

N° 487 - SEPTEMBRE 2023

# **l'actualité chimique**

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**RÉDUCTEURS  
CHIMIQUES EFFICACES**

**SCIENCES  
ET MÉDIAS**

**PESER...  
MAIS COMMENT  
PESER ?**

# 70e

CONGRÈS NATIONAL  
des professeurs de physique  
et de chimie



# VOYAGE AU CŒUR DE LA MATIÈRE

CLERMONT-FERRAND  
Du 28 au 31 octobre 2023

## l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquefrance.fr  
www.societechimiquefrance.fr

**Directeur de la publication** : Stanislas Pommeret

**Partenariats** : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

### RÉDACTION

SCF, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org  
www.lactualitechimique.org

**Rédactrice en chef** : Patricia Pineau

**Rédactrice en chef adjointe** : Roselyne Messal

### COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colombar, K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Gérard, E. Gras, N. Griffete, C. Houée-Levin, J. Lalande, F. Launay, J. Livage, E. Marceau, V. Marvaud, P. Moisy, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, A.-V. Ruzette, S. Tencé, H. This, H. Toulhoat, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :  
Chemical Abstracts, base de données PASCAL

### ABONNEMENT

SCF, Martine Maman  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 60/66  
abonnement@lactualitechimique.org

### FABRICATION

**MAQUETTE** : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com  
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com  
**IMPRESSION, ROUTAGE** : N. Fortin & ses fils imprimeurs  
94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

### PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75116 Paris  
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr  
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2023 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : septembre 2023

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



## Une rentrée diversifiée

Finies les vacances, elles reviendront dans peu de temps ! Nombreux sont ceux qui vont reprendre avec enthousiasme car la chimie ne cesse d'innover, d'améliorer notre quotidien. Certes, le dérèglement climatique a perturbé une ambiance de vacances que l'on espérait paisible et reposante. Les idées créatives des chimistes, et plus généralement des scientifiques, apporteront des solutions dans les semaines et années à venir.

### L'instabilité et le progrès

En parcourant ce numéro, vous trouverez des réussites, pédagogiques en analyse des données pour apprendre à trier les matières plastiques, ou un point sur les cellules solaires. Autres incertitudes ou tensions : comment interagir avec les journalistes et les politiques ? Avec l'Association des journalistes scientifiques de la presse d'information (AJSPI), nous avons identifié les tensions et proposé, lors d'un colloque à la Bibliothèque nationale de France, un mode de relation entre

« le bon, la brute et le truand ». À découvrir et déguster !

Il en va de même avec un geste que vous connaissez toutes et tous – la pesée – et qui pourtant vous a surpris plus d'une fois, car au fait, « comment pesez-vous ? »

### Les scoops scientifiques

Il y en a à découvrir dans le « clin d'œil » étymologique, car les savons n'ont pas fini de nous surprendre, et dans le compte rendu des journées de chimie supramoléculaire, avec un intitulé plein d'espoir : « Adaptive chemistry: if order can be, order will be! ». Bien sûr, les articles de la rubrique R&D couvrent le tout.

Enfin, la Rédaction espère que vous retrouvez *L'Actualité Chimique* avec plaisir, et nous comptons sur vous pour l'alimenter tous les mois.

Bonne lecture !

**Patricia Pineau**  
Rédactrice en chef

<b>ÉDITORIAL</b>	<b>1</b>
Une rentrée diversifiée, par <b>P. Pineau</b>	1
<b>CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE</b>	<b>3</b>
À propos de savons, par <b>P. Avenas</b>	3
<b>À PROPOS DE</b>	<b>4</b>
« If order can be, order will be! ». Retour sur les 2 <sup>e</sup> Journées de chimie supramoléculaire, par <b>D. Bourgeois</b> et <b>S. Ulrich</b>	4
Scientifiques, journalistes, politiques : une collaboration bénéfique, par <b>R. Messal</b>	6
Peser, toujours peser... mais comment peser ?, par <b>H. This</b>	10
<b>RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT</b>	<b>14</b>
Vers la synthèse de réducteurs renouvelables à base de silicium, par <b>G. Durin, J.-C. Berthet, E. Nicolas</b> et <b>T. Cantat</b>	14
Phosphates de vanadium et anions mixtes : vers de nouveaux matériaux pour batteries, par <b>R. Wernert, L. Monconduit, D. Carlier</b> et <b>L. Croguennec</b>	21
Catalyse moléculaire par transfert d'électron : quelques enjeux fondamentaux, par <b>C. Costentin</b> et <b>M. Robert</b>	26
<b>Principes et substances actifs</b>	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et actualités des substances actives phytopharmaceutiques, par <b>J. Fournier</b> et <b>J.-M. Paris</b>	35
<b>ENSEIGNEMENT ET FORMATION</b>	<b>37</b>
Une situation pédagogique sur microcontrôleur pour faire émerger les besoins en analyse de données : le tri des matières plastiques, par <b>J. Randon, Y. Clément</b> et <b>P. Lanteri</b>	37
<b>EN BREF</b>	<b>47</b>
<b>LIVRES ET MÉDIAS</b>	<b>57</b>
<b>AGENDA</b>	<b>59</b>
<b>ACTUALITÉS DE LA SCF</b>	<b>60</b>
<b>UN POINT SUR</b>	<b>63</b>
Fiche n° 107 : Les cellules solaires à base de complexes de fer photoactifs (FeSSC), par <b>P.C. Gros</b>	63



**Couverture :**  
Bulles de savon (freepik.com).  
Conception graphique : magdesign.fr

## À propos de savons

Depuis la plus haute antiquité, les humains ont obtenu des savons avant la lettre en combinant des corps gras (suif, huile végétale...) avec des substances alcalines telles que de la cendre végétale. Ces produits étaient destinés à divers usages, en particulier au dégraissage de la laine. En effet, le savon n'a été utilisé pour l'hygiène corporelle qu'à partir du II<sup>e</sup> siècle.

### Un nom germanique

Le nom *savon* provient, par le latin *sapo*, *saponis*, d'une racine germanique \**saipōn-* visible dans les langues germaniques : allemand *Seife*, anglais *soap*, néerlandais *zeep*, danois *sæbe*... La première attestation du latin *sapo* date du I<sup>er</sup> siècle, dans l'*Histoire naturelle* de Pline l'Ancien, qui écrit : « On se sert aussi du [produit nommé] *sapo*, qu'ont inventé les Gaulois pour colorer les cheveux en roux ; il se prépare avec du suif et de la cendre ; le meilleur avec de la cendre de hêtre et du suif de chèvre ». Ce propos donne bien la recette d'un savon, en l'occurrence une sorte de shampooing utilisé pour une coloration. Du latin *sapo* viennent, dans les langues romanes, l'italien *sapone*, l'espagnol *jabón*, le français *savon*, d'où *savonnier*, « fabricant de savon », *savonnerie*, *savonner*, *savonneux*...

### La saponification

Le mot *saponification*, du latin *sapo*, « savon », est attesté deux fois en 1769 (cf. *Dictionnaire de chimie* de P. de Menten, De Boeck, 2013). D'une part, dans ses *Eléments de Pharmacie théorique et pratique*, Antoine Baumé (l'éponyme du *degré Baumé*) qualifie de « *combinaison savonneuse*, ou [...] *saponification* » la formation de savon à partir d'huile de térébenthine et d'alcali végétal. D'autre part, on trouve le verbe *saponifier* et le mot *saponification* dans une publication relative aux travaux sur la formation des savons de Jacques-François de Machy (qui s'écrira Demachy), directeur de l'Apothicaire générale des Hospices civils. Par la suite, Chevreul emploie ce terme de *saponification* dans ses études : il montre que toute saponification s'accompagne de la libération d'une même substance, celle découverte en 1779 par le chimiste suédois Scheele, qui l'avait nommée *principe doux des huiles* à cause de son goût sucré. Dans ses *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale* (1823), Chevreul crée pour ce *principe doux* le nom *glycérine* (d'où plus tard *glycérol*), du grec *glukus*, ou *glukeros*, « doux ». En fait, un corps gras est un triester du glycérol, ou triglycéride, dont la saponification par une base alcaline donne un sel alcalin d'acide gras, c'est-à-dire un savon. En chimie, le terme *saponification* désigne toute hydrolyse basique d'un ester.

### Du savon au détergent

Les savons sont des composés ioniques avec une partie hydrophile (carboxylate) et une partie hydrophobe (chaîne alkyle). On obtient des propriétés analogues à celles des savons avec des molécules, dites *amphiphiles*, qui comportent d'autres systèmes hydrophile/hydrophobe. On emploie alors un terme plus général, *détergent*, venant du participe présent, *detergens*, du verbe latin *detergere*, « nettoyer en enlevant », lui-même de *tergere*, « nettoyer ».

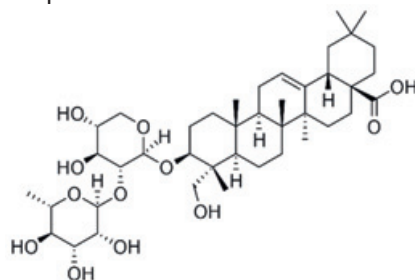
### Les végétaux à propriétés détergentes



Saponaire officinale (*Saponaria officinalis*). (Deutschlands Flora in Abbildungen).

La saponaire est connue depuis l'Antiquité. Théophraste et Dioscoride la nomment en grec *strouthion*, diminutif de *strouthos*, « moineau », peut-être parce que les petits oiseaux sont friands de ses graines. Pline la nomme en latin *radicula*, diminutif de *radix*, « racine ». Il précise qu'elle « donne un suc qui n'est bon qu'à laver les laines, leur conférant une blancheur et une souplesse étonnantes » et que « sa racine est longue et se coupe en morceaux pour l'usage indiqué ». Les botanistes nomment la plante *saponaria* en latin médiéval, d'où en français *saponaire*,

et Linné adopte *Saponaria* comme nom de genre en 1753 pour quatre espèces (seize aujourd'hui), dont la saponaire officinale. L'effet moussant et détergent de cette plante en décoction est dû aux hétérosides qu'elle contient. Nommées *saponines*, ce sont des molécules amphiphiles comportant une partie terpénique, donc apolaire et hydrophobe, et une partie glucidique, donc polaire et hydrophile. L'hédérine est une saponine présente dans la saponaire et dans le lierre.



L'α-hédérine (du latin *hedera* « lierre »).

En effet, divers végétaux autres que les saponaires contiennent des saponines. C'est le cas de certains arbres originaires d'Asie et d'Amérique du Nord, les *arbres à savon*, ou *savonniers*, qui produisent des *noix de lavage*, à propriétés détergentes. À partir de *sapo*, « savon », et *indus*, « de l'Inde », Linné a créé en 1753 pour deux espèces d'arbres savonniers le genre *Sapindus*, d'où la famille des sapindacées, qui comprend aussi les marronniers, et leurs marrons contiennent des saponines.

### Épilogue

Les saponines sont des toxines qui défendent la plante contre ses prédateurs. Elles font partie des substances dites *ichtyotoxiques*, longtemps utilisées pour une pêche très spéciale, la *nivrée*, consistant à répandre la toxine dans une zone de rivière afin d'y récupérer les poissons tués par ce procédé. Cette pêche se pratique toujours, plutôt aujourd'hui avec un flavonoïde tiré d'une liane tropicale.

Pierre AVENAS, ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.  
pier.avenas@orange.fr

« If order can be, order will be! »

## Retour sur les 2<sup>e</sup> Journées de chimie supramoléculaire

Organisée par le groupe thématique de chimie supramoléculaire de la Société Chimique de France, la seconde édition des Journées de chimie supramoléculaire (JCS 2023) s'est tenue les 1<sup>er</sup> et 2 juin 2023 à l'ENSC Montpellier [1]. Cet événement a réuni plus de soixante participants venus de toute la France qui ont eu le plaisir d'assister à quatre conférences plénières, vingt et une communications orales, et à une session de dix-huit présentations par posters qui ont donné une très grande part aux interventions de jeunes chercheurs doctorant(e)s et postdoctorant(e)s.

Quatre prix de communication sponsorisés par Chemistry Europe/EurJOC ont été remis à Laora Boulo (IPCM, Paris) et José García Coll (IBMM, Montpellier) pour les meilleures communications orales, et à Soussana Azar (MOLTECH-Anjou, Angers) et David Delleme (Laboratoire de Chimie des matériaux nouveaux, CMN, UMONS, Belgique) pour les meilleurs présentations posters.

Les conférences plénières ont été données par Anne-Marie Caminade (LCC, CNRS, Toulouse) et Thomas Hermans (Université de Strasbourg) qui se sont vu décerner respectivement les prix André Collet et Christiane Dietrich-Buchecker. Mihail D. Barboiu (IEM, CNRS, Université de Montpellier) a montré la contribution de la chimie montpelliéraine à la discipline. Enfin, l'apothéose du congrès a été l'intervention de Jean-Marie Lehn (Université de Strasbourg), prix Nobel de chimie 1987, qui nous a fait l'honneur de sa visite et qui a donné une magnifique conférence de clôture intitulée « Adaptive chemistry: if order can be, order will be! ».

Les communications scientifiques ont relaté les avancées récentes dans l'exploration des phénomènes de reconnaissance – domaine fondateur de la chimie supramoléculaire – opérés par des récepteurs moléculaires originaux tels que des azacryptophanes (Rajaa Benchouaia, ENS Lyon), des cages de porphyrines (Stéphanie Durot, LSAMM, Institut de chimie de Strasbourg), ou encore des pinces en milieu non usuel perfluoré (Henri-Pierre J. de Rouville, LSAMM, Institut de chimie de Strasbourg). L'auto-assemblage de systèmes complexes tels que des polymères supramoléculaires à chiralité hélicoïdale (Antonio Valverde, IPCM, Paris) a aussi été présenté. Cette reconnaissance ouvre la voie à la conception de récepteurs à activité catalytique et des exemples de catalyseurs métalliques (György Szalóki, LHFA, Toulouse) et de catalyseurs supramoléculaires de types récepteurs foldamères pour des réactions de décarboxylation (Yann Ferrand, CBMN, Bordeaux) ont été présentés. Des communications à caractère fondamental ont illustré les multiples facettes des propriétés physico-chimiques originales des assemblages supramoléculaires, notamment dans la compréhension et le contrôle de la chiralité – ruban type Möbius (Stéphane Le Gac, ISCR, Rennes), chiralité de ligands à base de cyclodextrines (Clara Testard, IPCM, Paris) –, et dans le développement de systèmes multichromophoriques (Iwona Nierengarten,



LIMA, ECPM, Strasbourg), ou encore dans la préparation de matériaux organiques à porosité contrôlée (Mickaël Ménand, IPCM, Paris).

Ces JCS2023 ont également attesté d'un intérêt croissant de la communauté pour les phénomènes dynamiques, par exemple pour le contrôle cinétique de la formation de polymères supramoléculaires (Olivier Galangau, ISCR, Rennes), pour le contrôle photochimique du repliement et de l'assemblage de foldamères (David Canevet, MOLTECH-Anjou, Angers) et pour la conception de machines moléculaires opérant en milieu aqueux (David Bardelang, ICR, Marseille). Au-delà de ces aspects dynamiques, des systèmes dissipatifs originaux qui opèrent des changements structurels transitoires en consommant de l'énergie chimique (Maksym Dekhtiarenko, IPCM, Paris; Adrien Quintard, DCM, Grenoble) ont été présentés. Signe de la maturité de la discipline, diverses communications ont témoigné d'avancées significatives vers la conception de matériaux intelligents – contrôle de polymères supramoléculaires (Ghislaine Vantomme, Eindhoven University of Technology, Pays-Bas; transitions de phase gel-solution avec contrôle temporel (Adrien Quintard, DCM, Grenoble) –, vers des applications dans le domaine de la santé – polymères dynamiques covalents pour le transport d'acides nucléiques (José García Coll, IBMM, Montpellier), polymères supramoléculaires comme agents anti-infectieux contre le SARS-CoV-2 (Laora Boulo, IPCM, Paris), hydrogels supramoléculaires pour la culture cellulaire (Juliette Fitremann, IMRCP, Toulouse) –, ainsi que pour la protection de l'environnement – capture du CO<sub>2</sub> (Marc Hennebelle, ICBMS, Lyon), extraction d'ions métalliques (Raphaël Moneuse, ICSM, Marcoule).



Cet événement a été une magnifique occasion pour la communauté française des chimistes supramoléculaires de se retrouver, de partager ses résultats dans une atmosphère stimulante et conviviale, et d'imaginer le futur de cette discipline qui est née en France et dont la contribution a déjà été reconnue par deux prix Nobel de chimie – Jean-Marie Lehn (1987) et Jean-Pierre Sauvage (2016). Le dynamisme de la jeune génération laisse entrevoir de magnifiques perspectives futures. Nous vous donnons rendez-vous en 2024 à Paris pour le prochain congrès Supr@Paris [2].

*Les auteurs remercient pour leur soutien à cet événement la Société Chimique de France (divisions Chimie organique et Chimie de coordination, section régionale Occitanie-Méditerranée), l'Université de Montpellier, le Pôle Chimie (MUSE), l'Institut des Biomolécules Max Mousseron, l'École doctorale Sciences chimiques Balard, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Montpellier Méditerranée Métropole, le CNRS, ainsi que Pauline Trousselier et Hugo Laigle pour leur aide.*

[1] <https://jcs2023.sciencesconf.org>

[2] <https://supraparis2024.sciencesconf.org>

**Damien BOURGEOIS**<sup>1</sup>, directeur de recherche, et **Sébastien ULRICH**<sup>2\*</sup>, chargé de recherche, organisateurs des JCS 2023.

<sup>1</sup>Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), CEA, CNRS, ENCSM, Université de Montpellier.

<sup>2</sup>Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM), CNRS, ENSCM, Université de Montpellier.

\* [sebastien.ulrich@cnrs.fr](mailto:sebastien.ulrich@cnrs.fr)



**7 décembre 2023**  
Maison de la Chimie, Paris

**Troisièmes Rencontres académie-industrie  
du Comité National de la Chimie**

**L'Hydrogène vecteur énergétique et réactif chimique**

**Inscription gratuite et obligatoire**

[www.cncchimie.org/rencontres-cnc-3](http://www.cncchimie.org/rencontres-cnc-3)

### Scientifiques, journalistes, politiques : une collaboration bénéfique

(BnF) AJSPI Société Chimique de France SF Sif SFdS SMAI Société Mathématique de France

# Sciences | Médias

## Scientifiques, journalistes, politiques : le bon, la brute et le truand ?

ou comment interagir au service du bien commun...

24 mai 2023  
Bibliothèque nationale  
de France et **LIVE**  
STREAMING

Soirée d'ouverture  
23 mai 2023  
Projection et débat :  
*La bataille du climat*  
au cinéma Majestic  
Bastille, Paris 11\*

Événement  
soutenu par :  
MINISTÈRE  
DE L'ENSEIGNEMENT  
SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE

Inscription gratuite et obligatoire  
[www.sciencesetmedias.org](http://www.sciencesetmedias.org)

Après s'être penché sur la science en temps de crise en 2022, le 5<sup>e</sup> colloque Sciences & Médias qui s'est tenu à Paris en mai dernier appelait à réfléchir sur le rôle des scientifiques, des journalistes et des politiques pour mieux comprendre le fonctionnement de ce « ménage à trois ». Des conférenciers aux profils différents – scientifiques, journalistes, médecins, lanceurs d'alerte, politiques... – sont ainsi venus témoigner tout au long de la journée de leurs réflexions, de leurs actions, et souvent de leurs difficultés.

#### Journalistes et scientifiques, alliés contre les marchands de doute

Notre société a tendance à accorder aux scientifiques toute sa confiance, persuadée qu'ils détiennent une part de vérité. Le scientifique n'est ainsi pas censé argumenter ; c'est aux yeux de beaucoup un expert « légitime », considéré de bonne foi. Pour informer, les journalistes peuvent donc s'appuyer sur leurs travaux.

Dans les crises que nous traversons, telles que le réchauffement climatique par exemple, qui mieux que les scientifiques seraient en effet à même de pouvoir en comprendre les causes et les expliciter ? Et pourtant, malgré les nombreuses alertes, le « ménage à trois » n'a pas bien fonctionné. La faute aux

politiques ? Aux scientifiques « climatosceptiques » ? Aux influenceurs de tous ordres ? Voire aux « complotistes » ? « *Qui aurait pu prédire ?* » Il aura fallu des années, de nombreux rapports scientifiques, pour qu'enfin la réalité anthropique soit admise, et qu'*in fine*, il soit décidé d'agir.

Même cas de figure concernant le scandale de l'amiante, ou le SIDA – des sceptiques prétendant que la maladie n'était pas causée par le virus du VIH, ce qui a entraîné le retard de la recherche. Encore récemment, la crise du Covid a dévoilé un certain nombre de problèmes, liés à une prise de conscience tardive. Quant à l'opinion publique, elle n'a pas obligatoirement un regard critique ; les réseaux sociaux, sans règles, peuvent être dévastateurs et un réel danger sur le mécanisme d'information.

La parole des scientifiques peut aussi être non prise en compte, voire remise en cause, sans oublier que tout scientifique se doit d'avoir une culture du doute et de conforter ses connaissances. L'éducation à la science pointe les différences entre corrélation et causabilité, risque et danger... : de subtiles nuances à ne pas écarter lorsqu'il s'agit d'informer.

Si la science ne peut expliciter et résoudre tout (en général par manque des ressources nécessaires au temps d'alerte), le danger est aussi que des stratégies soient utilisées contre elle. Que dire par exemple des avis réglementaires confondus avec



## Au programme : de nombreux intervenants...

- Ouverture par Laurence Engel (présidente de la BnF), Daniel Hennequin (chercheur CNRS et président de la commission Culture Scientifique de la Société Française de Physique), et Audrey Mikaëlian (journaliste réalisatrice scientifique, membre de l'AJSPI).

- Introduction : de l'importance des relations entre politiques, scientifiques et journalistes, par Irène Frachon (pneumologue au CHU de Brest).

### Les dessous d'un ménage à trois

- Les médias, un facteur de pouvoir pour les scientifiques ? L'exemple des COP 26 et 27, par Luciana Radut-Gaghi (chercheuse en sciences de l'information et de la communication, CY Cergy Paris Université).

- Ce que j'ai compris du fonctionnement des politiques vis-à-vis des scientifiques, par Patrick Pelloux (médecin urgentiste) interviewé par Carole Chatelain (journaliste scientifique indépendante).

- Journalistes : comment résister aux pressions de tout bord ? Table ronde avec Martin Boudot (journaliste d'investigation - collection documentaire « Vert de Rage » - et ancien journaliste chez Cash Investigation), Jérôme Fenoglio (directeur du Monde), et Rachel Mulot (chef du service Enquêtes à *Sciences et Avenir*).

- Le fonctionnement des relations entre scientifiques, politiques et journalistes durant la crise du Covid, par Dominique Wolton (sociologue au CNRS).

- Formation accélérée sur le climat pour les politiques (action #MandatClimatBiodiversité), par Sophie Szopa (climatologue au CEA).

### Comment interagir au service du bien commun ?

- Moi politique, comment j'ai essayé de faire bouger les choses et ce qui a coincé. Entretien avec Cécile Duflot et Carole Chatelain.

- Moi journaliste, comment j'ai travaillé avec les scientifiques pour faire bouger les politiques, par Inès Léraud (journaliste et autrice de la BD *Algues vertes, l'histoire interdite*).

- Journalistes et scientifiques, alliés contre les marchands de doute ?, par Stéphane Foucart (journaliste au *Monde*, co-auteur de *Les Gardiens de la raison*, La Découverte).

- Forbidden Stories : s'allier pour lutter, par Laurent Richard (fondateur et directeur de Forbidden Stories).

- Comment se faire entendre des politiques ? Comment les pousser à l'action ? Table ronde avec Serge Hercberg, (épidémiologiste, professeur de nutrition à l'Université Sorbonne-Paris-Nord, auteur de *Mange et tais-toi : un nutritionniste face au lobby agroalimentaire*), Mélanie Guenais (mathématicienne, vice-présidente enseignement de la Société Mathématique de France) et Thomas Pellerin-Carlin (politiste, directeur du programme Europe, Institut de l'Economie pour le Climat (I4CE)).

- Bilan de l'action #MandatClimatBiodiversité, par Lola Vallejo (directrice du programme Climat, IDDRI).

- Scientist Rebellion : notre méthode pour faire passer les politiques à l'action, par Kaina Privet (écologue et membre de Scientifiques en rébellion).

- Clôture, par Valérie Masson-Delmotte (paléoclimatologue au CEA et coprésidente du groupe I du GIEC).

- Bilan de la journée, par Caroline Lachowsky (journaliste et productrice de l'émission *Autour de la question*, RFI).

[En replay sur http://sciencesetmedias.org](http://sciencesetmedias.org)

les avis scientifiques ? Des programmes de recherche toujours en cours alors que des actions auraient déjà dû être menées ? Un exemple : les doses journalières acceptables du BPA plusieurs fois réévaluées.

Les journalistes doivent dans certains domaines qui ne leur sont pas familiers travailler avec les scientifiques ; quelques rédactions recueillent d'ailleurs l'avis d'un panel d'experts avant d'informer sur les sujets les plus complexes. Les médias sont au final un facteur de pouvoir pour les scientifiques.

## Oser dénoncer pour le bien commun

Alerter l'opinion, en dénonçant les scandales, de santé publique, d'environnement, qui touchent des milliers de victimes (le sang contaminé, l'amiante, les algues vertes...), quelques scientifiques ou/et journalistes lanceurs d'alerte ont osé le faire, bien qu'ils aient rencontré nombre de difficultés. C'est ce qu'a fait Irène Frachon, pneumologue au CHU de Brest, en dévoilant « l'affaire du Mediator », affaire qui a éclaté après la sortie en 2010 de son livre *Mediator 150 mg : combien de morts ?* Elle y dénonçait la prise de benfluorex, commercialisé sous le nom de Mediator par les laboratoires Servier de 1976 à 2009, et accusé d'avoir causé la mort de 1 500 à 2 100 personnes [1]. Cette affaire a rencontré à ses débuts une véritable « omerta », même dans le milieu médical, ainsi qu'un cloisonnement de la presse. C'est grâce à un « bon » ministre de la santé que les choses bougeront. La justice entrera en jeu des années plus tard, avec l'assistance de scientifiques. Dans le cas du « scandale » de l'amiante, dénoncé aux politiques dès les années 1970, un quart de siècle va s'écouler

entre la prise de conscience, le délai de réaction des pouvoirs publics, confrontés aux industries de l'amiante, et son interdiction en 1997. Créé en 1982, le Comité permanent amiante (CPA) regroupait des industriels de l'amiante et des scientifiques pour mieux « gérer » les risques (non pas interdire). Pendant douze ans, la politique de santé publique en matière d'amiante a été entièrement confiée à ce comité de lobbying. Il faudra une médiatisation importante pour qu'enfin le drame soit pris en compte et qu'une décision politique en résulte [2]. Certains médias ont des journalistes d'investigation, spécialisés parfois dans un domaine précis (celui de la santé par exemple). Médecin, puis journaliste, Anne-Marie Casteret dénonçait ainsi dans un premier article « l'affaire » du sang contaminé (des hémophiles étant contaminés par le VIH lors de transfusions [3]).

Même si le scoop, qui sera l'« allumage », est conduit avec rigueur, cela n'empêche pas les ripostes telles que pressions diverses, procès en diffamation, pouvant aboutir au recul, voire au « trou noir », et l'affaire pourra ne pas déboucher. Dans tous ces exemples, la notion de transparence est absolument nécessaire, ainsi que l'absence totale de conflit d'intérêt.

## Comment résister aux pressions de tous bords ?

Dénoncer des « sujets sensibles », qu'ils soient dans les domaines de la santé, de l'environnement ou autre, n'est donc pas chose facile et nécessite conviction, courage et détermination face aux enjeux (géopolitique, économique, sociétal) qui entraînent nombre de réactions et de freins : pressions sur la rédaction, sur l'opinion, censure, non-réponses aux questions,



coupes budgétaires (publicité par exemple), pressions juridiques – menace de contentieux, attaques devant des tribunaux commerciaux (souvent incompétents) –, menaces physiques, voire arrestations... (voir encadré 1).

Journaliste indépendante, bien connue aujourd'hui pour sa dénonciation des algues vertes en Bretagne (*Algues vertes, l'histoire interdite*, qui vient de donner lieu à un film), Inès Léraud a subi nombre de pressions de toutes sortes, allant jusqu'aux menaces de mort. Au cours de diverses enquêtes, elle s'est souvent appuyée sur les scientifiques pour mener à bien ses investigations. Elle a parfois été confrontée au silence de leur part, certains ne souhaitant pas par exemple transmettre des informations susceptibles d'« affoler » le public. Ces personnes interviewées, pourtant sérieuses, participent alors à la fabrique du doute. Qui cela sert-il ? Le plus souvent les secteurs politique et économique. Il faudra alors délaissier le cadre institutionnel et se tourner vers des sources indépendantes.

Les grands médias résistent mieux ; indépendants, parfois dotés d'un comité d'éthique, d'un comité scientifique, voire d'un service juridique, il est plus facile pour eux de mener à bien leurs investigations [4].

Dans tous les cas, la vigilance impérative des sources (lecture de revues scientifiques par exemple) reste la priorité. C'est la solidité de l'enquête qui pourra apporter un nouvel éclairage et dénoncer certains propos de détracteurs « patentés ».

### Comment les journalistes et les scientifiques peuvent faire bouger les politiques

Censure ou non-prise en compte peuvent avoir de graves conséquences. Médecin urgentiste, Patrick Pelloux est venu témoigner de sa difficulté à rendre compte des effets de la canicule de 2003 et surtout à être entendu pour que des actions soient prises. Ses efforts pour alerter ont rencontré dans un premier temps un non-intérêt des politiques, mais également le blocage du service Communication du CHP. C'est grâce au travail de journalistes sérieux, et au reportage d'une équipe de télé que le Ministre de la santé, resté sur une mortalité naturelle, reviendra sur sa position. Qu'en est-il aujourd'hui, alors que la canicule est de retour ? Dans le cadre du réchauffement climatique, Patrick Pelloux prévoit l'arrivée de parasitoses, le retour du paludisme, de la dengue, du chikungunya, de véritables problèmes de santé publique non entendus par les pouvoirs publics et qui ne pourront pas être gérés par l'actuel système de santé.

Il est toujours difficile de convaincre les politiques, notamment si la mesure va contre « l'intérêt ». Car prendre des mesures implique une mise en place juridique, un budget, des impacts

(sur l'emploi par exemple). Étonnamment, lors de rencontres avec des scientifiques, il a été constaté que le discours pouvait être faussé en présence de journalistes ou d'une caméra, et que selon sa circonscription (monde agricole), l'entretien avec un député pouvait s'avérer très difficile.

Mais malgré les résistances multiples, en particulier celle des acteurs économiques, si l'information est suffisamment étayée, que l'enjeu est compris, cela peut aboutir. Les scientifiques ont compris qu'ils avaient suffisamment de poids pour mobiliser tous les acteurs médiatiques, et *in fine* atteindre les politiques. Un bel exemple est celui du système d'étiquetage Nutri-Score [5] (voir encadré 2).

Dans le cadre de leurs mandats, des politiques sont amenés à rencontrer des scientifiques ; des hauts fonctionnaires sollicitent couramment le monde académique. Le Haut Conseil pour le climat par exemple réunit des scientifiques, et son rapport est une source d'informations utile pour les journalistes. Mais pour délivrer leurs messages aux politiques (et aux décideurs), les scientifiques doivent apprendre à bien communiquer, afin de les inciter à avoir une réflexion plus profonde, et à long terme.

En ce qui concerne les sciences du climat, Valérie Masson Delmotte, forte de sa notoriété et de son expérience au sein du GIEC, a rappelé que la co-production d'un travail rigoureux a permis de faire un état des lieux précis, donnant une visibilité à l'« état scientifique ». Les moyens scientifiques ont permis d'affiner les connaissances, entraînant une montée en puissance des actions [6], d'ailleurs encore insuffisamment prises en compte.

#### Encadré 1

##### Forbidden Stories : s'allier pour lutter

« Ils ont tué le messenger, ils ne tueront pas le message. »

Fondé en 2017 par le journaliste Laurent Richard (co-fondateur de « Cash Investigation »), la plateforme Forbidden Stories propose aux journalistes menacés de mettre à l'abri leurs informations et à poursuivre leurs travaux s'ils sont menacés, emprisonnés, voire assassinés.

Depuis sa création, Forbidden Stories s'est constitué un puissant réseau de médias partenaires à travers le monde et coordonne des enquêtes collaboratives (projet Pegasus, Mining secrets...).

Ces investigations lui ont déjà valu plusieurs récompenses (George Polk Award, European Press Prize).

<https://forbiddenstories.org/fr>

## Encadré 2

### Nutri-Score : une mise en place difficile

Il aura fallu vingt ans de réflexions, neuf ministres de la santé... – la conviction sur le bien-fondé n'entraînant pas obligatoirement la prise de mesure – pour le mettre en place. Pourtant basé sur la science, ce règlement destiné à informer les consommateurs a ainsi connu une bataille difficile avec de fortes pressions, émanant en particulier des acteurs économiques (élus dans les zones d'élevage, mise en avant du terroir et du patrimoine gastronomique). Mais une très forte mobilisation sociétale (association de patients, ONG) a fini par aboutir à des mesures de santé publique et à faire plier l'industrie agro-alimentaire. Si de grands groupes refusent encore de s'y soumettre, d'autres industriels ont joué le jeu et en tirent maintenant des bénéfices (ainsi que le consommateur !).

Autrefois ministre, aujourd'hui à la direction générale de l'association Oxfam France, Cécile Dufлот a reconnu à la fois que sa position au sein du gouvernement lui avait imposé une certaine distance avec les journalistes, et que l'aspect budgétaire avait une grande importance ; en bref : que le politique ne faisait pas toujours ce qu'il souhaitait !

### De tous, qui est le bon, la brute, le truant ?

Cette journée, riche des expériences et anecdotes de nombreuses personnalités, a montré la complexité du rôle de chacun et les difficultés rencontrées pour s'informer, communiquer ou agir, surtout lorsque les enjeux font face à de puissants conflits d'intérêt. Une nouvelle forme de société s'est mise en place, où la science, relayée par les médias, est mise en lumière. Scientifiques, journalistes, politiques... un « ménage à trois » où nombreux sont engagés pour le bien commun.

Faisant ainsi le constat de l'inaction des gouvernements face à l'urgence écologique et climatique, plus de mille scientifiques de toutes disciplines, parmi lesquels une trentaine de médaillés du CNRS ou de l'Académie d'agriculture et plus de cent anciens directrices ou directeurs d'unité ont ainsi appelé dans *Le Monde* en 2020 les citoyens à la désobéissance civile et au développement d'alternatives. Ils exhortent les responsables politiques à changer radicalement notre modèle économique et productif et à prendre au sérieux les propositions de la Convention citoyenne sur le climat. Cet appel a donné lieu à la création du collectif « Scientifiques en rébellion », qui se mobilise contre l'inaction face au dérèglement climatique et à l'effondrement de la biodiversité. Devant l'hégémonie politico-économique dogmatique, le lobbying de certaines industries, les mentalités jugées techno-économiques, le collectif est convaincu que l'information scientifique seule ne suffit pas et en appelle à la mobilisation des citoyens. Avec l'efficacité d'une portée médiatique, la désobéissance civile pourrait être un mode d'action, pour agir plus rapidement. Pour ce collectif de scientifiques : c'est un devoir [7].

[1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Affaire\\_du\\_Mediator](https://fr.wikipedia.org/wiki/Affaire_du_Mediator)

[2] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Comit%C3%A9\\_permanent\\_amiante#:~:text=Le%20Comit%C3%A9%20permanent%20amiante%20%28CPA%29%20est%20une%20ancienne,du%20CPA%20%5B%20modifier%20%7C%20modifier%20le%20code%5D](https://fr.wikipedia.org/wiki/Comit%C3%A9_permanent_amiante#:~:text=Le%20Comit%C3%A9%20permanent%20amiante%20%28CPA%29%20est%20une%20ancienne,du%20CPA%20%5B%20modifier%20%7C%20modifier%20le%20code%5D) ;

<http://sante-publique.org/amiante/histoire/chsyndamiante77.htm>

[3] [www.grands-avocats.com/dossiers/affaire-du-sang-contamine](http://www.grands-avocats.com/dossiers/affaire-du-sang-contamine)

[4] [www.france.tv/france-5/vert-de-rage](http://www.france.tv/france-5/vert-de-rage)

[5] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Nutri-score>

[6] [www.lemonde.fr/planete/article/2021/10/30/climat-a-quoi-servent-les-cop-et-comment-fonctionnent-elles\\_6100417\\_3244.html](http://www.lemonde.fr/planete/article/2021/10/30/climat-a-quoi-servent-les-cop-et-comment-fonctionnent-elles_6100417_3244.html)

[7] <https://scientifiquesenrebellion.fr/>

Roselyne MESSAL,

Rédactrice en chef adjointe.

\* [redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)



### Peser, toujours peser... mais comment peser ?

À l'attention des jeunes scientifiques du Groupe de gastronomie moléculaire, de nombreux documents intitulés « Comment faire ? » ont été préparés, à propos de toutes les étapes de la recherche scientifique : la planification des expériences, la préparation des échantillons, l'analyse des échantillons, l'analyse de données, les interprétations. Ici, on considère un exemple, pour une opération importante de la chimie... puisque c'est elle qui a fondé la chimie moderne, avec l'apport du merveilleux Antoine Laurent de Lavoisier !

Au cours de leurs études, les étudiants qui suivent des cursus de science et de technologie, à l'université, dans des écoles d'ingénieurs ou dans d'autres établissements analogues, apprennent à mesurer : des volumes, des temps, des longueurs, des masses... mais l'expérience prouve que la quasi-totalité des stagiaires qui viennent dans notre groupe de recherche font les mêmes huit erreurs, quand on les invite à peser un objet à l'aide d'une balance de précision.

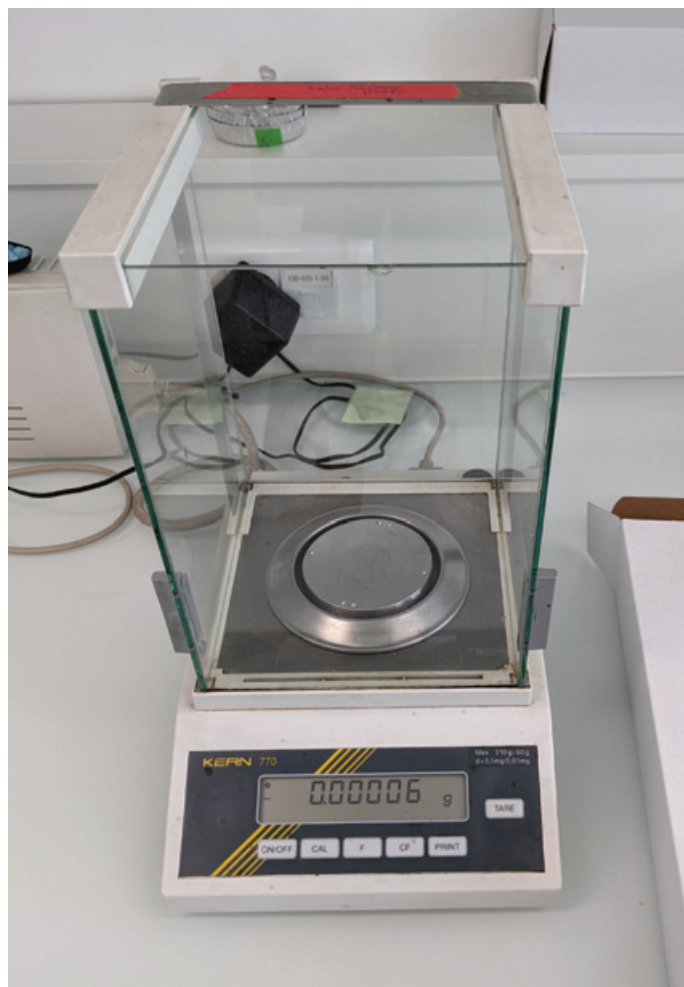
Ce constat nous a conduit à produire le document qui suit. Et, à propos de ce dernier comme pour tous les autres textes de type « Comment faire », l'idée est d'apprendre à ne pas se lancer dans un geste avant d'avoir cherché si l'on sait faire le geste, puis d'avoir vérifié que l'on sait effectivement faire le geste en confrontant son idée personnelle au document correspondant.

Avant d'examiner la pratique de la pesée, il y a lieu d'être convaincu de son importance, et l'on aura intérêt à bien comprendre :

1. Que les sciences de la nature sont définies par leur objectif et leur méthode. Pour l'objectif, il s'agit d'explorer les mécanismes des phénomènes. Pour la méthode, elle comprend les étapes suivantes [1] :

- identification d'un phénomène ;
- caractérisation quantitative du phénomène : il s'agit, comme le disait le philosophe anglais Francis Bacon (1561-1626), de tout « nombrer », de tout mesurer [2] ;
- réunion des résultats des caractérisations quantitatives (mesures) en équations (on disait naguère des « lois ») ;
- réunion de ces équations en un tout cohérent, avec l'introduction de nouveaux concepts, pour élaborer une « théorie » ; c'est là que l'on propose des mécanismes ;
- recherche de conséquences expérimentalement testables de la théorie proposée ;
- tests expérimentaux des prévisions faites.

2. Que, quand cette méthode fut mise en œuvre par Antoine Laurent de Lavoisier dans la plupart de ses travaux, il dut nombre de ses succès à l'emploi de balances de précision. Par exemple, dans ses expériences de décomposition et de synthèse de l'eau, il pesait soigneusement tous les corps qui participaient à l'expérience, gaz, liquides ou solides [3]. Et, pour ses expériences sur les bouillons de viande [4], il pesait les masses ajoutées à un densimètre, à l'aide d'une balance de précision, ce qui lui permit d'établir que les extractions à grande eau (pour une extraction) dissolvent plus de matière extractive (essentiellement de la gélatine).



3. Que la chimie gagne à faire usage de quantités de réactifs aussi faibles que possible : entre autres avantages, la microchimie limite le coût des expériences, réduit les risques (une explosion à partir d'un milligramme libère mille fois moins d'énergie qu'avec un gramme), réduit les effluents [5].

Tout cela étant posé, il faut maintenant passer à la pratique, et, ici, la proposition est de commencer par évoquer des erreurs qui ont été faites, afin de bien montrer que la pesée, même quand on utilise des balances électroniques, n'est pas exempte de difficultés : les étudiants n'ont pas à se reprocher de ne pas savoir bien faire, et, de toute façon, ce qui compte, c'est d'apprendre (comme disait Marcel Fétizon, paraphrasant le philosophe Arthur Schopenhauer, « *quelqu'un qui sait, c'est quelqu'un qui a appris* ») [6].

#### Première anecdote véridique

Le moi est haïssable, mais les anecdotes marquent les esprits et évitent de faire la morale. L'histoire a lieu en 2003, alors que j'avais fraîchement déménagé, du bâtiment C, de chimie, au bâtiment F, de physique, au Collège de France. Le laboratoire où l'on préparait les échantillons était au troisième étage, et les spectroscopies au cinquième. À l'époque, j'étudiais la

migration éventuelle de la fluorescéine dans de la viande, quand cette dernière cuit ou macère dans une solution de concentration connue en fluorescéine.

Pour une raison qui serait sans intérêt pour notre présente discussion, il fallait finalement couper la viande en lames parallèles à la surface, extraire la fluorescéine à l'éthanol, puis faire une spectroscopie de fluorescence des solutions éthanoliques de fluorescéine. Jusque-là, rien de particulier. Je faisais ce travail particulièrement soigneusement, parce que, comme cela me prend souvent, j'avais décidé que cette expérience-là serait la plus belle de toutes celles que j'aurais faites, que ce serait une sorte de petit chef-d'œuvre. Tout avait été vérifié : l'évaporation éventuelle du solvant ou, plus exactement, la vitesse à laquelle il s'évaporait, au cours des diverses étapes de l'expérience ; les dimensions de la viande, repérées par des photographies sous tous les angles ; les extractions avec l'éthanol avaient été lentes, faites du mieux possible, avec un nombre considérable de broyage successifs, et des pesées à toutes les étapes. Bref, j'avais essayé de faire « de la belle ouvrage ». Pour les spectroscopies, j'avais même décidé de faire deux gammes de solutions de fluorescéine, afin de pallier les différences de température... alors que le spectrofluorimètre était dans une pièce thermostatée. C'est dire !

Je décidais de confectionner en premier lieu une solution mère faite d'une quantité de fluorescéine pesée au centième de milligramme près (sur la meilleure de nos balances, contrôlées préalablement, bien d'aplomb, sans courant d'air, etc.), dans un volume d'éthanol parfaitement ajusté, dans une des burettes de la plus grande précision accessible (certificat du constructeur faisant foi). La burette avait été lavée et séchée (eau froide, eau chaude, acétone, ultrasons, eau distillée, éthanol...)... Là, pas de problème. Puis l'éthanol avait été ajouté avec la plus grande minutie, le ménisque affleurant le trait gravé dans le verre de la burette aussi parfaitement que possible.

Après que la burette avait été fermée, je montai vers la pièce du spectrofluorimètre, où tout avait été bien préparé pour l'expérience : les cuves, les papiers pour nettoyer les faces des cuves, les pipettes Pasteur, tout... Et je commençai à préparer les cuves, quand le téléphone sonna. Je cessai mon travail pour répondre au téléphone ; puis, la conversation finie, je repris ma burette... et je vis que le niveau avait baissé de plus de 3 cm ! Pourtant, la burette avait été bien fermée, même si le bouchon présentait une certaine souplesse. Déçu, je redescendis dans la pièce de préparation des échantillons, afin de compléter le niveau dans la burette avec de l'éthanol (la fluorescéine ne s'évaporant pas, le mal n'était pas grand), mais je n'eus pas le temps de faire ce remplissage, car il y eut un nouveau coup de téléphone. L'extraordinaire est que, reprenant la burette après cette seconde conversation, je vis le niveau de la solution exactement où je l'avais mis initialement : affleurant parfaitement la graduation de la burette !

J'ai vite compris ce qui s'était passé : nous étions en 2003, et, cet été-là, il faisait très chaud. Or la pièce des spectromètres était thermostatée, mais pas le laboratoire de préparation des échantillons. Autrement dit, la solution s'était contractée, dans la pièce refroidie du fluorimètre, d'où la diminution du niveau, et elle s'était dilatée, en revenant dans la pièce de préparation des échantillons.

De ce jour, je n'utilise quasiment plus de volumes, mais seulement des masses. D'autant que si l'on prend les burettes à pleines mains, la chaleur de celles-ci suffit à provoquer des

variations de volume (exercice : sachant que la densité de l'éthanol à 20 °C et à 37 °C est respectivement de 789,45 et 775 kg/m<sup>3</sup>, quelle différence de niveau observe-t-on dans le col d'une burette, si la section du col est de 1 cm<sup>2</sup> ?) [7] !

Oui, je ne fais plus de mesures de volumes... d'autant que les mesures de masses sont bien plus précises que les mesures de volumes. La preuve ? Ne contrôle-t-on pas les pipettes abusivement dites « de précision » en pesant les volumes qu'elles délivrent ? De surcroît, avec une pipette, on n'a pas la possibilité de confronter la quantité à un étalon, contrairement à ce que l'on peut faire avec des balances (nous y reviendrons).

