'ADEME et le laboratoire ECOLAB de l'ENSAT vise les trois objectifs suivants:

- (1)** Caractériser les particules plombées émises au niveau des différents postes de travail, cheminées et environs des deux usines de la Société de Traitements Chimiques des Métaux (recyclage de batteries au Pb) qui a mis en place depuis plusieurs années un plan HSE afin de réduire le risque potentiel lié à ses activités.
- (2)** Déterminer l'influence de la taille des particules plombées et de la spéciation du plomb sur le transfert sol-plante par la réalisation de micro-cultures en conditions contrôlées.
- (3)** Etudier en plein champ et en conditions contrôlées l'absorption du Pb atmosphérique par les parties aériennes des plantes.

Conclusion

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans le cadre des recherches indispensables aux évaluations des risques qui concernent la compréhension des mécanismes intervenant dans le transfert du Pb d'origine atmosphérique vers la biosphère. Dans ce contexte, il apparaît en effet indispensable d'un point de vue scientifique et sociologique de déterminer le risque sanitaire lié à l'auto-consommation des plantes potagères à partir de données de terrain. De plus, le modèle plante pourrait servir de biotest sentinelle pour la qualité de l'air et du sol. Des expériences seront réalisées afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert des retombées atmosphériques vers les parties aériennes des plantes qui est actuellement insuffisamment connue.