Et puis imaginons que l'on veuille déposer sur une couche mince, pour une chromatographie sur couche mince quantitative (qTLC, ou CCMq), une goutte de solution à analyser. La mesure du volume d'une goutte est très difficile à faire, notamment parce que les capillaires sont terribles à utiliser : on en aura la preuve si l'on sort trois capillaires neufs d'un paquet neuf et qu'on en pose une extrémité dans de l'eau distillée : on observe qu'ils se remplissent différemment !

En revanche, si l'on pèse un capillaire vide, puis qu'on le pèse après chargement par capillarité dans la solution à analyser par TLC, et, enfin, qu'on le pèse encore après déchargement sur la plaque d'analyse, on peut connaître la masse déposée de solution à 10<sup>-5</sup> gramme près [8].

Bref, la mesure de masses est bien plus précise que la mesure de volumes. Il faut le dire partout.

## Deuxième erreur, et encore un effet de température

Ayant abandonné les mesures de volumes, il faut donc apprendre à peser, et, notamment, à ne pas peser un corps chaud. Là, je suis presque tombé dans le piège (mais il y a plus de quarante ans), alors que je m'intéressais à la cuisson du blanc d'œuf : sur la balance de précision que j'utilisais, je voyais la masse diminuer, diminuer... Était-ce l'eau du blanc d'œuf qui s'évaporait, parce que l'œuf aurait été chaud ?

Je me souvenais toutefois de très vieux livres de chimie qui m'avaient recommandé de ne pas peser quelque chose de chaud, mais les souvenirs étaient vagues, de sorte que je décidais de peser une cuillère en métal que j'avais chauffée. Et là encore, la masse ne cessait de diminuer... Or, dans ce dernier cas, il était évidemment impossible de supposer que le métal s'évaporait, en tout cas à cette vitesse.

Pour rassurer les « bons » étudiants, à savoir ceux qui craignent justement de faire une foule d'erreurs, de ne pas tout savoir, je peux témoigner que, ce jour-là, j'allais interroger des chimistes (une dizaine) d'un laboratoire que je ne citerai pas à propos de cette question, et que je ne récoltais – dans les bons cas – qu'un « *Oui, il ne faut pas peser quelque chose de chaud* ». Personne n'a pu me dire pourquoi ! En réalité, les corps chauds chauffent l'air autour d'eux, de sorte que cet air chauffé, dilaté, s'élève, accélérant ; or une accélération correspond à une réduction de pression (selon la bonne loi de Bernoulli) [9]. Et les corps se déplaçant des zones de haute pression vers les zones de basse pression, le plateau de la balance, et le corps chaud posé dessus, sont tirés vers le haut : la masse semble réduite.

Comment peser un objet chaud, alors ? Enfermons-le, par exemple, dans un récipient fermé, ou bien laissons-le refroidir dans un dessiccateur, avant de le peser. Mais, surtout, si nous sommes de ces bons étudiants soucieux de bien faire, rassurons-nous en nous souvenant que des chimistes chevronnés ignoraient la raison du phénomène.

### Troisième erreur, parce que le diable est tapi partout

La chimie et les autres sciences de la nature sont merveilleuses, notamment parce que, pour faire bien, il y a lieu de tenir compte de mille détails, de faire mille validations : le diable est caché derrière chaque geste expérimental, derrière chaque calcul, et il s'agit de le débusquer.

Pesant des masses de l'ordre du dixième de milligramme, un de mes jeunes collègues m'avait appelé à l'aide, parce qu'il obtenait des masses incohérentes, lors des trois pesées que nous faisons pour toute pesée d'un corps. Je vérifiais les sources d'erreurs habituelles : mon jeune collègue pesait-il correctement ? La porte était-elle fermée, pour éviter les courants d'air ? Une hotte ou une sorbonne aspirait-elle, créant des perturbations ? Mon collègue portait-il des gants, sur lesquels de l'électricité statique aurait perturbé la mesure ? En l'occurrence, tout était en ordre... Mais j'ai eu la chance, au cours de mon analyse de la question, de faire tomber une goutte d'eau sur le marbre où se trouvait la balance ; je l'ai aussitôt essuyée... et j'ai vu le papier absorbant noirci : le marbre était un peu sale, ce qui a fait comprendre que chaque fois que nous reposons le petit bécher de pesée sur ce marbre, il emportait avec lui une quantité de poussière pesable, et variable selon l'endroit du marbre où il était posé. Un grand nettoyage de la surface de marbre, et aussi du plateau de la balance, a réglé la question : les mesures sont redevenues cohérentes.

### Et une dernière

Comme on le voit, les sources d'erreurs sont nombreuses, du gras sur les doigts quand on a mangé un sandwich jambon-beurre et qu'on manipule sans gant et sans s'être lavé les mains (rassurez-vous : ce n'est pas à moi que cela est arrivé) à ces vibrations dues à des marteaux-piqueurs au pied du bâtiment où l'on pèse. Toutefois, cette fois, c'est une autre anecdote qui nous retiendra, parce qu'elle a conduit à une rénovation importante de nos pratiques de pesée.

Il y avait un de nos amis qui pesait, donc, et qui pesait trois fois comme il se doit quand on apprend à peser (et même après), consignait ses pesées consciencieusement dans son cahier de laboratoire. Pour son étude, comme pour toutes celles que nous faisons, il y avait ainsi des centaines de pesées (trois fois chaque, je me répète) : le bécher vide, le bécher lavé et séché, le bécher lavé et séché auquel on avait ajouté un peu de réactif, le bécher lavé, séché et vidé du réactif, etc. L'expérience durait une semaine, mais, dès le deuxième jour, des incohérences étaient apparues. L'analyse de toute la chaîne expérimentale fit apparaître que la pesée était sans doute en cause... et effectivement : la balance dérivait, jour après jour (alors qu'elle avait été contrôlée récemment).

La solution fut de changer de balance, et le cours de l'expérience reprit normalement, mais, comme pour chaque anomalie que nous rencontrons, il y avait lieu de chercher un correctif plus durable. Ce fut évidemment d'utiliser à l'avenir des « étalons » pour contrôler les balances que nous utilisons. L'étalon du laboratoire ? Il était conservé dans un coffre, mais qu'importe : à l'aide de la meilleure balance du laboratoire, confrontant la mesure à celle de l'étalon, nous avons pesé des petits objets de verre (des piluliers) qui ont été posés en permanence, à côté des balances, sur du papier absorbant (afin d'éviter des chocs), dans des bocal fermés. Chaque jour, maintenant, le premier à utiliser une balance contrôle celle-ci

à l'aide de cet étalon « secondaire » (par rapport à l'étalon principal du laboratoire).

### Encore d'autres idées

On voit ainsi que, pour peser, il y a une foule de règles à respecter... Des règles ? Plutôt que d'évoquer des contraintes, disons plutôt qu'il y a une foule d'idées précieuses à avoir, de belles pratiques à mettre en œuvre. Dans l'ordre chronologique :

- Quand on entre dans une pièce où se trouvent les balances, c'est généralement un laboratoire, de sorte que les protections habituelles (blouse, lunettes, gants) doivent être prises.

- La pièce du laboratoire doit rester ouverte (sauf quand on pèse, voir plus loin).

- Le cahier de laboratoire qui recevra les résultats de pesée doit être placé à un endroit non souillé (puisqu'il ira ensuite dans le bureau).

- Si l'on déplace les balances, elles risquent de ne plus être d'aplomb et affichent alors n'importe quoi ; on évite donc de le faire, ou bien, sinon, on le fait précautionneusement et l'on règle ensuite le niveau.

- On vérifie que la balance que l'on utilise a été contrôlée (étiquette de suivi sur la balance).

- Si l'on est le premier utilisateur de la journée, on contrôle la balance à l'aide de l'étalon secondaire.

- On prend garde aux courants d'air même imperceptibles : avec des balances précises à  $10^{-5}$  g près, il faut non seulement fermer les portes des balances (évidemment), mais il faut même, exceptionnellement, fermer la porte du laboratoire pendant la pesée... ce qui conduit à enfreindre temporairement la règle qui stipule que la porte d'un laboratoire de chimie doit toujours rester ouverte (afin que l'on puisse secourir ceux qui auraient des accidents) ; de même, si la balance est sous hotte ou sorbonne, on éteindra l'aspiration pendant la mesure (et on la rallumera sitôt les pesées faites).

- On prendra garde aux gants en plastiques : l'électricité statique fausse les mesures, à cette précision.

- On prendra garde à ne pas peser des masses trop faibles ou trop grandes. Les révisions des chapitres 41 et 1251 de l'United States Pharmacopeia (USP) en date du 1<sup>er</sup> décembre 2013 [10] stipulent que « *accurate weighing must be performed using a calibrated balance* » [une pesée précise doit être faite avec une balance étalonnée], ce qui semble évident, mais elles donnent de surcroît des indications sur des validations des balances, en termes de précision et de répétabilité, avec de nouvelles tolérances. La précision, définie par l'USP comme l'erreur systématique, doit être déterminée aux fortes masses proches du maximum de la balance (l'erreur systématique la plus grande). Les tests à des masses de moins de 5 % de la capacité maximale ne sont plus autorisés. En revanche, pour les tests de répétabilité et les déterminations de masse minimale pesable, on doit utiliser des masses plus petites que 5 % de la charge maximale. C'est là que la répétabilité est la source d'erreur dominante. On observera que, pour la première fois, on voit apparaître le terme « masse minimale » dans un document officiel de l'industrie pharmaceutique. Ce terme s'applique clairement à la masse de l'échantillon, sans inclure le récipient de tare.

- Les balances doivent être propres (utiliser le pinceau à cet effet).

- Le marbre doit être nettoyé (éviter les acides : voyez-vous pourquoi ?).

- Quand on tare (si l'on tare !), les portes des balances doivent être fermées, ainsi que la trappe supérieure. À ce propos, on pourrait discuter la question des incertitudes de mesure, avec ou sans tare (pouvez-vous calculer dans quel cas elle est supérieure?)... même si l'expérience montre que, bien souvent, on a intérêt à ne pas tarer, afin de connaître les masses à toutes les étapes, et, dans le cas – en pratique, toujours, pour des expériences un peu longues – où nous aurions oublié une pesée, de pouvoir retrouver la masse manquante par différence.

- On doit attendre la stabilisation complète de l'affichage, avant toute opération, tare ou pesée.

- Une fois la tare faite (quand on tare), on pose l'objet à peser au centre de la balance, délicatement.

- On pèse trois fois de suite le même objet : la première fois pour obtenir une pesée, la seconde fois pour avoir une confirmation, et la troisième fois pour obtenir un écart-type, en même temps que l'on a une validation, surtout en cas de désaccord entre les deux premières mesures ; et évidemment, on tare avant chaque nouvelle mesure.

- Parfois, dans une chaîne de pesées, on ne doit pas tarer, afin de réduire des incertitudes (voyez-vous pourquoi ?).

- Quand on aura fini les pesées, on ne laissera rien sur le plateau de la balance (sous peine de la fausser).

## Et pour finir

On risque d'avoir l'impression que toutes ces règles rendent l'opération de pesée très compliquée, et c'est vrai que le travail doit être minutieux, si l'on veut des mesures fiables, mais si l'on est impatient, on se souviendra que « donnée mal acquise ne profite à personne ». De surcroît, nos amis en cours de formation (nous le sommes tous) gagneront à bien comprendre que la pesée, au cours d'une recherche scientifique, n'est pas une séance de travaux pratiques où l'enjeu est d'avoir une « bonne note » : pour la recherche scientifique, nous ne sommes pas confrontés à des enseignants qui nous évaluent, mais à la Nature, dont nous voulons percer les secrets ! Et c'est ainsi que je m'étonne toujours qu'il puisse y avoir de la triche, en science : ce n'est pas en trichant que nous lèverons un coin du grand voile, n'est-ce pas ?

D'autre part, le titre de ce paragraphe est bien mal choisi, car, dans la pratique des pesées, il y a mille effets subtils à considérer, à commencer par la poussée d'Archimède, et l'on aura intérêt, même si nous n'utilisons plus les balances à plateaux, à lire les vieux manuels de chimie qui traitent de la pesée, afin de bien comprendre les subtilités de l'opération.

Pour terminer ce qui mériterait un traité tout entier, je propose la grande et vraie question de « bien faire à long terme ». Comment bien faire les pesées ? La première fois que l'on pèse, c'est passionnant, parce que l'on apprend à peser. La deuxième fois, la pesée reste intéressante, parce que l'on apprend encore. Les fois suivantes, on continue d'apprendre, et, d'ailleurs, il est intéressant de regarder l'évolution des pesées dans un cahier de laboratoire tenu par les stagiaires : on voit initialement les trois pesées de chaque objet avec une différence sur le dixième de milligramme, puis, progressivement, on voit ce chiffre être le même pour les trois pesées, tandis que le chiffre suivant fluctue encore, avant que, finalement, après des centaines, voire des milliers de pesées, nos amis obtiennent tous les chiffres identiques. L'apprentissage semble alors fait... mais alors risque de s'installer la routine, l'ennui qui naîtrait de l'uniformité...

D'où la question : quel intérêt pouvons-nous trouver à la millième pesée ? Et à toutes les suivantes ? Pour moi, j'ai ma réponse, mais je vous invite à me communiquer la vôtre.

[1] H. This, Cours de gastronomie moléculaire n° 1 : science, technologie, technique... culinaires : quelles relations ?, Quae/Belin, 2009.

[2] F. Bacon, *Nouvel Organum* (trad. F. Riaux), Charpentier, 1843.

[3] D. Fauque, La grande expérience de Lavoisier, *Pour la Science*, 2005, 336, [www.pourlascience.fr/sd/histoire-sciences/la-grande-experience-de-lavoisier-1884.php](http://www.pourlascience.fr/sd/histoire-sciences/la-grande-experience-de-lavoisier-1884.php).

[4] H. This, R. Méri, A. Cazor, Lavoisier and meat stock, *C.R. Acad. Sci., Chimie*, 2006, 11-12, p. 1511-1515.

[5] N. Cheymol, R.-E. Eastes, M. Hoff, La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale, *L'Act. Chim.*, 1998, 211, p. 10-17.

[6] G. Bram, Communication personnelle, 1995.

[7] N.A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry* (10<sup>th</sup> ed.), John Aurie Dean (ed.), McGraw-Hill, 1967.

[8] J. Valverde, M. Vignolle, H. This, Quantitative determination of photosynthetic pigments in green beans using thin-layer chromatography and flatbed scanner as densitometer, *J. Chem. Educ.*, 2007, 84, p. 1505-1507.

[9] R. Feynman, M. Leighton, R. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, 2023, [www.feynmanlectures.caltech.edu/](http://www.feynmanlectures.caltech.edu/)

[10] J. Ratcliff, M. Huber, *Complying with Revised Weighing Guidelines*, Pharmaceutical Technology Europe, 2014, p. 94-98.

**Hervé THIS,**

Directeur du Centre international de gastronomie moléculaire et physique, INRAE-AgroParisTech, Palaiseau.

\* [herve.this@agroparistech.fr](mailto:herve.this@agroparistech.fr)



Toute l'actualité de la  
Société Chimique de France

et bien plus...

**[societechimiquedefrance.fr](http://societechimiquedefrance.fr)**

### Vers la synthèse de réducteurs renouvelables à base de silicium

**Résumé** Faciliter l'émergence d'une économie circulaire du carbone, dans laquelle des déchets tels que le CO<sub>2</sub> ou les résidus de la biomasse sont des matières premières, nécessite l'utilisation de réducteurs efficaces et recyclables, capables de convertir des liaisons C–O en liaisons C–H et C–C. À cette fin, de nouvelles méthodes de production de réducteurs silylés ont été explorées, permettant de s'affranchir de l'utilisation d'hydrures métalliques dont la production est très énergivore. Les formiates de silicium, obtenus à partir d'acide formique, sont une nouvelle classe de mimes d'hydrosilanes. Alternativement, la synthèse d'hydrosilanes vrais a pu être réalisée par hydrogénolyse catalytique de chlorosilanes, en utilisant H<sub>2</sub> comme source d'hydrure.

**Mots-clés** Hydrosilanes, H<sub>2</sub>, catalyse homogène, mécanismes réactionnels, calculs DFT.

**Abstract** A step closer to the synthesis of renewable reductants based on silicon

Facilitating the emergence of a carbon circular economy, in which wastes such as CO<sub>2</sub> or biomass residues are raw materials, requires the use of efficient and recyclable reductants, capable of converting C–O bonds into C–H and C–C bonds. To this end, new methods for the production of silylated reductants have been explored, circumventing the use of metal hydrides whose production is highly energy intensive. Silicon formates, obtained from formic acid, are a new class of hydrosilane surrogates. Alternatively, the synthesis of genuine hydrosilanes could be achieved by catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes, using H<sub>2</sub> as the hydride source.

**Keywords** Hydrosilanes, H<sub>2</sub>, homogeneous catalysis, reaction mechanisms, DFT calculations.

L'addition de notre société aux ressources carbonées fossiles conduit notamment à une accumulation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère avec les graves conséquences environnementales que cela implique [1]. Plus de 95 % des produits organiques industriels sont obtenus à partir des hydrocarbures issus du pétrole et du gaz naturel [2]. L'économie du carbone est ainsi linéaire et suit une voie oxydante dans laquelle l'introduction de fonctions chimiques est réalisée par l'oxydation de liaisons C–H et C–C, pour conduire à des produits utiles tels que les plastiques dont l'ensemble des atomes de carbone finiront minéralisés sous la forme de CO<sub>2</sub> (figure 1). Dans la perspective d'une économie circulaire, plus vertueuse, il est nécessaire de développer de nouvelles voies pour transformer les ressources carbonées les plus oxydées telles que le CO<sub>2</sub>, la biomasse ou les déchets plastiques. Ce schéma circulaire du carbone reposera sur la réduction des liaisons C–O en liaisons C–H et C–C, pour exploiter pleinement ces matières premières oxygénées renouvelables.

Si le développement de la pétrochimie s'est appuyé sur la conception de méthodes d'oxydation efficaces capables de fonctionnaliser les hydrocarbures, un nombre plus restreint d'applications impliquant une réduction chimique a vu le jour. Dans le domaine des technologies fossiles, le choix du donneur d'électrons ou d'hydrures, c'est-à-dire du réducteur, est principalement déterminé par son coût, sa réactivité et sa facilité de manipulation. Ainsi, le dihydrogène est utilisé avec succès à l'échelle de la mégatonne pour la valorisation des combustibles fossiles ou comme composant du gaz de synthèse dans les procédés Fischer-Tropsch et oxo. En revanche, les hydrures d'aluminium et de bore sont préférés pour la réduction des produits chimiques à des échelles industrielles petites à moyennes, en raison de leur grande réactivité [3]. Cependant, dans un contexte d'économie circulaire, les considérations énergétiques et de recyclabilité doivent également guider la conception des stratégies de réduction et, dans cette optique, nous avons initié un programme de recherche visant à élaborer des réducteurs recyclables, sélectifs et

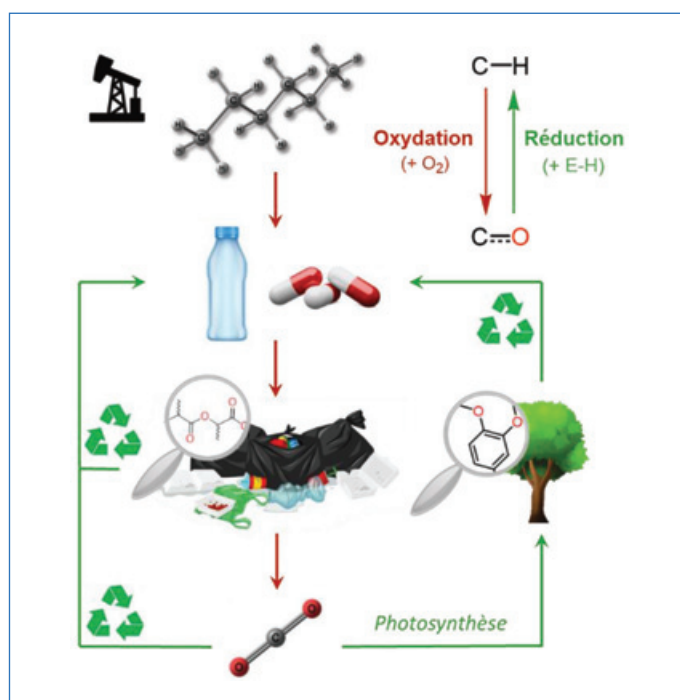


Figure 1 - Place des procédés de réduction pour permettre une économie circulaire du carbone, basée sur le recyclage de matières premières oxygénées.

efficaces énergétiquement, pour la conversion des composés organiques dérivés du CO<sub>2</sub>, de la biomasse ou des déchets plastiques. L'approche de ce travail est détaillée ici, en se focalisant sur des réducteurs à base de silicium.

#### Quel cahier des charges pour un réducteur chimique efficace ?

On peut dire que les hydrures d'éléments du groupe principal tels que NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> ou NaAlH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (sodium bis(2-méthoxyéthoxy)aluminium = Red-Al®) sont les réactifs



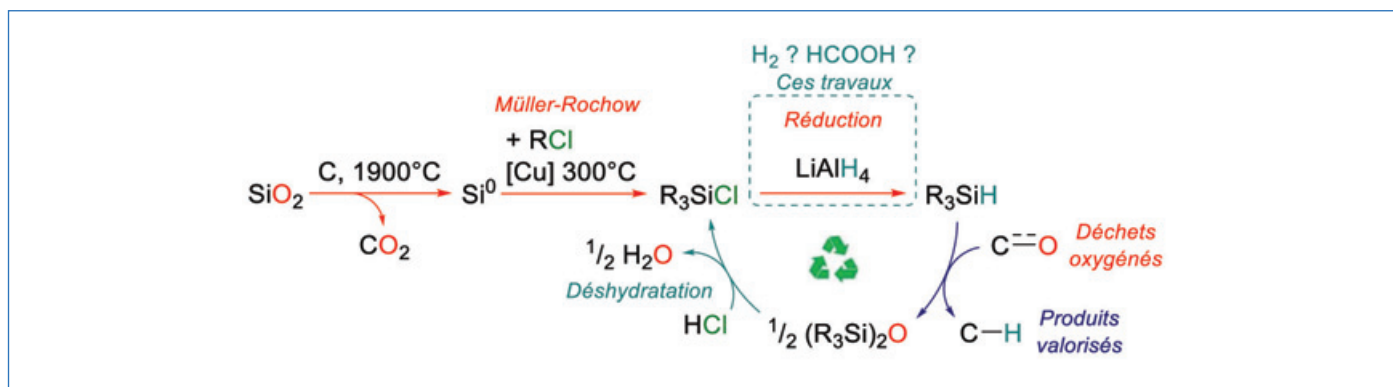
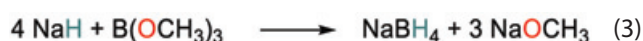
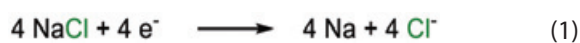


Figure 2 - Voie actuelle de synthèse des hydrosilanes, incluant la réduction carbothermique de la silice puis l'oxydation de Si(0) par le procédé Müller-Rochow pour l'obtention de chlorosilanes réduits ensuite par des hydrures d'aluminium (en rouge), et stratégie renouvelable pour l'utilisation et la synthèse des hydrosilanes, à partir de dihydrogène, ou de leurs mimes, à partir d'acide formique (en bleu).

les plus polyvalents en chimie de la réduction [4]. Ces composés sont en effet facilement disponibles dans le commerce et capables de réduire une large gamme de carbonyles, d'époxydes, d'amides, d'esters et d'acides carboxyliques, y compris à la température ambiante et en l'absence de catalyseur. Néanmoins, cet avantage cinétique a un prix, énergétique. D'un point de vue thermodynamique, la formation de liaisons C-H par réduction de CO<sub>2</sub> ne nécessite qu'un faible apport d'énergie et les potentiels redox des couples CO<sub>2</sub> impliquant l'acide formique, le CO, l'acide oxalique, le méthanol ou le méthane se situent tous dans une gamme de 0,17 à - 0,47 V à pH = 0 vs ESH [5]. En revanche, le potentiel d'oxydation de LiAlH<sub>4</sub> est très négatif, avec  $E_{(Al^{3+}/AlH_4^-)}^0 = -1,78 \text{ V vs ESH}$  [6]. En d'autres termes, la réduction du CO<sub>2</sub> avec LiAlH<sub>4</sub> se déroule avec une surtension d'environ 1,3 V, alors qu'une différence de 100 mV entre les potentiels suffirait à assurer une réaction quantitative. Le potentiel d'oxydation de NaBH<sub>4</sub> est mieux aligné avec ceux des couples du CO<sub>2</sub> ( $E_{(B(OH)_4^-/BH_4^-)}^0 = -1,24 \text{ V à pH} = 14$  et  $E_{(B(OH)_3/BH_4^-)}^0 = -0,48 \text{ V à pH} = 0 \text{ vs ESH}$ ) [6]. Pourtant, NaBH<sub>4</sub> est actuellement produit par les procédés Brown-Schlesinger [7] ou Bayer [8] qui reposent sur l'électrolyse énergivore de NaCl, en appliquant des surtensions importantes pour obtenir du sodium métallique ( $E_{(Na^+/Na)}^0 = -2,71 \text{ V vs ESH}$ ) (éq. 1). Ainsi, le coût énergétique de production de NaBH<sub>4</sub> est nettement supérieur à l'énergie fournie par le NaBH<sub>4</sub> comme réducteur :



Un autre inconvénient limite l'utilisation de LiAlH<sub>4</sub> ou NaBH<sub>4</sub> dans la conversion à grande échelle du CO<sub>2</sub> ou d'autres matières premières renouvelables : la réduction des substrats oxygénés avec ces donneurs d'hydrure produit, après une étape commune d'hydrolyse, une quantité stœchiométrique de sels de bore et d'aluminium oxydés, qui ne sont recyclables en hydrures qu'au prix de coûts énergétiques élevés.

Les enseignements tirés des hydrures des éléments du groupe principal nous permettent de mieux définir le cahier des charges d'un réducteur idéal pour la réduction des liaisons C=O et C-O dans les matières premières carbonées renouvelables ou leurs dérivés, à savoir les dérivés d'acide carboxylique ou les carbonyles :

- D'un point de vue thermodynamique, un donneur d'hydrure (noté E-H) doit présenter un potentiel redox à peine plus

négatif que le potentiel redox des liaisons C-O et C=O typiques. Dans ce qui suit, nous proposons de sélectionner des donneurs d'hydrure avec  $E_{(E-O/E-H)}^0 > -0,5 \text{ V vs ESH}$ .

- Une liaison E-H polarisée est également souhaitable pour améliorer les taux de transfert d'hydrure soit directement vers l'oxydant organique, soit vers le catalyseur. Ce paramètre cinétique peut être réglé en changeant la nature de l'élément E et/ou les substituants sur E : un atome plus électropositif affaiblit la liaison E-H et augmente son caractère hydrure (donneur de H<sup>+</sup>) et, en même temps, renforce la liaison E-O et améliore ainsi l'affinité de E envers l'oxygène.

- Enfin, les méthodes de recyclage des produits secondaires E-O oxydés vers les réactifs de départ E-H doivent être facilement disponibles, avec une faible surtension, pour garantir l'économie d'atomes et l'efficacité énergétique de l'ensemble du processus.

Dans le cadre de la chimie du silicium, les hydrosilanes – de formule R<sub>3</sub>SiH – sont des réducteurs polyvalents. Bien que majoritairement utilisés dans l'industrie pour la synthèse de polymères siliconés, les hydrosilanes sont des réducteurs doux utilisés en synthèse organique pour la conversion sélective de nombreux groupements fonctionnels [9]. Ils se sont également révélés efficaces pour la valorisation des ressources carbonées oxydées à travers des réactions de dépolymérisation de plastiques, de la biomasse ou encore de réduction du CO<sub>2</sub> [10-14]. Leur hydrolyse conduit à la formation de dihydrogène. Cette réaction a notamment été étudiée pour le stockage ou le transport de ce gaz sous la forme de vecteur liquide ou solide [15]. Cependant, la production des hydrosilanes dépend du procédé Müller-Rochow qui est très énergivore en raison des températures élevées et de l'utilisation de silicium élémentaire [16-17] (figure 2). De plus, la régénération d'hydrosilanes à partir des chlorosilanes nécessite l'emploi d'un réducteur fort tel que LiAlH<sub>4</sub>. Dans une perspective d'économie circulaire, une méthode idéale serait la conversion des siloxanes, sous-produits des hydrosilanes après la valorisation des déchets oxygénés, en hydrosilanes. Une telle réaction impliquerait la formation d'eau comme sous-produit potentiellement incompatible avec l'hydrosilane. Pour pallier cette limitation, les siloxanes peuvent être déshydratés en chlorosilanes à l'aide d'acide chlorhydrique [18-20]. Un tel recyclage n'est actuellement pas efficace car la dernière étape de réduction nécessite des hydrures métalliques énergétiquement coûteux. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles voies de synthèse efficaces des hydrosilanes à partir de chlorosilanes. Dans cette approche, notre laboratoire a

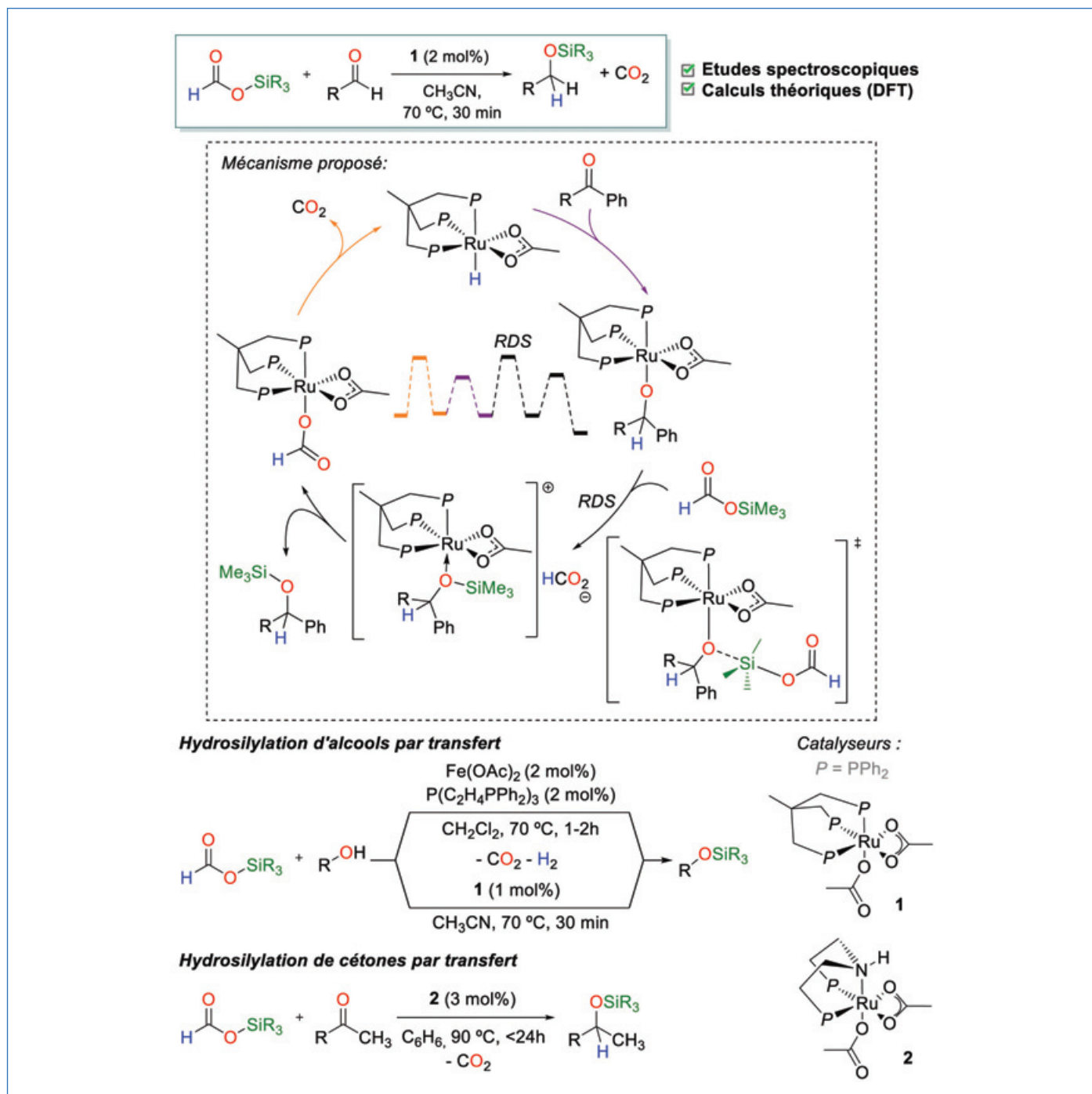
développé deux axes de recherche : le premier est basé sur l'utilisation de nouveaux mimes d'hydrosilanes, les formiates de silicium, et le second est basé sur la préparation d'hydrosilanes à partir de dihydrogène. En effet, l'acide formique comme l'hydrogène peuvent être obtenus à partir de ressources renouvelables, notamment par électrolyse du CO<sub>2</sub> ou de l'eau.

### Les formiates de silicium, des mimes d'hydrosilanes

Pour surmonter les inconvénients liés à la synthèse des hydrosilanes, une option consiste à utiliser des substituts d'hydrosilanes. À cet égard, nous avons développé une nouvelle gamme de mimes d'hydrosilanes sous la forme de formiates de silicium (ou formoxysilanes) – de formule R<sub>3</sub>SiOCHO –

et qui peuvent être obtenus à partir de chlorosilanes et d'acide formique. L'acide formique (HCO<sub>2</sub>H) possède en effet un potentiel redox proche de celui des hydrosilanes ( $E_{(CO_2/HCO_2H)}^0 = -0,11 \text{ V}$  ;  $E_{(SiO_2/SiH_4)}^0 = -0,57 \text{ V vs ESH}$ ) [4] et peut être obtenu par électroréduction de CO<sub>2</sub> dans des conditions douces [21-22]. Nous avons donc pensé que ce réducteur serait une source d'hydrure intéressante pour accéder à de nouveaux substituts d'hydrosilanes.

En présence d'un catalyseur au ruthénium bien défini, les formiates de silicium sont capables de mimer le comportement des hydrosilanes vrais et favorisent la réduction chimio-sélective d'une variété d'aldéhydes, via une hydrosilylation par transfert, pour former les alcoolates de silicium correspondant [23] (figure 3). Le seul sous-produit obtenu est le CO<sub>2</sub> dont la formation en phase gazeuse représente la force motrice de



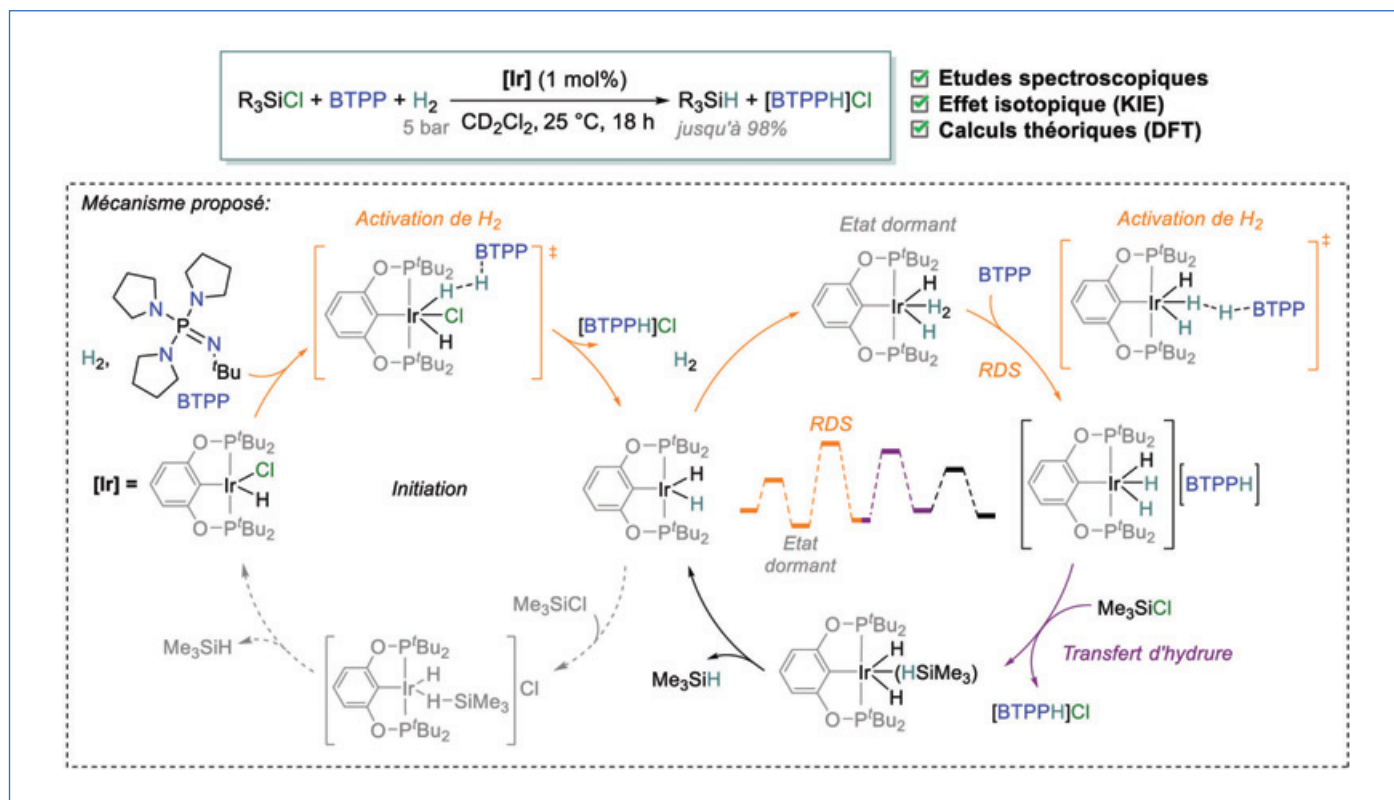


Figure 4 - Mécanisme proposé de l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes, soutenu par des expériences stœchiométriques, des études cinétiques et des calculs théoriques. Enthalpies libres :  $\Delta G$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) calculées par DFT : PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, mobile H), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : dichlorométhane). Le chemin réactionnel est représenté dans le cycle de droite.

la réaction. Des études mécanistiques, réalisées sur la base de calculs de chimie quantique (DFT) et d'études cinétiques et spectroscopiques, ont permis de montrer que le mécanisme de cette réaction reposait sur une séquence d'étapes de décarboxylation/insertion/transmétallation au cours desquelles le ligand formiate (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) est transféré du silicium au métal (Ru). Ce dernier est capable de décarboxyler le formiate pour conduire à un hydruire métallique, responsable de la réduction de l'aldéhyde. Cette réactivité n'est pas limitée aux aldéhydes et peut être transposée avec succès aux cétones, mais aussi à la silylation des liaisons O-H dans les alcools, à condition de changer la nature du catalyseur [24-26] (figure 3).

## Synthèse d'hydrosilanes par hydrogénation catalytique

### Choix rationnel d'une base en tant que force motrice de l'hydrogénolyse

Une stratégie émergente pour une synthèse plus vertueuse des hydrosilanes est basée sur l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes et de leurs analogues (Si-X). Elle consiste à utiliser le dihydrogène (H<sub>2</sub>) pour générer des liaisons Si-H à partir de Si-X. Cette réaction génère également l'acide HX comme sous-produit. Elle n'est pas thermodynamiquement favorable puisque les hydrosilanes sont plus réducteurs que H<sub>2</sub> ( $E^0 \approx -0,5 < 0 \text{ V vs ESH}$ ;  $\Delta G^0 > 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me}_3\text{SiH} + \text{HCl}$ ). La présence d'une base dans le milieu peut permettre de surmonter ce problème. La protonation de cette base constituerait la force motrice de la réaction, en formant un sel [baseH]X. Pourtant, il est nécessaire qu'elle n'interagisse pas avec le chlorosilane de départ pour maintenir la réactivité de ce dernier. Ainsi, la triéthylamine (NEt<sub>3</sub>) n'est pas assez basique pour favoriser le bilan thermodynamique

de formation de Me<sub>3</sub>SiH et, si la guanidine TBD (1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-ene) est suffisamment basique, elle est également nucléophile et piège le chlorosilane sous la forme d'un adduit. Pour l'empêcher, nous avons utilisé des bases suffisamment encombrées stériquement tout en conservant une forte basicité (pKa élevé). C'est ainsi que le phosphazène BTPP (*tert*-butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane, figure 4), de la famille des superbases organiques, a été choisi pour cette réaction. La formation de produits silylés inertes via une S<sub>N</sub>2 est alors très défavorisée ( $\Delta G^0 = +16,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). De plus, la réaction d'hydrogénolyse des chlorosilanes obtenue est légèrement exergonique ( $\Delta G^0 = -3,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{H}_2 + \text{BTPP} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiH} + [\text{BTPPH}]\text{Cl}$ ), ce qui indique une très bonne efficacité énergétique de cette approche.

### Hydrogénolyse de chlorosilanes en hydrosilanes par catalyse organométallique

Une fois la base appropriée choisie, elle doit être combinée avec un catalyseur efficace. Les deux systèmes catalytiques récents à base de métaux nobles (Ir, Ru) décrits dans la littérature sont performants pour l'hydrogénolyse des triflates de silyles ou de iodosilanes (X = OTf, I) en présence d'amines. Cependant, aucune hydrogénolyse efficace des chlorosilanes n'avait jusqu'alors été décrite [27-29]. Pourtant, les chlorosilanes sont des précurseurs de choix, et actuellement utilisés industriellement pour la synthèse des hydrosilanes car ils présentent l'avantage d'être très disponibles. Notre regard s'est tourné vers les complexes pinceurs d'iridium. Ils sont non seulement capables d'activer la liaison H-H du dihydrogène mais également les liaisons Si-H des hydrosilanes [30] (figure 5). Or, selon le principe de micro-réversibilité [31], cet acte élémentaire est possible dans les deux sens. Un transfert d'hydruire d'iridium vers l'atome de silicium (en sphère

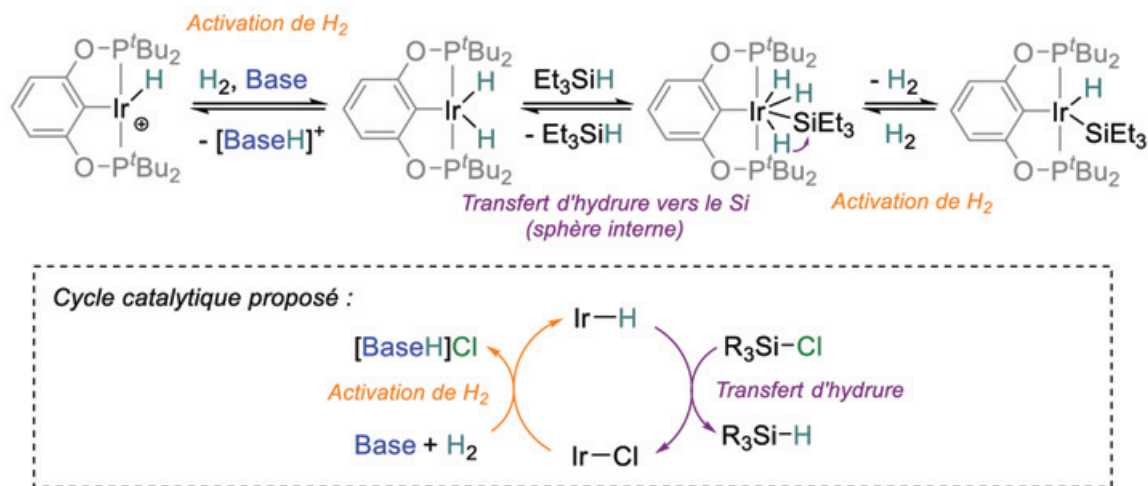


Figure 5 - Activation de liaisons H-H et Si-H par un complexe pinceur d'iridium (haut) et cycle catalytique proposé pour l'hydrogénolyse des chlorosilanes (bas).

interne) avec la libération d'un hydrosilane serait donc possible. L'activation de H<sub>2</sub> et le transfert d'un hydrure vers le silicium permettent ainsi d'envisager un cycle catalytique cohérent pour la synthèse des hydrosilanes.

Après quelques étapes d'optimisation, un rendement de 98 % (TOF ≈ 5 h<sup>-1</sup>, échelle de 0,1 mmol) a été obtenu pour la synthèse de Me<sub>3</sub>SiH à partir de Me<sub>3</sub>SiCl sous H<sub>2</sub> (5 bar) et après 18 h de réaction à température ambiante (figure 4) [32]. La réaction a pu être transposée à d'autres alkylsilanes tels que Et<sub>3</sub>SiH ; cependant les arylsilanes n'ont montré aucune réactivité dans ces conditions. La synthèse sélective de Me<sub>2</sub>SiHCl a pu être réalisée avec un rendement de 54 % à partir de Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, qui est d'une grande importance industrielle car ce composé est un précurseur bifonctionnel pour la synthèse et la fonctionnalisation de polymères [9].

D'un point de vue mécanistique, des expériences stœchiométriques ont été menées pour mettre en évidence les espèces impliquées dans cette réaction, et complétées d'études cinétiques et théoriques (figure 4). L'activation de H<sub>2</sub> est possible en présence du pré-catalyseur et de la base BTTPP et conduit à la formation d'un complexe dihydride d'iridium. Pourtant, ce complexe n'est pas capable de transférer un hydrure vers les chlorosilanes ( $\Delta G^0 > 30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Une activation supplémentaire de H<sub>2</sub> est possible dans les conditions expérimentales : en présence d'une base très forte telle que la BTTPP, un complexe trihydride anionique peut se former, dont la réactivité vis-à-vis de Me<sub>3</sub>SiCl conduit à l'hydrosilane attendu. Les calculs théoriques et les observations expérimentales supportent un tel mécanisme où deux activations de H<sub>2</sub> sont nécessaires. La deuxième est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction (RDS, « rate-determining step »). La cohérence théorie/expérience a été soulignée par un effet isotopique cinétique (D<sub>2</sub>) mesuré de 1,26 en parfaite adéquation avec la valeur de 1,30 obtenue par les calculs théoriques. Enfin, il est intéressant de noter que le cycle catalytique ne fait intervenir que des espèces d'iridium(III) sans changement de degré d'oxydation du métal.

## Une seconde génération de catalyseurs à base de bore pour remplacer l'iridium

La principale limitation du système décrit précédemment est l'utilisation d'iridium, un métal très rare et donc très coûteux.

Son extraction est polluante et nécessite d'importantes quantités d'énergie [33] ; c'est pourquoi nous avons cherché à nous affranchir de l'utilisation de ce métal. La grande force des catalyseurs à base de métaux (nobles) est leur capacité de changer de degré d'oxydation, qui facilite des réactions parfois impossibles sans métaux. Sachant que le cycle catalytique avec l'iridium ne mettait pas en jeu de chimie redox, nous nous sommes tournés vers une stratégie sans métaux. La première difficulté à surmonter avec un système catalytique sans métaux est l'activation de H<sub>2</sub>. Cependant, le groupe de Stephan a fait une découverte remarquable dans ce domaine en 2006 avec l'introduction des paires de Lewis frustrées [34]. Elles consistent en la combinaison d'un acide et d'une base de Lewis suffisamment encombrés stériquement pour ne pas former d'adduit en solution. Ces systèmes se sont révélés particulièrement efficaces pour l'activation de H<sub>2</sub>, notamment les boranes en présence de bases azotées. En s'inspirant de ce type de réactivité, nous avons cherché un borane capable de catalyser efficacement l'hydrogénolyse des chlorosilanes. Le phosphazène BTTPP utilisé dans la partie précédente a été combiné avec différents boranes acides de Lewis (figure 6). Des boranes faiblement acides de Lewis semblaient être de bons candidats puisqu'après activation de H<sub>2</sub>, le borohydride résultant n'en serait que plus réactif. De plus, les borohydrides sont connus pour réduire efficacement les hydrosilanes [35]. L'hydricité  $\Delta G_{H^-}$  est un paramètre qui permet de quantifier la stabilité d'un hydrure et qui est défini par l'enthalpie libre de la réaction E-H → E<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>. C'est en jouant sur ce paramètre d'hydricité avec différents boranes ( $\Delta G_{H^-}$  : 36 à 26 kcal.mol<sup>-1</sup>) [36] que nous avons identifié un catalyseur efficace. En effet, plus l'hydricité est grande, plus il est aisé de générer le borohydride (par activation de H<sub>2</sub>) mais, en contrepartie, l'aptitude au transfert d'hydrure diminue. Si l'on prend les cas extrêmes, BPh<sub>3</sub> qui possède la plus grande hydricité ne conduit qu'à un rendement de 20 % en 24 h car le transfert d'hydrure est trop lent. Le cathécolborane (CatBH) possède la plus faible hydricité et est donc potentiellement le meilleur agent de transfert d'hydrure, mais aucune réaction n'est observée car l'activation de H<sub>2</sub> est trop difficile. Le dicyclohexylborane et même l'analogue chloroborane Cy<sub>2</sub>BCl se sont révélés être les meilleurs catalyseurs. En effet, leur hydricité est particulièrement adaptée aux deux étapes du cycle catalytique. Des hydrosilanes ont été synthétisés avec d'excellents rendements,

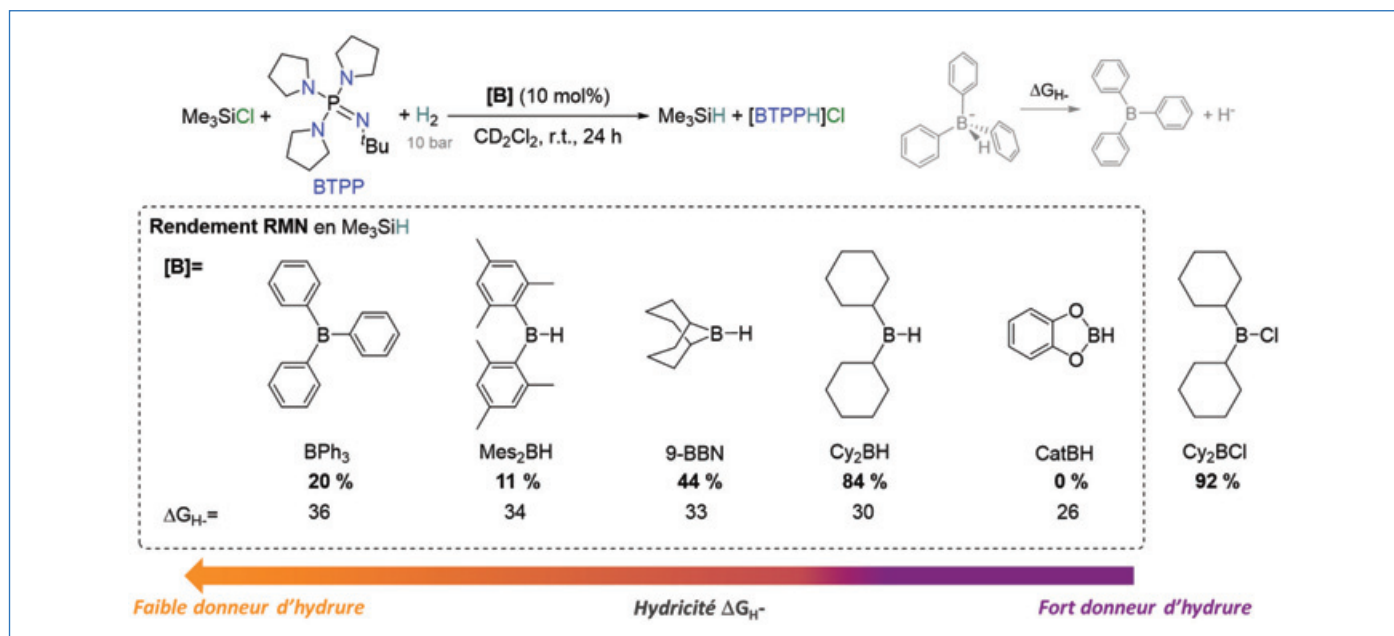


Figure 6 - Criblages de catalyseurs boranes pour l'hydrogénolyse de Me<sub>3</sub>SiCl et hydricité des hydrures correspondants.

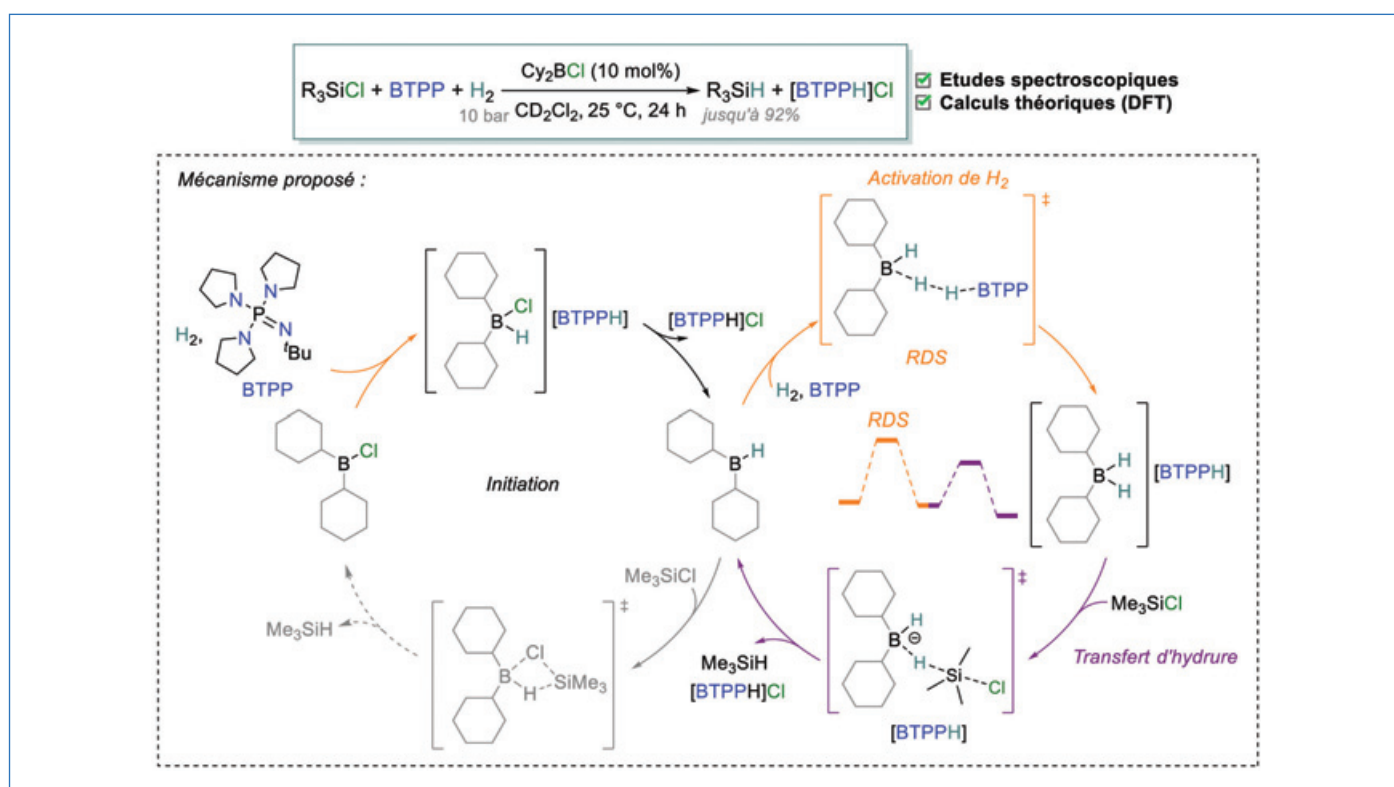


Figure 7 - Mécanisme proposé pour l'hydrogénolyse organocatalytique des chlorosilanes, soutenu par des expériences stœchiométriques et des calculs théoriques. Enthalpies libres : ΔG (kcal.mol<sup>-1</sup>) calculées par DFT : M06-2X/6-311G(d,p), SMD (solvant : dichlorométhane). Le chemin réactionnel est représenté dans le cycle de droite.

jusqu'à 92 % (TOF ≈ 0,4 h<sup>-1</sup>, échelle de 0,1 mmol), à partir des chlorosilanes et de H<sub>2</sub> (figure 7). À noter que la synthèse des arylsilanes a été possible et Ph<sub>3</sub>SiH a été obtenu avec un rendement de 86 %. Le catalyseur à base de bore est plus efficace que celui à base d'iridium dans ce cas. Le très important Me<sub>2</sub>SiHCl a également été obtenu sélectivement avec un rendement de 59 % à partir du dichlorosilane correspondant. Des expériences stœchiométriques ont été menées, comme précédemment, pour étudier le mécanisme de la réaction. Le pré-catalyseur Cy<sub>2</sub>BCl permet l'activation de H<sub>2</sub> pour conduire à l'hydroborane correspondant avec la formation concomitante du phosphazénium [BTPPH]Cl. Un parallèle

frappant avec la partie sur le catalyseur d'iridium a ensuite été découvert puisque le simple borane Cy<sub>2</sub>BH, produit de la première activation de H<sub>2</sub>, ne transfère pas son hydrure au silicium (figure 7). Une seconde activation de H<sub>2</sub> est nécessaire pour générer un borohydrure Cy<sub>2</sub>BH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ce dernier n'a cependant pas été observé mais a pu être synthétisé selon la procédure du groupe de Kempner, employant comme dans le cas de l'iridium une base de Verkade plus forte [37]. L'espèce R<sub>2</sub>BH<sub>2</sub><sup>-</sup> obtenue s'est révélée très efficace pour générer l'hydrosilane désiré à partir du chlorosilane correspondant. Des calculs théoriques ont conforté ces observations expérimentales où deux activations de H<sub>2</sub> sont bien

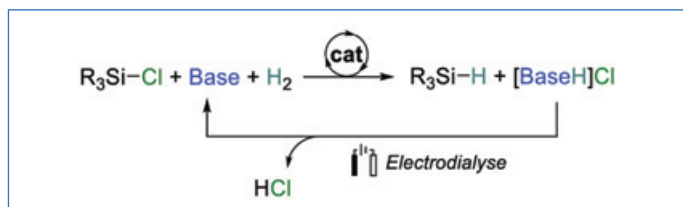


Figure 8 - Recyclage de la base par électrodialyse.

nécessaires, la deuxième étant également l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

## Vers des hydrosilanes renouvelables

Différentes voies de synthèse catalytique d'hydrosilanes ou de leurs mimes ont été découvertes, par réaction de chlorosilanes en utilisant  $H_2$  ou l'acide formique. Ce travail ouvre la voie à une synthèse plus vertueuse de ces agents réducteurs doux, particulièrement intéressants dans le cadre de la valorisation de matières premières carbonées oxygénées. Une approche rationnelle a permis de mieux comprendre les mécanismes de ces réactions mais aussi d'optimiser les paramètres clés pour les rendre plus efficaces. Des optimisations sont encore nécessaires pour améliorer ces systèmes (e.g. TOF, TON, mise à l'échelle, isolation des hydrosilanes, stabilité du catalyseur ou son recyclage). De plus, pour qu'un bilan énergétique complet puisse être effectué, il est nécessaire de développer les dernières étapes des cycles envisagés dans la figure 2 (vide supra), à savoir le recyclage du sous-produit [baseH]X dans le cadre de l'hydrogénolyse et la régénération des chlorosilanes par déshydratation de siloxanes  $(R_3Si)_2O$  avec HCl. Une possibilité qui devra encore être explorée est d'utiliser l'électrodialyse pour reformer la base libre et HCl (figure 8). L'électrodialyse est un procédé qui se distingue pour effectuer un tel recyclage puisqu'il a été appliqué avec succès au recyclage de sels d'ammonium en ammoniacque [38].

Les auteurs remercient le CEA, l'Université de Paris-Saclay, le CNRS, l'ANR et l'ERC pour le financement de ces travaux.

- [1] Rapport spécial du GIEC sur le changement climatique, **2019**, [www.ipcc.ch/sr15](http://www.ipcc.ch/sr15).
- [2] A.F. Pales, P. Levi, "The future of petrochemicals", Rapport de l'International Energy Agency (IEA), **2018** ([www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals](http://www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals)).
- [3] J. Magano, J.R. Dunetz, Large-scale carbonyl reductions in the pharmaceutical industry, *Org. Process Res. Dev.*, **2012**, *16*, p. 1156-84.
- [4] F.A. Carey, R.J. Sundberg, in *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis*, F.A. Carey, R.J. Sundberg (eds), Springer, **2007**, p. 367-471.
- [5] L'ensemble des potentiels redox cités sont donnés à pH = 0 par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et ont été calculés sur la base des données NIST (<http://webbook.nist.gov>).
- [6] S.G. Bratsch, Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, *18*, 1.
- [7] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt *et al.*, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, p. 215-219.
- [8] G. Broja, W. Schlabacher, Process for the production of alkali metal borohydrides, US 3259474, **1959**.
- [9] B. Marciniak (ed.), in *Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, **2009**, p. 159-288.
- [10] L. Monsigny, J.-C. Berthet, T. Cantat, Depolymerization of waste plastics to monomers and chemicals using a hydrosilylation strategy facilitated by Brookhart's iridium(III) catalyst, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*, p. 10481-488.
- [11] L. Monsigny, E. Feghali, J.-C. Berthet, T. Cantat, Efficient reductive depolymerization of hardwood and softwood lignins with Brookhart's iridium(III) catalyst and hydrosilanes, *Green Chem.*, **2018**, *20*, p. 1981-86.
- [12] E. Feghali, G. Carrot, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, Convergent reductive depolymerization of wood lignin to isolated phenol derivatives by metal-free catalytic hydrosilylation, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, p. 2734-43.
- [13] J. Chen, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E.Y.-X. Chen, Selective reduction of  $CO_2$  to  $CH_4$  by tandem hydrosilylation with mixed Al/B catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 5321-33.

- [14] M. Rauch, Z. Strater, G. Parkin, Selective conversion of carbon dioxide to formaldehyde via a bis(silyl)acetal: incorporation of isotopically labeled  $C_1$  moieties derived from carbon dioxide into organic molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, p. 17754-762.
- [15] J.M. Brunel, Polysilanes: the grail for a highly-neglected hydrogen storage source, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, *42*, p. 23004-009.
- [16] W. Kalchauer, B. Pachaly, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2008**, p. 2635-47.
- [17] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2000**, p. 638-674.
- [18] J.M. Roberts, D.V. Eldred, D.E. Katsoulis, Synthesis of  $SiCl_4$  from gaseous HCl and  $Si(OMe)_4$ . Reaction development and kinetic studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, *55*, p. 1813-18.
- [19] U. Scheim, R. Lehnert, A. Porzel, K. Rühlmann, Synthesis of siloxanes: XII. Cleavage of siloxanes by hydrogen chloride, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *356*, p. 141-149.
- [20] P.A.D. Giorgio, W.A. Strong, L.H. Sommer, F.C. Whitmore, Preparation of triethylchlorosilane from ethyl orthosilicate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, p. 1380.
- [21] X. Lu, D.Y.C. Leung, H. Wang, M.K.H. Leung, J. Xuan, Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid, *ChemElectroChem*, **2014**, *1*, p. 836-849.
- [22] R. Wölfel, N. Taccardi, A. Bösmann, P. Wasserscheid, Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen, *Green Chem.*, **2011**, *13*, p. 2759-63.
- [23] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, Silyl formates as surrogates of hydrosilanes and their application in the transfer hydrosilylation of aldehydes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 14096-100.
- [24] C. Chauvier, T. Godou, T. Cantat, Silylation of O-H bonds by catalytic dehydrogenative and decarboxylative coupling of alcohols with silyl formates, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, p. 11697-700.
- [25] T. Godou, C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, Iron-catalyzed silylation of alcohols by transfer hydrosilylation with silyl formates, *Synlett*, **2017**, *28*, p. 2473-77.
- [26] R.M. Romero, N. Thyagarajan, N. Hellou, C. Chauvier, T. Godou, L. Anthore-Dalion, T. Cantat, Silyl formates as hydrosilane surrogates for the transfer hydrosilylation of ketones, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, p. 6308-11.
- [27] T. Beppu, K. Sakamoto, Y. Nakajima, K. Matsumoto, K. Sato, S. Shimada, Hydrosilane synthesis via catalytic hydrogenolysis of halosilanes using a metal-ligand bifunctional iridium catalyst, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *869*, p. 75-80.
- [28] D. Tsushima, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, Ir-catalyzed hydrogenolysis reaction of silyl triflates and halides with  $H_2$ , *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, p. 1532-34.
- [29] A. Glüer, J.I. Schweizer, U.S. Karaca, C. Würtele, M. Diefenbach, M.C. Holthausen, S. Schneider, Hydrosilane synthesis by catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes and silyl triflates, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, p. 13822-828.
- [30] T.T. Metsänen, P. Hrobárik, H.F.T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, Insight into the mechanism of carbonyl hydrosilylation catalyzed by Brookhart's cationic iridium(III) pincer complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 6912-15.
- [31] G.N. Lewis, A new principle of equilibrium, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1925**, *11*, p. 179-183.
- [32] G. Durin, J.-C. Berthet, E. Nicolas, T. Cantat, Unlocking the catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes into hydrosilanes with superbases, *ACS Catal.* **2021**, *11*, p. 10855-861.
- [33] T.E. Graedel, E.M. Harper, N.T. Nassar, P. Nuss, B.K. Reck, Criticality of metals and metalloids, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2015**, *112*, p. 4257-62.
- [34] G.C. Welch, R.R.S. Juan, J.D. Masuda, D.W. Stephan, Reversible, metal-free hydrogen activation, *Science*, **2006**, *314*, p. 1124-26.
- [35] M. Ito, M. Itazaki, T. Abe, H. Nakazawa, Hydrogenation of chlorosilanes by  $NaBH_4$ , *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, p. 1434-36.
- [36] Z.M. Heiden, A.P. Latham, Establishing the hydride donor abilities of main group hydrides, *Organometallics*, **2015**, *34*, p. 1818-27.
- [37] S. Mumtadi, D.K. Unruh, J. Zhao, S. Li, C. Krempner, "Inverse" frustrated Lewis pairs - activation of dihydrogen with organosuperbases and moderate to weak Lewis acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 3286.
- [38] Y. Lv, H. Yan, B. Yang, C. Wu, X. Zhang, X. Wang, Bipolar membrane electro dialysis for the recycling of ammonium chloride wastewater: membrane selection and process optimization, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2018**, *138*, p. 105-115.

Gabriel DURIN<sup>1,2</sup>, postdoctorant, Jean-Claude BERTHET<sup>1</sup>, Emmanuel NICOLAS<sup>1</sup> et Thibault CANTAT<sup>1</sup>, chercheurs CEA.

Gabriel DURIN a reçu le prix de thèse 2022 et Thibault CANTAT le prix Jeune chercheur 2021 de la division SCF Catalyse (DivCat).



G. Durin

<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, UMR NIMBE 3685, Gif-sur-Yvette.

<sup>2</sup>Institut Max-Planck pour la conversion chimique de l'énergie, Mülheim an der Ruhr (Allemagne).

\* gabriel\_durin@hotmail.fr ; thibault.cantat@cea.fr



T. Cantat

### Phosphates de vanadium et anions mixtes : vers de nouveaux matériaux pour batteries

**Résumé** De nouveaux composés de formule  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) ont été étudiés pour application comme matériaux d'électrode positive de batteries K-ion. Leur structure, non triviale du fait de la présence de plusieurs anions ( $F^-$ ,  $O^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ ) a été caractérisée en détail, permettant ainsi de comprendre l'influence de celle-ci sur les propriétés électrochimiques de ces composés. Le plus prometteur d'entre eux est la phase à valence mixte  $KVPO_4F_{0.5}O_{0.5}$ . Un couplage expérience-théorie a permis de révéler les mécanismes redox mis en jeu lors de la charge de la batterie ainsi que d'interpréter les limitations électrochimiques observées.

**Mots-clés** Phosphates de vanadium, anions mixtes, batteries K-ion, mécanismes redox.

**Abstract** Vanadium phosphates and mixed anions: towards new battery materials

New compounds of composition  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) have been reported as positive electrode materials for potassium-ion batteries. Their structure is complex due to the presence of several anions ( $F^-$ ,  $O^{2-}$  and  $PO_4^{3-}$ ) but has been successfully characterized, which allowed to address the relationship with the electrochemical properties. The most promising material among the series is  $KVPO_4F_{0.5}O_{0.5}$ . The redox mechanisms occurring during the charge of the battery were investigated by coupling various experiments and *ab initio* calculations and the electrochemical limitations were elucidated.

**Keywords** Vanadium phosphates, mixed anions, K-ion batteries, redox mechanisms.

### Les batteries à ions potassium : promesses et challenges

Le stockage électrochimique de l'énergie est un enjeu important et la technologie Li-ion est désormais omniprésente dans les domaines de l'électronique portable, de la mobilité et du stockage stationnaire. L'attractivité de ces batteries, du fait de leurs très bonnes performances, fait planer les risques d'approvisionnement en métaux (cobalt, lithium, nickel et cuivre) et graphite [1]. Le cours du lithium a par exemple explosé (+ 500 %) en 2022 à cause des tensions sur la chaîne d'approvisionnement. Ceci a fortement relancé la recherche de technologies alternatives de batteries, notamment sur les batteries Na-ion moins gourmandes en métaux critiques (voir le dossier publié en 2021 dans *L'Actualité Chimique* [2]). Les systèmes au potassium ont été très peu étudiés jusqu'à aujourd'hui, mais ils sont intéressants :

- contrairement au sodium, le potassium forme des composés d'insertion avec le graphite, permettant son utilisation à l'électrode négative ;
- et le potentiel électrochimique du couple  $K^+/K$  dans un solvant à base de carbonates est plus bas de 0,5 V (vs ESH) que celui du couple  $Na^+/Na$ , favorable à une augmentation de la tension, et donc de la densité d'énergie de la batterie [3].

À l'électrode positive, les matériaux d'intérêt sont à ce jour les analogues du bleu de Prusse ( $K_x(Mn,Fe)Fe(CN)_6 \cdot yH_2O$ ) [4] et les phosphates de vanadium, dont la stabilité structurelle et la riche cristalochimie ne sont plus à démontrer [5]. Les travaux présentés ici ont été menés dans le cadre de l'ANR TROPIC visant à développer des batteries K-ion complètes et à évaluer leurs performances vis-à-vis des technologies déjà existantes.

### Le système $KVPO_4F$ - $KVOPO_4$ : structure et électrochimie

Les composés  $KVPO_4F$  et  $KVOPO_4$  ont été récemment étudiés en batteries potassium et sont des matériaux prometteurs

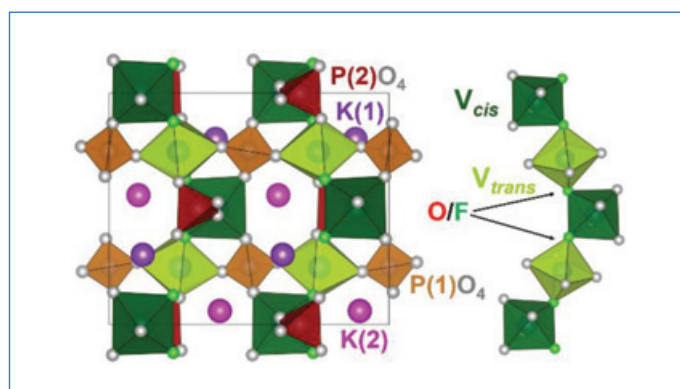


Figure 1 - Structure cristalline du composé  $KVPO_4F$ . Dans le cas du composé  $KVOPO_4$ , les ions fluor (en vert) sont remplacés par des atomes d'oxygène.

[6-7]. Leur potentiel supérieur à 4 V vs  $K^+/K$  et l'échange théorique d'un ion  $K^+$  par V, correspondant à une capacité spécifique de  $131 \text{ mAh g}^{-1}$ , rendent leur densité d'énergie équivalente à celle de  $LiFePO_4$  vs  $Li^+/Li$  ( $570 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), un matériau déjà largement commercialisé en batteries Li-ion.

Ces composés cristallisent tous deux dans la structure de type  $KTiOPO_4$  ( $Pna2_1$ ) schématisée en figure 1. Les ions vanadium occupent deux sites cristallographiques octaédriques distincts partageant des sommets, alternant de façon régulière les configurations *cis* et *trans*, et formant ainsi des chaînes infinies connectées entre elles par les tétraèdres  $PO_4$ . Malgré cette homéotypie entre  $KVPO_4F$  et  $KVOPO_4$ , les environnements locaux du vanadium sont très différents dans les deux composés :

- Dans  $KVPO_4F$ , le vanadium est à l'état d'oxydation +3 ( $d^2$ ) et en coordinence  $VO_4F_2$ , favorisant des liaisons très ioniques. Les octaèdres sont proches d'une symétrie  $O_h$  régulière avec des distances V-O/F de 2,01 Å en moyenne.  $KVPO_4F$  présente une couleur vert pâle.

- Dans  $KVOPO_4$ , le vanadium 4+ ( $d^1$ ) forme une liaison très courte avec l'un des atomes d'oxygène (1,65 Å), ce qui a pour

## Encadré

### La spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie d'absorption X est une technique de caractérisation chimique et structurale locale. Le seuil K d'un métal 3d correspond à l'excitation d'un électron de cœur 1s vers les niveaux 4p inoccupés, ce qui est une transition autorisée ( $\Delta l = 1$ ) et donc intense. La position du seuil dépend du degré d'oxydation d'un métal M ainsi que de la ionocovalence des liaisons chimiques dans lesquelles il est engagé. C'est principalement la baisse de l'écranage électronique de la charge nucléaire qui est responsable d'un décalage du seuil à plus haute énergie (de l'ordre de quelques électronvolts) lors de la hausse du degré d'oxydation. Le pré-seuil correspond à une transition des états 1s vers les niveaux 3d inoccupés et est de faible intensité car ne respectant pas les règles de sélection. Dans le cas d'un environnement chimique distordu et non centrosymétrique, le mélange des orbitales 3d et 4p du métal rend cette transition autorisée, un pré-seuil intense est alors observé. Enfin, à haute énergie (50-1 000 eV après le seuil), des oscillations formant la « structure fine » du spectre et provenant d'interférences constructives et destructives des photo-électrons apportent une information structurale sur le voisinage (1,5-5 Å) de l'absorbeur.

effet de fortement distordre l'octaèdre, maintenant de symétrie  $C_{4v}$ . De par sa courte distance et le fort recouvrement  $\pi$  en résultant, cette liaison vanadyle (V=O) est très covalente. Dans ce cas, la dégénérescence des niveaux  $t_{2g}$  est levée et seule l'orbitale  $d_{xy}$  du plan basal est occupée. Le composé apparaît alors de couleur brune.

Il a été récemment montré que ces phases peuvent être partiellement substituées pour former toute une série de matériaux de composition nominale  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ). Ces matériaux peuvent être synthétisés par voie céramique à 650 °C, sous atmosphère d'argon, en mélangeant  $KF$ ,  $K_2CO_3$  selon la stœchiométrie souhaitée, puis en ajoutant  $V^{3+}PO_4$  et  $V^{5+}OPO_4$ , de sorte à ajuster le degré d'oxydation moyen du vanadium. La présence des deux anions de charges différentes  $O^{2-}$  et  $F^-$  entraîne une valence mixte ( $V^{3+/4+}$ ) pour le vanadium. Fluor et oxygène étant indiscernables par diffraction, l'utilisation de sondes locales (spectroscopies) est nécessaire pour caractériser la structure de ces matériaux. L'affinement de la structure fine des spectres d'absorption X (voir encadré) a montré d'une part que la moitié des ions vanadium de  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$  sont dans des sites distordus présentant une liaison V=O, l'autre moitié étant en coordination symétrique. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du  $^{31}P$  a révélé d'autre part pour  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$  des environnements chimiques du phosphore différents de ceux des phases parentes  $KVPO_4F$  et  $KVOPO_4$  et confirmé ainsi l'absence de ségrégation même à l'échelle locale. Ces matériaux présentent donc un désordre anionique sur le site pontant des chaînes d'octaèdres. En d'autres termes, nous avons démontré l'existence d'une solution solide  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  entre les deux composés extrêmes  $KVPO_4F$  ( $y = 0$ ) et  $KVOPO_4$  ( $y = 1$ ).

Les courbes électrochimiques de ces matériaux (figure 2) montrent dans tous les cas une activité électrochimique à très haut potentiel (entre 4 et 5 V vs  $K^+/K$ ) et plutôt réversible. Comparons les matériaux un à un :  $KVPO_4F$  présente une courbe en escalier avec une capacité réversible élevée (105 mAh  $g^{-1}$ ), mais également une forte perte de capacité entre la charge et la décharge, limitant ainsi l'efficacité coulombique. Pour  $KVOPO_4$ , la courbe comporte deux

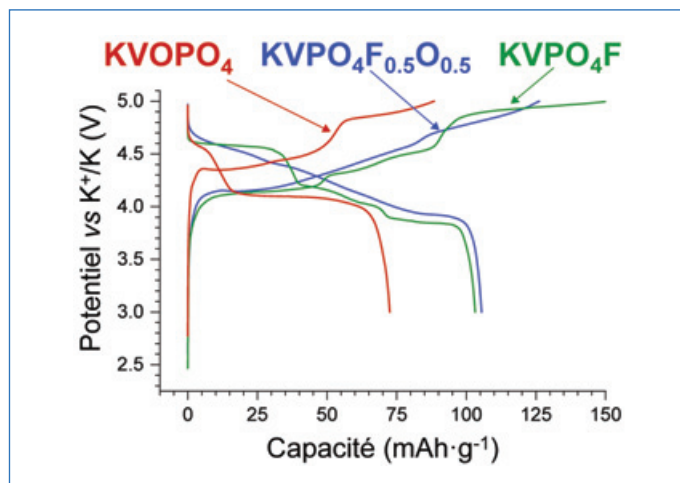


Figure 2 - Premier cycle galvanostatique (charge et décharge) pour les différents composés  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  ( $y = 0, 0,5, 1$ ) en cellule K métal.

plateaux, mais seulement 65 mAh  $g^{-1}$  sont accessibles dans la gamme de potentiels utilisée. On notera cependant que la capacité irréversible est plus faible (15 mAh  $g^{-1}$  pour  $KVOPO_4$  contre 45 mAh  $g^{-1}$  pour  $KVPO_4F$ ). On pourrait se dire qu'une capacité élevée n'est atteignable qu'au prix d'une faible efficacité coulombique. Cependant,  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$  présente une capacité aussi élevée que  $KVPO_4F$ , une bien plus faible capacité irréversible, ainsi qu'une courbe électrochimique « lisse », favorable du point de vue de l'application car permettant une estimation aisée de l'état de charge de la batterie. Cette courbe sans plateau indique qu'une seule phase est présente au cours de la charge (seule sa composition en potassium varie continûment) et nous pouvons l'interpréter comme étant due au désordre statistique anionique qui rompt la périodicité localement et empêche ainsi la formation d'ordres de charges et  $K^+$ -lacunes à longue distance. Ce composé, non optimisé en termes de taille de particules par exemple, présente des propriétés très intéressantes, atteignant une densité d'énergie de 450 Wh  $kg^{-1}$  [8].

### Mécanismes redox

La désintercalation des ions alcalins d'un matériau d'électrode positive est le plus souvent compensée par l'oxydation d'un métal de transition. Ici les couples redox « attendus » sont  $V^{4+/3+}$  pour  $KVPO_4F$  et  $V^{5+/4+}=O$  pour  $KVOPO_4$ . Pour  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ , ces deux couples peuvent également assurer la compensation des charges, mais l'ordre (s'il y en a un) dans lequel ils interviennent n'est pas trivial. En effet, même s'il semble intuitif que le couple  $V^{3+/4+}$  soit activé avant le couple  $V^{5+/4+}=O$  au sein d'un même composé, le contraire a été démontré pour  $LiVPO_4F_{0,45}O_{0,55}$  et  $Na_3V_2(PO_4)_2F_2O$  [9-10]. Cela s'explique par la covalence très forte de la liaison V=O qui abaisse le potentiel électrochimique du couple formel  $V^{5+/4+}$  en dessous de celui du couple  $V^{4+/3+}$  correspondant aux environnements de nature plus ionique. La spectroscopie d'absorption X au seuil K du vanadium réalisée en condition *operando* est la technique de choix pour étudier ces phénomènes.

### Ordre $V^{4+/3+}$ et $V^{5+/4+}=O$

Les expériences menées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière ROCK ont confirmé le mécanisme précédemment mentionné pour  $KVPO_4F$  et  $KVOPO_4$ . Dans le cas de



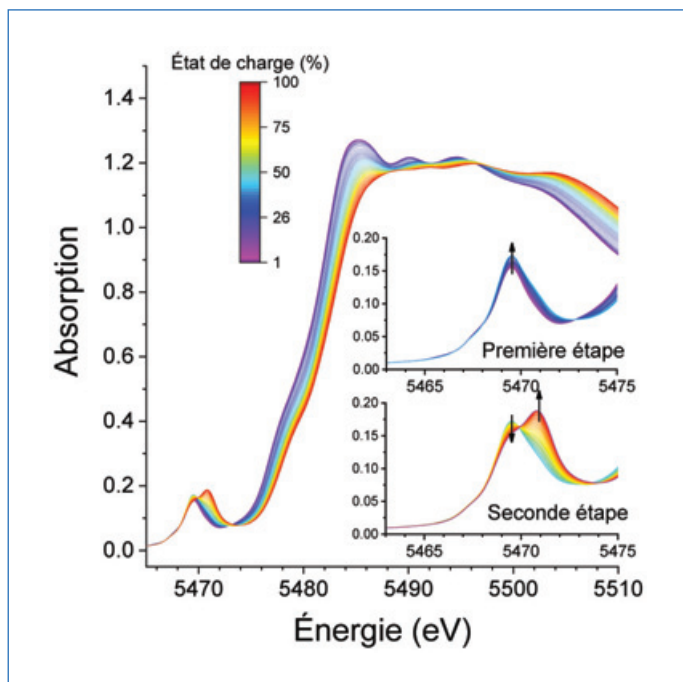


Figure 3 - Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium lors de la charge du composé  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ .

$KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ , les changements observés sont un peu plus complexes. Le seuil K du vanadium se décale à plus haute énergie lors de la charge de la batterie (figure 3), ce qui correspond bien à une oxydation.

En regardant plus précisément le pré-seuil, nous pouvons observer une évolution en deux étapes distinctes : d'abord une faible augmentation de l'absorption à 5469 eV, puis une faible diminution de celle-ci en faveur d'une absorption intense à 5471 eV. En utilisant d'autres phosphates de vanadium comme composés de référence, cela s'interprète alors comme l'oxydation séquentielle du couple  $V^{4+/3+}$  puis  $V^{5+/4+}=O$  ; un ordre qui semble intuitif mais qui est contraire à ce qui a été observé pour d'autres phosphates oxyfluorures de vanadium. Ce comportement peut être attribué à la différence de topologie de la chaîne d'octaèdres du vanadium : en effet dans la structure  $KTiOPO_4$ , l'enchaînement *cis-trans* réduit considérablement les distances V-V dans la phase  $V^{4+}=O$ , affectant ainsi le potentiel électrochimique.

### Ordre $V_{cis}$ et $V_{trans}$

L'existence de deux sites cristallographiques distincts pour le vanadium dans  $KVPO_4F$ , avec des configurations anioniques différentes ( $VO_4F_2$  *cis* et *trans*), pourrait induire un potentiel d'oxydation du vanadium légèrement différent selon le site du vanadium et son environnement anionique. Cette information étant inaccessible par spectroscopie d'absorption X (car seul l'environnement moyen du vanadium peut être décrit), des calculs *ab initio* de structure électronique ont été menés et suggèrent que le niveau de Fermi se situe en haut d'une bande ayant un fort caractère  $V_{cis}$  3d, tandis que les états  $V_{trans}$  3d se situent à une énergie environ 1 eV plus basse. Dans un modèle de bandes rigides, cela suggère que  $V_{cis}$  s'oxyde de  $V^{3+}$  à  $V^{4+}$  sur le domaine de composition  $K_{1-0,5}VPO_4F$ , tandis que  $V_{trans}$  prend le relais sur le domaine de composition  $K_{0,5-0}VPO_4F$ . Les calculs des structures électroniques des composés partiellement ( $K_{0,5}VPO_4F$ ) et totalement ( $K_0VPO_4F$ ) désintercalés sont en accord avec cette hypothèse. Pour vérifier celle-ci, une

expérience complémentaire de diffraction des rayons X *ex situ* a été effectuée sur un échantillon désintercalé électrochimiquement jusqu'à la composition  $K_{0,5}VPO_4F$ . La structure cristalline de ce composé est proche de celle de la structure initiale, à cela près que le site K(1) est désormais inoccupé et que le site  $V_{cis}$  affiche une contraction des distances V-O/F, l'amplitude de celle-ci étant en accord avec les distances interatomiques attendues pour un ion  $V^{4+}$ . Le même mécanisme est également observé pour  $KVOPO_4$ , ce qui suggère que la force motrice de cet ordre *cis/trans* n'est pas l'environnement anionique (pas d'anions mixtes dans  $KVOPO_4$ ) mais plutôt le potentiel coulombien ressenti par les ions vanadium.

### Mécanisme pour $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$

Établir le mécanisme redox complet pour les phases partiellement substituées est compliqué en raison du désordre anionique qui démultiplie le nombre d'environnements locaux. Cependant, en combinant astucieusement les différents résultats précédemment explicités, il est possible de proposer un mécanisme complet. En effet, nous venons de voir d'une part que les ions  $V^{3+}$  s'oxydent préférentiellement aux ions  $V^{4+}=O$ , et d'autre part que pour les phases totalement fluorées et oxygénées  $V_{cis}$  est systématiquement oxydé avant  $V_{trans}$ . Ce double mécanisme séquentiel est représenté en fonction du taux de potassium et du degré d'oxydation moyen en fonction du taux de potassium et du degré d'oxydation moyen sur la frise de la figure 4. Rappelons enfin que l'électronégativité du fluor (3,98) est plus élevée que celle de l'oxygène (3,44), et donc qu'un ion vanadium dans un environnement riche en fluor devrait s'oxyder à plus haut potentiel que dans un environnement riche en oxygène.

Il est alors possible de classer les huit environnements chimiques du vanadium dans  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$  selon l'ordre attendu de leur oxydation (figure 4). Bien sûr, ce modèle n'est pas à interpréter de manière rigide ; il s'agit plutôt d'une représentation des environnements locaux les plus susceptibles de s'oxyder à un taux de potassium donné. Ce mécanisme vient aussi renforcer l'interprétation de la forme de la courbe électrochimique : nous avons mentionné que l'absence de plateaux est due au désordre qui empêche la création d'ordres  $K^+$ -lacunes ; nous pouvons rajouter que la pente constante peut s'interpréter comme un continuum d'états électroniques V 3d dont l'énergie est fonction du site et de la configuration anionique considérée [11].

### Réactivité à haut potentiel et autodécharge

Malgré leur capacité théorique de  $131 \text{ mAh g}^{-1}$  correspondant à la désinsertion d'un ion  $K^+$  par unité formulaire, les matériaux  $KVPO_4F$  et  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$  sont limités à  $105 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $0,8 K^+$ ) comme le montre la figure 5, ce qui abaisse leur densité d'énergie de 25 %. Bien que la formation de la structure dépotassée  $K_0VPO_4F$  n'ait pu être réalisée électrochimiquement, il est possible d'y parvenir par voie chimique en utilisant un oxydant fort tel que  $NO_2BF_4$ . Pour cela, on disperse la poudre de  $KVPO_4F$  dans de l'acétonitrile anhydre, puis l'on ajoute au goutte à goutte une solution de  $NO_2BF_4$  0,1 M dans de l'acétonitrile, le tout à l'abri de l'air et de l'humidité. Le produit de désintercalation est ensuite récupéré par filtration et est malheureusement contaminé par  $KBF_4$ . Le composé  $VPO_4F$  alors obtenu garde la même topologie que le matériau de départ, et des ions  $K^+$  peuvent à nouveau être intercalés électrochimiquement.

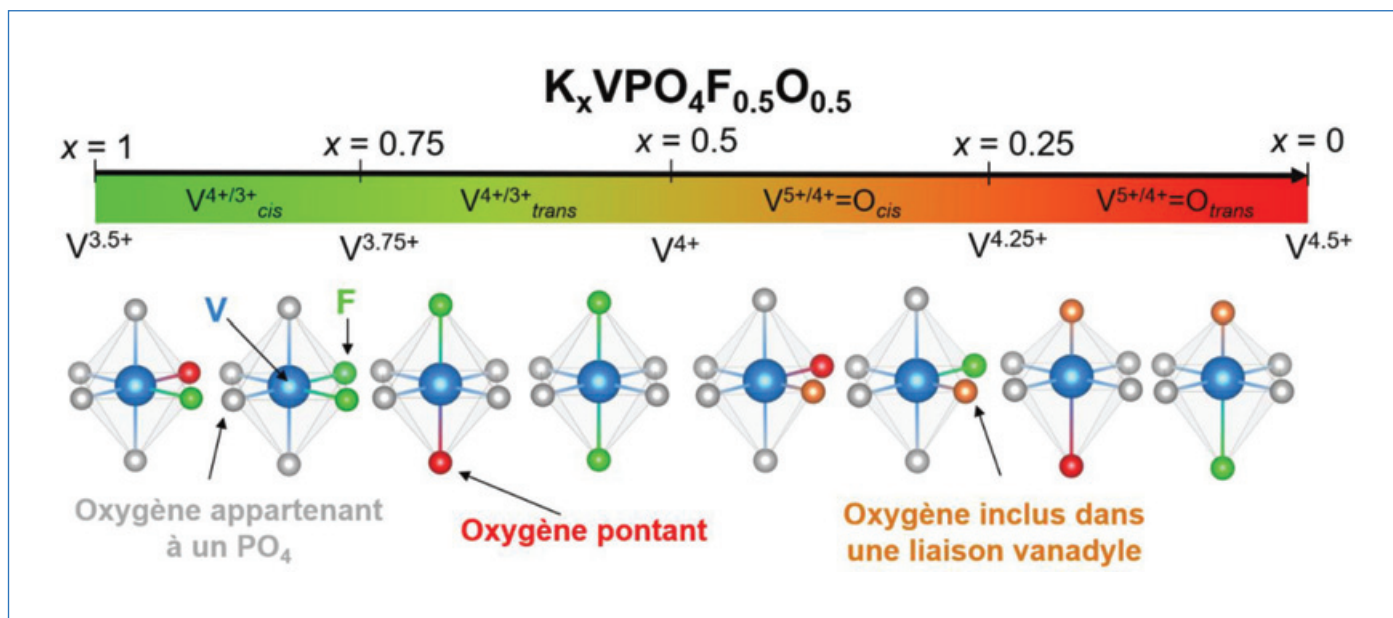


Figure 4 - Schéma réactionnel proposé pour la phase  $KVPO_4F_{0.5}O_{0.5}$  lors de la désintercalation du potassium.

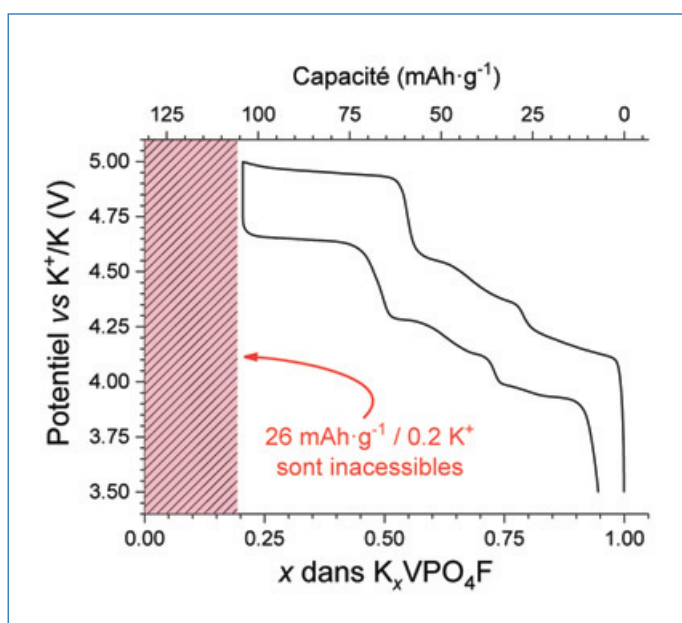


Figure 5 - Courbe galvanostatique de  $KVPO_4F$  au second cycle, montrant que la capacité théorique ( $131 \text{ mAh g}^{-1}$ ) n'est pas atteinte.

Nous pouvons donc conclure que la limitation de la capacité n'est pas due à une limitation structurale : s'agit-il d'un problème de réactivité ? En effet, quelques simples expériences d'exposition du composé  $VPO_4F$  au solvant utilisé (mélange équimolaire de carbonates d'éthylène et de diéthylène) ou à l'électrolyte (mélange précédent auquel  $0,8 \text{ M KPF}_6$  est dissous) montrent, par diffraction des rayons X, qu'il n'y a aucun signe de réactivité dans le premier cas et par contre une sensible évolution du volume de la maille cristallographique dans le second cas, en bon accord avec une réduction de  $V^{4+}$  à un état de valence moyen  $V^{3,5+}$ . Cette réactivité peut s'expliquer simplement par une réaction redox entre le composé désintercalé, très oxydant, et l'électrolyte, dont la stabilité à haut potentiel est limitée. Ainsi la décomposition (par oxydation) partielle de l'électrolyte s'accompagne de la réduction du vanadium, laquelle est compensée par l'insertion

d'ions  $K^+$  de l'électrolyte afin que l'électroneutralité soit maintenue. Une telle réaction parasite doit donc se produire dans la batterie dès que le taux de potassium est inférieur à  $0,5$ , ce qui correspond à un potentiel supérieur à  $4,5 \text{ V}$ . Il en résulte une compétition cinétique en fin de charge : le courant appliqué tend à désinsérer les ions  $K^+$  résiduels, tandis que les réactions parasites sont la force motrice d'une réinsertion spontanée. En fin de charge, l'équilibre cinétique entre ces deux réactions rend impossible l'extraction de plus de  $0,8 K^+$ . De plus, il a été observé que la décharge d'une batterie après stockage pendant dix jours à l'état chargé conduit à une capacité de seulement  $65 \text{ mAh g}^{-1}$  (soit  $0,5 K^+$ ). Ce temps de stockage a donc permis à la réaction d'auto-décharge de se produire jusqu'à l'équilibre thermodynamique autour de  $4,5 \text{ V}$  [12].

### Encore quelques défis

Malgré leur densité d'énergie élevée, ces matériaux sont limités par l'instabilité des électrolytes actuellement employés. Des progrès importants ont été faits en la matière, par exemple en concevant des électrolytes binaires  $KPF_6:KFSI$  ( $FSI$  : (fluoro-sulfonyl)imide)), mais le domaine de potentiel au-dessus de  $4,5 \text{ V}$  reste pour l'instant difficile à stabiliser [13]. Une autre possibilité est d'abaisser le potentiel moyen de ces matériaux, par exemple par la substitution cationique partielle  $Ti^{3+}/V^{3+}$ . Là aussi, des mécanismes redox originaux pourraient être identifiés pour ces phases non rapportées à ce jour. Notons aussi que ces phases cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique ( $Pna2_1$ ) ; elles peuvent donc également présenter des caractéristiques intéressantes dans le domaine de l'optique non linéaire. Enfin, l'étude et l'optimisation d'autres familles de matériaux tels que les analogues du bleu de Prusse  $K_x(Mn, Fe)[Fe(CN)_6]$ , qui opèrent à un potentiel voisin de  $4 \text{ V}$ , est une perspective intéressante pour s'affranchir des réactions parasites. La synthèse de ces composés est simple en apparence (co-précipitation, hydrolyse-condensation...), mais le contrôle des défauts tels que les lacunes et les molécules d'eau interstitielles est crucial et non trivial.

- [1] E.A. Olivetti, G. Ceder, G.G. Gaustad, X. Fu, Lithium-ion battery supply chain considerations: analysis of potential bottlenecks in critical metals, *Joule*, **2017**, 1(2), p. 229-243.
- [2] De la chimie du solide aux batteries de demain, *L'Act. Chim.*, **2021**, 464.
- [3] T. Hosaka, K. Kubota, A.S. Hameed, S. Komaba, Research development on K-ion batteries, *Chem. Rev.*, **2020**, 120(14), p. 6358-6466,
- [4] K. Hurlbutt, S. Wheeler, I. Capone, M. Pasta, Prussian blue analogs as battery materials, *Joule*, **2018**, 2(10), p. 1950-60.
- [5] C. Masquelier, L. Croguennec, Polyaniionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries, *Chem. Rev.*, **2013**, 113(8), p. 6552-91.
- [6] S.S. Fedotov *et al.*, AVPO<sub>4</sub>F (A= Li, K): a 4 V cathode material for high-power rechargeable batteries, *Chem. Mater.*, **2016**, 28(2), p. 411-415.
- [7] K. Chihara, A. Katogi, K. Kubota, S. Komaba, KVPO<sub>4</sub>F and KVOPO<sub>4</sub> toward 4 volt-class potassium-ion batteries, *ChemComm.*, **2017**, 53(37), p. 5208-11.
- [8] R. Wernert *et al.*, Controlling the cathodic potential of KVPO<sub>4</sub>F through oxygen substitution, *Chem. Mater.*, **2022**, 34(10), p. 4523-35.
- [9] E. Boivin *et al.*, Redox paradox of vanadium in tavorite LiVPO<sub>4</sub>F<sub>1-y</sub>O<sub>y</sub>, *Chem. Mater.*, **2019**, 31(18), p. 7367-76.
- [10] L.H.B. Nguyen *et al.*, A combined operando synchrotron X-ray absorption spectroscopy and first-principles density functional theory study to unravel the vanadium redox paradox in the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>FO<sub>2</sub> compositions, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124(43), p. 23511-522.
- [11] R. Wernert, A. Iadecola, L. Stievano, D. Carlier, L. Croguennec, Origin of vanadium site sequential oxidation in K<sub>x</sub>VPO<sub>4</sub>F<sub>1-y</sub>O<sub>y</sub>, *Chem. Mater.*, **2023**, 35(2), p. 617-627.
- [12] R. Wernert *et al.* Self-discharge mechanism of high-voltage KVPO<sub>4</sub>F for K-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5(12), p. 14913-921.
- [13] T. Hosaka, S. Komaba, Development of nonaqueous electrolytes for high-voltage K-ion batteries, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2022**, 95(4), p. 569-581.

**Romain WERNERT\***, chercheur postdoctoral<sup>1,2,3</sup>, **Laure MONCONDUIT**, directrice de recherche au CNRS<sup>2,3,4</sup>, **Dany CARLIER**, professeure à l'Université de Bordeaux<sup>1,3,4</sup>, et **Laurence CROGUENNEC**, directrice de recherche au CNRS<sup>1,3,4</sup>.

**Romain WERNERT a reçu le Prix de thèse 2022-2023 de la section régionale SCF Aquitaine.**

Il est actuellement « postdoctoral research associate » à l'Université d'Oxford (Hayward group, Inorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry).



<sup>1</sup> Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, Pessac.

<sup>2</sup> ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier.

<sup>3</sup> RS2E (Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie), FR CNRS 3459, Amiens.

<sup>4</sup> ALISTORE-ERI (European Research Institute), FR CNRS 3104, Amiens.

\* Romain.Wernert@chem.ox.ac.uk

WILEY-VCH

Chemistry  
Europe

Your research is important  
and needs to be shared with the world

Articles published open access have higher readership  
Articles are cited more often than comparable subscription-based articles  
All articles freely available to read, download and share.

Submit your paper today.

www.chemistry-europe.org

### Catalyse moléculaire par transfert d'électron : quelques enjeux fondamentaux

**Résumé** La catalyse moléculaire par transfert d'électron a connu ces dernières années de nombreux développements, notamment via l'intense activité de recherche concernant l'activation électrochimique de petites molécules. Des enjeux fondamentaux restent toutefois à explorer aussi bien dans le cadre de la catalyse électrochimique que de la catalyse par transfert d'électron photo-assistée. Quelques-uns de ces enjeux sont décrits dans cet article comme l'étude des processus de dégradation des catalyseurs moléculaires, l'activation de CO<sub>2</sub> au-delà de deux électrons, la découverte de nouveaux photosensibilisateurs pour initier la catalyse par transfert d'électron photo-assistée ou encore le développement de la catalyse moléculaire par transfert d'électron pour la synthèse de composés organiques.

**Mots-clés** Catalyse, électrochimie, photochimie, transfert d'électron, activation de liaisons.

**Abstract** **Molecular catalysis by electron transfer: some fundamental issues**

Molecular catalysis by electron transfer has undergone many developments in recent years, in particular through an intense research activity regarding the electrochemical activation of small molecules. However, fundamental issues remain to be explored both in the context of electrochemical molecular catalysis and photo-assisted electron transfer catalysis. Some of these issues are described in this article such as the study of the degradation processes of molecular catalysts, the discovery of new photosensitizers to initiate catalysis by photo-assisted electron transfer or the development of molecular catalysis by electron transfer for the synthesis of organic compounds.

**Keywords** Catalysis, electrochemistry, photochemistry, electron transfer, bond activation.

L'activation de molécules par transfert d'électron est un processus omniprésent dans la nature (photosynthèse, respiration, etc.) et dans de nombreuses transformations chimiques (électrolyse de l'eau...). Si ce transfert se fait par sphère externe, c'est-à-dire sans interaction spécifique entre le donneur et l'accepteur d'électron (l'un ou l'autre peuvent être une molécule, dans son état fondamental ou à l'état excité, ou bien un matériau polarisé ou photo-excité), les principes gouvernant la dynamique du procédé sont désormais bien établis (théorie du transfert d'électron) [1]. Cependant, le plus souvent, l'activation par transfert d'électron s'accompagne de transformations moléculaires (ruptures et/ou formations de liaisons) et s'effectue par sphère interne impliquant donc une interaction forte entre le donneur et l'accepteur d'électron (l'un des deux étant la molécule à activer). Ces processus par sphère interne sont à la base de la catalyse moléculaire par transfert d'électron, aussi appelée « catalyse chimique » par opposition à la « catalyse redox » qui désigne les processus n'impliquant que des transferts d'électrons par sphère externe. La figure 1 illustre le principe général de la catalyse moléculaire par transfert d'électron dans le cas d'une activation réductrice (la transposition à une activation oxydante est immédiate). Le processus est en général initié par un ou plusieurs transferts d'électron de type sphère externe entre un donneur d'électron (électrode polarisée, donneur sacrificiel, état excité d'un photoréducteur...) et le catalyseur, lequel, sous sa forme réduite dite forme active, va servir de réducteur chimique de la molécule à transformer. Suite à cette activation, le catalyseur est régénéré sous sa forme oxydée, fermant ainsi le cycle catalytique [2].

La catalyse moléculaire par transfert d'électron de type « catalyse chimique » a connu ces dernières années de nombreux développements, notamment dans le cadre de l'intense activité de recherche concernant l'activation électrochimique de petites molécules. Des avancées conceptuelles

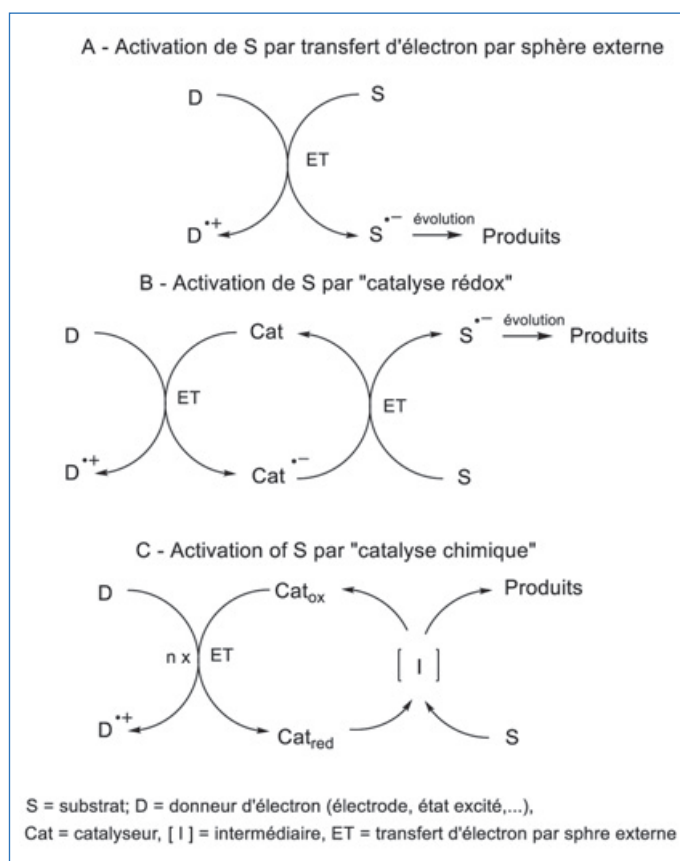


Figure 1 - Principe de la catalyse moléculaire par transfert d'électron (cas d'une réduction).

ont été proposées ayant servi à l'élaboration de catalyseurs plus efficaces, par exemple pour la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> en CO [3]. De nouvelles familles de catalyseurs ont été étudiées pour la production d'hydrogène par exemple [4]. Néanmoins, des enjeux fondamentaux restent à explorer dans

ce domaine ; ils seront décrits dans la première partie de cet article.

Une alternative à l'approche électrochimique de la catalyse moléculaire par transfert d'électron consiste à générer la forme active du catalyseur par une voie impliquant des transferts d'électron photo-induits. Une partie de l'énergie nécessaire à activer la molécule cible est alors d'origine lumineuse, constituant ainsi des processus photo-assistés. Dans ce domaine également, en dépit des nombreuses avancées effectuées ces dernières années, des verrous restent à lever pour conduire à des procédés efficaces et durables. Quelques-uns d'entre eux seront discutés dans la seconde partie de l'article.

Enfin, au-delà de la transformation (activation par oxydation ou réduction) des petites molécules, la catalyse moléculaire par transfert d'électron peut être exploitée en électrosynthèse, avec pour but, par exemple, l'électrification de processus de catalyse organométallique homogène. Nous évoquerons quelques avancées récentes dans ce domaine en troisième et dernière partie de cet article.

### Activation électrochimique de petites molécules

Outre son intérêt pour l'étude fondamentale de la réactivité chimique, l'activation électrochimique de petites molécules est liée aux enjeux énergétiques actuels, avec comme objectif central la possibilité de stocker un flux d'énergie (électricité d'origine renouvelable) dans des liaisons chimiques. Il peut s'agir de la production de H<sub>2</sub> par électrolyse ou bien de la réduction de CO<sub>2</sub> pour former des molécules d'intérêt (CO, HCOOH, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, voire C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH),

ou encore la réduction de O<sub>2</sub>, réaction importante dans les piles à combustibles. Il n'est donc pas surprenant qu'une première période d'activité intense dans ce domaine ait eu lieu dans les années 1980 après les deux chocs pétroliers, tandis qu'une seconde période s'est ouverte vers le milieu des années 2000 [5]. Ces travaux ont permis de montrer que des complexes de métaux de transition pouvaient catalyser ces réactions de façon sélective. La spécificité des catalyseurs moléculaires (par opposition à des électrocatalyseurs tels que des métaux) est la possibilité donnée aux chimistes de modifier leur structure et leurs propriétés électroniques de sorte à moduler l'activité catalytique, voire la sélectivité. Parallèlement, ils offrent l'avantage de permettre des études mécanistiques détaillées via les outils de l'électrochimie moléculaire, possiblement couplés à la spectroscopie. En retour, la connaissance des mécanismes mis en jeu permet de proposer des modifications rationnelles de la structure du catalyseur ainsi que des conditions expérimentales de la catalyse.

À cet égard, l'utilisation des porphyrines de fer comme catalyseurs moléculaires de la réduction du CO<sub>2</sub> constitue un exemple remarquable (figure 2). L'activité catalytique de la tétraphénylporphyrine de fer (FeTPP) pour la réduction électrochimique de CO<sub>2</sub> en CO a été mise en évidence dans les années 1980 [6]. Puis il a été démontré que l'efficacité catalytique était fortement augmentée en présence d'un acide, soit de Lewis, soit de Brønsted en s'appuyant sur le principe d'un mécanisme de type « push-pull » [7]. Ensuite, les concepts de transfert concerté électron-proton et de transfert concerté électron-coupeure de liaison ont été utiles pour montrer que l'étape de coupure de la liaison C-O était l'étape déterminante

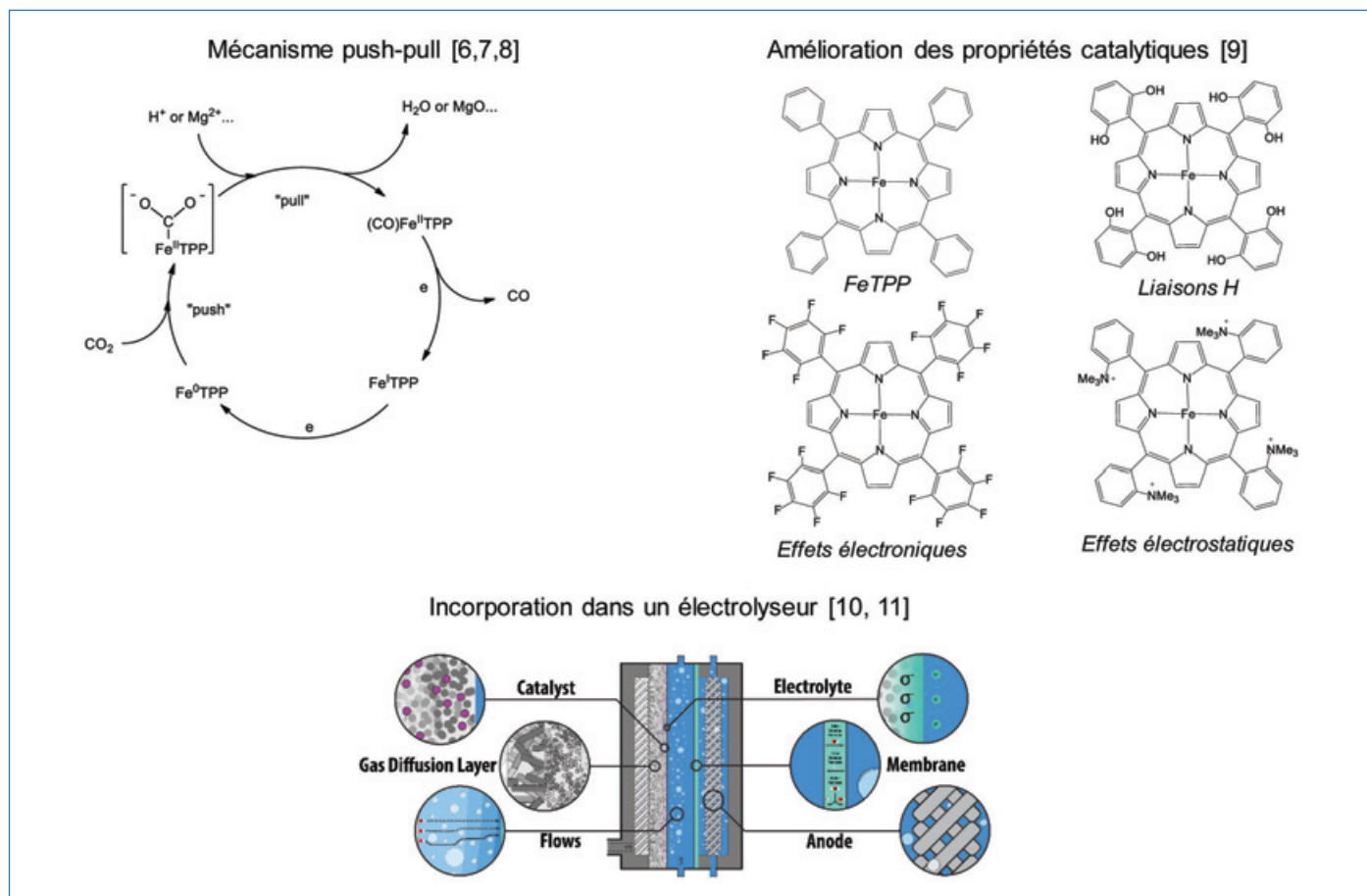
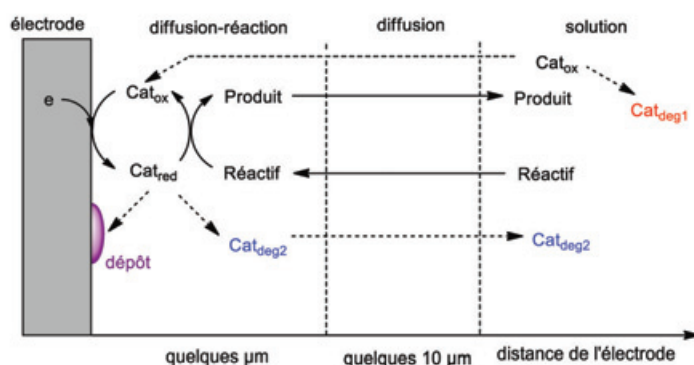


Figure 2 - Tétraphénylporphyrines de fer comme catalyseurs moléculaires pour la réduction électrochimique de CO<sub>2</sub> en CO.

### Processus de dégradation d'un catalyseur moléculaire



### Dépôt de nanoparticules de cobalt lors de la réduction d'un complexe en milieu acide [12a]

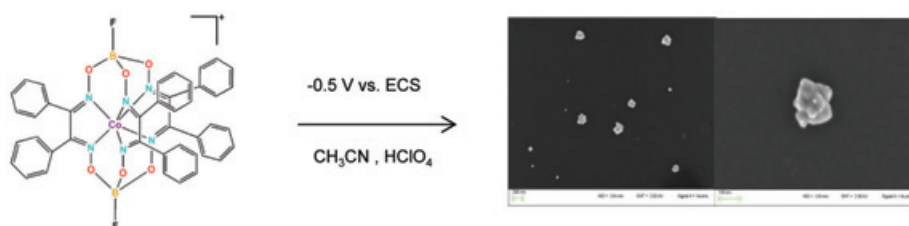


Figure 3 - Processus de dégradation d'un catalyseur moléculaire homogène. Exemple des clathrochélates de cobalt conduisant à des nanoparticules de cobalt pour la production d'hydrogène [12a].

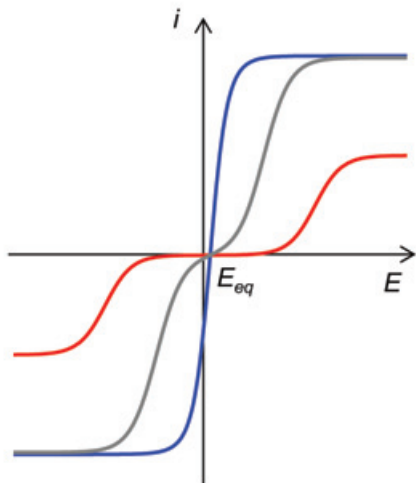
à partir d'un adduit entre Fe(0)TPP et CO<sub>2</sub> [8]. Fort de ces connaissances il a alors été proposé puis démontré que des liaisons hydrogène internes, voire des effets électrostatiques et des effets électroniques induits par des substituants portés par le catalyseur, permettaient de réduire la surtension (potentiel nécessaire pour générer l'espèce active) tout en maintenant une bonne activité catalytique [9]. Enfin, le catalyseur peut être hétérogénéisé via son immobilisation sur l'électrode [10], ouvrant une voie originale à l'utilisation des catalyseurs dans des conditions pertinentes du point de vue de la valorisation du CO<sub>2</sub> à l'échelle industrielle [11].

Si cet exemple montre comment plusieurs décennies de travaux ont permis de faire des avancées considérables dans le domaine de la catalyse moléculaire de l'activation des petites molécules, des questions fondamentales importantes restent à étudier. Il est souvent considéré que le point faible des catalyseurs moléculaires est leur manque de stabilité. Les exemples sont en effet nombreux pour diverses réactions de réduction montrant une dégradation du catalyseur en condition d'électrolyse, qu'il s'agisse de complexes de cobalt, nickel, fer, cuivre, molybdène, etc. [12]. Dans le meilleur des cas, la dégradation conduit à un dépôt sur l'électrode ayant lui-même des propriétés electrocatalytiques intéressantes. Toutefois, la génération du nouveau catalyseur ainsi produit n'est pas contrôlée. Il apparaît donc crucial d'évaluer les processus responsables de la dégradation des catalyseurs moléculaires. L'analyse des solutions post-électrolyse et de la surface de l'électrode peut permettre de suggérer des hypothèses quant aux voies de dégradation. Un suivi *in situ* et *in operando* de l'électrolyse par une technique spectroscopique peut également être réalisé. Toutefois, la plupart des techniques ne permet pas de sonder spécifiquement la

couche de diffusion-réaction à proximité de la surface de l'électrode (dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques μm), mais seulement la solution « réservoir » dans laquelle se trouve l'état stationnaire du catalyseur, lequel peut se dégrader (Cat<sub>deg1</sub> sur la figure 3), ou bien dans laquelle vont progressivement s'accumuler les produits de dégradation du catalyseur provenant d'intermédiaires dans la couche de diffusion-réaction (Cat<sub>deg2</sub> sur la figure 3) [13]. Il convient néanmoins de noter que les processus de dégradation des catalyseurs métalliques hétérogènes sont également un frein significatif au développement de technologies pour l'activation de petites molécules à l'échelle industrielle (comme par exemple dans l'émergence des électrolyseurs à CO<sub>2</sub>). D'autre part, l'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires sur ou dans des matrices/supports hôtes ouvre des perspectives intéressantes pour allonger très significativement la durée de vie des systèmes catalytiques.

Pour une réaction électrochimique cible considérée, les avancées en catalyse moléculaire consistent le plus souvent à proposer de nouveaux catalyseurs opérant à des surtensions faibles tout en maintenant une activité catalytique importante. Idéalement, il s'agit de se rapprocher d'une situation permettant une catalyse bidirectionnelle (c'est-à-dire que le même catalyseur catalyse la réaction dans les deux sens) et réversible (la catalyse dans les deux sens se fait à proximité de l'équilibre thermodynamique) (figure 4). À ce jour, il n'existe que de très rares exemples de tels catalyseurs et essentiellement pour les réactions de production/oxydation de dihydrogène [14]. Outre le fait que la découverte de nouveaux catalyseurs réversibles peut constituer un enjeu important, la compréhension des éléments permettant la bidirectionnalité d'une part et la réversibilité d'autre part semble cruciale. Des

Catalyse moléculaire bidirectionnelle  
... de réversible à irréversible [15]



Mécanisme d'oxydation et de production d'hydrogène catalysée par le complexe  $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2]^{6+}$  [16]

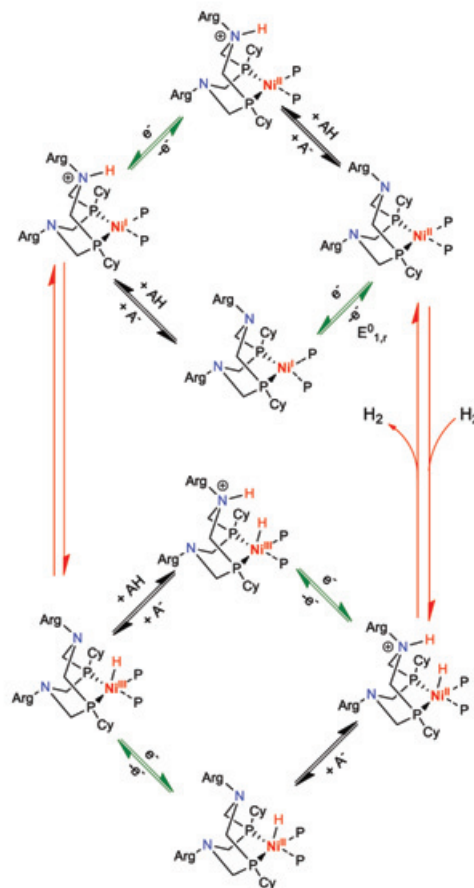


Figure 4 - Catalyse moléculaire bidirectionnelle. Allure des voltammogrammes en condition de cinétique pure et excès de substrat pour des systèmes réversibles ou irréversibles [15]. Mécanisme d'oxydation et de production de  $\text{H}_2$  catalysée par le complexe  $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2]^{6+}$  : rôle des relais de proton [16].

avancées récentes sont à noter dans ce domaine avec notamment une contribution d'analyse cinétique formelle des systèmes biélectroniques bidirectionnels/réversibles constituant une base pour l'étude de systèmes expérimentaux [15]. Par ailleurs, une étude détaillée d'un catalyseur de nickel catalysant réversiblement la production/oxydation du dihydrogène a mis en évidence le rôle crucial de relais de protons dans ces processus [16] (figure 4). Ces travaux montrent la voie pour la mise au point de nouveaux catalyseurs bidirectionnels/réversibles pour cette même réaction, voire pour d'autres réactions plus complexes telles que la réduction/oxydation de  $\text{CO}_2$ /formiate.

Les réactions d'activation de petites molécules par transfert d'électron catalysées par des catalyseurs moléculaires ont essentiellement concerné des processus biélectroniques ( $\text{H}^+/\text{H}_2$  [17],  $\text{CO}_2/\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$  [18],  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  [19]), à l'exception notable de la réduction de  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  impliquant quatre électrons. Catalyser des processus à plus de deux électrons, notamment la réduction du  $\text{CO}_2$  (en méthanol, méthane etc.) [20] ou la réduction de  $\text{N}_2$  en  $\text{NH}_3$  [21] avec des catalyseurs moléculaires sélectifs est un enjeu d'ampleur. Pour y parvenir, une première option consiste à découvrir de nouvelles familles de catalyseurs en s'inspirant par exemple des sites actifs d'enzymes réalisant ces transformations : c'est l'approche bioinspirée. Une alternative est de s'inspirer des sites actifs de solides ayant des propriétés électrocatalytiques vis-à-vis des réactions visées. Un préalable à cette approche

est la caractérisation de ces sites actifs, désormais accessible grâce au développement des techniques de spectroscopie de surface *in situ* [22].

Une autre stratégie consiste à réaliser un processus en cascade au cours duquel un premier catalyseur moléculaire réalise une première réduction dont le produit est ensuite réduit par un autre catalyseur, ou bien le même pourvu que les caractéristiques spatio-temporelles de la réaction le permettent. La maîtrise de ces caractéristiques constitue alors un enjeu fondamental pour l'optimisation du rendement du processus global. Cette stratégie est à l'œuvre pour la réduction de  $\text{CO}_2$  au-delà de deux électrons catalysée par une phtalocyanine de cobalt immobilisée sur des nanotubes de carbone pour la production de méthanol [23] (figure 5).

Un autre exemple concerne la réduction du  $\text{CO}_2$  à huit électrons et huit protons en méthane à l'aide d'une tétraphénylène porphyrine de fer, capable dans un premier temps de réduire  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$ , puis  $\text{CO}$  en méthane en présence d'électrons très réducteurs et d'une source de proton adéquate [24]. Dans ce cas-là, le donneur d'électron est l'état excité réduit d'une molécule (complexe d'iridium ou molécule organique de type phénoxazine) ; toutefois le mécanisme exact de ce procédé de réduction multi-électronique de  $\text{CO}$  n'est pas élucidé.

D'autres cas de figure peuvent être rencontrés pour lesquels l'activation de la molécule cible conduit dans un premier temps à une forme stable du catalyseur ne permettant pas de fermer

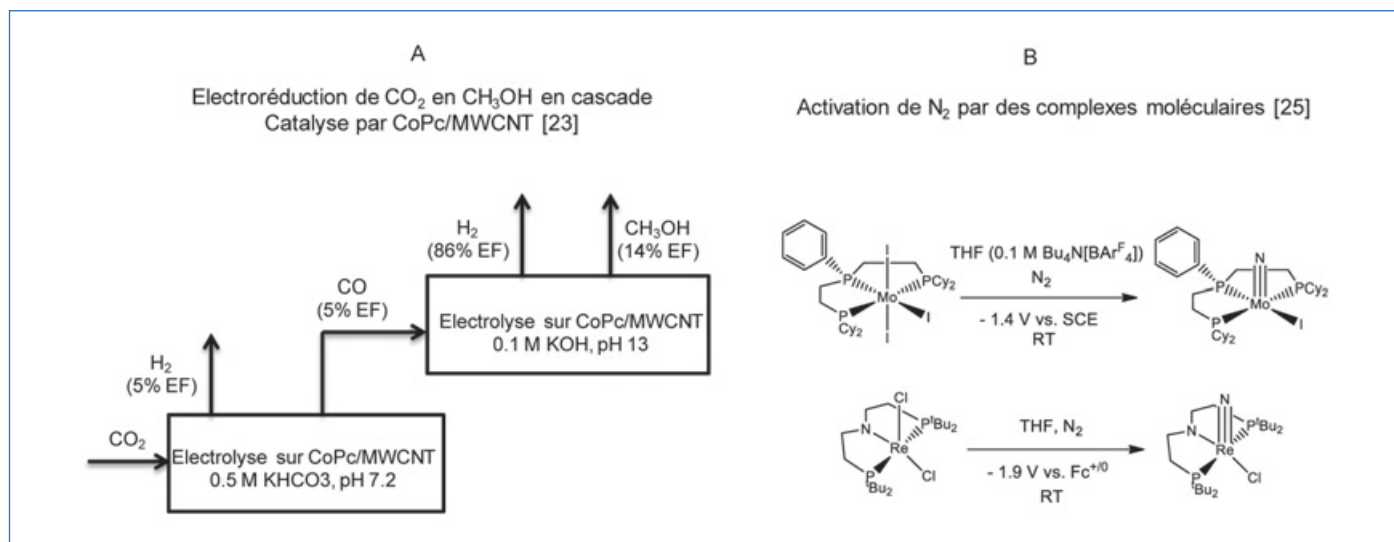


Figure 5 - A) Processus en cascade pour la réduction de CO<sub>2</sub> au-delà de deux électrons [23]. B) Activation de N<sub>2</sub> par des catalyseurs moléculaires : formation d'un nitrure stable [26].

le cycle catalytique en régénérant le catalyseur. Il est alors nécessaire de transférer des électrons supplémentaires, plus énergétiques, pour activer cette forme stable et libérer le produit de la réaction [25]. L'activation de N<sub>2</sub> via des complexes de rhénium ou de molybdène suit un tel schéma pour lequel il y a formation d'un nitrure stable [26] (figure 5). L'activation de ce nitrure avec des électrons et des protons est alors requise pour libérer NH<sub>3</sub> et obtenir un processus catalytique.

L'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires est un passage obligé en vue de leur utilisation dans des électrolyseurs fonctionnant à grande échelle. Cette hétérogénéisation peut apparaître de prime abord un problème d'ingénierie. Toutefois, elle soulève de nombreuses questions dès lors qu'il apparaît bien souvent que l'efficacité, la durabilité, comme mentionné plus haut, voire la sélectivité du catalyseur se trouvent modifiées lors de l'hétérogénéisation du catalyseur. Outre les aspects physico-chimiques spécifiques à la catalyse moléculaire supportée (diffusion du substrat/cosubstrat/produit dans le film catalytique, transport des électrons...), la compréhension du rôle de l'interaction entre le support et le catalyseur dans l'activité de ce dernier est un problème délicat à étudier. Par ailleurs, la possibilité de confiner le catalyseur, mais également les réactifs et des produits intermédiaires dans des environnements nanométriques, pourrait être une voie pour développer de nouvelles chimies avec des catalyseurs moléculaires, comme par exemple la création de liaisons carbone-carbone lors de la réduction de CO<sub>2</sub>, ou encore l'activation simultanée de plusieurs substrats, par exemple CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Le développement de techniques spectroscopiques de caractérisation *in situ in operando* devrait permettre des avancées dans ce domaine [22].

### Catalyse moléculaire par transfert d'électron photo-assisté

Le principe de la catalyse moléculaire par transfert d'électron repose sur la génération de la forme active du catalyseur via un transfert d'électron de type sphère externe (figure 1). L'approche photo-assistée consiste à utiliser l'énergie lumineuse pour déclencher ce transfert d'électron. Dans le cadre de la catalyse d'une réaction de réduction, plusieurs schémas peuvent être envisagés parmi lesquels la catalyse photosensibilisée occupe une place importante. Elle consiste

à générer l'état excité d'un photosensibilisateur, lequel, soit transfère directement un électron au catalyseur (« quenching oxydant »), soit est réduit par un donneur sacrificiel pour générer la forme réduite du photosensibilisateur (« quenching réducteur ») qui, à son tour, transfère un électron au catalyseur (figure 6). Il apparaît alors clairement que, par comparaison avec l'approche électrochimique, deux éléments nouveaux sont à considérer avec attention : le photosensibilisateur (PS) et le donneur sacrificiel (SD). Notons que ce dernier est présent en électrochimie mais opère dans le compartiment anodique. Le processus suivi, « quenching oxydant ou réducteur », dépend des caractéristiques thermodynamiques des éléments en présence (PS, SD et catalyseur), mais aussi de considérations cinétiques (constantes de vitesse et concentrations). La détermination du chemin effectivement suivi peut donc être obtenue via des mesures de quenching de fluorescence de l'état excité du photosensibilisateur. L'efficacité d'un système catalytique photo-assisté est généralement rapportée via des paramètres expérimentaux tels que le nombre de turn-over (TON) indiquant nombre de moles de produit formé par mole de catalyseur ou de photosensibilisateur (selon les conditions expérimentales), la fréquence de turn-over initiale (TOF<sub>0</sub>) et le rendement quantique [27]. L'obtention d'un TON fini en condition d'excès de substrat (ce qui est souvent le cas, notamment pour l'activation de petites molécules) et d'excès de donneur sacrificiel, indique que la réaction s'est arrêtée et il est alors nécessaire d'identifier le ou les ingrédients source(s) de la limitation de la réaction : dégradation du catalyseur, dégradation du photosensibilisateur, formation d'un sous-produit issu du donneur sacrificiel inhibant la réaction, etc. Cette identification est particulièrement importante si des comparaisons doivent être faites entre systèmes ou bien en vue d'améliorer les performances d'un système donné. Dans cette optique, il a été récemment proposé une description cinétique des processus de catalyse moléculaire par transfert d'électron photo-assistés permettant de relier les performances (TON, TOF<sub>0</sub>) aux paramètres cinétiques du système (figure 6). Le modèle cinétique a permis de montrer que les meilleures performances obtenues pour la production d'hydrogène catalysée par un complexe de cobalt en présence d'un photosensibilisateur organique par rapport au complexe classique Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> étaient dues à une instabilité plus grande de l'état réduit de ce dernier [28].



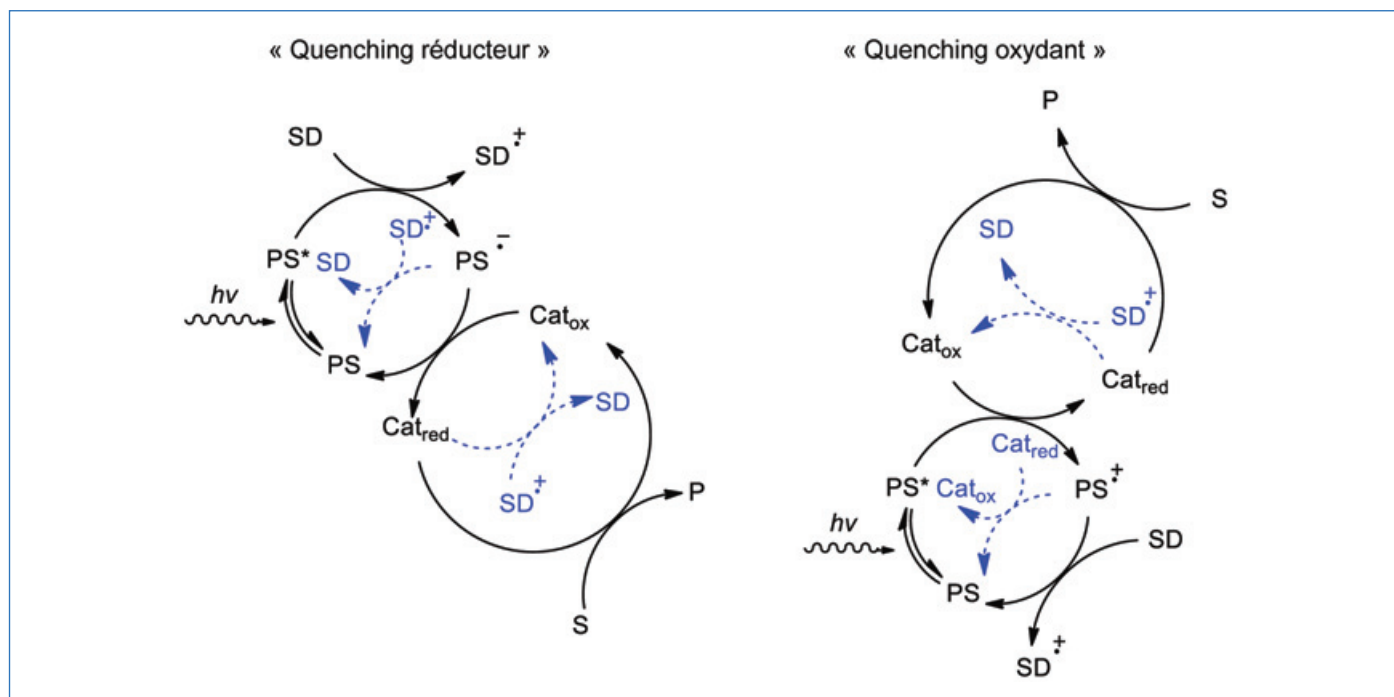


Figure 6 - Catalyse moléculaire d'une réaction de réduction par transfert d'électron photo-assistée : « quenching » réducteur et oxydant. PS : photosensibilisateur ; SD : donneur sacrificiel ; Cat : catalyseur ; S : substrat ; P : produit. En bleu : transferts d'électrons retours.

La spécificité de l'approche photo-assistée est en effet la présence d'un photosensibilisateur. Bien souvent, il s'agit de complexes de métaux de transition rares (ruthénium, iridium). Le développement de nouveaux photosensibilisateurs est donc un enjeu important, qu'il s'agisse de photosensibilisateurs organiques [29] ou bien des complexes de métaux de transition non abondants [30].

Un exemple récent élégant est la réduction sélective de  $\text{CO}_2$  en CO dans l'eau à pH neutre avec un complexe de cobalt et un sensibilisateur organique cationique [31]. La présence du donneur d'électron sacrificiel dans le milieu réactionnel est également source de limitations. Si le donneur d'électron sacrificiel a un rôle a priori innocent dans la mesure où il donne un électron par sphère externe (soit à l'état excité du photosensibilisateur, soit à l'état oxydé du catalyseur), sa forme oxydée ( $\text{SD}^{*+}$ ) est bien souvent instable et conduit à des espèces secondaires. Cette instabilité est bienvenue dans la mesure où elle peut rendre inopérante les transferts d'électrons retours qui diminuent l'efficacité du processus. Toutefois, les espèces secondaires peuvent également intervenir dans le processus global [32]. À cet égard, il est remarquable de constater que l'efficacité catalytique de la réduction photo-assistée de  $\text{CO}_2$  est en général nettement plus importante lorsque le 1,3-diméthyl-2-phényl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) est utilisé comme donneur sacrificiel [33]. Ce dernier présente la particularité, une fois oxydé et déprotoné de former le radical  $\text{BI}^{\bullet}$ , lequel est un bon réducteur pouvant éventuellement réduire directement le substrat en lieu et place du catalyseur [34].

Il est donc important d'analyser et de comprendre le rôle joué par le donneur sacrificiel puisque l'objectif final est de remplacer ce dernier par une électrode pour élaborer des dispositifs photo-électrochimiques [35]. De ce point de vue, le développement de photocathodes moléculaires, obtenues par l'association d'un catalyseur moléculaire avec un matériau semi-conducteur pouvant efficacement absorber la lumière et transférer des électrons au catalyseur, est une approche qui

pourrait aboutir à des améliorations significatives des rendements quantiques des réactions catalytiques photo-assistées, qui restent modestes avec les systèmes entièrement moléculaires.

Le développement de ce type d'électrodes nécessite de résoudre des aspects fondamentaux redoutables liés à la synchronisation spatiale et temporelle des différents sous-éléments fonctionnels de la photo-électrode (absorption des photons et création de paires électron-trou, transport puis transfert de charge vers les sites catalytiques, réaction catalytique) et nécessite une approche pluridisciplinaire intégrant physique des semi-conducteurs et des nanomatériaux, spectroscopie et catalyse électrochimique. Les avancées mécanistiques concernant ce dernier aspect, qui pourraient être obtenues par l'étude de films nanométriques conducteurs dans lesquels des catalyseurs moléculaires sont dispersés, seront sans doute cruciales.

### Catalyse moléculaire par transfert d'électron pour l'électrosynthèse

L'électrosynthèse de composés organiques a connu ces dernières années un regain d'intérêt [36]. L'oxydation ou la réduction directe de composés organiques à la surface d'une électrode pose cependant de nombreux problèmes parmi lesquels la sélectivité, puisque l'unique moyen de la contrôler est alors le choix du potentiel appliqué ou alors l'utilisation de matériaux d'électrodes ayant des propriétés électrocatalytiques le plus souvent difficilement prévisibles et contrôlables. La catalyse moléculaire par transfert d'électron est alors une alternative intéressante pour la synthèse de composés organiques. Cette approche a été largement développée par E. Steckhan dans les années 1980 [37]. Depuis, de nombreux systèmes ont été développés et étudiés [38]. Les enjeux dans ce domaine concernent bien souvent l'optimisation des conditions opératoires pour améliorer la sélectivité ou l'efficacité des réactions. Comme pour l'activation des petites

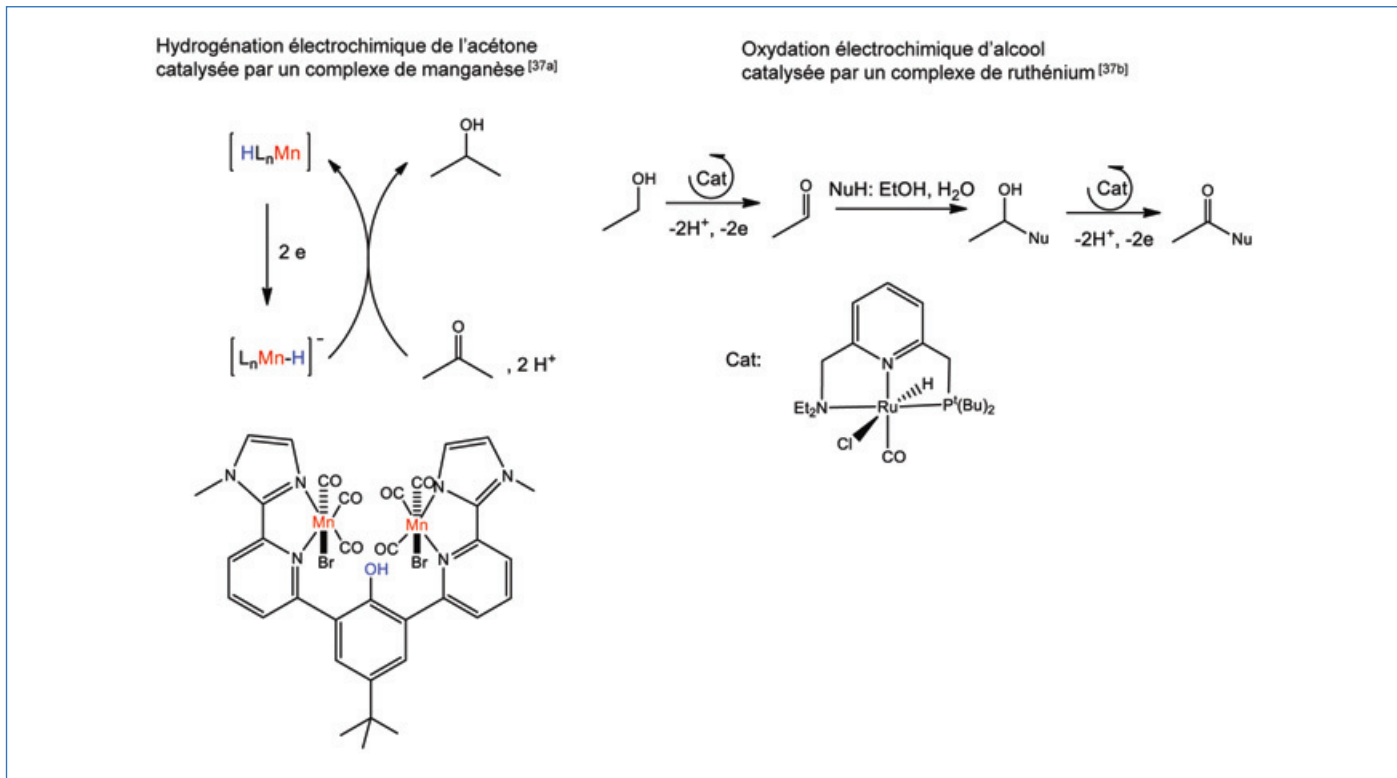


Figure 7 - Réduction et oxydation d'alcools catalysées par des complexes moléculaires [40].

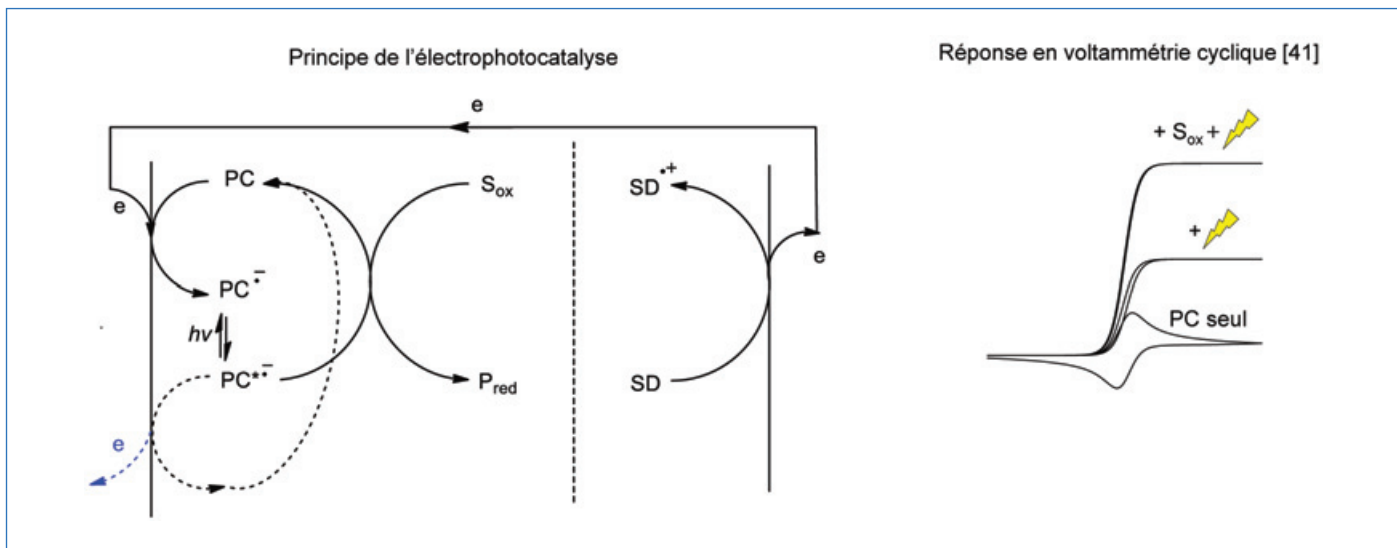


Figure 8 - Principe de l'électrophotocatalyse et réponses en voltammétrie cyclique du photocatalyseur (PC) seul, puis sous irradiation, et enfin sous irradiation en présence de substrat.

molécules, ceci peut passer par la compréhension des mécanismes réactionnels. Les outils analytiques de la voltammétrie cyclique sont disponibles et peuvent être adaptés à des cas spécifiques tels que l'utilisation de catalyseurs de types PCET (« proton-coupled electron transfer ») [39]. Outre l'optimisation de réactions d'électrosynthèse, un défi important consiste à transposer des réactions redox homogènes catalysées par des catalyseurs moléculaires en systèmes électrosynthétiques. Il peut s'agir par exemple de réactions d'hydrogénation pour lesquelles la source d'hydrogène sera deux électrons et deux protons, ou à l'inverse de réactions de déhydrogénation [40] (figure 7).

Une autre approche prometteuse dans ce domaine est le couplage de l'activation photochimique et de la catalyse redox (e-PC : « electrophotocatalysis »). Le principe consiste

à former électrochimiquement via un transfert d'électron par sphère externe un radical (radical anion si on part d'une espèce neutre ou radical neutre si on part d'une espèce chargée positivement), et de générer ensuite un état excité de ce radical qui est alors potentiellement un réducteur très puissant capable d'activer des liaisons inertes telles que des liaisons C-H (figure 8). Ce principe a été exploré dans les années 1970 et 1980 [41] mais connaît depuis quelques années un regain d'intérêt [42]. Les aspects mécanistiques des processus e-PC sont encore largement inconnus et la nature même du réducteur peut être questionnée dans certains cas, notamment si le temps de vie de l'état excité est très court [43]. La voltammétrie cyclique peut potentiellement être un outil pour l'étude des mécanismes e-PC [44] (figure 8).

## Vers un avenir prometteur répondant aux enjeux actuels

La catalyse moléculaire électrochimique, qu'elle soit déclenchée en conditions homogènes ou à la surface d'un matériau hôte, qu'elle ait lieu avec un apport d'énergie d'une électrode ou grâce au rayonnement lumineux visible du spectre solaire, a connu récemment des développements nombreux et variés, dans des domaines comme l'activation de petites molécules pour l'énergie, en premier lieu CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, l'électro- et la photosynthèse organique. Ces développements sont actuellement l'objet de nouvelles et intenses recherches qui conditionnent les applications à venir et l'engineering d'électrocatalyseurs ou photoélectrocatalyseurs. Ils sont rendus possibles grâce à un corpus théorique robuste, des analyses mécanistiques patientes et systématiques, et par l'étude de systèmes expérimentaux judicieusement choisis. Nul doute que l'électrochimie moléculaire reste promise à un avenir particulièrement dynamique, notamment pour le stockage des énergies renouvelables, en premier lieu solaire, dans les liaisons chimiques, un enjeu majeur de notre époque.

Les enjeux présentés ici font partie des axes de recherche développés dans nos équipes de recherche respectives : équipe EMPRe (Electrochimie Moléculaire et Photochimie Redox) du Département de Chimie Moléculaire de l'Université Grenoble Alpes (CC) et équipe REACTE (Reactivity and Catalysis under Electron Transfer) du Laboratoire d'Électrochimie moléculaire de l'Université Paris Cité (MR). Les membres passés et présents de ces équipes sont chaleureusement remerciés pour leurs contributions. Cet article est également l'occasion de rendre hommage à Jean-Michel Savéant (1933-2020), pionnier et figure internationale majeure pendant plus de cinquante ans des études de la réactivité chimique sous transfert d'électron et de proton.

[1] R.A. Marcus, On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I., *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, p. 966-978; R.A. Marcus, On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, p. 679-701; N.S. Hush, Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relationships, *J. Chem. Phys.*, **1958**, *28*, p. 962-972.

[2] J.-M. Savéant, C. Costentin, Elements of molecular and biomolecular electrochemistry, 2<sup>nd</sup> ed., Chap. 5, Wiley, **2019**.

[3] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, Turnover numbers, turnover frequencies and overpotential in molecular catalysis of electrochemical reactions. Cyclic voltammetry and preparative-scale electrolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 11235-242.

[4] D.L. DuBois, Development of molecular electrocatalysts for energy storage, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, p. 3935-60.

[5] J.M. Savéant, Molecular catalysis of electrochemical reactions. Mechanistic aspects, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2348-78.

[6] M. Hammouche, D. Lexa, J.-M. Savéant, M. Momenteau, Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron("0") porphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *249*, p. 347-351.

[7] M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, J.-M. Savéant, Chemical catalysis of electrochemical reactions. Homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron ("0") porphyrins. Role of the addition of magnesium cations, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 8455-66; I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron(0) porphyrins: synergistic effect of weak Brønsted acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 1769-76.

[8] C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, Proton-coupled electron transfer cleavage of heavy-tom bonds in electrocatalytic processes. Cleavage of a C-O bond in catalyzed electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 9023-31.

[9] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, A local proton source enhances CO<sub>2</sub> electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst, *Science*, **2012**, *338*, p. 90-94; I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Dissection of electronic substituent effects in multielectron-multistep molecular catalysis. Electrochemical CO<sub>2</sub>-to-CO conversion catalyzed by iron porphyrins, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, p. 28951-60; I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Through-space charge interaction substituent effects in molecular

catalysis leading to the design of the most efficient catalyst of CO<sub>2</sub>-to-CO electrochemical conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 16639-44.

[10] A. Tatin, C. Comminges, B. Kokoh, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Efficient electrolyzer for CO<sub>2</sub> splitting in neutral water using earth abundant materials, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, *113*, p. 5526-29; A. Maurin, M. Robert, Noncovalent immobilization of a molecular iron-based electrocatalyst on carbon electrodes for selective, efficient CO<sub>2</sub>-to-CO conversion in water, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 2492-95.

[11] K. Torbensen, C. Han, B. Boudy, N. von Wolff, C. Bertail, W. Braun, M. Robert, Iron porphyrin allows fast and selective electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to CO in a flow cell, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, p. 3034-38.

[12] a) E. Anxolabéhère-Mallart, C. Costentin, M. Fournier, S. Nowak, M. Robert, J.-M. Savéant, Boron-capped tris(glyoximate) cobalt clathrochelate complex as a precursor for electrodeposition of nanoparticles catalyzing H<sub>2</sub> evolution in water, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 6104-07; b) S. Cherdo, S. El Ghachtouli, M. Sircoglu, F. Brisset, M. Orio, A. Aukaloo, A nickel dimethyl glyoximate complex to form nickel based nanoparticles for electrocatalytic H<sub>2</sub> production, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, p. 13514-16; c) C. Cometto, L. Chen, D. Mendoza, B. Lassalle-Kaiser, T.-C. Lau, M. Robert, An iron quaterpyridine complex as precursor for the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methane, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, p. 4500-05; d) E. Boutin, A. Salamé, M. Robert, Confined molecular catalysts provide an alternative interpretation to the electrochemically reversible demetallation of copper complexes, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, p. 4190; e) J. De Tovar, M. Koepf, J. Pécaut, V. Artero, Fate of an SCS-pincer Mo complex beyond the electrodriven CO<sub>2</sub> reduction reaction, *Mol. Cat.*, **2023**, *540*, p. 113026.

[13] C. Costentin, G. Passard, J.-M. Savéant, Benchmarking of homogeneous electrocatalysts. Overpotential, turnover frequency, limiting turnover numbers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 5461-67.

[14] S.E. Smith, J.Y. Yang, D.L. DuBois, R.M. Bullock, Reversible electrocatalytic production and oxidation of hydrogen at low overpotentials by a functional hydrogenase mimic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 3152-55.

[15] V. Fourmond, E.S. Wiedner, W.J. Shaw, C. Léger, Understanding and design of bidirectional and reversible catalysts of multielectron, multistep reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, p. 11269-85; C. Costentin, Molecular catalysis of electrochemical reactions. Overpotential and turnover frequency. Unidirectional and bidirectional systems, *ACS Catalysis*, **2021**, *11*, p. 5678-87.

[16] B. Reuillard, C. Costentin, V. Artero, Deciphering reversible homogeneous catalysis of the electrochemical H<sub>2</sub> evolution and oxidation: role of proton relays and local concentration effects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, e202302779.

[17] J.R. McKone, S.C. Marinescu, B.S. Brunschwig, J.R. Winkler, H.B. Gray, Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, p. 865-878.

[18] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 2423-36.

[19] M.L. Pegis, C.F. Wise, D.J. Martin, J.M. Mayer, Oxygen reduction by homogeneous molecular catalysts and electrocatalysts, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 2340-91.

[20] E. Boutin, M. Robert, Molecular electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> beyond two electrons, *Trends in Chemistry*, **2021**, *3*, p. 359-372.

[21] L. Merakeb, M. Robert, Advances in molecular electrochemical activation of dinitrogen, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2021**, *29*, p. 100834.

[22] J. Timoshenko, B.R. Cuenya, In situ/operando electrocatalyst characterization by X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, p. 982-961.

[23] E. Boutin, M. Robert *et al.*, Aqueous electrochemical reduction of carbon dioxide and carbon monoxide into methanol with cobalt phthalocyanine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 16172-76; E. Boutin, A. Salamé, L. Merakeb, T. Chatterjee, M. Robert, On the existence and role of formaldehyde during aqueous electrochemical reduction of carbon monoxide to methanol by cobalt phthalocyanine, *Chem. Eur. J.*, **2022**, *28*, p. e202200697; X. Ren, M. Robert *et al.*, In-situ spectroscopic probe of the intrinsic structure feature of single-atom center in electrochemical CO/CO<sub>2</sub> reduction to methanol, *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 3401; J. Su, C. Musgrave, M. Robert *et al.*, Improving molecular catalyst activity using strain inducing carbon nanotube supports, *Nat. Catal.*, **2023**, <https://doi.org/10.1038/s41929-023-01005-3>.

[24] H. Rao, L. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, Visible-light-driven methane formation from CO<sub>2</sub> with an iron complex, *Nature*, **2017**, *548*, p. 74-77; H. Rao, C.-H. Lim, J. Bonin, G.M. Miyake, M. Robert, Visible-light-driven conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> with an organic sensitizer and an iron porphyrin catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 17830-834.

[25] R. Deeba, S. Chardon-Noblat, C. Costentin, Importance of ligand exchange in the modulation of molecular catalysis. Mechanism of the electrochemical reduction of nitrous oxide with rhenium bipyridyl carbonyl complexes, *ACS. Catal.*, **2023**, *13*, p. 8262-72.

[26] L. Merakeb, S. Bennaamane, J. De Freitas, E. Clot, N. Mézailles, M. Robert, Molecular electrochemical reductive splitting of dinitrogen with a molybdenum complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, p. e202209899; B.M. Lindley *et al.*, Mechanism of chemical and electrochemical N<sub>2</sub> splitting by a rhenium pincer complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 7922-35.

[27] M. Bonchio, M. Robert *et al.*, Best practices for experiments and reporting in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Nat. Catal.*, **2023**, <https://doi.org/10.1038/s41929-023-00992-7>.

[28] C. Costentin, F. Camara, J. Fortage, M.-N. Collomb, Photoinduced catalysis of redox reactions. Turnover numbers, turnover frequency, and limiting processes: kinetic analysis and application to light-driven hydrogen production, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, p. 6246-54.

[29] R. Gueret *et al.*, Challenging the [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> photosensitizer with a triazatriangulenium robust organic dye for visible-light-driven hydrogen production in water, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 3792-3802; M. Kientz, M. Robert *et al.*, Phenoxazine-sensitized CO<sub>2</sub>-to-CO reduction with an iron porphyrin catalyst: a redox properties-catalytic performance study, *ChemPhotoChem*, **2022**, *6*, p. e202200009.

[30] J.-H. Shon, T.S. Teets, Molecular photosensitizers in energy research and catalysis: design principles and recent developments, *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, p. 558-566.

[31] P.-Y. Ho, M. Robert *et al.*, Light-driven reduction of CO<sub>2</sub> to CO in water with a molecular cobalt catalyst and an organic sensitizer, *ACS Catalysis*, **2023**, *13*, p. 5979-85.

[32] J. Schneider, D. Bahnermann, Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, p. 3479-83.

[33] Voir par exemple la table 3 dans : E. Boutin, M. Robert *et al.*, Molecular catalysis of CO<sub>2</sub> reduction: recent advances and perspectives in electrochemical and light-driven processes with selected Fe, Ni and Co aza macrocyclic and polypyridine complexes, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, p. 5772-5809; Y. Tamaki, K. Koike, T. Morimoto, O. Ishitani, Substantial Improvement in the efficiency and durability of a photocatalyst for carbon dioxide reduction using a benzoimidazole derivative as an electron donor, *J. Catal.*, **2013**, *304*, p. 22.

[34] Y. Pellegrin, F. Odobel, Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production, *C.R. Chim.*, **2017**, *20*, p. 283-295.

[35] P.B. Pati, M. Robert *et al.*, Photocathode functionalized with a molecular cobalt catalyst for selective carbon dioxide reduction in water, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, p. 3499.

[36] M. Yan, Y. Kawamata, P.S. Baran, Synthetic organic electrochemical methods since 2000: on the verge of a renaissance, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, p. 13230-319.

[37] E. Steckhan, Indirect electroorganic syntheses – A modern chapter of organic electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, *28*, p. 683-701.

[38] R. Francke, D. Little, Redox catalysis in organic electrosynthesis: basic principles and recent developments, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 2492-2521.

[39] C. Costentin, Proton-coupled electron transfer catalyst: homogeneous catalysis. Application to the catalysis of electrochemical alcohol oxidation in water, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, p. 6716-25; C. Costentin, Proton-coupled electron transfer catalyst: heterogeneous catalysis. Application to an oxygen evolution catalyst, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, p. 7958-67.

[40] I. Fokin, I. Siewert, Chemoselective electrochemical hydrogenation of ketones and aldehydes with a well-defined base-metal catalyst, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, p. 14137-43; D. Tocqueville, M. Robert *et al.*, Electrification of a Milstein-type catalyst for alcohol reformation, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, p. 13220-224.

[41] J.-C. Moutet, G. Reverdy, Photochemistry of cation radicals in solution: photoinduced electron-transfer reactions between alcohols and the *N,N,N',N'*-tetraphenyl-*p*-phenylenediamine cation radical, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, p. 654-655; H. Lund, H.S. Carlsson, Photochemistry of radical ions, *Acta Chem. Scand. B*, **1978**, *32*, p. 505-509.

[42] H. Huang, K.H. Steiniger, T.H. Lambert, Electrophotocatalysis: combining light and electricity to catalyze reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, p. 12567-583; C.P. Chernowsky, A.F. Chmiel, Z.K. Wickens, Electrochemical activation of diverse conventional photoredox catalysts induces potent photoreductant activity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 21418-425; S. Wu, J. Kaur, T.A. Karl, X. Tian, J.P. Barham, Synthetic molecular photoelectrochemistry: new frontiers in synthetic applications, mechanistic insights and scalability, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2022**, *61*, p. e202107811; I.A. MacKenzie *et al.*, Discovery and characterization of an acridine radical photoreductant, *Nature*, **2020**, *580*, p. 76-81.

[43] A.J. Rieth, M.I. Gonzalez, B. Kudisch, M. Nava, D.G. Nocera, How radical are "radical" photocatalysts? A closed-shell Meisenheimer complex is identified as a super-reducing photoreagent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, p. 14352-359.

[44] C. Costentin, J. Fortage, M.-N. Collomb, Electrophotocatalysis: cyclic voltammetry as an analytical tool, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11*, p. 6097-6104.

**Cyrille COSTENTIN**<sup>1</sup>, professeur, et **Marc ROBERT**<sup>2,3</sup>, professeur.

**Cyrille COSTENTIN et Marc ROBERT ont reçu le prix Chercheur confirmé 2022 de la division SCF Chimie physique (DCP).**

<sup>1</sup>Université Grenoble Alpes, Département de Chimie Moléculaire (DCM), CNRS (UMR 5250), Grenoble.

<sup>2</sup>Université Paris Cité, Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM), CNRS (UMR 7591), Paris.

<sup>3</sup>Institut Universitaire de France (IUF), Paris.

\* [cyrille.costentin@univ-grenoble-alpes.fr](mailto:cyrille.costentin@univ-grenoble-alpes.fr) ; [robert@u-paris.fr](mailto:robert@u-paris.fr)



C. Costentin



M. Robert

45  
**Sc**  
21

Culture  
**iencesChimie**

ENS

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE, DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

Mis à disposition  
**CAPES et AGRÉGATION**  
aux épreuves orales

**Site de ressources en Chimie pour les enseignants**

Thèmes en lien avec les  
**PROGRAMMES D'ENSEIGNEMENT**  
Contenu validé par des  
**CHERCHEURS**

**Articles, Vidéos, Diaporamas**  
**AGENDA, ACTUALITÉS**  
événements, conférences, parutions scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

## Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

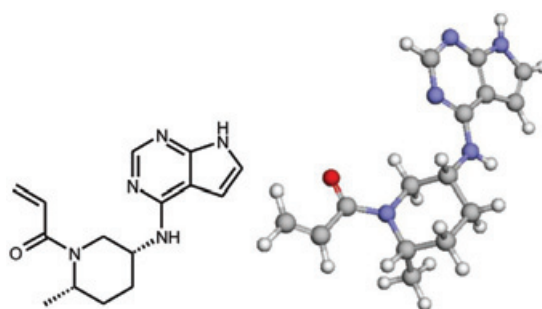
### Bilan des approbations FDA en mai et juin 2023

Au cours de cette période, sept nouvelles molécules de synthèse et six nouvelles molécules d'origine biologique ont été approuvées.

#### Molécules de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Fezolinetant	Astellas	Bouffées de chaleur (ménopause)
Perfluorohexyloctane	Bausch and Lomb Inc.	Sécheresse oculaire
Sulbactam/durlobactam	Entasis Therapeutics Inc.	Pneumonie nosocomiale
Flotufolastat F-18	Blue Earth Diagnostics Ltd	Agent d'imagerie radioactif
Ritonavir/nirmatrelvir	Pfizer Inc.	Covid-19
Sotagliflozin	Lexicon Pharmaceuticals Inc.	Diabète de type 1
Ritlecitinib tosylate	Pfizer	Pelade

Le **ritlecitinib** est indiqué dans le traitement de la pelade, une maladie, probablement d'origine auto-immune, provoquant la chute des cheveux et/ou des poils sur des zones délimitées. Il inhibe de manière irréversible la Janus kinase 3 (JAK3) et la tyrosine kinase exprimée dans la famille des kinases du carcinome hépatocellulaire (TEC) en bloquant le site de liaison de l'adénosine triphosphate (ATP). La sélectivité envers JAK3 est due à l'interaction covalente du résidu acrylamide de la molécule avec un résidu cystéine unique dans le domaine catalytique de JAK3. Le ritlecitinib présente un nouveau mode d'action, une action rapide et un profil de sécurité supérieur à celui des autres inhibiteurs de JAK.



Structure du ritlecitinib

Nomenclature : 1-[(2S,5R)-2-méthyl-5-({7H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-4-yl}amino)piperidin-1-yl]prop-2-en-1-one ; CAS : 1792180-81-4.

\*La représentation 3D provient du site Drugbank<sup>(1)</sup> [https://go.drugbank.com/structures/small\\_molecule\\_drugs/DB14924](https://go.drugbank.com/structures/small_molecule_drugs/DB14924)

Le **fezolinetant** est un médicament utilisé pour le traitement des bouffées de chaleur dues à la ménopause. C'est un antagoniste sélectif du récepteur neurokinine-3.

Le **sulbactam/durlobactam** est une nouvelle association du sulbactam (un carbapénème) avec un nouvel inhibiteur de  $\beta$ -lactamase, le durlobactam, approuvée pour le traitement des pneumonies nosocomiales causées par des souches résistantes d'*Acinetobacter baumannii*.

Le **flotufolastat F-18** est un agent d'imagerie médicale PET destiné aux patients suspectés de cancer de la prostate métastasé ou non.

L'association **ritonavir/nirmatrelvir** pour le traitement de la Covid-19, qui avait reçu une approbation d'urgence fin 2021, est maintenant complètement approuvée pour administration aux patients à risque.

La **sotagliflozine** est un inhibiteur du cotransporteur sodium-glucose 1 (SGLT1) et du cotransporteur sodium-glucose 2 (SGLT2) ; il inhibe l'absorption intestinale du glucose et la réabsorption rénale du glucose. Il est utilisé contre le diabète en association avec de l'insuline pour traiter les adultes présentant un diabète de type 1 qui sont en surcharge pondérale lorsque l'insuline seule ne permet pas de réguler suffisamment la glycémie.

#### Molécules d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Pegunigalsidase alfa-iwxj	Enzyme	Chiesi Farmaceutici Spa	Maladie de Fabry
Epcoritamab-bysp	Anticorps monoclonal bispécifique	Genmab Us Inc.	Lymphome diffus à grandes cellules B
Glofitamab-gxbm	Anticorps monoclonal bispécifique	Genentech Inc.	Lymphome diffus à grandes cellules B
Efgartigimod alfa/hyaluronidase-qvfc	Protéine/enzyme	Argenx Bv	Myasthénie
Rozanolizumab-noli	Anticorps monoclonal	Ucb Inc.	Myasthénie
Somatrogon-ghla	Protéine	Pfizer Ireland Pharmaceuticals	Déficit en hormone de croissance

La **pegunigalsidase alfa** est une thérapie enzymatique substitutive pour le traitement de la maladie de Fabry, une maladie héréditaire du métabolisme causée par un déficit en alpha-galactosidase A.

L'**epcoritamab** et le **glofitamab** sont des anticorps monoclonaux bispécifiques (« bi-specific T-cell engager ») utilisés pour le traitement du lymphome diffus à grandes cellules B. Ce sont des protéines de fusion constituées de deux fragments variables à chaîne unique d'anticorps différents.

La myasthénie est une maladie neuromusculaire auto-immune chronique, qui se manifeste par une faiblesse et une fatigabilité excessive des muscles striés squelettiques (ceux qui sont activés volontairement). Deux nouvelles thérapies ont été approuvées pour le traitement de cette maladie : l'**efgartigimod alfa/hyaluronidase** est un médicament de coformulation de l'efgartigimod alfa, un bloqueur néonatal des récepteurs Fc, et de la hyaluronidase (enzyme recombinante humaine), et le **rozanolixizumab** est un anticorps monoclonal humanisé bloqueur néonatal des récepteurs Fc.

Le **somatogon** est une protéine glycosylée construite à partir de l'hormone de croissance humaine et d'une petite partie de la gonadotrophine chorionique humaine. Il permet de corriger le déficit en hormone de croissance.

<sup>(1)</sup>Drugbank est une banque de données sur les principes actifs accessible sur Internet : D.S. Wishart *et al.*, DrugBank 5.0: a major update to the DrugBank database for 2018, *Nucleic Acids Res.*, **2018**, 46, p. D1074-D1082, <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1037>

## Actualités des substances actives phytopharmaceutiques

Juillet-août 2023

### Retraits d'autorisation

En juillet, quatre herbicides et deux nématicides sont retirés du marché. Les premiers sont respectivement l'un à base de phenmédi-phame associé à l'éthofumésate, deux sont à base de flufénacet associé au diflufénican, un à base de fluzasulfuron. Les nématicides sont à base d'oxamyl.

En août, deux produits insecticide-acaricide à base d'abamectine sont retirés du marché.

### Nouvelles AMM

En juillet, deux fongicides sont mis en marché, respectivement à base d'une souche de *Clonostachys rosea* pour arboriculture en granulés dispersables, et à base de propamocarbe HCl en concentré soluble pour cultures légumières.

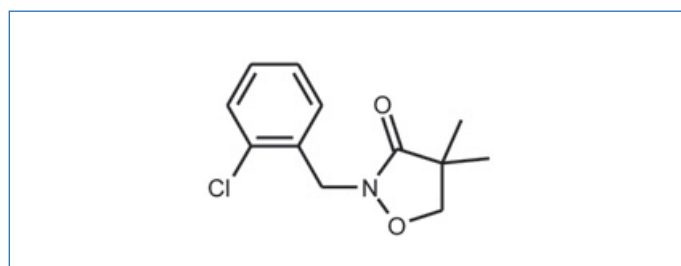
En août, trois nouvelles autorisations sont accordées, à un attractif phéromone à base d'acétate de (E,Z)-7,9-dodécadien-1-yl en viticulture sous forme de produit diffuseur de vapeur, à un régulateur de croissance à base d'acide 1-naphtylacétique en arboriculture sous forme de poudre hydrosoluble, et à un fongicide à base de valifénalate associé au cyazofamide en cultures légumières sous forme de suspension concentrée.

### Modifications d'autorisations majeures

En juillet, des modifications touchent deux herbicides, cinq fongicides, un fongicide-acaricide-insecticide et un insecticide-acaricide. Les herbicides sont l'un à base de clomazone avec extension d'usage majeur, l'autre à base de florasulame associé au fluroxypyr-meptyl réexaminé après réapprobation de substance active. Les fongicides sont trois à base de soufre et deux à base d'acide phosphoreux, tous avec modifications des conditions d'emploi. Le fongicide-acaricide-insecticide est une huile essentielle d'orange avec extension d'usage majeur. L'insecticide-acaricide est à base de terre de diatomées, réexaminé après réapprobation de substance active.

En août, des retraits d'usage sont imposés à deux insecticides-acaricides à base d'abamectine et un fongicide à base d'acide phosphoreux est renouvelé avec modification des conditions d'emploi.

Il existe de multiples modes de protection des plantes : on parle de lutte biologique, de biocontrôle, de mesures prophylactiques, de protection agroécologique, conventionnelle ou classique, durable, intégrée ou biologique intégrée, raisonnée, chimique, physique... La commission de terminologie de l'Association française de protection des plantes fondée en 1984, aujourd'hui Végéphil [1] s'efforce de clarifier les termes avec des définitions acceptées par tous les acteurs de l'activité de protection des plantes.



La clomazone (CAS : 81777-89-1).

Nom IUPAC : 2-(2-chlorobenzyl)-4,4-diméthyl-1,2-oxazolidin-3-one.

La **clomazone** est un herbicide de prélevée du maïs, betterave, choux, carotte, céleri..., qui inhibe la DOXP-synthase, une enzyme impliquée dans la synthèse des caroténoïdes, terpénoïdes et chlorophylles.

Nous rappelons les objectifs du désherbage : « Les mauvaises herbes ou adventices sont d'abord des pique-assiettes, qui entrent en compétition avec la culture, **pour l'eau** – le chénopode blanc absorbe plus d'eau que le blé et le maïs pour produire le même poids de matière sèche –, **pour les éléments nutritifs** – le vulpin profite mieux que le blé des apports d'azote –, **pour l'espace** – une moutarde des champs peut occuper une surface foliaire de 7 300 cm<sup>2</sup> contre 140 cm<sup>2</sup> pour un pied de blé – et **pour la lumière** » [2]. Pendant des siècles, les cultivateurs ont lutté manuellement contre les adventices par le sarclage et le binage. L'apparition des herbicides a indéniablement simplifié leur travail et contribué à l'accroissement des rendements. Il faut évidemment trouver le moyen de réduire le mal sans produire d'autres maux ou en ne produisant que des maux identifiés et évalués à un certain moment comme supportables relativement aux avantages.

[1] [www.vegephil.fr](http://www.vegephil.fr)

[2] J. Fournier, *Chimie des pesticides*, Cultures et techniques et Agence de coopération culturelle et technique, **1988**.

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **Josette FOURNIER**, qui a présidé de 2007 à 2010 le comité d'orientation et de prospective scientifique de l'Observatoire des résidus de pesticides (ORP) ([josette.fournier4@orange.fr](mailto:josette.fournier4@orange.fr)), et **Jean-Marc PARIS**, ancien directeur de recherche pharmaceutique dans le groupe Rhône-Poulenc et ancien directeur scientifique de la chimie organique et biotechnologies de Rhodia ([jeanmarc.paris@free.fr](mailto:jeanmarc.paris@free.fr)).

## Une situation pédagogique sur microcontrôleur pour faire émerger les besoins en analyse de données : le tri des matières plastiques

**Résumé** Pour introduire l'importance du traitement de données multiples, cet article propose aux étudiants un scénario pédagogique basé sur le recyclage de matières plastiques. Ayant au préalable acquis les compétences nécessaires à l'utilisation des microcontrôleurs de type Arduino et ayant déjà élaboré et validé un colorimètre mono-longueur d'onde, un nouveau challenge est proposé aux étudiants. Ce défi consiste à pouvoir trier des feuilles plastiques de différentes couleurs, ainsi que des assemblages de feuilles, à partir de mesures d'absorbance réalisées avec une diode trois couleurs (c'est-à-dire avec des mesures à trois longueurs d'onde différentes). Une fois les données acquises, toute la difficulté réside dans la façon de faire ressortir l'information utile. D'une démarche par tâtonnement, les étudiants sont invités à découvrir l'analyse en composantes principales (ACP). Passer à un spectrophotomètre à huit longueurs d'onde, lui aussi mis en place à très faible coût sur un microcontrôleur Arduino, se révèle ensuite trivial. Nous voilà prêts pour aborder d'autres techniques analytiques et aller plus avant dans la compréhension fine des outils de traitement des données.

**Mots-clés** **Arduino, recyclage, tri, analyse de données, analyse en composantes principales (ACP).**

Si la « chimie analytique » au sens même de transformation de la matière en vue de quantification d'une espèce chimique a été au cœur des pratiques professionnelles pendant les XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles, une mutation considérable de ces pratiques est advenue dans les cinquante dernières années avec un développement important des instruments de mesure basés sur des concepts physiques. Après une phase de développement au sein de laboratoires de recherche, les techniques électrochimiques puis chromatographiques, les spectrométries optiques, de masse, RMN, que ce soit pour l'analyse élémentaire ou moléculaire, sont maintenant largement déployées dans les laboratoires académiques ou industriels.

En parallèle, les compétences attendues dans le domaine de l'analyse physico-chimique ont fortement évolué et peuvent aujourd'hui s'exprimer autour de quatre axes principaux :

- définir la stratégie analytique face au besoin,
- optimiser la chaîne et les processus analytiques,
- traiter les données,
- assurer la qualité du résultat.

Cette situation invite donc à repenser l'enseignement de l'analyse en chimie qui, s'il doit toujours s'appuyer sur de la réactivité entre espèces ou sur du partage entre phases pour la préparation et le traitement d'échantillons, doit de plus en plus être orienté vers l'usage des techniques instrumentales, associé à l'exploitation des données produites. Avec l'arrivée de microcontrôleurs à très bas coûts, un changement de pratique pédagogique a été proposé et largement décrit dans les colonnes de *L'Actualité Chimique* [1-5]. Les étudiants deviennent alors acteurs dans l'élaboration des instruments de mesure et dans la mise en place de l'ensemble des étapes conduisant à l'information pertinente pour l'utilisateur. Ainsi, la problématique de l'étalonnage peut être abordée au travers de la pH-métrie [1] et de la colorimétrie [2] suite à la construction d'instruments adaptés à ces usages. Puis après adjonction de pompes, les instruments peuvent être utilisés pour réaliser des titrages potentiométriques (acide-base, redox, précipitation ou complexation) et des dosages de composés colorés en solution. Les mesures obtenues avec les instruments développés peuvent aussi être utilisées pour traiter des sujets tels que

la thermodynamique [5] ou la cinétique chimique [3] avec un travail préalable des étudiants quant à la définition de la stratégie de mesure à déployer face à la problématique abordée, tout en garantissant la qualité finale (exactitude) du résultat de mesure.

Toutefois, si un résultat brut de mesure peut être directement utile pour une problématique spécifique (par exemple le suivi de l'évolution d'un système en fonction du temps via une mesure d'absorbance), il existe tout un panel de situations pour lesquelles le résultat brut d'une mesure n'est pas en lui-même porteur de sens. Dans ce cas, il sera nécessaire de réaliser la mesure de plusieurs grandeurs physiques et c'est l'ensemble constitué des résultats de ces différentes mesures qui sera, on l'espère, porteur d'informations. Il s'agira alors de faire ressortir de l'information de l'ensemble des mesures réalisées, et on entre ainsi de plain-pied dans le domaine du traitement des données appliqué à l'analyse chimique, qui pourra au besoin se décliner jusqu'aux outils d'intelligence artificielle.

Aborder le traitement de données avec des étudiants est un véritable défi didactique car très rapidement (trop rapidement) des jeux de données complexes sont présentés, et leur traitement est conduit avec des logiciels dédiés. Pour introduire l'importance de l'exploitation de données multiples, nous proposons un scénario pédagogique basé sur le retraitement de matières plastiques. Ce scénario est présenté sous forme de projet à des étudiants de licence physique-chimie (L3) dans le cadre d'une unité d'enseignement intitulée « De l'instrument à la mesure » et aux étudiants du master « Analyse et contrôle » dans le cadre de l'unité d'enseignement « Du signal à l'instrument d'analyse ». Les étudiants ont au préalable acquis les compétences nécessaires à l'utilisation des microcontrôleurs et ont déjà élaboré et validé un colorimètre mono-longueur d'onde constitué d'une diode électroluminescente de couleur spécifique et d'une photodiode [2]. La mise en situation pour ce nouveau projet est alors réalisée à partir du document présenté en *encadré*. Cette situation est une transposition des systèmes de séparation et tri des plastiques qui existent à l'échelle industrielle, réalisés grâce à des mesures dans le proche infrarouge (NIR) : une caméra

## Document pour la mise en situation des étudiants

Dans le cadre d'un processus de retraitement de résidus de polymères, des morceaux de feuilles plastiques colorées et transparentes doivent être automatiquement reconnus afin d'être orientés vers un récipient spécifique en fonction de leur couleur.

Il peut arriver que deux ou trois feuilles passent simultanément sur le système : si les feuilles sont de la même couleur, elles seront orientées vers le récipient correspondant à leur couleur ; si les feuilles sont de couleurs différentes, elles seront orientées vers un récipient dédié aux feuilles « mélangées » pour être remises sur le système de tri après avoir été physiquement séparées les unes des autres.

La partie mécanique du système de tri ne sera pas abordée dans le projet ; vous devrez par contre mettre en place le système de mesure et de traitement de données qui permettra de décider de l'orientation des feuilles vers le bac dédié. Le système de reconnaissance sera basé sur des mesures d'absorbance en utilisant une LED trois couleurs pouvant émettre à 640, 550 et 450 nm. Outre le microcontrôleur et les éléments électroniques nécessaires à l'élaboration du colorimètre à trois longueurs d'onde, vous avez à votre disposition des morceaux de feuilles colorées (codées R, J, B, V) pour mettre au point votre instrument (figure 1).

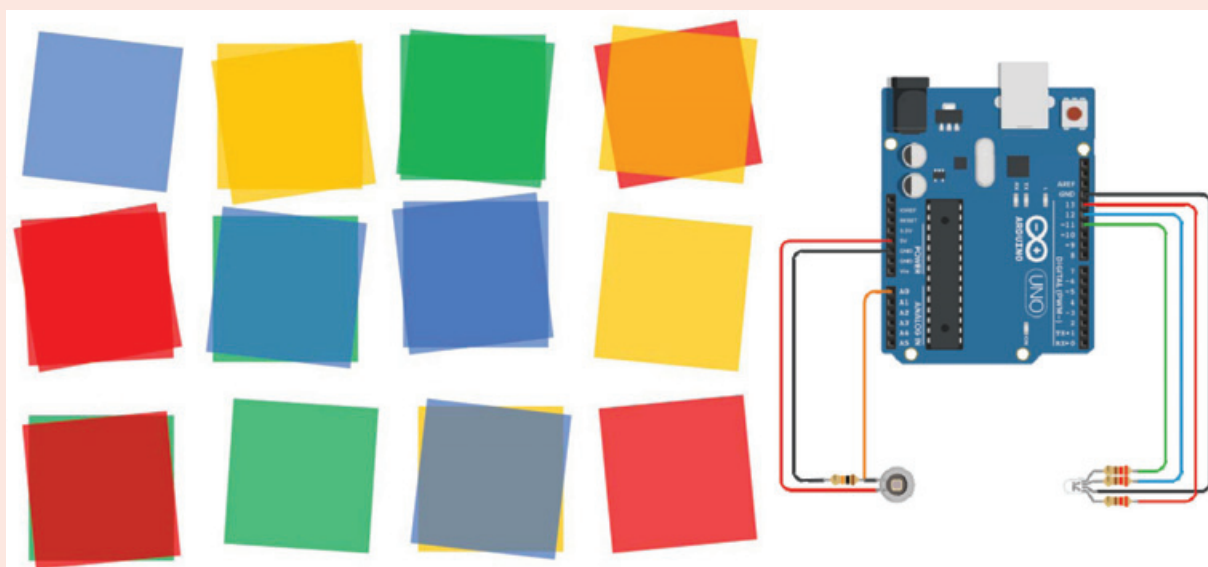


Figure 1 - Combinaisons de feuilles colorées et schéma de montage d'un colorimètre utilisant en émission une diode électroluminescente à trois couleurs.

effectue une mesure sur les particules circulant sur une bande transporteuse, l'unité de contrôle analyse les données, identifie la composition de chaque particule du mélange et détermine leur position sur la bande transporteuse, puis décide de retirer les particules indésirables à l'aide d'éjecteurs projetant de l'air sur les particules à éliminer [6].

### Acquisition et premières représentations des données

La démarche globalement adoptée par les étudiants conduit à mesurer l'absorbance aux trois longueurs d'onde 640, 550 et 450 nm pour différents assemblages, dépendant de la couleur et du nombre de feuilles (par exemple avec 1R, 2R, 3R, 1J, 2J, 3J, 1B, 2B, 3B, 1V, 2V, 3V puis 1R+1B, 1R+1J, 1R+1V, 1B+1J...) et incluant des répétitions de mesure. Le jeu de données utilisé dans cet article est disponible en téléchargement [7], le blanc ayant été fait en l'absence de feuilles entre la LED et la photodiode. Ce jeu de données est séparé en deux groupes : un groupe de résultats obtenus avec des assemblages connus de feuilles de même couleur (figure 2), et un groupe qui servira de groupe test pour la reconnaissance d'assemblages à trier (figure 3).

Avec des feuilles transparentes, il peut apparaître étonnant que des feuilles rouges absorbent la lumière émise par une diode colorée en rouge, c'est-à-dire émettant autour de 640 nm. De la même façon, des feuilles bleues absorbent la lumière émise par une diode colorée en bleu vers 450 nm. Les feuilles colorées qui ont été utilisées n'étant pas totalement

transparentes, et pas forcément placées de façon perpendiculaire au faisceau lumineux, une partie de la lumière est donc perdue par diffusion ou par réflexion, laissant croire à une « absorbance » de la lumière par la feuille (être capable d'identifier de telles sources de biais de mesure est un élément important qui se révélera aussi pertinent lors de mesures sur des solutions). Dans le contexte des objectifs fixés, les pertes de lumière par diffusion et le nombre d'interfaces feuille-air augmentant proportionnellement avec le nombre de feuilles, les risques de biais dans l'analyse ultérieure des données seront toutefois minimes.

Les mesures d'absorbance aux trois longueurs d'onde pour des feuilles inconnues (figure 3) invitent ensuite les étudiants à définir une stratégie permettant de répondre à la problématique posée. La classification des feuilles inconnues doit être possible de façon automatisée, mais comment procéder ?

Il apparaît évident qu'une seule mesure d'absorbance à une longueur d'onde choisie ne permet pas de reconnaître le type de feuille, et qu'il sera nécessaire d'utiliser simultanément les trois valeurs d'absorbance acquises. La première piste qui apparaît au cours des discussions consiste à utiliser une comparaison des absorbances aux différentes longueurs d'onde : quelle est la longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) qui conduit à la plus grande valeur d'absorbance ? À la plus petite valeur d'absorbance ( $\lambda_{\min}$ ) ?

Mais force est de constater que si la longueur d'onde du maximum d'absorbance couplée à la longueur d'onde du minimum d'absorbance pourrait permettre de reconnaître des assemblages constitués de feuilles de mêmes couleurs,



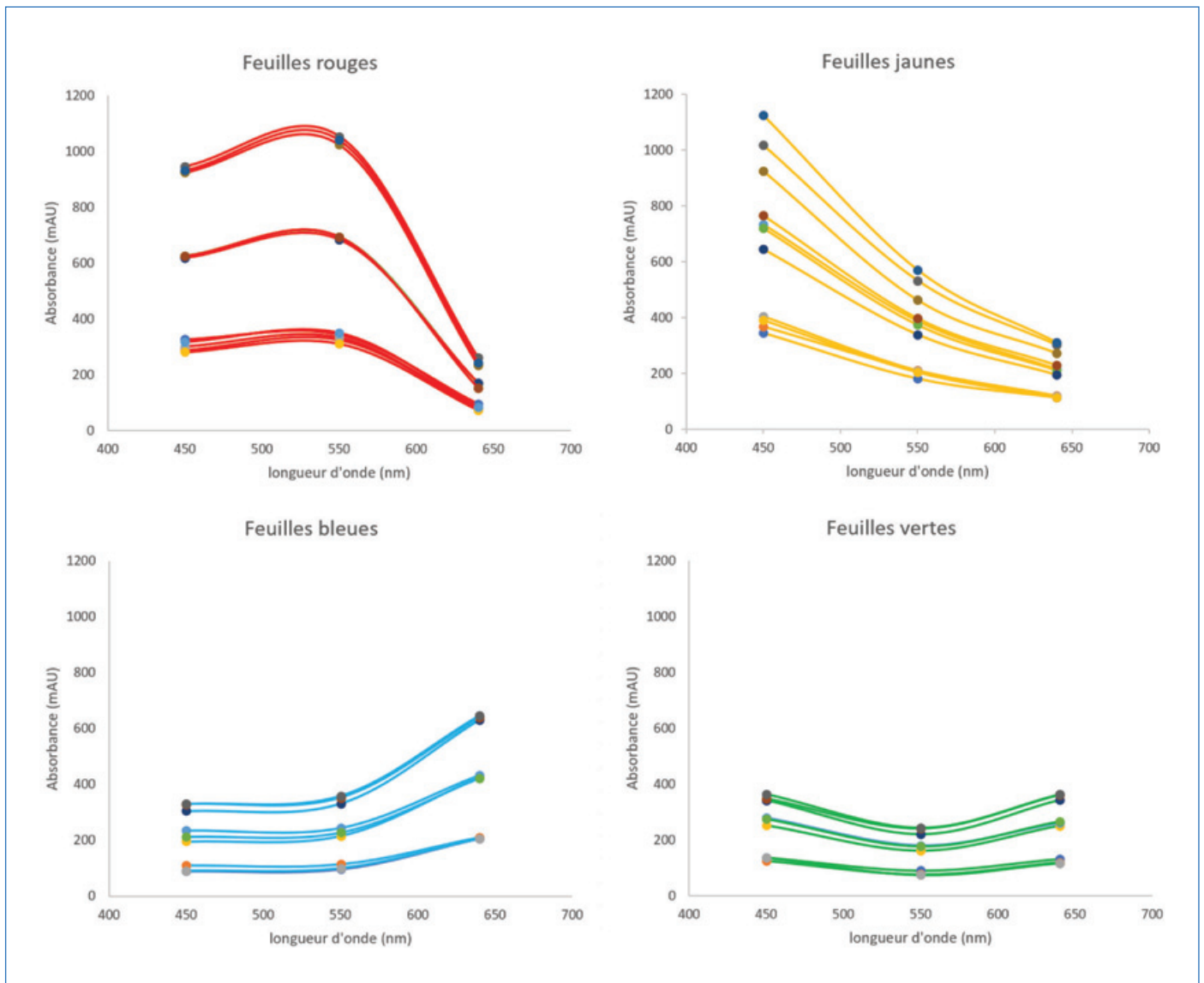


Figure 2 - Absorbance des feuilles colorées (une, deux ou trois feuilles) en fonction de la longueur d'onde émise par la diode électroluminescente.

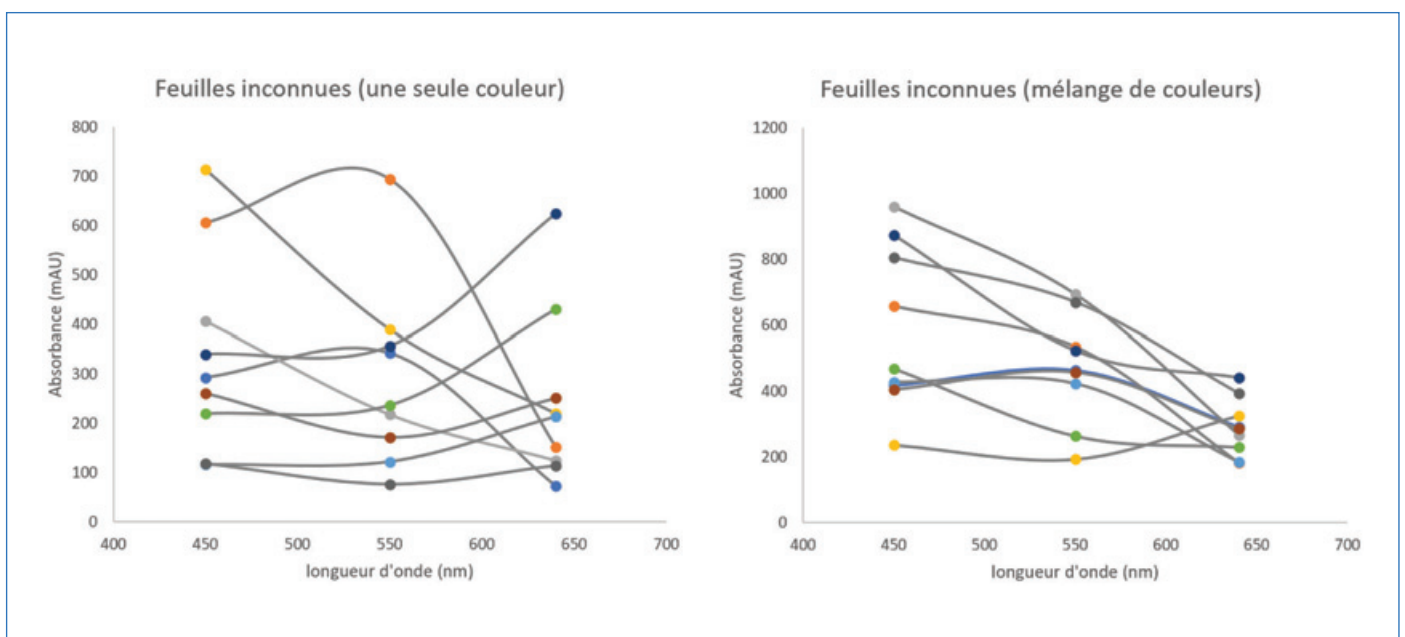


Figure 3 - Absorbance des feuilles devant être triées. Une séparation en deux groupes a été réalisée pour faciliter la lecture ; les points colorés ne correspondent pas aux couleurs de feuilles plastiques utilisées.

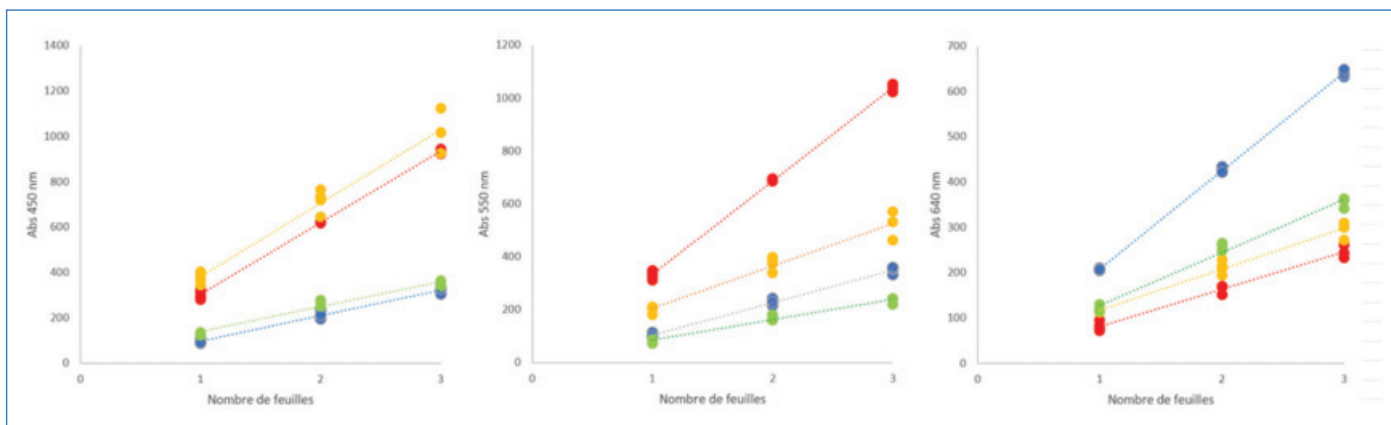


Figure 4 - Absorbance en fonction du nombre de feuilles pour les trois longueurs d'onde de mesure 450, 550 et 640 nm.

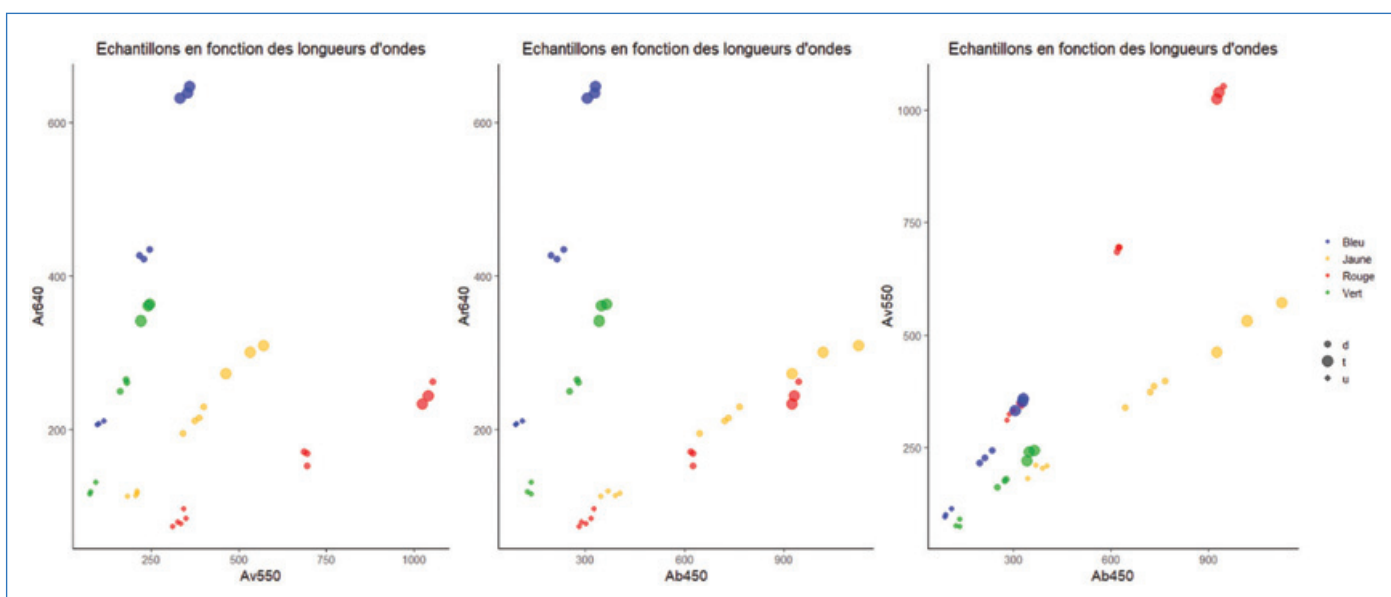


Figure 5 - Représentation des données d'absorbance à une longueur d'onde en fonction de l'absorbance à une autre longueur d'onde.

ce jeu d'informations ( $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\min}$ ) est insuffisant dans le cas d'assemblage de feuilles de couleurs différentes et conduit à une mauvaise identification de ce type d'assemblage. Il faut donc aller plus loin.

### Traitement des données basées sur la connaissance de la loi de Beer-Lambert

La connaissance de la loi de Beer-Lambert oriente naturellement les étudiants vers une représentation du type  $Abs_{\lambda} = f(\text{nombre de feuilles})$  telle que celles reportées sur la figure 4. Les morceaux de feuilles colorées étant issus de pochettes plastiques transparentes découpées sous la forme de carrés de 3 cm de côté, l'épaisseur de chaque morceau est constante et une relation linéaire est obtenue entre absorbance et nombre de feuilles.

Généralement, les étudiants connaissent et ont utilisé une méthode permettant de déterminer la concentration de deux colorants en solution (par exemple les colorants jaune et bleu présents dans un sirop de menthe) à partir de deux mesures d'absorbance à deux longueurs d'onde différentes. Si cette méthode se révèle fort efficace lorsque l'on connaît les deux colorants utilisés pour préparer la solution à analyser (le sirop), elle ne peut être rendue opérationnelle dans le cas de colorants non préalablement identifiés. Cette piste ne peut

donc être suivie et une autre stratégie doit être imaginée... De façon assez rapide, une représentation du type  $A_{\lambda_1} = f(A_{\lambda_2})$  apparaît dans les groupes d'étudiants (figure 5). Mais là encore, s'il semble possible d'identifier le nombre de feuilles pour des feuilles dont on connaît la couleur (ce qui était déjà le cas via la figure 4), il est impossible d'identifier la couleur de la feuille ou des feuilles identiques à la source du phénomène d'absorption.

La frustration apparaît alors dans les différentes équipes d'étudiants : il semble que l'information soit présente (sinon le professeur ne nous aurait pas proposé ce défi) mais accéder à l'information n'apparaît pas de façon spontanée.

Si le point de blocage est trop important pour être levé seul par les étudiants, une piste de recherche peut être proposée en revenant sur les données de la figure 2 : lorsque le nombre de feuilles de même couleur augmente, les valeurs d'absorbance observées aux trois longueurs d'onde varient-elles de façon régulière ? Cela permet de revenir sur la loi de Beer-Lambert exprimée pour chacune des longueurs d'onde ( $A_{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_1} \cdot l \cdot c$  ;  $A_{\lambda_2} = \epsilon_{\lambda_2} \cdot l \cdot c$  ;  $A_{\lambda_3} = \epsilon_{\lambda_3} \cdot l \cdot c$ ) pour faire émerger le fait que pour chacun des diagrammes de la figure 2, les trois valeurs d'absorbance varient de façon proportionnelle au nombre de feuilles (la longueur  $l$  du trajet optique étant proportionnelle au nombre de feuilles), mais aussi que si l'absorbance à une longueur d'onde multipliée par deux suite

Tableau - Absorbance (mAU) à trois longueurs d'onde pour un nombre de feuilles rouges variable et rapport des valeurs d'absorbance mesurées.

Nb Rouge	Abs 640	Abs 550	Abs 450	Abs 640/Abs 550	Abs 640/Abs 450	Abs 550/Abs 450
1	96	343	326	<b>0,280</b>	<b>0,294</b>	<b>1,052</b>
2	169	694	625	<b>0,244</b>	<b>0,270</b>	<b>1,110</b>
2	171	685	619	<b>0,250</b>	<b>0,276</b>	<b>1,107</b>
2	152	694	624	<b>0,219</b>	<b>0,244</b>	<b>1,112</b>
3	262	1053	945	<b>0,249</b>	<b>0,277</b>	<b>1,114</b>
1	79	325	288	<b>0,243</b>	<b>0,274</b>	<b>1,128</b>
1	77	333	301	<b>0,231</b>	<b>0,256</b>	<b>1,106</b>
1	73	311	281	<b>0,235</b>	<b>0,260</b>	<b>1,107</b>
1	84	349	317	<b>0,241</b>	<b>0,265</b>	<b>1,101</b>
3	233	1 024	924	<b>0,228</b>	<b>0,252</b>	<b>1,108</b>
3	244	1 040	932	<b>0,235</b>	<b>0,262</b>	<b>1,116</b>
moyenne				<b>0,241</b>	<b>0,266</b>	<b>1,106</b>
écart-type				<b>0,016</b>	<b>0,014</b>	<b>0,019</b>

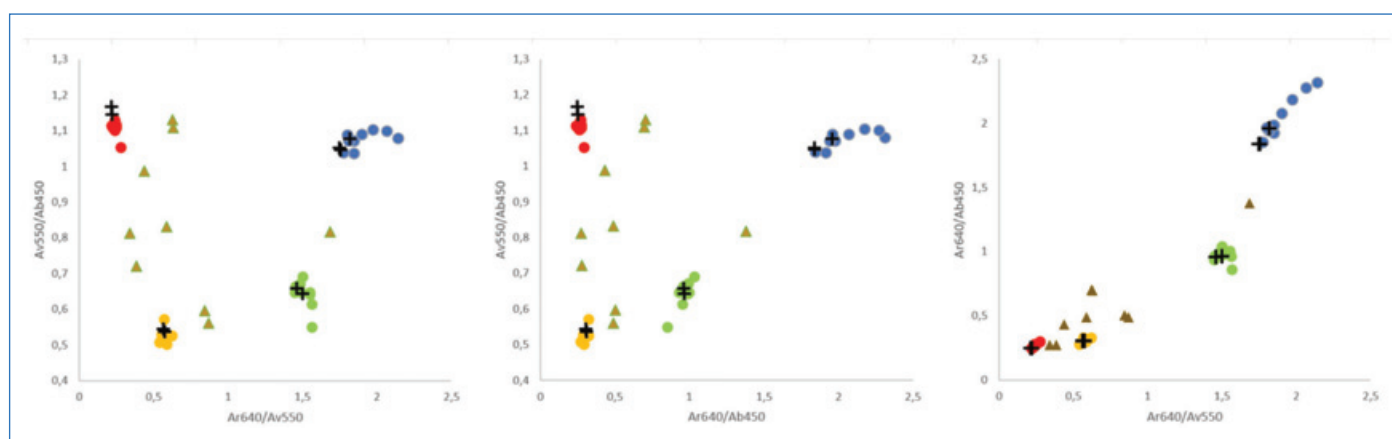


Figure 6 - Représentation de chaque feuille, ou combinaison de feuilles dans un système de coordonnées utilisant des rapports d'absorbance (rond : feuilles colorées – pas de mélange ; croix : feuilles colorées inconnues – pas de mélange ; triangles : feuilles colorées mélangées).

à un accroissement du nombre de feuilles, les valeurs d'absorbance aux autres longueurs d'onde sont aussi multipliées par deux. Ainsi l'information présente dans le spectre n'est pas uniquement liée à la position du maximum d'absorbance, mais aussi à la proportion fixe entre les valeurs d'absorbance observées à plusieurs longueurs d'onde pour un produit particulier (feuille ou solution). Ce dernier principe est d'ailleurs largement utilisé en chromatographie : avec un détecteur UV fonctionnant à deux longueurs d'onde, on vérifie que le signal apparaissant lors de l'élution d'un soluté varie tout au long du pic chromatographique de la même façon sur les deux longueurs d'onde suivies. Une absence de proportionnalité entre les deux signaux est alors un signe de co-élution de plusieurs composés sous le pic chromatographique.

Si on considère le cas des feuilles rouges présenté en *figure 1*, il est ainsi possible de caractériser le spectre des feuilles rouges grâce aux valeurs des rapports d'absorbance (voir *tableau*).

Ce type de calcul conduit à tracer plusieurs diagrammes dans lesquels chaque feuille est représentée par un point dans un système de coordonnées utilisant les rapports d'absorbance (*figure 5*). On retrouve par exemple sur le diagramme de gauche de la *figure 5* les feuilles rouges qui sont toutes

proches du point de coordonnées (Abs 640/Abs 550 = 0,241 ; Abs 550/Abs 450 = 1,106).

Toutes les feuilles rouges, jaunes, vertes et bleues et les assemblages de feuilles de même couleur sont regroupés sur chacun des diagrammes. Toutefois, l'éclatement des données dans l'espace de représentation n'est pas identique dans les trois diagrammes et les grandeurs représentées sur les abscisses et ordonnées doivent donc être judicieusement sélectionnées. On peut par exemple constater que sur le diagramme de droite, les points représentatifs des feuilles semblent être beaucoup plus alignés que dans les autres figures (il y a certainement une corrélation entre les grandeurs portées sur les axes de ce diagramme, nous y reviendrons ultérieurement). En ajoutant les données associées au groupe test (croix et triangles sur la *figure 6*), on constate que les croix, correspondant à des feuilles qui n'étaient pas identifiées au préalable, sont bien positionnées proches de l'ensemble des points identifiant une couleur particulière. Les triangles, qui eux correspondent à des assemblages de feuilles de couleurs différentes, sont décalés par rapport aux autres points. Trois mesures d'absorbance peuvent donc permettre, via le calcul de rapport d'absorbances et la proximité avec les points caractéristiques de chacune des couleurs, de reconnaître la couleur

des feuilles et d'identifier si un assemblage de feuilles de couleurs différentes passe sur le système de mesure.

Le challenge a été relevé ! Mais ceci s'est fait au prix d'un traitement de données qui s'appuyait sur une connaissance préalable de tout le processus de mesure et de ses caractéristiques pour choisir un traitement adapté et finalement une représentation la plus informative possible. Mais si nous avons utilisé un autre domaine spectral ? Si nous avons un nombre plus important de données d'absorbance (8, 20 ou 100 valeurs pour chaque type de feuilles, ceci pour des longueurs d'onde différentes) ? Comment aurions-nous pu procéder ? Devons-nous avoir une approche par tâtonnement comme nous l'avons fait ici, ou pouvons-nous essayer d'obtenir de l'information dans un jeu de données de façon rationnelle ? Et c'est là que la méthodologie de traitement de données peut être introduite, sans forcément entrer dans tout le détail des calculs, mais en montrant l'usage de ce type de méthodologie.

### Traitement des données par analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) s'applique à des tableaux à deux dimensions croisant des individus (I lignes) et des variables quantitatives (K colonnes) : à l'intersection de la ligne i et de la colonne k se trouve la valeur  $x_{ik}$  de la variable k pour l'individu i. Le tableau qui nous intéresse dans notre exemple contient (K = 3) colonnes, ou variables, et (I = 40) lignes, ou individus correspondant à toutes les configurations observées connues (une, deux ou trois feuilles, les feuilles d'un assemblage étant toutes de même couleur). Les valeurs d'absorbance en mAU pour chacune des trois variables et des quarante individus sont les données  $x_{ik}$ . Ce sont en fait les données qui ont été préalablement présentées sur la figure 2. Un premier traitement de données consiste à rechercher l'éventuelle corrélation entre variables. Ainsi, considérant deux variables, on peut évaluer leur liaison par l'intermédiaire d'un coefficient de corrélation linéaire (c'est le r de la droite de régression par la méthode des moindres carrés) :

$$r(k', k'') = \frac{\text{covariance}(k', k'')}{\sqrt{\text{variance}(k') \cdot \text{variance}(k'')}}}$$

Pour une meilleure représentation des données (facilité d'usage, de lecture) et obtenir de nouvelles variables décorréliées, l'analyse en composantes principales permet de résumer l'ensemble des variables de départ (ici les absorbances aux différentes longueurs d'onde) par des variables synthétiques appelées composantes principales qui sont des combinaisons linéaires des variables de départ. L'ACP va ainsi transformer les K variables quantitatives initiales, qui sont plus ou moins corrélées, en K nouvelles variables quantitatives non corrélées, appelées composantes principales :

$$PC_1 = w_{11}X_1 + w_{12}X_2 + \dots + w_{1K}X_K$$

L'objectif sera ainsi de créer un nouveau repère orthonormé où chaque axe sera une combinaison linéaire des variables de départ et contiendra une part de l'information initiale. Dans notre cas, on obtient trois composantes principales :

$$PC_1 = w_{11} \cdot Abs450 + w_{12} \cdot Abs550 + w_{13} \cdot Abs640$$

$$PC_2 = w_{21} \cdot Abs450 + w_{22} \cdot Abs550 + w_{23} \cdot Abs640$$

$$PC_3 = w_{31} \cdot Abs450 + w_{32} \cdot Abs550 + w_{33} \cdot Abs640$$

Les coefficients  $w_{ij}$  sont calculés de telle sorte que la première composante principale (PC1) possède la plus grande variance,

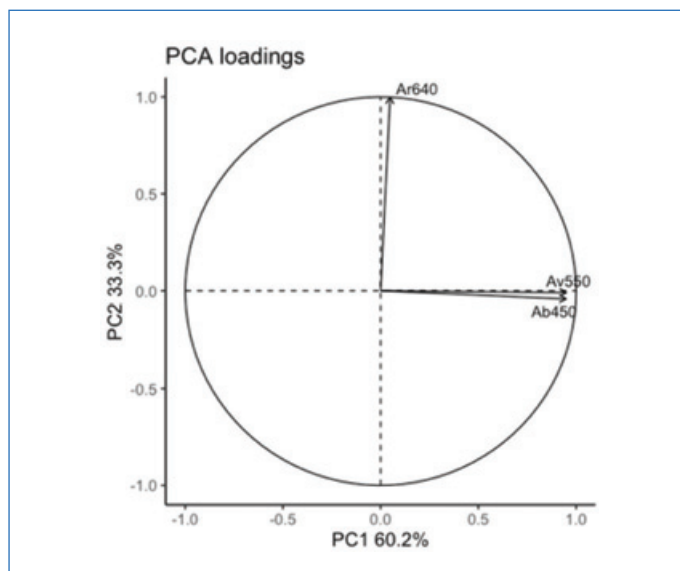


Figure 7 - Projections des variables (« loadings ») de l'ACP sur les plans PC1-PC2.

c'est-à-dire que les points représentant les individus sur cet axe sont les plus éloignés possible les uns des autres. La seconde composante (PC2) possède la deuxième plus grande variance, et ainsi de suite. Si on considère les deux premières composantes, la variance globale de ces deux composantes est la somme des variances de chacune des deux composantes. Par exemple, si la première composante représente 60 % et la deuxième 33 % de la variance totale, la projection des individus sur ce plan (PC1-PC2) représente 93 % de la variance totale. Le détail des calculs conduisant à la construction des composantes principales et la détermination des coefficients  $w_{ij}$  ne sera pas développé ici, ni dans un premier temps avec les étudiants.

Le premier type de projection concerne les variables initiales dans l'espace des composantes principales. Ce graphique dit des « loadings » permet de visualiser le degré de corrélation entre variables (variables corrélées, anti-corrélées ou indépendantes). Ainsi, dans le plan des deux composantes principales considérées, si deux variables sont proches géométriquement, cela signifie que ces deux variables sont corrélées. Si elles sont diamétralement opposées, les variables sont anti-corrélées, et si les variables sont orthogonales (positionnées en angle droit), elles sont indépendantes. En appliquant une ACP sur les données issues de notre exemple, on constate sur la figure 7 que Abs550 et Abs450 sont fortement corrélées sur le plan PC1-PC2 et que Ar640 est indépendante des deux autres.

Le deuxième type de projection, dit des « scores », concerne les individus projetés dans l'espace des composantes. Ce type de graphique est en grande partie à l'origine de la très grande popularité de l'ACP, et permet de visualiser des proximités entre les individus. Les « scores » représentent ainsi des informations qui sont intéressantes pour comprendre la structuration des données (proximité, groupes, points aberrants...). Sur la projection issue de nos données (figure 8), les individus sont séparés du point de vue de leur couleur mais aussi en fonction du nombre de feuilles utilisées.

Dans cette représentation, on peut alors ensuite positionner de nouveaux individus non présents dans les données initiales, dits points tests, qui peuvent soit résulter d'une ou plusieurs feuilles de couleur identique (1 à 9), soit être le résultat d'un assemblage de feuilles de couleurs différentes (10 à 18).

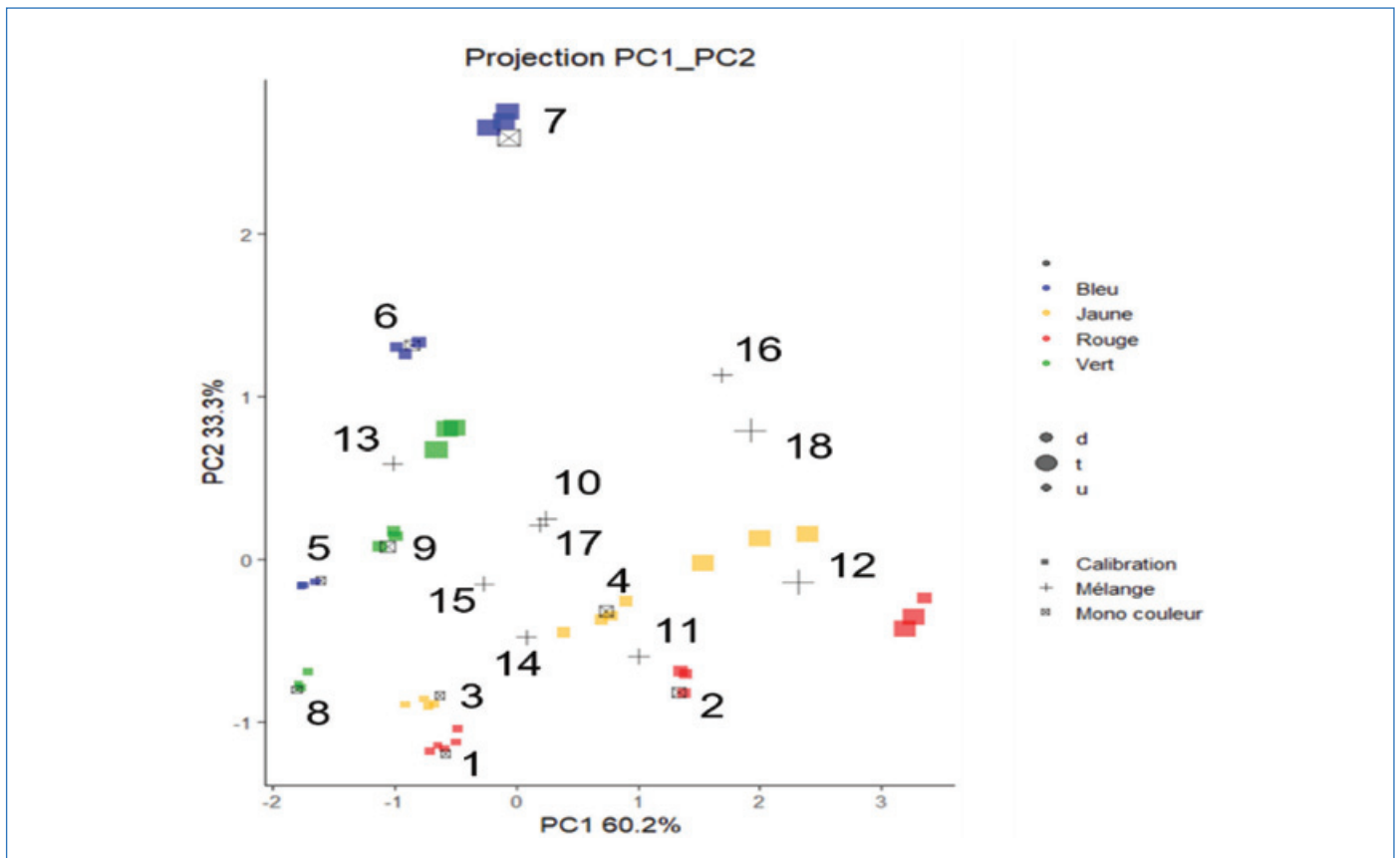


Figure 8 - Projections des individus (« scores ») de l'ACP sur les plans PC1-PC2 avec les individus supplémentaires (de 1 à 18).

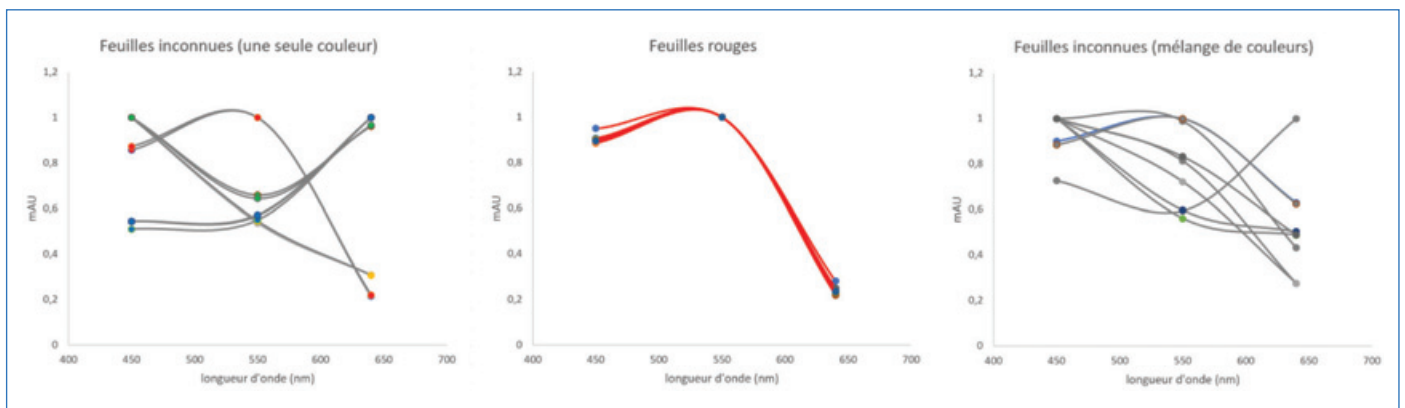


Figure 9 - Spectres normalisés.

Si les individus tests semblent globalement bien projetés sur PC1-PC2 dans leur zone respective, la proximité avec certaines zones pourrait apparaître problématique (par exemple, on pourrait attribuer par erreur le point 14 à deux feuilles jaunes, ou le point 13 à trois feuilles vertes).

Il est peut-être temps de revenir à notre question de départ : nous voulons isoler les feuilles ou assemblages de feuilles de même couleur pour leur retraitement, et repérer les assemblages de feuilles de couleurs différentes. Mais finalement, peu nous importe qu'il y ait une, deux ou trois feuilles dans l'assemblage analysé ; on souhaite trier feuille ou assemblage de feuilles par couleur, et c'est tout ! Si on réinterroge avec les étudiants la relation entre spectre et colorant présent dans la feuille, ceci conduit à identifier que tous les spectres représentés sur la figure 2 sont identiques à un facteur près pour chaque type de feuille. D'un point de vue du traitement numérique de l'information, cela revient à dire que tous les

spectres de chaque diagramme de la figure 2 sont identiques si l'axe vertical est normalisé à la plus grande absorbance du spectre considéré.

On peut constater sur le diagramme du milieu de la figure 9 que tous les spectres normalisés issus d'assemblages de feuilles rouges (1, 2 ou 3) sont en effet très proches. Il semblerait donc aisé de repérer les spectres normalisés identiques pour les assemblages tests constitués de feuilles identiques (diagramme de gauche figure 9), mais encore faut-il arriver à distinguer les écarts sur les spectres issus d'assemblages de feuilles de couleurs différentes (diagramme de droite figure 9). Bon, plutôt que de faire cela à la main, faisons la normalisation des données, réalisons une ACP, et rajoutons les ellipses de confiance associées à chaque groupe identifié par l'ACP (figure 10). Les résultats présentés sont en adéquation totale avec notre objectif initial : chacun des groupes d'individu, feuille unique ou assemblage de feuilles de couleur identique,

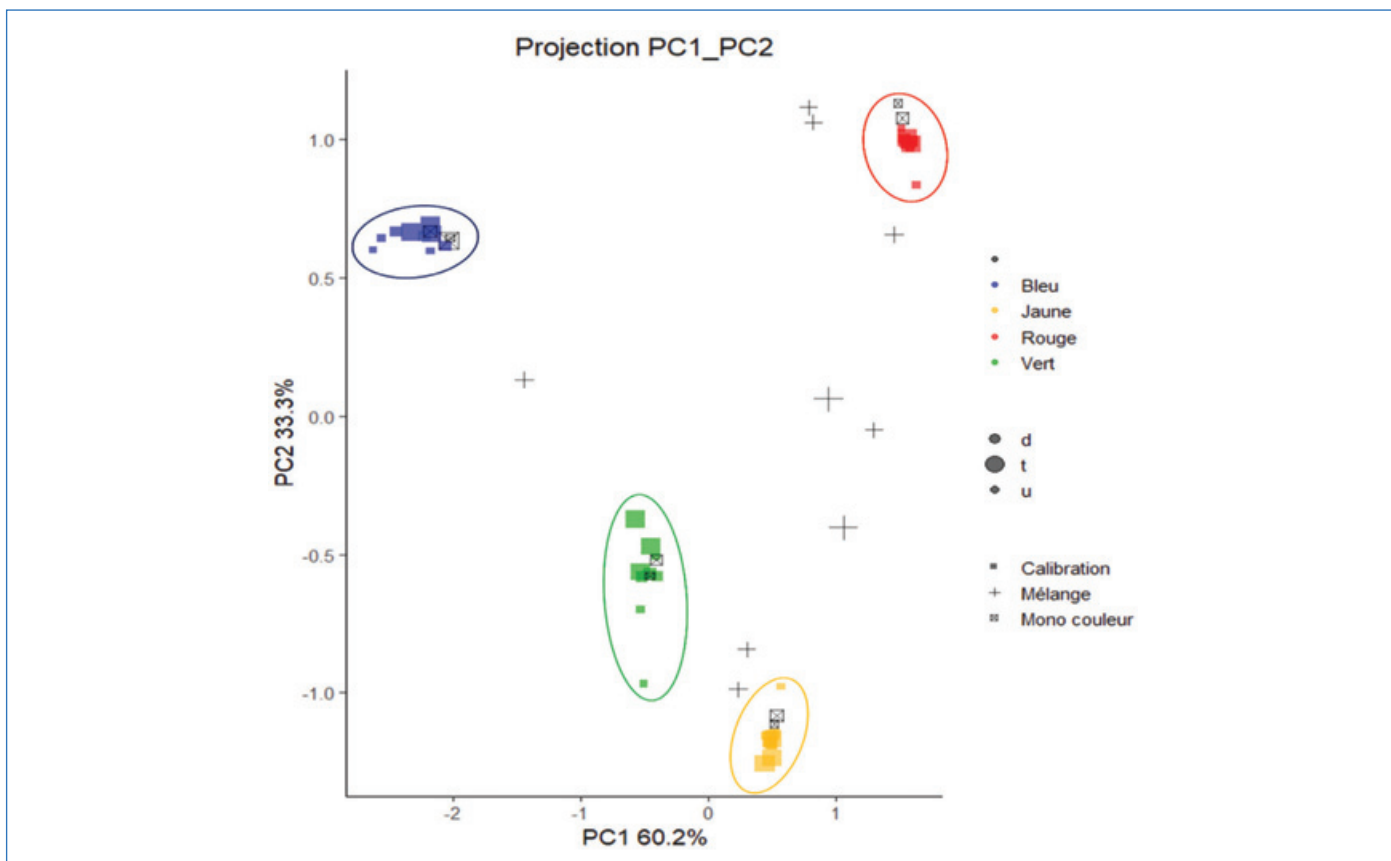


Figure 10 - Projections des individus (« scores ») de l'ACP sur les plans PC1-PC2 avec les individus supplémentaires (de 1 à 18), après normalisation des spectres. Les ellipses représentent un intervalle de confiance à 95 % pour appartenir à un groupe.

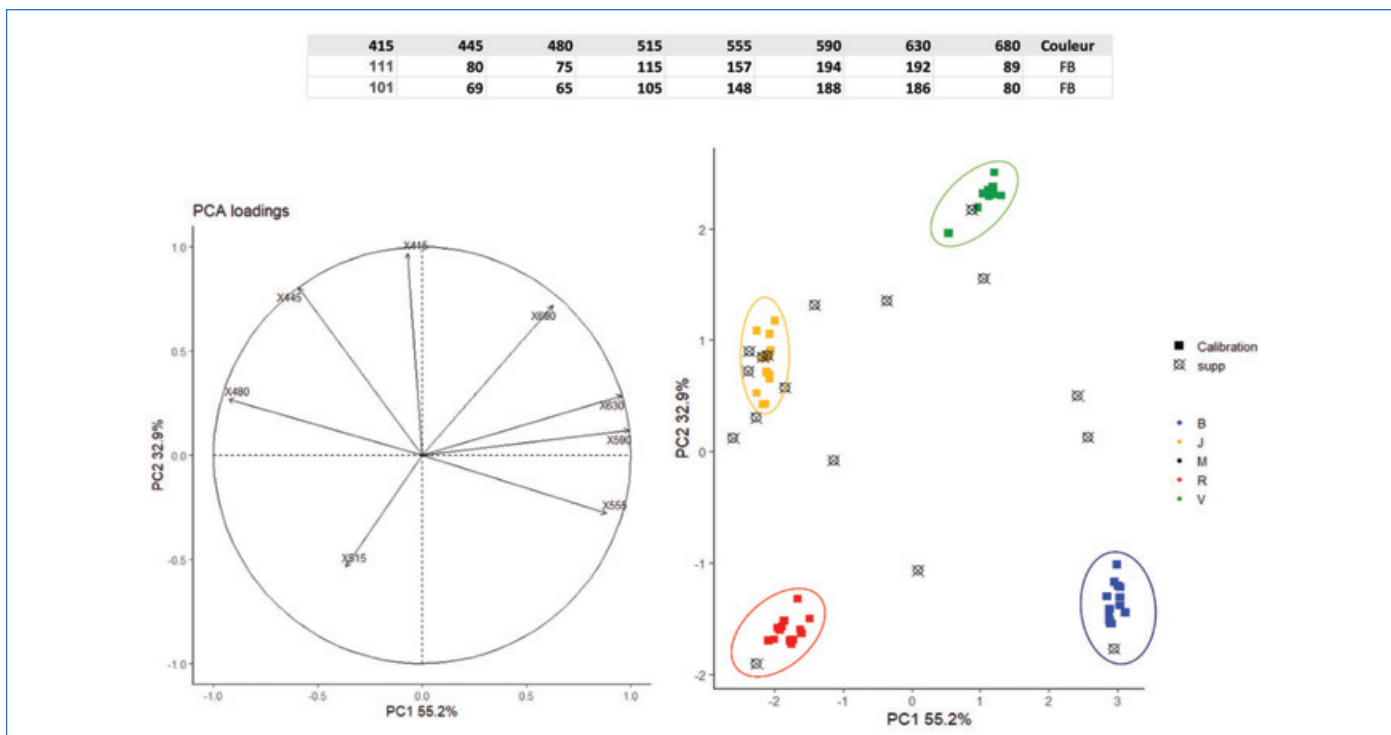


Figure 11 - Forme du tableau de données, « loadings » et « scores » sur les plans PC1-PC2, avec les individus tests en gris, après normalisation des spectres. Les ellipses représentent l'intervalle de confiance à 95 % pour appartenir à un groupe.

sont projetés dans une zone spécifique de l'espace issu des deux composantes principales. Les individus tests sont projetés, soit dans un groupe, ce qui permet de déterminer leur couleur, soit éloignés de chacun des quatre groupes car constitués d'un assemblage de feuilles de couleurs différentes. C'est gagné !

### Changement d'échelle dans la quantité de données à traiter

Avant de passer à des spectrophotomètres de laboratoire, les étudiants peuvent aussi être invités à construire un colorimètre à huit longueurs d'onde sur la base d'un capteur

AS7341 et à procéder à des mesures d'absorbance avec cet outil (on retrouve une nouvelle fois l'avantage de l'élaboration d'instruments à partir de matériel à très bas coût permettant de multiplier les instruments, et à tous les étudiants de réaliser leurs propres mesures).

Sans aucun a priori, si ce n'est la normalisation des spectres, l'ACP conduit à une très bonne discrimination pour les individus supplémentaires (figure 11). Tout ceci est réalisé avec quelques lignes de codes en Python (voir ressources complémentaires) ou sous R [7], sans avoir à sélectionner à la main des longueurs d'onde particulières et opérer des calculs par une succession d'essai-erreur jusqu'à peut-être obtenir une méthode adaptée au problème ciblé. Il est indispensable de souligner que dans toutes les figures qui sont présentées dans cet article, les couleurs des points n'ont été placées que pour une meilleure lisibilité des figures. On aurait pu ne pas spécifier les couleurs de feuilles, et les points sur les figures auraient été positionnées par l'ACP exactement au même endroit !

L'information était dans les données obtenues, et un outil adapté de traitement des données a été introduit pour la faire ressortir. Avec cette mise en situation, nous avons fait entrer les étudiants dans le domaine du traitement de données qui est actuellement au cœur des outils de décision dans notre société. Il nous faudra ensuite, en tant qu'enseignant, proposer des situations variées permettant à chacun d'appréhender ce domaine, par exemple en appliquant ces outils à des systèmes plus complexes tels que des données de proche infrarouge ou de GCxGC-MS/MS par exemple.

Des ressources complémentaires (fichiers Excel avec les données et code Python pour faire une ACP) sont téléchargeables librement sur <https://new.societechimiquedefrance.fr/divisions/enseignement-formation/article-ac-une-situation-pedagogique-sur-microcontroleur-pour-faire-emerger-les-besoins-en-analyse-de-donnees-le-tri-des-matieres-plastiques/>

- [1] J. Randon, Repenser l'enseignement des sciences analytiques au travers de la construction et l'évaluation d'instruments : un titrateur automatique pour les dosages acido-basiques, *L'Act. Chim.*, **2020**, 451, p. 41-48.
- [2] J. Randon, Construire un colorimètre et évaluer l'incertitude des méthodes de dosage par étalonnage, *L'Act. Chim.*, **2020**, 452, p. 30-34.
- [3] J. Randon, Des activités à la maison pour développer les compétences scientifiques ?, *L'Act. Chim.*, **2020**, 453, p. 7-8.
- [4] J. Randon, J. Piard, S. Guy, Comment l'information jaillit de la lumière : retour sur les notions cachées liées à une « mesure d'absorbance », *L'Act. Chim.*, **2020**, 455, p. 52-58.
- [5] J. Randon, X. Bataille, Enquête à la maison : calorimétrie et contrôle qualité, *L'Act. Chim.*, **2021**, 463, p. 45-48.
- [6] [www.usinenouvelle.com/expo/separation-et-tri-des-plastiques-par-pr-p416761789.html](http://www.usinenouvelle.com/expo/separation-et-tri-des-plastiques-par-pr-p416761789.html), [www.youtube.com/watch?v=QjuXVlrp5uY](https://www.youtube.com/watch?v=QjuXVlrp5uY) (consultés le 28/06/2023).
- [7] [https://fr.wikipedia.org/wiki/R\\_\(langage\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/R_(langage)) (consulté le 07/07/2023).

**Jérôme RANDON\***, professeur d'université, **Yohan CLEMENT**, ingénieur d'études, et **Pierre LANTERI**, professeur émérite des universités, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences analytiques, Villeurbanne.

\* [randon@univ-lyon1.fr](mailto:randon@univ-lyon1.fr)



## L'Union des professeurs de physique et de chimie

*Vous présente*

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>



**mais l'UdPPC, c'est aussi...**

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1<sup>er</sup> janvier au 31 décembre 2023 :  
 ♦ Pour tous : 1907 → 2018  
 ♦ Pour les abonnés : 2019 → 2023



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes, Chartre graphique, Olympiades, Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Les journées... Ressources
Publications	Espace labo
Le Bup, Nous avons lu, L'arpenteur du web, Appel aux auteurs, Parus au BO, Ressources	Actualités, Ressources
	Divers
	Agenda, congrès, réseaux sociaux, Sites académiques

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
 Tél. : 01 40 46 83 80 - [secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)





## Une chimie sûre, responsable, durable

## Des actions au service des causes humanitaires

### Instrumentation

Monitoring qualité des eaux



### Diffusion du savoir

Apprentissage actif collèges/lycées



### Développement

Travaux pratiques en Réalité Virtuelle



### Expertise

Traitements des effluents d'une école



### Coopération

Valorisation de ressources naturelles



## Avec les soutiens



Société Chimique de France



Fondation de la Maison de la Chimie



Fédération  
Gay-Lussac  
zoecoledchimie.com

 [contact@chimistessansfrontieres.fr](mailto:contact@chimistessansfrontieres.fr)



[www.chimistessansfrontieres.fr](http://www.chimistessansfrontieres.fr)



# Rejoignez nous !



## Prix et distinctions

### Prix de l'inventeur européen 2023

Lancé par l'Office européen des brevets en 2006, ce prix annuel – l'une des plus prestigieuses distinctions européennes – récompense (individuellement ou en équipe) les inventeurs dont les innovations ont apporté des réponses aux grands défis de notre temps\*.

#### • Une équipe de chercheurs français lauréate du prix « Recherche »



© EPO.

Patricia de Rango, Daniel Fruchart, Albin Chaise, Michel Jehan et Nataliya Skryabina sont les lauréats de la catégorie « Recherche ». Sélectionnés parmi plus de 600 candidats, ces chercheurs ont mis au point une technologie permettant de comprimer, de stocker et de transporter facilement l'hydrogène sous la forme solide d'un disque. La solution développée par le groupe de recherche pluridisciplinaire nécessite moins d'énergie et stocke l'hydrogène de manière plus sûre, facteur déterminant dans la lutte contre le changement climatique.

L'hydrogène joue un rôle clé dans la transition vers une énergie propre, étant trois fois plus énergétique que les combustibles fossiles. Cependant, l'hydrogène occupe davantage de place que les combustibles fossiles et nécessite une énergie considérable pour être comprimé et stocké. Selon la Global Hydrogen Review 2022, publiée par l'Agence internationale de l'énergie (AIE), la demande pour cet élément a atteint 94 millions de tonnes en 2021 et représentait environ 2,5 % de la consommation mondiale finale d'énergie dans le monde. L'un des principaux objectifs du secteur est de pouvoir le stocker de manière plus sûre et efficace.

Avec leur expertise combinée en physique et en ingénierie, l'équipe française a mis au point une structure et un procédé qui permettent de stocker l'hydrogène sous forme de disque. Un système plus sécurisé, plus stable et qui ne s'enflamme pas sous l'effet de la chaleur. Cette méthode nécessite également moins d'énergie que le stockage de l'hydrogène sous forme liquide ou sous forme de gaz à très haute pression, et est donc plus durable. Le disque peut être stocké pendant des années sans se dégrader. « Le système est très sécurisé en raison de la faible pression utilisée. Je peux poser le disque directement sur la table et il n'y a pas de réaction avec l'air » a déclaré Daniel Fruchart.

Pour stocker l'hydrogène, l'équipe française utilise de l'hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ). Du graphite expansé est ajouté au mélange pour gérer la chaleur lorsque l'hydrogène est libéré. Il est ensuite comprimé mécaniquement en un disque, qui peut être facilement stocké et transporté. De plus, la chaleur de la réaction est stockée de manière réversible, ce qui signifie que la performance énergétique totale est améliorée de 80 %. Leurs recherches ont abouti à une succession de brevets, fruit du travail d'une équipe pluridisciplinaire de chimistes, de physiciens, de mécaniciens, de thermiciens et d'ingénieurs, et leur invention a déjà été commercialisée en Europe, en Australie et au Japon.

• Source : OEB, 04/07/2023.

\*Les inventeurs doivent avoir obtenu un brevet européen.

#### • Avelino Corma, récompensé pour « l'œuvre de toute une vie »



© EPO.

Professeur de chimie espagnol, Avelino Corma Canós est célèbre pour ses travaux sur le développement des zéolithes et leurs applications industrielles telles que le raffinage du pétrole pour en améliorer l'efficacité et réduire les déchets de sous-produits.

Les zéolithes sont des catalyseurs utilisés dans les processus chimiques à plusieurs fins, notamment pour l'amélioration de l'efficacité et de la propreté environnementale des réactions chimiques, en plus de décomposer le pétrole brut en essence, diesel et autres sous-produits. Les zéolithes sont des matériaux cristallins composés de silicium, d'aluminium et d'oxygène, dont la structure poreuse permet d'agir comme des tamis qui piègent les petites molécules, où une réaction chimique peut alors avoir lieu.

Bien que des millions de structures de zéolithes synthétisées soient théoriquement possibles, seulement cent-cinquante environ ont été développées à ce jour. Environ un cinquième d'entre elles ont été développées par A. Corma et ses collègues. Sa première zéolite synthétique, un catalyseur qui améliore l'indice d'octane de l'essence produite à partir de pétrole brut, a été développée en 1989. Elle a produit du carburant avec un meilleur kilométrage, des émissions de carbone plus faibles par temps chaud et une meilleure capacité à résister à la compression dans un moteur sans exploser prématurément. Cette première zéolite a été commercialisée par la société pétrolière espagnole CEPSA (Compañía Española de Petróleos, SAU) et

la société chimique allemande Süd-Chemie AG (aujourd'hui Clariant), sous la marque HYSOPAR et a été adoptée dans plus de vingt raffineries dans le monde. Depuis, ses zéolithes ont eu de nombreuses applications pratiques dans des domaines tels que la transformation de la biomasse, l'élimination des NOx et le développement de catalyseurs dans les industries pharmaceutique et cosmétique.

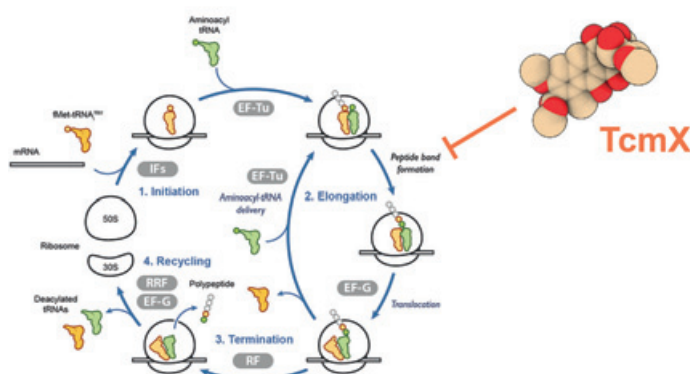
Les revenus générés par les redevances de brevets ont permis à A. Corma de co-fonder l'Institut de Tecnología Química de València en 1990. L'Institut poursuit des études dans la recherche chimique scientifique, concentrant son activité sur quatre domaines principaux : l'énergie, la durabilité, la santé et l'eau.

A. Corma est l'auteur de plusieurs livres, dont *Catalytic Cracking* et *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, de plus de 1 200 publications et de près de 200 demandes de brevets européens.

• Source : OEB, 04/07/2023.

## Recherche et développement

### Un antibiotique pour lutter contre les bactéries pathogènes résistantes



© Axel Innis.

L'antibiorésistance est une menace pour la santé publique qui nécessite une action urgente et coordonnée. L'une des stratégies clés pour lutter contre les bactéries résistantes aux antibiotiques passe par le développement de nouvelles molécules ciblant spécifiquement ces pathogènes. Dans ce contexte, l'identification et la caractérisation de composés naturels présentant des propriétés antimicrobiennes sont une priorité.

Des scientifiques du laboratoire ARNA (CNRS/Inserm) et de l'Institut européen de chimie et de biologie (CNRS/Inserm/Université de Bordeaux) ont caractérisé le mode d'action de la tétracénomycine X, composé naturel doté d'une activité antimicrobienne liée à son action contre le ribosome bactérien. Le ribosome, véritable usine moléculaire produisant l'ensemble des protéines nécessaires à la survie des cellules, est en effet la cible majeure des antibiotiques.

Pour comprendre comment la tétracénomycine X inhibe le ribosome bactérien, les chercheurs ont développé une technique innovante appelée « toeprinting inversé » couplé au séquençage massif (ITP-seq). Associée à des mesures de cryomicroscopie électronique à haute résolution, elle leur a permis de montrer que la tétracénomycine X bloque la production

## Prix Marcel Loncin 2023

### Appel à candidatures

Ce prix, d'un montant de 2 500 €, récompense le travail innovant d'un ou d'une jeune scientifique (ingénieur, universitaire ou docteur) dans les domaines : industries alimentaires, biotransformations, chimie verte.

Trois candidats seront sélectionnés par le Comité scientifique de l'Association des chimistes, ingénieurs et cadres des industries agricoles et alimentaires (ACIA) pour présenter leurs travaux lors du Forum des 9<sup>e</sup> Agorales, programmé en Province au premier trimestre 2024. La remise du prix aura lieu à l'issue de cette présentation.

**Date limite pour candidater : 15 décembre 2023.**

• [www.academie-agriculture.fr/actualites/agriculture-alimentation-environnement/appele-candidature-au-prix-marcel-loncin-2023](http://www.academie-agriculture.fr/actualites/agriculture-alimentation-environnement/appele-candidature-au-prix-marcel-loncin-2023)

de protéines contenant l'acide aminé glutamine suivi d'une lysine par le ribosome. Ce blocage s'effectue par le biais d'un mécanisme inhabituel impliquant un ARN de transfert chargé d'apporter l'acide aminé lysine dans les protéines naissantes. La découverte du mécanisme d'action de la tétracénomycine X est une étape importante pour transformer ce composé en un antibiotique capable de contrer efficacement les bactéries résistantes aux thérapies actuelles. Cependant, un verrou majeur reste encore à lever car la tétracénomycine X cible également les ribosomes des cellules humaines. Les recherches s'orientent donc vers de nouvelles molécules dérivées ciblant de manière spécifique les ribosomes bactériens.

• Source : INC/CNRS, 13/07/2023.

Réf. : E.C. Leroy, T.N. Perry, T.T. Renault, C.A. Innis, Tetracenomycin X sequesters peptidyl-tRNA during translation of QK motifs, *Nature Chemical Biology*, 2023, [www.nature.com/articles/s41589-023-01343-0](http://www.nature.com/articles/s41589-023-01343-0).

### Des bactéries mangeuses d'hydrocarbures

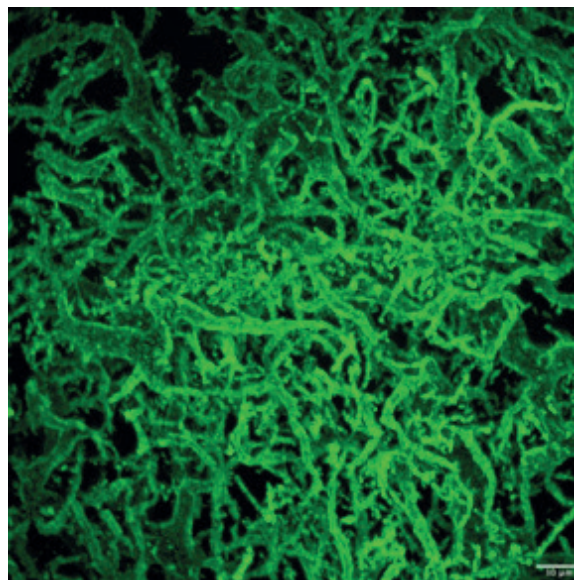


Image confocale de bactéries sur l'interface après tubulation. © Prasad et al.

Au cours des marées noires, désastreuses pour la vie aquatique, prospère la bactérie *Alcanivorax borkumensis* (le nom latin *Alcanivorax* signifiant « dévoreuse d'alcanes »). Ces bactéries dégradent les longues chaînes carbonées produites par la décomposition des organismes vivants et jouent à ce titre un rôle dans le cycle du carbone. Il a été montré que ces bactéries, retrouvées en masse dans les marées noires, peuvent dégrader les nappes de pétrole avant qu'elles n'atteignent les côtes.

Dans le cadre d'une collaboration internationale entre l'Univer-

sité du Tsukuba (Japon), le Centre de physique théorique (CPT, CNRS/Aix-Marseille Université/Université de Toulon), le Laboratoire Processus d'activation sélectif par transfert d'énergie uni-électronique ou radiatif (PASTEUR, CNRS/ENS-PSL/Sorbonne Université), l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (PSL Université) et le Laboratoire Physico-chimie Curie (PCC, CNRS/ Curie/Sorbonne Université), les auteurs ont immobilisé dans une puce microfluidique des gouttelettes de pétrole progressivement dévorées par ces bactéries, et suivi au microscope confocal leur évolution au cours du temps. L'équipe a ainsi pu observer et quantifier l'ensemble du processus, de la colonisation initiale à la consommation complète des gouttelettes d'huile.

Alors que les bactéries qui ont été exposées pendant un temps court à une source de carbone insoluble forment des biofilms se développant en volume en maintenant la gouttelette sphérique, les bactéries qui ont été exposées plus longtemps à l'huile forment des biofilms minces où apparaissent de nombreuses dendrites. Dans cette étude, les auteurs montrent que la vitesse à laquelle les bactéries dégradent les gouttelettes dépend de la morphologie du biofilm : du fait de leur plus grande surface de contact entre le biofilm bactérien et l'interface eau/huile, les biofilms dendritiques sont beaucoup plus efficaces pour la dégradation rapide de l'huile. Toutefois, plutôt que d'être causée par une augmentation du débit métabolique individuel, cette accélération est la conséquence de l'organisation collective du biofilm à l'interface.

Sous le microscope, les bactéries apparaissent comme des bâtonnets allongés le long de la surface entre le pétrole et l'eau. Juste avant de former un tube, elles s'orientent progressivement vers un point central, qui deviendra le cœur du tube. Ce motif en étoile est connu dans le cadre de la théorie des cristaux liquides sous le nom de défaut topologique de charge +1. Une fois la surface eau/pétrole déformée, la formation de ces tubes d'un rayon bien contrôlé est rendue possible à la fois par une diminution de la tension interfaciale de l'huile au cours du temps d'exposition aux hydrocarbures, et à une augmentation de l'hydrophobie des bactéries, qui induit une apparition d'une courbure préférentielle de l'interface eau-pétrole. Les auteurs ont développé un modèle qui permet d'expliquer ce phénomène.

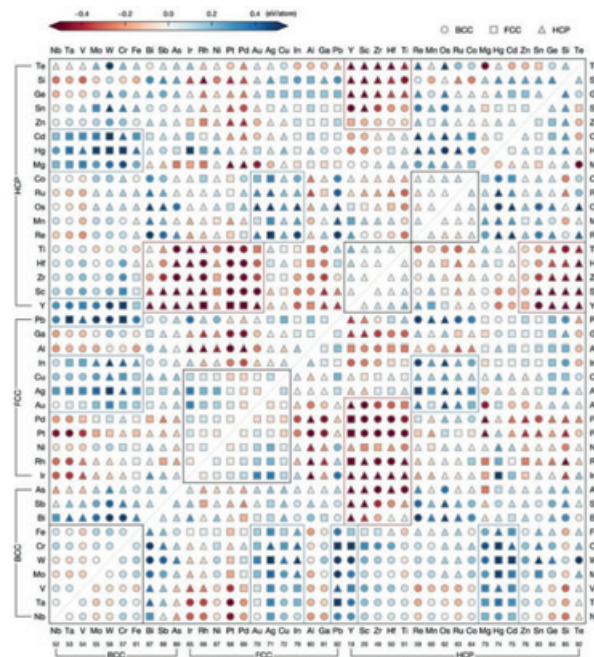
Les chercheurs se sont enfin intéressés à étudier la présence de surfactants dans le milieu de culture, de manière à simuler l'utilisation des dispersants massivement déversés dans la mer lors de l'accident Deep Water Horizon. Dans le contexte de leurs expériences, ils montrent que les surfactants diminuent l'adhésion des bactéries aux gouttes de pétrole, empêchant la formation des tubes et compromettant ainsi la dégradation du pétrole par ces bactéries. Cependant, des travaux supplémentaires sont encore nécessaires avant de pouvoir tirer des conclusions définitives sur l'effet des surfactants dans la gestion des marées noires, notamment en raison de la grande diversité de la composition des eaux océaniques.

Les auteurs de l'étude envisagent également des applications fondamentales dans la compréhension d'un processus clé du cycle du carbone qu'on appelle la « neige marine », où des bactéries – dont *Alcanivorax borkumensis* – dévorent la matière organique en suspension. Ce processus de dégradation contribue alors au piégeage du dioxyde de carbone dans les profondeurs océaniques.

• Source : INC/CNRS, 21/08/2023.

Réf. : M. Prasad, N. Obana, S.-Z. Lin, K. Sakai, C. Blanch-Mercader, J. Prost, N. Nomura, J.-F. Rupprecht, J. Fattaccioli, A.S. Utada, *Alcanivorax borkumensis* biofilms enhance oil degradation by interfacial tubulation, *Science*, août 2023, Doi: 10.1126/science.adf3345.

## Les supercalculateurs, creusets des alliages de demain



© Stéphane Gorsse.

Face à l'impératif des enjeux écologiques et sociétaux, il est devenu crucial d'accélérer la découverte de nouveaux matériaux plus performants. Dans le domaine du transport et de l'énergie, par exemple, les alliages métalliques innovants sont très étudiés. Mais la diversité chimique et le nombre de combinaisons possibles pour les matériaux qui allient plusieurs métaux sont tels que la modélisation apparaît comme un outil indispensable pour identifier en un temps très réduit les combinaisons les plus prometteuses.

Un exemple ? Le monde fascinant des alliages à haute entropie, ces matériaux qui allient au moins cinq éléments métalliques différents en proportions égales. Pour certaines combinaisons, on obtient des alliages à haute entropie, solutions solides aux propriétés singulières de résistance mécanique, de ténacité, de résistance à la chaleur... Mais face à l'immense ensemble des possibilités, comment trouver les combinaisons propices à la formation d'un alliage à haute entropie ?

Des scientifiques de l'Université catholique de Louvain en Belgique, du Dartmouth College aux États-Unis et de l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (CNRS/Université de Bordeaux/Bordeaux INP) ont mené une vaste exploration virtuelle de ces alliages. Dans une étude publiée dans *Nature Communications*, cette équipe internationale a criblé plus de 658 000 combinaisons élémentaires pour esquisser une cartographie de ce territoire méconnu. En mettant en lumière les rôles clés des grandeurs thermodynamiques de ces alliages, à savoir l'enthalpie, l'entropie, la stabilité des intermétalliques et le point de fusion, ils ont pu identifier toutes les combinaisons menant à de nouveaux alliages à haute entropie. Ils en ont ensuite synthétisé quelques-unes pour tester leurs prévisions. Des données computationnelles à la paille, voilà la nouvelle ère de l'informatique des matériaux et de la science des matériaux assistée par l'IA qui font par ailleurs l'objet du Programme et équipements prioritaires de recherche (PEPR) exploratoire DIADEM lancé en mai 2022.

• Source : INC/CNRS, 04/07/2023.

Réf. : W. Chen, A. Hilhorst, G. Bokas, S. Gorsse, P.J. Jacques, G. Hautier, A map of single-phase high-entropy alloys, *Nature Communications*, 2023, 14, art 2856, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38423-7>.



Portrait de Ramsès II dans la tombe de Nakhtamon (vers 1200 avant notre ère). La coiffe, le collier ainsi que le sceptre royal ont été retouchés pendant sa création. © LAMS-MAFTO, CNRS.



© LAMS-MAFTO, CNRS.

## Des secrets des peintres égyptiens révélés par la chimie

Dans la langue égyptienne, aucun mot n'est connu pour désigner l'art. La civilisation d'Égypte antique est en revanche trop souvent perçue comme étant extrêmement formelle dans son expression et l'œuvre des peintres œuvrant dans les chapelles funéraires n'échappe pas à ces préjugés.

Une équipe internationale et interdisciplinaire travaillant en France au Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (CNRS/Sorbonne Université) et à l'Institut Néel du CNRS, dans le cadre d'un vaste programme de recherche coordonné avec le ministère des Antiquités d'Égypte et l'Université de Liège, dirigée par Philippe Martinez et Philippe Walter, chercheurs du CNRS, a pourtant révélé des gestes et des pratiques picturales jusqu'ici inconnus car difficilement perceptibles. En étudiant la représentation de Ramsès II dans la tombe de Nakhtamon<sup>1</sup> et les peintures de la tombe de Menna<sup>2</sup> parmi les centaines de tombes de nobles de Louxor, ils ont découvert les traces de retouches effectuées au fil de leur conception.

Ainsi, la représentation de Ramsès II a été largement modifiée : la coiffe, le collier et son sceptre ont été retouchés de façon significative et pourtant invisible à l'œil nu. Dans une scène d'adoration de la tombe de Menna, la position et la couleur d'un bras ont été modifiées. Les pigments utilisés, notamment pour la couleur de la chair, sont différents de la première version, ce qui démontre la nécessité de changements subtils dont il est encore bien difficile d'affirmer l'utilité première. À la demande du commanditaire ou suite à une évolution de son propre projet, le peintre ou « scribe dessinateur », pouvait ainsi apporter sa touche personnelle à des motifs conventionnels.

Les scientifiques ont pu faire cette découverte grâce à de nouvelles technologies portables d'imagerie et d'analyse chimique permettant d'étudier les œuvres sur place, sans les détériorer. Les couleurs modifiées par le temps et leur évolution physico-chimique ont perdu de leur réalité originelle, mais l'analyse chimique et la représentation numérique en 3D effectuées par l'équipe à l'aide de la photogrammétrie et de la macrophotographie devraient permettre de leur redonner leur teinte et de changer notre propre perception de ces chefs-d'œuvre que l'on pense trop souvent éternels et inchangés.

Cette étude démontre que l'art pharaonique et ses conditions de réalisation étaient certainement plus complexes et mouvants qu'on ne le pensait jusqu'alors. La prochaine mission des scientifiques sera d'analyser d'autres peintures à la recherche de nouvelles traces du savoir-faire et de l'identité intellectuelle de scribes dessinateurs de l'ancienne Égypte.

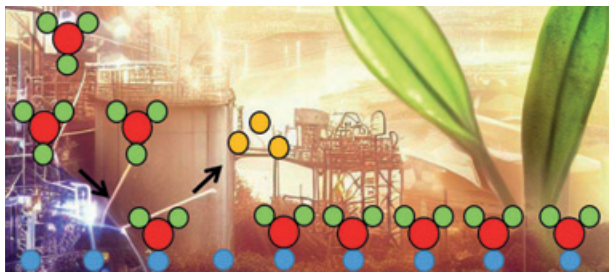
• Source : CNRS, 12/07/2023.

Réf. : P. Martinez, M. Alfeld, C. Defeyt, H. Elleithy, H. Glanville, M. Hartwig, F.-P. Hocquet, M. Jaber, P. Martinetto, D. Strivay, P. Walter, Hidden mysteries in Ancient Egyptian paintings from the Theban Necropolis observed by in-situ XRF mapping, *PLOS One*, 12/07/2023, <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0287647>

<sup>1</sup>Nakhtamon était un prêtre, responsable de l'alimentation quotidienne des autels du Ramesseum, le « Château de millions d'années » de Ramsès II.

<sup>2</sup>Menna était responsable des domaines du seigneur des Deux terres et de Haute et Basse-Égypte et de la bonne gestion de leurs productions agricoles.

## Diminuer l'empreinte carbone des nanotechnologies



© Matthieu Weber.

Bien qu'elles utilisent peu de matière, les nanotechnologies participent bien à l'épuisement des ressources. Elles peuvent aussi présenter un bilan énergétique peu favorable. Face à ce constat, des efforts de recherche sont menés pour quantifier et diminuer leur impact environnemental. Un exemple : le dépôt de couches atomiques (ou « atomic layer deposition », ALD). Cette technique permet de déposer des couches minces d'une large gamme de nanomatériaux, avec une excellente uniformité des couches et un contrôle de leur épaisseur à l'échelle nanométrique. L'ALD est utilisée dans diverses applications, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs et de l'énergie photovoltaïque. Ces procédés sont cependant très énergivores et gaspillent une quantité significative de matériaux précurseurs et de gaz.

Pour quantifier leur impact environnemental et trouver des solutions pour le réduire, des chimistes du Laboratoire des matériaux et du génie physique (CNRS/Grenoble-INP/Université Grenoble Alpes), en collaboration avec l'Université de Bochum en Allemagne et la société Air Liquide, ont passé au crible les procédés ALD. Ils ont pour cela repris toutes les sources de pollution des procédés existants et les ont analysés selon les principes de la chimie verte. Cette étude leur a permis de suggérer plusieurs approches pour réduire l'empreinte écologique de cette technologie innovante.

En particulier, l'optimisation des procédés grâce aux outils de machine learning et d'IA, ainsi que l'utilisation de technologies à haut débit comme l'ALD spatiale, permettrait de limiter la consommation énergétique de cette nanotechnologie. Mais c'est la synthèse chimique de précurseurs plus « verts » pour la formation des couches nanométriques qui aurait le plus d'impact. Des précurseurs optimisés permettraient la réduction de l'empreinte globale, des matières premières extraites à la diminution du nombre d'étapes de synthèse. De plus, des températures de dépôt plus faibles et les émissions de sous-produits moins polluants sont les autres avantages qui motivent la recherche de précurseurs plus verts. Ces résultats permettent d'envisager un avenir plus durable pour une des techniques très utilisées des nanotechnologies.

• Source : INC/CNRS, 20/06/2023.

Réf. : M. Weber, N. Boysen, O. Graniel, A. Sekkat, C. Dussarrat, P. Wiff, A. Devi, D. Muñoz-Rojas, Assessing the environmental impact of atomic layer deposition (ALD) processes and pathways to lower it, *ACS Materials*, 2023, 3, p. 274-298, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmaterialsau.3c00002>

## Rompre la liaison carbone-hydrogène devient un jeu d'enfant

La synthèse d'organosilanes par rupture de liaisons carbone-hydrogène permet d'introduire de manière économique du silicium au sein d'une molécule organique. Opération difficile revisitée par des scientifiques qui proposent une voie de synthèse radicalement nouvelle, à la fois rapide et vertueuse, pour ces composés dont les propriétés trouvent des applications en chimie médicinale ou en science des matériaux.

Situé dans la même période de la classification périodique que le carbone, le silicium partage un certain nombre de propriétés avec ce pilier de la chimie organique, tout en offrant la possibilité d'explorer de nouveaux espaces chimiques lorsqu'il est introduit dans la structure de molécules organiques. En effet, les organosilanes résultants trouvent de nombreuses applications en science des matériaux ou en chimie médicinale où ils sont par exemple utilisés pour moduler les propriétés pharmacocinétiques d'un principe actif.

Pour obtenir ces composés, une voie de synthèse envisageable consiste à rompre une liaison carbone-hydrogène pour insérer dans le squelette de la molécule organique l'atome de silicium qui va lui conférer ses nouvelles propriétés. Opération jusqu'à maintenant complexe étant donnée la force et l'ubiquité des liaisons C-H, qui, pour être brisées, nécessitent des procédés peu généraux utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles. Des scientifiques de l'Institut de chimie moléculaire (CNRS/Sorbonne Université) proposent une méthode de synthèse radicalement nouvelle pour introduire du silicium sur une position benzylique, motif carboné que l'on retrouve dans un grand nombre de molécules organiques. L'utilisation d'un tert-butyl-silyldiazène (tBu-N=N-SiR<sub>3</sub>) combiné à un catalyseur à la fois abondant et bon marché, à base de potassium, permet ainsi la silylation de liaisons carbone-hydrogène dans des dérivés du toluène. Cette approche qui combine économie d'atomes et conditions douces (température ambiante, faible temps de réaction) permet également de s'affranchir des métaux nobles classiquement employés comme catalyseurs dans ce type de réaction, tout en limitant la production de déchets au diazote (N<sub>2</sub>) et à l'isobutane.

De plus, les études théoriques via des calculs de modélisation moléculaire suggèrent que des espèces hautement réactives du potassium sont impliquées dans le mécanisme réactionnel de silylation. En particulier, le tert-butylpotassium, analogue en termes de réactivité au tert-butyllithium bien connu des chimistes pour sa dangerosité, est proposé comme intermédiaire clé pour expliquer l'activité catalytique.

Cette nouvelle méthodologie de synthèse offre une voie d'accès plus rapide et plus vertueuse aux silanes benzylques.

• Source : INC/CNRS, 26/07/2023.

Réf. : B. Neil, L. Saadi, L. Fensterbank, C. Chauvier, Organopotassium-catalyzed silylation of benzylic C(sp<sup>3</sup>)H bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, <https://doi.org/10.1002/anie.202306115>.

## Valorisation du CO<sub>2</sub> en méthanol : quelles espèces réactives mènent la danse ?

Le développement de technologies qui permettent de convertir le CO<sub>2</sub> en produits chimiques à haute valeur ajoutée est un graal très recherché par les chimistes. Par exemple, son hydrogénation avec de l'hydrogène vert issu d'énergies renouvelables permet de convertir ce gaz à effet de serre en méthanol, combustible mais aussi brique élémentaire très utile à la chimie. Malgré le très grand nombre d'études sur les catalyseurs nécessaires à cette hydrogénation, les mécanismes réactionnels impliqués font débat depuis des décennies.

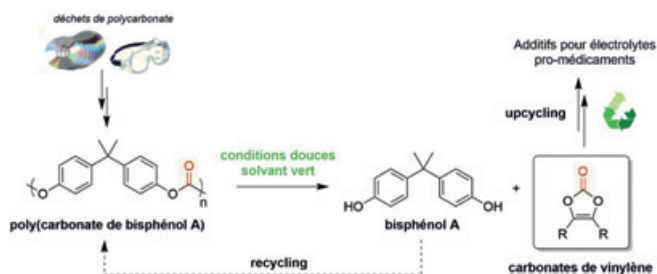
Le cuivre supporté sur zircone (Cu/ZrO<sub>2</sub>) est un catalyseur très prometteur avec une activité intrinsèque élevée. La zircone agit à la fois comme support pour disperser le cuivre et comme composant actif conduisant à une synergie catalytique avec le métal. Lors de la réduction du CO<sub>2</sub> en méthanol, des espèces formiates (ion HCOO<sup>-</sup>) se forment à la surface du catalyseur, facilement observables par spectroscopie infrarouge (IR). Leur rôle reste obscur et difficile à quantifier sans observation directe du mécanisme réactionnel *in situ*.

Des chimistes de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1) apportent un nouveau regard sur le rôle des formiates dans la formation du méthanol. Ils ont pour cela utilisé une technique de spectroscopie IR particulière, la spectroscopie operando FT-IR en réflexion diffuse (DRIFTS). Cette technique permet (entre autres) de quantifier les espèces réactives à la surface du catalyseur en fonctionnement. Ils ont ainsi démontré qu'il existait trois espèces de formiates cinétiquement différentes à la surface du catalyseur sous conditions de réaction (3 bars, 220 °C). Seuls les formiates présents à la surface du cuivre semblent responsables de la formation de méthanol ; leur vitesse de décomposition correspondant en effet à celle de formation du méthanol. Les deux espèces de formiates présentes à la surface du  $ZrO_2$ , très majoritaires en concentration, sont beaucoup moins réactives. Cette étude démontre le rôle complexe que jouent les molécules adsorbées à la surface d'une formulation catalytique relativement simple comme  $Cu/ZrO_2$ . Quantifier leurs réactivités respectives est une nécessité pour mieux les comprendre et développer des catalyseurs plus performants et/ou moins coûteux. La spectroscopie DRIFTS quantitative s'avère un outil puissant pour mieux comprendre le schéma réactionnel de cette catalyse hétérogène de la réduction du  $CO_2$ . Ces résultats ouvrent des perspectives pour le développement de catalyseurs plus performants et moins coûteux pour valoriser ce gaz à effet de serre.

• Source : INC/CNRS, 20/06/2023.

Réf. : F. Christian Meunier, I. Dansette, A. Paredes-Nunez, Y. Schuurman, Cu-bound formates are main reaction intermediates during  $CO_2$  hydrogenation to methanol over  $Cu/ZrO_2$ , *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2023, 62, <https://doi.org/10.1002/anie.202303939>.

## La dépolymérisation, une nouvelle stratégie de recyclage du polycarbonate



© Nicolas Duguet.

Les polycarbonates sont des polymères organiques qui présentent d'excellentes propriétés physico-chimiques, chimiques et mécaniques telles que la résistance aux chocs et à la chaleur, la transparence et la légèreté. Ils trouvent ainsi diverses applications qui vont de l'électronique à l'automobile, et de l'optique (CD et DVD) aux équipements de protection (lunettes de sécurité). Le poly(carbonate de bisphénol A) est, industriellement, le polycarbonate le plus produit, mais c'est aussi l'un des moins recyclés. La majeure partie est brûlée ou finit dans les décharges où il se dégrade progressivement en bisphénol A, perturbateur endocrinien avéré qui affecte à la fois la santé et l'environnement. Il devient donc urgent de mettre en place des stratégies de recyclage visant à reformer les monomères (« recycling ») et/ou à former d'autres produits à haute valeur ajoutée (« upcycling »).

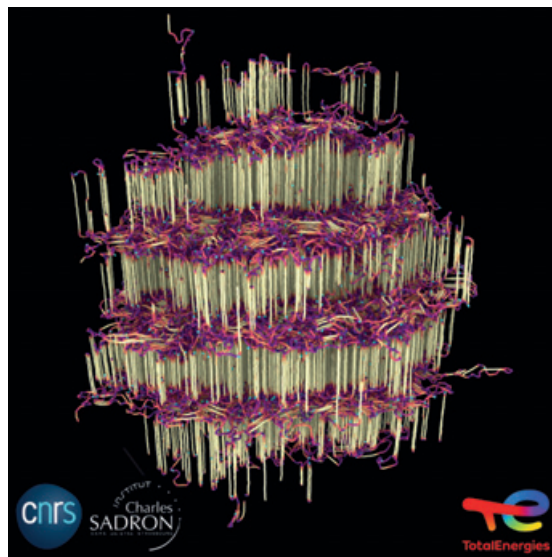
Dans ce contexte, des chimistes de l'Institut de chimie et biochimie moléculaires et supramoléculaires (CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1/Institut National des Sciences Appliquées/École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon) ont mis au point une nouvelle méthode de dépolymérisation

du poly(carbonate de bisphénol A) utilisant des agents de dépolymérisation spécifiques appelés alpha-hydroxy-cétones. Le procédé, catalysé par un organocatalyseur – un catalyseur sans métal – opère à température ambiante dans un solvant « vert » issu de matières premières renouvelables. Dans ces conditions, les scientifiques sont parvenus à régénérer le monomère original. Ils ont également obtenu des coproduits à plus haute valeur ajoutée comme les carbonates de vinyène utilisés comme additifs pour électrolytes dans les batteries lithium-ion et dans l'industrie pharmaceutique. Cette nouvelle stratégie de recyclage a d'ores et déjà montré son efficacité pour la dépolymérisation de polycarbonate contenu dans des matériaux usagés comme des CD-ROM, des lunettes de sécurité ou encore des plaques isolantes de polycarbonate.

• Source : INC/CNRS, 04/07/2023.

Réf. : K. Onida, M. Fayad, S. Norsic, O. Boyron, N. Duguet, Chemical upcycling of poly(bisphenol A carbonate) to vinyene carbonates through organocatalysis, *Green Chem.*, 2023, 25, p. 4282-91, DOI: 10.1039/D2GC04413G.

## Une nouvelle voie pour contrôler la cristallisation de polymères industriels



Le plus grand cristal de polymère multicouche jamais obtenu par des simulations de dynamique moléculaire. Les chaînes jaunes et violettes correspondent aux régions cristallines (ordonnées) et amorphes (désordonnées) avec une structure de type « fondu » ; les points bleus représentent des branches de chaînes courtes. © William S. Fall.

Avec plus de 100 millions de tonnes produites par an dans le monde, le polyéthylène (PE) est le polymère chimiquement le plus simple et le plus répandu. Et pourtant, comprendre comment l'architecture moléculaire – à savoir la distribution de longueur des chaînes de polymère et leur degré de ramification – contrôle les propriétés du matériau plastique final reste un réel défi. En particulier, la cristallisation, qui gouverne largement l'aspect et les propriétés du PE, dépend de l'architecture des chaînes. Observer directement ce phénomène est quasiment impossible, même avec des instruments à haute résolution à la pointe de la technologie.

Dès les années 1960, des expériences ont été menées sur des systèmes modèles constitués de chaînes plus courtes, des alcanes. Les résultats obtenus ont largement contribué à la compréhension de la cristallisation des polymères, avec notamment la découverte du repliement des chaînes sur elles-mêmes pour former un cristal, l'influence de l'architecture des chaînes sur l'épaisseur du cristal et la température de fusion. Ces avancées ont aidé à la conception des polymères industriels utilisés aujourd'hui. Mais ces derniers ont des structures

hiérarchiques complexes constituées de mélanges de polymères ramifiés de différentes longueurs. Leur cristallisation est un processus cinétique, hors équilibre, qui complique grandement la corrélation entre structure, propriétés et conditions de mise en œuvre.

Les simulations moléculaires apparaissent aujourd'hui comme une nouvelle voie pour comprendre ces corrélations. Des modèles de polymères de plus en plus réalistes, des codes de simulation moléculaire très efficaces, une forte augmentation de la puissance de calcul et la mise à disposition des grappes de calcul à haute performance, comme le Centre national de supercalcul GENCI/IDRIS pour le CNRS, permettent des simulations sur des chaînes de polymères de plus en plus longues et complexes.

Dans le cadre d'une récente collaboration entre TotalEnergies et le CNRS, des chercheurs de l'Institut Charles Sadron (CNRS/ Université de Strasbourg) ont simulé la croissance de monocristaux de PE d'une taille jamais atteinte. Leurs résultats révèlent la structure multicouche des cristaux avec des détails sans précédent. En outre, ils démontrent qu'il est possible de contrôler la structure et l'épaisseur des couches en introduisant simplement quelques branches supplémentaires le long des chaînes. Ceci est particulièrement important pour les applications industrielles puisque la structure moléculaire à petite échelle détermine les propriétés mécaniques à grande échelle, comme la ténacité à la rupture ou la résistance aux chocs. L'optimisation de ce processus pourrait conduire à la conception et à la fabrication de nouveaux polymères encore plus performants.

• Source : INC/CNRS, 04/07/2023.

Réf. : W.S. Fall, J. Baschnagel, O. Benzerara, O. Lhost, H. Meyer, Molecular simulations of controlled polymer crystallization in polyethylene fall, *ACS Macro Letters*, 2023, 12, p. 808–813, <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.3c00146>

## Un nouveau président pour le pôle Axelera



Axelera, le pôle de compétitivité Chimie-Environnement en Auvergne-Rhône-Alpes\*, a annoncé la nomination de Gaël Plassart, PDG d'ENVISOL, entreprise spécialisée dans le conseil et l'ingénierie dans le domaine des sites et sols pollués. Le pôle est ainsi présidé pour la première fois par un représentant

d'une PME et du secteur de l'environnement.

Fondateur et président d'ENVISOL, Gaël Plassart supervise le pôle innovation et R&D et le développement à l'international. Il est par ailleurs fortement impliqué sur le territoire pour faciliter le développement de l'économie.

À horizon 2026, le pôle met l'accent sur plusieurs priorités :

- Continuer son développement avec un objectif de 480 adhérents.
  - Développer un partenariat stratégique à l'échelle nationale sur la chimie durable avec B4C (bioéconomie) et se positionner en pôle ressource de la performance environnementale des activités industrielles d'autres écosystèmes : industries de santé (Lyonbiopôle), du numérique (Minalogic), des équipements de production énergétique (Tenerrdis)...
  - Se déployer au niveau national sur deux nouvelles régions en partenariat avec des acteurs en place pour servir des écosystèmes.
  - Conforter son ambition au niveau européen avec de nouveaux projets européens impliquant ses adhérents.
  - Augmenter la part de financement privé à plus de 60 %.
- « Impliqué au sein d'Axelera depuis plus de dix ans, je suis très

Info@em-technique.fr **emtechnik**





**Tuyaux Silicone – PTFE – FEP – PFA**  
FDA – CE 1935/2004 – USP Class VI – TSE/BSE





**Séparateurs – Filtres – Distributeurs – Clapets**  
Raccords – Vannes – Débitmètres - Clamps





**Joint-Clamp.fr & Tuyaux-plastique.fr**  
**EM-TECHNIQUE.FR**

heureux d'en assurer la présidence pour les deux années à venir afin de continuer à associer chimie et environnement dans la feuille de route de la phase V du pôle (2023-2026). Avec les enjeux actuels de réindustrialisation, la relation aux territoires est aujourd'hui essentielle » (Gaël Plassart).

• Source : Axelera, 22/06/2023.

\*Le pôle accompagne, en France et à l'international, le développement et l'innovation des acteurs impliqués dans la gestion maîtrisée de la matière et des ressources environnementales, pour un développement durable des territoires. Depuis sa création, le pôle a accompagné la labellisation de plus de 500 projets de R&D et comptait 417 adhérents en 2022.

## Inauguration du bâtiment Chimie Balard Recherche



Entrée Nord du bâtiment Chimie Balard Recherche. © CNRS/A. Lieuwijn.

Considéré comme la plus grande opération immobilière dédiée à la recherche en chimie en France, le bâtiment Chimie Balard Recherche a été inauguré le 13 juin au CNRS à Montpellier, mettant en lumière à cette occasion le laboratoire commun CNRS/Michelin HydrogenLab, un partenariat d'envergure qui s'appuie sur une recherche fondamentale ambitieuse répondant à des défis industriels majeurs de la filière hydrogène.

Financé à hauteur de 62 M€ par la Région Occitanie/Pyrénées-Méditerranée et de 1 M€ par le CNRS, le bâtiment accueille sur 25 500 m<sup>2</sup> les équipes de recherche de l'Institut des biomolécules Max Mousseron (IBMM) et de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), unités mixtes de recherche du CNRS, de l'Université de Montpellier et de l'ENSCM.

Avec la construction de ce bâtiment, Montpellier accueille ainsi le plus grand centre de recherche en chimie en France, tant par sa surface que par ses effectifs. Il a été conçu pour répondre aux fortes exigences techniques induites par les activités de recherche qui s'y déroulent, avec notamment 244 modules de recherche destinés à accueillir près de 800 personnes, une plateforme d'analyse et de caractérisation hébergeant des équipements lourds et mi-lourds, dédiée aux équipes de recherche et aux partenaires industriels, ainsi qu'un centre d'innovation et de transfert destiné à l'accueil de startups dans le domaine de la chimie verte.

• Source : INC/CNRS, 14/06/2023.

## 20<sup>e</sup> Forum de la météo et du climat

6-8 octobre 2023

Paris



Créé en 2004 pour répondre à un fort besoin de médiation scientifique, le Forum international de la météo et du climat (FIM) est devenu un rendez-vous incontournable d'éducation et de mobilisation sur les enjeux du climat. Labélisé Semaine européenne du développement durable (SEDD) et Fête de la science, l'édition 2023 se tiendra à la Cité des sciences et de l'industrie et proposera aux visiteurs une exposition grand public.

Au programme : un panorama riche et varié des savoirs scientifiques et des acteurs de la transition écologique (météo, climat, biodiversité, environnement, énergies...) qui mettra en lumière les nouveaux récits et les transformations nécessaires pour construire une transition écologique juste et préparer la jeune génération au monde de demain. L'occasion de sensibiliser le public à la science et à ses enjeux à travers animations interactives, expériences participatives, ateliers immersifs, de favoriser le partage des savoirs entre les chercheurs et les visiteurs, de valoriser le travail de la communauté scientifique, et de susciter des vocations chez les jeunes.

• <https://forumeteoclimat.com/programme/edition-2023>

## Industrie

### TotalEnergies a inauguré la plus grande centrale solaire d'Ile-de France



© TotalEnergies.

D'une superficie de 12 hectares et d'une capacité de 25 mégawatts-crête (MWc), la centrale solaire de Grandpuits génère annuellement 31 GWh d'électricité verte, soit l'équivalent de la consommation électrique de 19 000 personnes. Cette production est rendue possible grâce à l'installation de 46 000 panneaux solaires sur des structures orientables, appelées trackers, conçues pour maximiser la capture de l'énergie solaire tout au long de la journée.

En accompagnement de la centrale solaire, le groupe a mis en service un système de stockage d'énergie par batteries d'une capacité de 43 MWh. Il est composé de vingt-deux conteneurs de batteries lithium-ion conçus et installés par sa filiale Saft, spécialisée dans la conception de batteries de haute technologie pour l'industrie. Il complète le programme initié en 2020, dans le cadre d'un appel d'offres de RTE, totalisant une capacité de stockage de 129 MW sur trois sites opérés par TotalEnergies. En contribuant au réglage de la fréquence du réseau et à la gestion des pics de consommation, notamment en hiver, les batteries Saft jouent un rôle important dans la sécurité d'approvisionnement et l'équilibre production-consommation de l'électricité en France.

• Source : TotalEnergies, 07/07/2023.

## Enseignement-Formation

### Prix Jeunes pour l'innovation



Créé en 2021 par France Chimie et la Fédération Gay-Lussac (FGL), le prix Jeunes pour l'innovation récompense chaque année les meilleurs projets d'innovation au service d'une société durable, développés par les élèves ingénieurs des vingt écoles de chimie et génie des procédés de la Fédération.



Il est soutenu par dix industriels partenaires : Adisseo, Arkema, BASF, Elkem, ExxonMobil, KemOne, Minakem, Seqens, Solvay et Weylchem.

Pour cette troisième édition, le jury, composé de directeurs de la recherche et de DRH des partenaires industriels ainsi que de représentants de France Chimie, a attribué cinq prix, récompensant ainsi trente-trois étudiants.

Cinq équipes d'élèves, dans leur dernière année d'étude, vont se partager des prix d'un montant de 5 000 à 10 000 € :

- 1<sup>er</sup> prix : équipe de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier pour le projet « Patch d'autodiagnostic de la maladie de Lyme ».

- 2<sup>e</sup> prix : équipe de l'École Nationale Supérieure de Matériaux, d'Agroalimentaire et de Chimie (ENSMAC - Bordeaux) pour le projet « Impress'Algues, un polymère biosourcé ».

- 3<sup>e</sup> prix : équipe de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier pour le projet « Agrowgel, un projet de valorisation des mégots pour l'amendement des sols ».

- 4<sup>e</sup> prix : équipe de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier pour le projet « XYLOS retardants, un projet de valorisation de la struvite ».

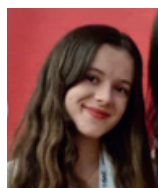
- 5<sup>e</sup> prix : équipe de Chimie ParisTech-PSL pour le projet « Des coquilles d'œuf à l'email, une aventure presque éco-responsable ».

En complément de ces prix, les élèves finalistes ont tous bénéficié d'un entretien de mentorat avec un représentant de l'une des entreprises partenaires.

• Source : France Chimie, 15/06/2023.

Liste des projets finalistes à retrouver sur : <https://urlz.fr/meRy>

## Léa Gaonac'h, lauréate du prix de l'élève-ingénieur France 2023



Créée en 2011, l'opération « Ingénieuse » est une initiative de la Conférence des directeurs des écoles françaises d'ingénieurs (CDEFI) visant à développer la mixité des métiers d'ingénieur(e)s avec pour ambition de lutter contre les stéréotypes de genre, de promouvoir l'égalité femmes-hommes à l'école et dans la sphère professionnelle, ainsi que de favoriser l'orientation des jeunes filles vers les formations scientifiques et technologiques et les carrières d'ingénieurs.

Originaire de Bretagne, Léa a fait une classe prépa physique-chimie, PCSI puis PC au Lycée Louis-le-Grand de Paris avant de tenter le concours Mines-Ponts et d'intégrer Chimie ParisTech-PSL pour devenir ingénieure. En parallèle de ses études, elle s'est engagée dans de nombreuses associations qui militent en faveur de la parité dans les sciences, s'impliquant notamment auprès de la Fondation La Main à la Pâte en tant que binôme-enseignante à l'École élémentaire d'Oran, au sein d'une classe REP+. Pour elle, « cette expérience a été une tribune parfaite pour sensibiliser les enfants à la mixité dans les sciences et à l'égalité des chances. »

Ce prix récompense son engagement en faveur de la parité et de l'égalité des chances dans les sciences.

• Source : FGL, 11/07/2023.

## Ouverture d'un master Économie circulaire à l'ITECH Lyon

Les modèles de production et de consommation sont en pleine mutation et l'économie circulaire est au cœur des stratégies de développement des industries ; c'est la raison pour laquelle l'ITECH Lyon, école spécialisée dans la science des

polymères, propose à la rentrée de septembre un master spécialisé « Manager de projet innovant en économie circulaire ». Cette formation a pour finalité de former en un an des professionnels aptes à identifier un processus d'économie circulaire pertinent, profitable et adapté aux réalités de l'entreprise, capables de concevoir et assurer l'ingénierie complète de ce projet et de piloter le processus d'économie circulaire industriel et de le faire évoluer vers sa plus grande efficacité.

Ce diplôme de niveau bac + 6 (accrédité par la Conférence des grandes écoles), qui s'effectue après un bac + 5, est très sollicité par les entreprises.

• Source : FGL, 11/07/2023.

[www.itech.fr/formations/mastere-specialise/manager-de-projet-innovation-en-economie-circulaire](http://www.itech.fr/formations/mastere-specialise/manager-de-projet-innovation-en-economie-circulaire)

## Deux prix remportés par l'École de Chimie de Rennes au concours Tous HanScène



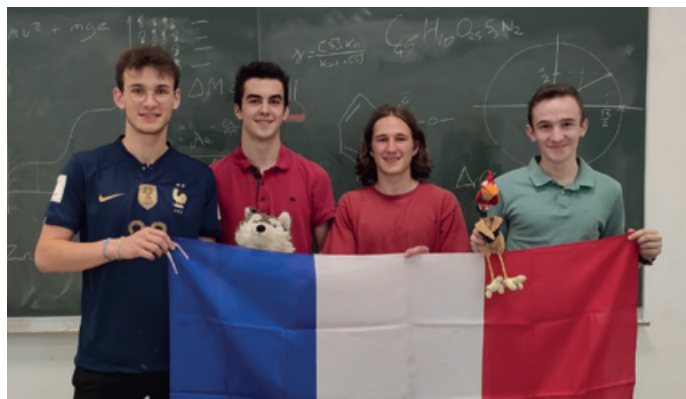
Les élèves de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes ont remporté le 2<sup>e</sup> prix dans la catégorie Innovation technologique et le 2<sup>e</sup> prix dans la catégorie Mobilisation pour l'établissement qui a su mobiliser le plus ses communautés durant la phase de vote.

Organisé chaque année, le concours national « Tous HanScène » est destiné à sensibiliser sur les situations de handicap. Aujourd'hui en France, seuls 8 % des jeunes scolarisés en situation de handicap sont en études supérieures (contre 17 % pour l'ensemble des jeunes) et parmi eux, seul 1 % sont en bac + 5. Partant de ce constat, les objectifs de Tous HanScène rejoignent trois grands enjeux nationaux : inciter les collégiens et lycéens en situation de handicap à prolonger leurs études dans l'enseignement supérieur ; amplifier l'ouverture des campus et des cursus des établissements de l'enseignement

supérieur aux jeunes en situation de handicap ; permettre aux entreprises de recruter des personnes handicapées avec des niveaux d'études supérieurs au bac. Sept élèves de 2<sup>e</sup> année de cycle ingénieur ont donc décidé de se saisir de cette opportunité de concours en lien avec leur projet HSE (hygiène, sécurité, environnement), pour réaliser une vidéo sur le thème du handicap.

• Source : ENSCR, 30/06/2023.

## Palmarès des 55<sup>e</sup> Olympiades internationales de chimie



L'équipe avant son départ : Gaëtan, Antoine, Matthieu et Philippe. © Aurélien Moncomble.

Pour la première fois depuis 2019, les Olympiades internationales ont pu se tenir en présentiel du 16 au 25 juillet à Zurich (Suisse), avec pour l'équipe française des résultats tout à fait satisfaisants :

- Matthieu Hazebrouck (Versailles) : médaille d'argent.
- Antoine Mignon (Paris) : médaille de bronze.
- Philippe Dupont de Dinechin (Paris) : médaille de bronze.
- Gaëtan Launay (Nancy) : mention honorable.

• <https://www.icho2023.ch>

## Fête de la science 2023



© MESR.

Organisée chaque année par le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, la Fête de la science est devenue un rendez-vous incontournable. Pendant une dizaine de jours, familles, scolaires, étudiants, amateurs ou passionnés de sciences échangeront lors de milliers d'événements gratuits proposés partout en France.

Cette année, c'est le sport et la pratique sportive qui sont mis à l'honneur dans le cadre des Jeux olympiques et paralympiques de Paris 2024. Chercheurs et citoyens sont invités à se retrouver autour du plaisir du sport. Un moment de partage qui permettra de mettre en lumière la contribution des chercheurs dans l'amélioration des performances des sportifs et le développement des connaissances avec des applications dans de nombreux secteurs tels que la pharmacologie, les matériaux, les neurosciences, la psychologie ou encore la médecine.

• [www.fetedelascience.fr](http://www.fetedelascience.fr)

20-24 Novembre 2023 - Bordeaux



# 51<sup>e</sup> colloque national du



## CONFÉRENCES INVITÉES

**Amélie Banc**

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

**Amparo Ruiz Carretero**

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

**Christophe Detrembleur**

UNIVERSITÉ DE LIÈGE

**David Mecerreyes**

UNIVERSITÉ DU PAYS BASQUE

**Elie Raphaël**

ESPCI PARISTECH

**Jérémy Luterbacher**

EPFL LAUSANE

**Kawthar Bouchemal**

CHIMIE PARISTECH

**Mathias Destarac**

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Rachel Auzély**

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

**Sophie Guillaume**

UNIVERSITÉ DE RENNES

Théranostique  
Biosourcé  
Rhéologie  
Structure  
Transition  
Environnement  
Énergie  
Dynamique

2 Tables Rondes, 23 Nov.

Intelligence Artificielle

Bioraffinerie

6 intervenants industriels



## Informations

[gfp2023.sciencesconf.org](http://gfp2023.sciencesconf.org)



Programme  
Thématiques  
Inscription

✉ [gfp2023@u-bordeaux.fr](mailto:gfp2023@u-bordeaux.fr)

📍 Université de Bordeaux  
Talence/Pessac



**Research between science,  
society and politics  
The history and scientific develop-  
ment of green chemistry**

J.A. Linthorst

269 p., 36 €

Eburon Academic Publishers, 2023

Dans ce mémoire, l'auteur présente en introduction l'émergence de la chimie durable principalement, pour ne pas dire exclusivement à partir de travaux réalisés aux États-Unis, Royaume-Uni et Pays-Bas. Ce choix a résulté d'une consultation de données politico-économiques et scientifiques, de rapports et avis de sociétés savantes – American Chemical Society (ACS), Royal Society of Chemistry (RSC), Chemical Society (R.-U.) et Royal Netherlands Chemical Society (KNCV). Il est certainement vrai que lors des dernières décennies du siècle dernier, la chimie, jugée responsable de bien des maux de notre société, n'a pas été un secteur prioritairement soutenu ! Il était donc important d'analyser la situation et de faire émerger des actions prioritaires comme celle de la chimie verte.

Dans les chapitres suivants, la genèse, les soutiens institutionnels et le développement de la chimie durable sont donc abordés dans chacun de ces trois pays. En ce qui concerne les États-Unis, il faut souligner qu'au cours des années 1990, le gouvernement « Clinton-Gore » a été le premier à introduire le slogan « cleaner, cheaper and smarter » dans son programme de développement durable. Par la suite, l'Environmental Protection Agency (EPA) a été mandatée pour proposer « in reinventing: the design for the environment-green chemistry challenge », avec ensuite la création de prix du challenge présidentiel sur la chimie durable par le CEI (Committee of Environmental Improvement) de l'ACS. L'Institut de chimie verte (GCI) fut ensuite créé en 1997 avec des soutiens publics et privés. D'abord indépendant, cet institut entre ensuite dans le giron de l'ACS avec l'un de ses directeurs emblématiques, Paul

Anastas (accompagné de John Warner), et contribue alors au changement positif de l'image de la chimie en direction des politiques et de la société.

Au Royaume-Uni et aux Pays-Bas, les actions en direction d'une chimie durable furent menées avec quelques divergences concernant les approches et la terminologie : chimie propre, chimie verte, chimie durable...

Le professeur James Clark (University of York, R.-U.), à l'origine de la création du réseau de chimie verte par la RSC en 1998 (GCN-RSC) et premier éditeur scientifique d'un journal sur la chimie verte en 1999, *Green Chemistry*, a apporté une forte contribution au domaine au Royaume-Uni.

Aux Pays-Bas, un regard sur une action préventive de la pollution combinée à un contrôle environnemental (émissions de GES) et une action de développement durable ont d'abord conduit à un nouveau réseau puis à une fondation « développement d'une chimie durable » en 1997. Les professeurs Herman Van Bekkum et Roger A. Sheldon (Université de Delft) furent parmi les leaders hollandais de la chimie verte. Ce dernier proposait par exemple dans les années 1990 de caractériser toute synthèse organique par un facteur d'efficacité (E-factor) représentant le poids de déchets généré par la synthèse d'un kilo de produit. Cette notion largement reprise au niveau international est maintenant l'un des critères de l'ACV (analyse de cycle de vie).

Il est à noter que ces actions ont résulté d'une concertation soutenue entre les acteurs académiques et industriels de chacun des pays concernés.

Cette étude, particulièrement d'intérêt pour le domaine de la chimie verte, présente bien les méandres de la création d'actions structurantes maintenant reconnues non seulement par les chimistes, les historiens et les philosophes, mais également par les milieux politiques et économiques.

Il est également nécessaire de mentionner que des démarches équivalentes ont été menées au cours de la même période par d'autres pays européens comme la France, l'Allemagne, la Belgique, l'Espagne, l'Italie... et qu'un cluster européen de chimie verte regroupant une majorité de pays européens et au-delà (vingt-six) a ensuite été constitué (EU and COST Actions). Une conclusion plus générale aurait donc pu être produite à partir des travaux et des conclusions de ces clusters nationaux et européens de chimie verte qui ont permis une bonne concertation et l'établissement de relations et collaborations entre de nombreux scientifiques des pays impliqués dans la chimie durable !

En conclusion, l'ensemble de ces études montre que la chimie verte (durable) est :  
- un nouveau champ d'investigation scientifique pluridisciplinaire à part entière ;

- nécessaire pour initier la production de nouvelles connaissances fondamentales ;  
- à l'origine de la création de nouvelles molécules, matériaux... de nouveaux procédés... et de nouvelles applications industrielles ;

- indispensable pour aborder et résoudre quelques questions environnementales majeures via l'application des principes de chimie durable ;

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

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



**N° 1056 (juillet-août-septembre 2023)**

- Détermination du N-(4-hydroxyphényl)acétamide (paracétamol) contenu dans un médicament par spectrophotométrie dans le visible, par L. Solé-Violan et B. Devallez.

- Olympiades nationales de la chimie, 39<sup>e</sup> édition : compte-rendu de la cérémonie et des concours. Lycée d'Arsonval (Saint-Maur-des-Fossés), les 23 et 24 mai 2023, par J. Calafell, V. Besnard, P. Agulhon et E. Jullien-Macchi.

- Un point sur... : Les mousses polymères poreuses : un avenir prometteur pour l'ingénierie chimique, par D. Edouard.

- 70<sup>e</sup> congrès national de l'UdPPC : Voyage au cœur de la matière, par P. Fargeix, J.-L. Hugerot et S. Mortier.

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

- et donc structurante dans cette période difficile de transition climatique.

Enfin, une conséquence importante de cette reconnaissance scientifique concerne nos concitoyens dont une fraction de plus en plus grande perçoit mieux maintenant le rôle de la chimie, et plus généralement celui des sciences pour de nombreux secteurs de notre société.

**Joel Barrault**

## À signaler



### **Les 150 ans de la Société Française de Physique** **Panorama historique et scientifique**

272 p., 29 €

eBook : 19,99 €

EDP Sciences, 2023

La Société Française de Physique (SFP) a été créée en 1873 sous l'impulsion d'un groupe de physiciens de l'École normale supérieure emmenée par Charles d'Almeida. Tous les grands physiciens et physiciennes, ceux d'hier et d'aujourd'hui, de Marie Curie à Claude Cohen-Tannoudji, de Paul Langevin à Alain Aspect et tant d'autres, ont participé à la vie de la SFP, faisant ainsi vibrer la physique au sein de la société française tout en participant aux plus grandes découvertes du XX<sup>e</sup> siècle.

Publié à l'occasion du 150<sup>e</sup> anniversaire de la SFP, ce livre retrace l'épopée de cette société savante, ses origines,

mais également les principes fondamentaux et les développements, particulièrement en France, de toutes les facettes de la physique : accélérateurs de particules, physique nucléaire, physique non linéaire, physique des plasmas, physique atomique, physique de la matière condensée, astrophysique, chimie-physique, physique du vivant ou encore microscopie.

On y évoque les femmes et hommes remarquables derrière ces découvertes, ceux qui ont fait et font encore de la SFP un lieu unique de la compréhension de l'infiniment grand, l'infiniment petit et l'infiniment complexe.

Abondamment illustré, cet ouvrage expose également les grands défis scientifiques à venir.

• En vente sur le site d'EDP Sciences :

<https://laboutique.edpsciences.fr/produit/1342/>

9782759830763/les-150-ans-de-la-societe-francaise-de-physique



### **La diffraction des rayons X par les cristaux liquides** **Une image de leur organisation moléculaire**

A.-M. Levelut, P. Davidson, A. Braslau

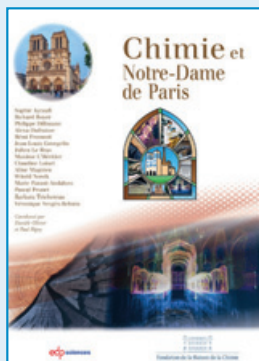
Tome 1 : 370 p., 49 €

Tome 2 : 572 p., 69 €

CNRS Éditions/EDP Sciences,  
Collection Savoirs actuels, sept. 2023

Les cristaux liquides sont des substances qui présentent un ou plusieurs états de la matière intermédiaires entre le solide cristallin et le liquide usuel. Ils se retrouvent fréquemment dans la vie courante (dispositifs d'affichage, détergents, matériaux composites, structures biologiques). Ces états se caractérisent par les organisations spécifiques à l'échelle microscopique de leurs constituants (molécules, polymères, nanoparticules...). Ils font l'objet d'une recherche active dont l'un des buts est de déterminer leur structure pour les identifier. Ces études structurales sont le plus souvent effectuées par diffusion de rayonnements, en particulier de rayons X. C'est cette diffusion de rayons X qui fait l'objet de cet ouvrage, qui comporte deux tomes. Le premier présente une introduction aux notions fondamentales de diffusion de rayonnement et décrit en détail l'état cristal-liquide le plus courant, appelé « nématique ». Le second est consacré à des états cristaux-liquides plus ordonnés dans lesquels les constituants possèdent, outre l'ordre d'orientation, un ordre de position (états « smectiques », « colonnaires » ou « réseaux tridimensionnels de défauts »).

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de master, aux chercheurs et enseignants-chercheurs, ainsi qu'aux ingénieurs de l'industrie, physiciens et chimistes, concernés par les systèmes partiellement désordonnés communément regroupés sous le terme de « matière molle ».



## Vient de paraître dans la collection « Chimie et ... »

### **Chimie et Notre-Dame de Paris**

D. Olivier, P. Rigny (coords)

240 p., 25 €

EDP Sciences, août 2023

Au-delà de l'immense émotion suscitée par l'incendie de Notre-Dame le 15 avril 2019, le grand chantier consécutif à cet événement requiert de multiples compétences, l'expertise en chimie n'étant pas en reste : outre le diagnostic et la rénovation des matériaux, les dommages exercés sur l'environnement parisien (pollution, rejets de plomb) ont aussi dû être pris en compte.

Les meilleurs spécialistes, en étroite collaboration avec les architectes et historiens, ont été amenés à adapter et perfectionner leurs techniques.

Cet ouvrage fait le récit de cette grande aventure humaine et technique, qui continue de s'écrire aujourd'hui, et qui, de par ses enseignements, sera bénéfique à l'avenir pour la conservation du patrimoine.

**À commander en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](https://laboutique.edpsciences.fr)**

# Agenda

25-27 septembre 2023

## 19<sup>th</sup> Confocal Raman imaging symposium

Ulm (Allemagne)

<https://raman-symposium.com>

29 septembre 2023

## Colloque « Chimie durable »

Paris

Voir n° 486, p. 69.

<https://chimiedurable2023.sciencesconf.org>

2-3 octobre 2023

## Forum Plasturgie Composites

Paris-La Défense

[www.forum-plasturgie-composites.com/fr](http://www.forum-plasturgie-composites.com/fr)

2-6 octobre 2023

## École thématique Valotherbio

Valorisation thermo-chimique de la biomasse et des déchets

Fréjus

<https://thermobio.cnrs.fr/ecole-valotherbio>

4-5 octobre 2023

## Eco-responsible colors, materials & finishes

International congress

Troyes

[www.sfip-plastic.org/cms/wp-content/uploads/2023/02/SFIP-SIA-Colors-materials-finishes-CFP.pdf](http://www.sfip-plastic.org/cms/wp-content/uploads/2023/02/SFIP-SIA-Colors-materials-finishes-CFP.pdf)

6 octobre 2023

## 1<sup>ère</sup> Journée occitane du biomimétisme

Toulouse

<https://framaforms.org/1ere-journee-occitane-du-biomimetisme-1678893229>

8-13 octobre 2023

## JEPO 2023

Journées d'études des polymères

Le Val Joly

Voir n° 484-485, p. 121.

<https://jepo2023.sciencesconf.org>

10-13 octobre 2023

## Pollutec

Salon des solutions environnementales et énergétiques

Lyon

[www.pollutec.com/fr-fr.html](http://www.pollutec.com/fr-fr.html)

13 octobre 2023

## Remise de la Médaille Lavoisier à Jean-Marie Tarascon

Paris

Voir p. 62.

<https://urlz.fr/nccC>

16 octobre 2023

## Forum Horizon Chimie

Paris

<https://forumhorizonchimie.fr>

17-19 octobre 2023

## JEMP 2023

16<sup>e</sup> Journées d'études des milieux poreux

Rueil-Malmaison

<https://jemp2023.sciencesconf.org>

19 octobre 2023

## SRC Scientific day 2023

Photochemistry, a shining tool for scientists

Louvain (Belgique)

<https://src.ulb.be/src-2023-scientific-day-photochemistry-a-shining-tool-for-scientist-october-19th-2023-uclouvain>

20 octobre 2023

## Journée des jeunes talents de la chimie 2023

Paris

Voir p. 61.

[https://new.societechimiquedefrance.fr/sections\\_regionales/ile-de-france/jtc-2023](https://new.societechimiquedefrance.fr/sections_regionales/ile-de-france/jtc-2023)

24-26 octobre 2023

## 57<sup>e</sup> Congrès du Groupe français de rhéologie

Paris

<https://2023.legfr.fr>

26-27 octobre 2023

## Enzynov'2

Enzymes for industrial applications

Romainville

<https://asso.adebiotech.org/enzymatic-biocatalysis-for-industry>

28-31 octobre 2023

## 70<sup>e</sup> Congrès de l'UdPPC

Clermont-Ferrand

[www.udppc.asso.fr/congres](http://www.udppc.asso.fr/congres)

2-3 novembre 2023

## TrapCat

3<sup>rd</sup> Trans Pyrenean meeting in catalysis

Toulouse

<https://trapcat3-2023.sciencesconf.org>

14 novembre 2023

## Techday - Le bois

Ressource durable et valorisations innovantes

Pomacle

[www.bioeconomyforchange.eu/evnement/tech-day-cebb-le-bois-ressource-durable-et-valorisations-innovantes](http://www.bioeconomyforchange.eu/evnement/tech-day-cebb-le-bois-ressource-durable-et-valorisations-innovantes)

14-15 novembre 2023

## Journées des jeunes chercheurs de la Société Française des Isotopes

Strasbourg

<https://fered.unistra.fr/evenements/journees-sfis>

16-18 novembre 2023

## EFMC-ISCB 2023

International symposium on chemical biology

Basel (Suisse)

[www.efmc-iscb.org](http://www.efmc-iscb.org)

20-24 novembre 2023

## ChemBio 2023

École thématique

Le Touquet

Voir p. 61.

<https://ecole-chemobiologie2021.cnrs.fr>

20-24 novembre 2023

## GFP 2023

51<sup>e</sup> Colloque national du GFP

Talence

Voir p. 62.

<https://gfp2023.sciencesconf.org>

21-24 novembre 2023

## 15<sup>e</sup> Colloque Rayons X et matière

Bordeaux

[www.rayonsxetmatiere.org](http://www.rayonsxetmatiere.org)

22-24 novembre 2023

## Workshop du GdR PILSE

Fréjus

Thème : La matière organique dans tous ses états.

<https://gdr-pilse.cnrs.fr/workshop-2023>

## Prix des entités 2023

### Division Chimie de coordination

#### Prix Jeune chercheur



##### • Clément Camp

Ancien élève de l'École Normale Supérieure de Lyon, Clément Camp est agrégé de sciences physiques. Il a effectué sa thèse de doctorat à l'Université Joseph Fourier, sous la direction de M. Mazzanti, sur la chimie de coordination et la réactivité de complexes mono- et polymétalliques d'éléments f (lanthanides et uranium) à très bas degré d'oxydation, mettant au point pour cela deux stratégies : l'utilisation de ligands non innocents servant de réservoirs d'électrons, et l'utilisation de ligands siloxides permettant de stabiliser des composés très réducteurs et réactifs. Il a ensuite rejoint de 2013 à 2015 le groupe du professeur John Arnold (University of California, Berkeley, E.-U.) pour un séjour postdoctoral au cours duquel il a diversifié sa gamme d'éléments métalliques d'intérêt (Co, Nb, Ta, Th), renforçant son expertise dans la conception sous atmosphère inerte d'espèces organométalliques très sensibles. Il a étudié plus particulièrement l'activation de petites molécules, notamment P4.

À la suite de son entrée en 2015 au CNRS au Laboratoire de Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M, Villeurbanne), il a élargi ses domaines d'expertise vers la chimie du solide et la catalyse. Il développe de nouvelles méthodologies de synthèse innovantes afin de combiner deux centres métalliques ayant des réactivités très différentes. Il immobilise ensuite ces paires hétérobimétalliques à la surface de matériaux par une approche de chimie organométallique de surface (COMS) pour obtenir des espèces actives originales, inaccessibles en solution. Il étudie le comportement des catalyseurs bimétalliques ainsi obtenus afin d'identifier des effets coopératifs et dépasser les réactivités des métaux initiaux pris individuellement. Cette thématique bénéficie déjà d'une reconnaissance internationale et a conduit à de nombreux articles.

Clément Camp a obtenu un grand nombre de financements en tant que chercheur principal pour soutenir son activité de recherche (notamment CNRS MOMENTUM 2017, ANR JCJC 2021, ERC StG 2022) et a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2022.

#### Prix Chercheur confirmé



##### • Gilles Gasser

Après ses études en Suisse romande et une thèse de doctorat en chimie supramoléculaire avec Helen Stoeckli-Evans (Université de Neuchâtel, Suisse), Gilles Gasser a entrepris deux postdoctorats, d'abord avec le regretté professeur Leone Spiccia (Monash University, Australie) en chimie bioorganique, puis en tant que boursier Alexander von Humboldt avec Nils Metzler (Ruhr-University Bochum, Allemagne) en chimie bioorganométallique.

## Retrouvez en images SCF'23

Week-end grand public, conférences plénières, sessions parallèles et posters, remise de prix... le congrès national de la SCF qui s'est tenu à Nantes en juin dernier a remporté un franc succès.

Un grand merci aux 600 participants, conférenciers, exposants, bénévoles, qui ont contribué à la réussite de cette édition !

Nous vous invitons maintenant à donner en ligne votre avis sur les congrès de la SCF ; ce sondage, qui a pour objectif de déterminer vos attentes, sera précieux pour les organisateurs du prochain congrès.

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/scf-2023-retour-sur-le-congres-national-de-la-societe-chimique-de-france/>

En 2010, il débute sa carrière comme scientifique indépendant à l'Université de Zurich en tant que « Fellow » du Fonds national suisse (FNS) avant d'être nommé professeur assistant en 2011. En 2016, il rejoint Chimie ParisTech-PSL pour occuper une chaire d'excellence. Directeur adjoint de l'Institute of Chemistry for Life and Health Sciences (i-CLeHS), il dirige l'équipe « Inorganic chemical biology » (ICB). Ses intérêts de recherche portent sur l'utilisation de complexes métalliques dans différents domaines de la chimie médicinale et biologique.

Gilles Gasser a reçu plusieurs bourses et prix, dont le prix Alfred Werner de la Société suisse de chimie, une subvention ERC Consolidator et Proof of Concept, le Thieme Chemistry Journal Award, le Jucker Award pour sa contribution à la recherche sur le cancer, la médaille européenne de chimie bioinorganique (EuroBIC), et récemment le prix Pierre Fabre de l'innovation thérapeutique de la Société de Chimie Thérapeutique (SCT).

### Division Chimie durable

#### Prix de thèse



##### • Marie Kobylarski

Marie Kobylarski a préparé son doctorat au CEA Saclay, sous la direction de Thibault Cantat et Jean-Claude Berthet. Après avoir obtenu le diplôme d'ingénieur chimiste de Chimie ParisTech, elle est entrée au Laboratoire de Chimie moléculaire et catalyse pour l'énergie (LCMCE) afin de travailler sur le développement de nouvelles voies catalytiques appliquées à la dépolymérisation des composés plastiques.

En effet, le recyclage chimique des plastiques, après avoir été délaissé ces dernières années, apparaît maintenant comme une voie d'intérêt pour la réutilisation de ces matériaux. Le développement de ce type de procédés sera particulièrement d'intérêt pour les matériaux oxygénés car les liaisons C-O (polyesters, polycarbonates...) sont plus faciles à modifier que les liaisons C-C (carbone-carbone) des polyoléfines.

Pour éviter l'utilisation de catalyseurs métalliques à base de métaux nobles et des conditions réactionnelles sévères, elle

## Didier Astruc, Prix sino-français



Créé en 2013 avec la Chemical Chinese Society (CCS), le Prix franco-chinois est un prix binational remis en France à un chimiste chinois chaque année paire, et en Chine à un chimiste français chaque année impaire.

Le prix a été annoncé lors du dernier congrès annuel de la CCS qui s'est tenu le 17 juin dernier à Qingdao.

Didier Astruc a effectué ses études à Rennes, où il a passé sa thèse sous la direction de René Dabard, suivie d'un post-doctorat au MIT (Cambridge, MA, États-Unis) avec Richard R. Schrock, et plus tard d'une année sabbatique à Berkeley (Université de Californie) avec K. Peter C. Volhardt. Professeur à l'Université de Bordeaux depuis 1984 (actuellement professeur émérite), il est membre de l'Institut universitaire de France (IUF), de l'Académie des sciences, de l'Académie nationale allemande Leopoldina et de plusieurs académies européennes, et Fellow de la Royal Society of Chemistry et de Chemistry Europe. Il est auteur ou rédacteur d'une dizaine de livres scientifiques dont *Chimie organométallique et catalyse* (EDP Sciences, 2013), traduit en plusieurs langues, et d'environ 600 publications.

Il est connu en particulier pour les complexes réservoirs d'électrons et métallodendrimères et leurs applications en nanocatalyse, nanomédecine, électronique moléculaire et reconnaissance moléculaire. Les centres d'intérêt récents de son équipe concernent la production d'hydrogène et l'activation de CO<sub>2</sub>.

a proposé, à l'issue de son travail de doctorat, de nouveaux systèmes catalytiques réducteurs modèles à base d'éléments 5f, 4f, groupe IV. En présence d'hydrosilanes ou d'hydroboranes (réducteurs), divers plastiques (polyesters, polycarbonates) commerciaux et ménagers ont ainsi été transformés en alcools silylés ou borylés sans sur-réduction en alcanes, les alcools étant ensuite obtenus après une étape d'hydrolyse. Ces systèmes catalytiques sélectifs se sont révélés également très stables vis-à-vis d'additifs et de contaminants contenus dans les plastiques ménagers.

Le Bureau de la DivCD a été sensible à la démarche scientifique proposée, aux potentialités de ces nouveaux systèmes catalytiques dans le domaine visé mais également pour d'autres applications dans les secteurs de la chimie de spécialités. Si, à ce jour, des applications industrielles ne sont pas encore envisagées, ces travaux permettront sans aucun doute de progresser dans la mise en œuvre de nouveaux procédés chimiques plus durables.

## Groupe Chémobiologie

### Prix Jeune chercheur



#### • Guilhem Chaubet

Après une formation académique entre Avignon et Montpellier, Guilhem Chaubet a effectué son doctorat de 2010 à 2013 sous la supervision de Jean Martinez et Isabelle Parrot à l'Université Montpellier 2 où il a développé des nouvelles voies de synthèse de foldamères. Il a ensuite rejoint en 2014 l'équipe du professeur Edward A. Anderson à l'Université d'Oxford, où il a poursuivi des recherches en synthèse totale et en catalyse aux métaux de transition dans le cadre d'une bourse Marie Skłodowska-Curie. Depuis 2017, il est chargé de recherche à l'Université de Strasbourg (Laboratoire de conception et application de molécules bioactives (CAMB)) et codirige depuis 2021 l'équipe Chimie biofonctionnelle avec Alain Wagner. Il développe des nouvelles méthodes de conjugaison chimique de protéines natives pour des applications dans le développement de thérapies ciblées contre le cancer.

## Manifestations

**20 octobre 2023**

### Journée des jeunes talents de la chimie 2023

Paris

Depuis 2017, le Bureau de la section régionale Ile-de-France récompense de jeunes scientifiques prometteurs pour les travaux réalisés pendant leur doctorat. Voici les lauréats de cette année :

- Catégorie Chimie organique : Simon Felder, Anaïs Scullier, Weiping Zhou.

- Catégorie Chimie inorganique/Matériaux/Chimie physique : Benjamin Poggi, Amanda Lyn Robinson.

Les lauréats présenteront leurs travaux de recherche lors de cette journée qui se déroulera à l'amphithéâtre Charpak, Campus Pierre et Marie Curie, Sorbonne Université.

• [https://new.societechimiquedefrance.fr/sections\\_regionales/ile-de-france/jtc-2023](https://new.societechimiquedefrance.fr/sections_regionales/ile-de-france/jtc-2023)

**20-24 novembre 2023**

### ChemBio 2023

Le Touquet

Après le succès de la première édition en 2021, le groupe Chémobiologie de la SCF et le groupement de recherche ChemBio sont à nouveau partenaires pour cette seconde école



## Colloque Chimie Durable

Une journée dédiée aux enjeux de la chimie de demain.



**29 septembre 2023 - CNAM (Paris)**

<https://chimiedurable2023.sciencesconf.org>

13 octobre 2023

## Remise de la Médaille Lavoisier à Jean-Marie Tarascon

Paris

La remise de la Médaille Lavoisier à Jean-Marie Tarascon, professeur à l'Université de Picardie Jules-Verne et au Collège de France et directeur du Laboratoire de réactivité et de chimie des solides (LRCS), donnera lieu à une après-midi scientifique au Collège de France (14 h-17 h, salle 5).

Au programme :

- Les batteries : quelles perspectives pour le futur ?, par Jean-Marie Tarascon (Collège de France et LRCS CNRS).
- Le talon d'Achille de la modélisation physico-chimique des batteries Li-ion, par Charles Delacourt (LRCS CNRS).
- Un long chemin de recherche collaborative avec Jean-Marie Tarascon : quand théorie et expérience ne sont pas toujours en accord, par Marie-Liesse Doublet (Institut Charles Gerhardt, Montpellier).
- Accélérer le passage de la recherche à l'industrialisation en France. Est-ce possible ?, par Mathieu Morcrette (LRCS CNRS).
- L'impact des nanomatériaux dans les batteries : rêve ou réalité ?, par Christel Laberty-Robert (LCMCP, Sorbonne Université).
- Économie circulaire des batteries et recyclage, par Philippe Barboux (Chimie ParisTech-PSL).

• Inscription (obligatoire) : <https://urlz.fr/nccC>



thématique intitulée « Méthodes et concepts en chémobiologie : utilisation d'outils moléculaires pour l'étude du vivant ».

Les thématiques suivantes seront abordées :

- Chimie bioorthogonale : concepts et réactions.
- Chimie dans les cellules – Chimie *in vivo*.
- Bioconjugaison.
- Outils génétiquement encodés et approches chémogénétiques hybrides.
- Caractérisation de cibles et partenaires biologiques.

Chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs, doctorants et postdoctorants, personnels industriels..., le nombre de participants étant limité à 60 personnes : inscrivez-vous vite !

• <https://ecole-chemobiologie2021.cnrs.fr>

## 20-24 novembre 2023

### GFP 2023

### 51<sup>e</sup> Colloque nationale du GFP

Talence

Depuis plus de cinquante ans, le colloque national du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) se tient chaque année fin novembre, dans une ville française différente. Son programme aborde tous les différents aspects de la science et des applications des polymères. Cette année, la section Sud-Ouest du GFP qui organise ce colloque national a choisi de mettre en lumière les interactions privilégiées avec la communauté des polyméristes espagnols, notamment du Pays Basque, proche de Bordeaux.

Sessions thématiques au programme :

- Polymères et transition environnementale, avec Christophe Detrembleur (Université de Liège) et Jérémy Luterbacher (EPFL Lausanne).
- Polymères et sciences du vivant, avec Rachel Auzély (CERMAV Grenoble) et Kawthar Bouchemal (ENSCP Paristech).
- Polymères pour l'énergie et l'information, avec Ruiz Carretero Amparo (ICS Strasbourg) et David Mecerreyes (Université du Pays Basque).

- Structure et dynamique des polymères, avec Amélie Banc (LCC Montpellier) et Elie Raphael (Gulliver ESPCI).

- Ingénierie macromoléculaire, avec Mathias Destarac (MRCP Toulouse) et Sophie Guillaume (ISCR Rennes).

Une journée spéciale « Industriels » est prévue autour de deux sessions :

- Intelligence artificielle et polymères, avec Amandine Cuenca (LOF-Solvay) et Matteo Manica (IBM Research Europe, Zürich).
- Bioraffinerie et polymères, avec Fabien Deswart (L'Oréal), Stéphane Grelier (LCPO, Université de Bordeaux), Jérémy Luterbacher (EPFL Lausanne) et Christelle Michaud (Ryam).

• <https://gfp2023.sciencesconf.org>



## Les cellules solaires à base de complexes de fer photoactifs (FeSSC)

Les cellules solaires à colorant (« dye-sensitized solar cells », DSSC) sont des dispositifs photovoltaïques populaires en raison de leur faible coût et de leur transparence permettant de les intégrer dans des vitrages [1]. Leur principe de fonctionnement consiste à récolter les photons solaires à l'aide d'un sensibilisateur (« dye »), lié à une photoanode (revêtue d'un semi-conducteur à base de  $\text{TiO}_2$  (SC)) (figure 1). Lors de l'excitation lumineuse, le sensibilisateur injecte rapidement son électron dans la bande de conduction d'un semi-conducteur. Un médiateur redox ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) régénère alors l'état fondamental du sensibilisateur et est à son tour régénéré à la contre-électrode, complétant ainsi le circuit électrique.

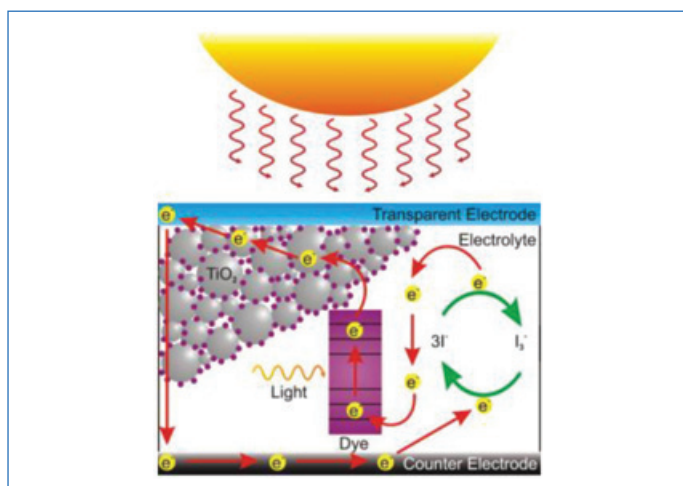


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant (DSSC).

Les complexes de ruthénium-polypyridine (figure 2) sont des sensibilisateurs de premier plan en raison de leurs propriétés photophysiques et redox idéales [2], permettant d'atteindre jusqu'à 11 % d'efficacité photovoltaïque [3]. La raison d'un tel succès résulte de la combinaison d'états de transfert de charge métal-ligand (MLCT) de longue durée de vie (plusieurs ns) responsables du transfert d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur, et d'une séparation électron-trou efficace empêchant les processus de recombinaison de charges contre-productives à l'interface sensibilisateur/semi-conducteur.

Cependant, il est présent important d'intégrer une approche holistique tenant compte de la disponibilité, du coût et de la nature stratégique des matières premières. Dans ce contexte, les complexes de ruthénium ne sont pas les meilleurs candidats en raison de la rareté du ruthénium, de son coût élevé et des problèmes environnementaux associés qui empêcheront toute application potentielle à grande échelle. Ainsi, les chercheurs concentrent leur attention sur des sensibilisateurs alternatifs plus rentables et éco-compatibles, tels que les complexes de métaux de transition de la première ligne. Dans ce contexte, le fer est le métal le plus abondant dans la croûte terrestre (4<sup>e</sup> élément le plus abondant) et un des plus faciles à extraire (figure 3). De plus, il semble être un candidat prometteur pour remplacer le ruthénium puisqu'il se trouve dans la même colonne du tableau périodique permettant d'espérer des propriétés électroniques très voisines.

Depuis les travaux pionniers de Ferrere [4], qui a utilisé le  $\text{Fe}(\text{dcbpy})_2(\text{CN})_2$  comme sensibilisateur, l'efficacité photovoltaïque maximale atteinte avec les sensibilisateurs à base de fer(II) polypyridyle plafonne à 0,35 %. L'origine d'une performance aussi faible

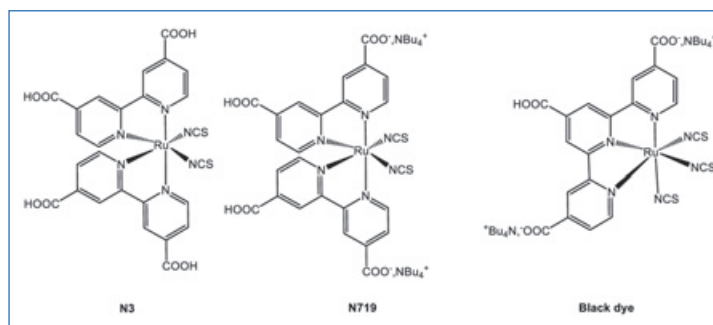


Figure 2 - Exemples de sensibilisateurs à base de ruthénium utilisés dans les DSSC.

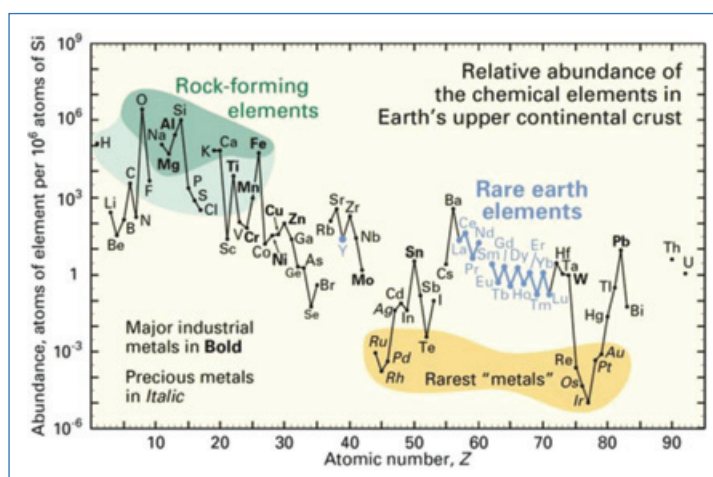


Figure 3 - Abondance relative des métaux dans la croûte terrestre.

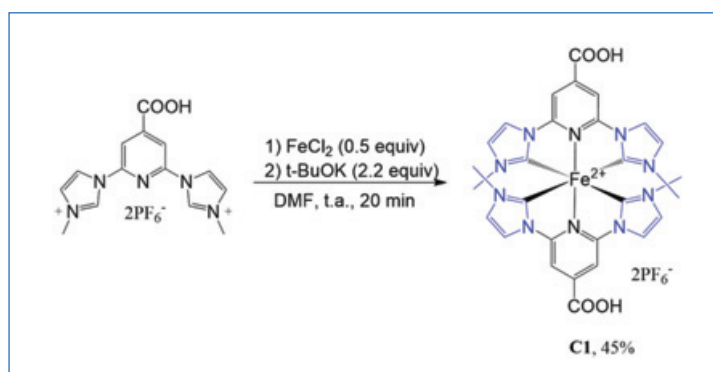


Figure 4 - Voie de synthèse du complexe C1.

réside dans le fait que, contrairement aux complexes ruthénium(II) polypyridyle possédant des états MLCT à longue durée de vie [5], une relaxation ultra-rapide vers des états centrés sur le métal (MC) est observée pour les analogues du fer, ce qui les empêche de performer dans des applications nécessitant des états MLCT stabilisés, comme les DSSC [6].

L'introduction de carbènes N-hétérocycliques (NHC) dans les ligands entourant le fer (motifs en bleu, figure 4) a été décisive dans la recherche de MLCT à longue durée de vie. En particulier, les ligands carbènes tridentés pyridyl-N-hétérocycliques (pyridylNHC), en raison de leur caractère donneur d'électrons, favorisent une stabilisation sans précédent des états MLCT par rapport aux états MC [7]. Cette

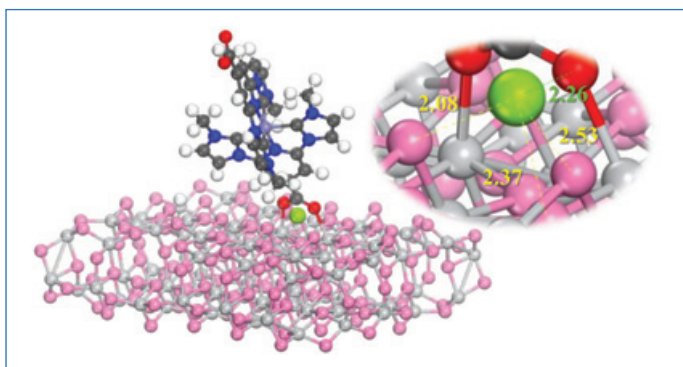


Figure 5 - Structure optimisée par calcul de l'association C1-Mg-TiO<sub>2</sub> avec un zoom sur l'interaction de Mg<sup>2+</sup> (en vert) avec ses oxygènes du TiO<sub>2</sub> les plus proches. (Reproduit de [9] avec permission de la Royal Society of Chemistry).

stratégie a ouvert la voie à la préparation de complexes de fer(II) avec des durées de vie des états MLCT atteignant la nanoseconde. Nous avons synthétisé le complexe **C1** (figure 4), qui combine des ligands NHC donneurs (montrant des durées de vie MLCT allant jusqu'à 16 ps) avec des groupes carboxyliques accepteurs pour le greffage à la surface de TiO<sub>2</sub>, et qui a été le premier prototype Fe(II)NHC à être utilisé dans une DSSC opérationnelle (FeSSC).

Nous avons montré qu'une efficacité de 1 % avec un photocourant atteignant 3,3 mA/cm<sup>2</sup> en introduisant des cations Mg<sup>2+</sup> dans la composition de l'électrolyte pouvait être atteinte [8]. Les cations Mg<sup>2+</sup> sont capables de s'adsorber à l'interface sensibilisateur/semi-conducteur (figure 5) et d'améliorer ainsi la cinétique du transfert interfacial d'électrons (régénération et/ou injection d'électrons), ce qui entraîne des photo-courants mesurés bien plus élevés.

Ce résultat a ensuite été amélioré par notre groupe pour atteindre des efficacités jamais rapportées de 1,44 % (*J*<sub>sc</sub> = 4,8 mA/cm<sup>2</sup>) et 1,83 % (*J*<sub>sc</sub> = 6,8 mA/cm<sup>2</sup>) en sensibilisant des FeSSC respectivement avec les complexes hétéroleptiques **C2** [9] et **C3** [10] (figure 6). Plus récemment, les motifs cyanoacryliques (motifs en rouge, figure 6) incorporés aux ligands (voir complexes **C4** et **C5**) ont permis d'augmenter de façon sensible les photocourants générés (*J*<sub>sc</sub>). Tout dernièrement, nous venons de montrer que la co-sensibilisation par une combinaison des complexes **C1** et **C5** permettait d'atteindre, grâce à une absorption panchromatique couvrant intensément la plage 450-700 nm et s'étendant jusqu'à 800 nm, 2 % d'efficacité et un photocourant dépassant les 8 mA/cm<sup>2</sup>, valeurs encore jamais atteintes pour une FeSSC [11]. Le tableau présente les performances des différents sensibilisateurs.

Ces performances sans précédent sont très prometteuses et montrent que les sensibilisateurs à base de fer sont capables de collecter efficacement les photons solaires et de transférer après excitation des électrons à un semi-conducteur. Il reste toutefois encore à pouvoir combiner une densité de courant (*J*<sub>sc</sub>) et une tension photoélectrique élevées (*V*<sub>oc</sub>); c'est sur ce point que les efforts devront être portés, notamment en utilisant des additifs pour déplacer le niveau de Fermi du semi-conducteur TiO<sub>2</sub>. De même, il est important d'analyser plus en détail les paramètres en jeu dans ces nouvelles cellules, en particulier le rôle de la composition de l'électrolyte (couple redox, ajout de sels métalliques ou de cations organiques) et de son interaction, non seulement avec le sensibilisateur mais aussi avec l'interface sensibilisateur-semi-conducteur. Ces phénomènes de transferts ultra-rapides devront être caractérisés par spectroscopie transitoire *fs* et des simulations par calcul DFT et permettront d'identifier, de designer et de mettre en application les couples sensibilisateur/électrolyte les plus efficaces.

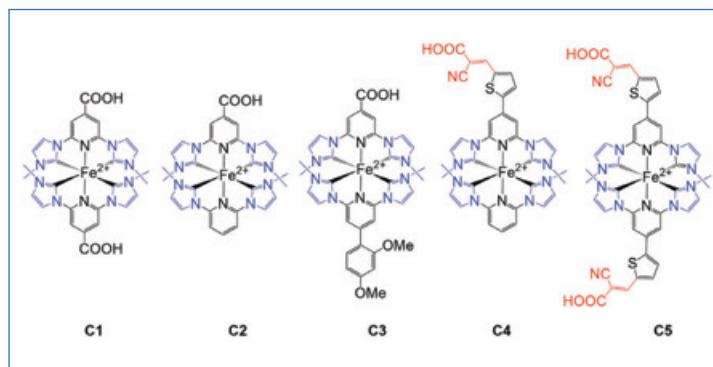


Figure 6 - Structure de sensibilisateurs à base de fer les plus efficaces pour les cellules FeSSC.

Sensibilisateur	<i>J</i> <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>	<i>V</i> <sub>oc</sub> (V) <sup>c</sup>	<i>FF</i> (%) <sup>d</sup>	<i>PCE</i> (%) <sup>e</sup>
<b>C1</b>	3,64	0,45	62	1,02 ± 0,11
<b>C2</b>	4,98	0,47	62	1,44 ± 0,07
<b>C3</b>	6,80	0,47	57	1,83 ± 0,10
<b>C4</b>	6,64	0,39	59	1,52 ± 0,10
<b>C5</b>	7,84	0,39	56	1,71 ± 0,15
<b>C1 + C5</b>	8,63	0,42	55	1,98 ± 0,10

Tableau - Paramètres de conversion d'énergie pour les complexes Fe(II)NHC chimisorbés sur une couche de TiO<sub>2</sub> de 20 μm d'épaisseur. <sup>a</sup> Mesures effectuées sur des cellules de 0,36 cm<sup>2</sup> en irradiant selon la norme AM1.5G. <sup>b</sup> Photo-courant de court-circuit. <sup>c</sup> Tension de circuit ouvert. <sup>d</sup> Facteur de forme (traduit la qualité du dispositif, valeur maximale de 100). <sup>e</sup> Efficacité photovoltaïque moyenne obtenue sur cinq cellules.

- [1] A. B. Muñoz-García *et al.*, Dye-sensitized solar cells strike back, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, p. 12450-550.
- [2] J.R. Durrant *et al.*, Towards optimisation of electron transfer processes in dye sensitised solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, p. 1247-57.
- [3] M.K. Nazeeruddin *et al.*, Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 6382-90.
- [4] S. Ferrere, B.A. Gregg, Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by [Fe<sup>II</sup>(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]: Band selective electron injection from ultra-shortl excited states, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 843-844.
- [5] C.D. Clark *et al.*, Photophysics of ruthenium(II) complexes with 2-(2'-pyridyl) pyrimidine and 2,2'-bipyridine ligands in fluid solution, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **1997**, 110, p. 285-290.
- [6] A. Hagfeldt *et al.*, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, p. 6595-63.
- [7] L. Liu *et al.*, A new record excited state 3MLCT lifetime for metal organic iron(II) complexes, *Phys Chem Chem Phys*, **2016**, 18, p. 12550-556.
- [8] E. Marchini *et al.*, Recombination and regeneration dynamics in FeNHC(II)-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, p. 543-546.
- [9] A. Reddy Marri *et al.*, Record power conversion efficiencies for iron(II)-NHC-sensitized DSSCs from rational molecular engineering and electrolyte optimization, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, p. 3540-54.
- [10] A. Reddy Marri *et al.*, A series of iron(II)-NHC sensitizers with remarkable power conversion efficiency in photoelectrochemical cells, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, p. 16260-269.
- [11] A. Reddy Marri *et al.*, Panchromatic light harvesting and record power conversion efficiency for carboxylic/cyanoacrylic Fe(II) NHC co-sensitized FeSSCs, *Chem. Sci.*, **2023**, 14, p. 4288-4301.

Cette fiche a été préparée par **Philippe C. GROS**, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (L2CM), Nancy (philippe.gros@univ-lorraine.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimie.org](http://www.lactualitechimie.org).

# Complétez votre collection

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

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

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

## Dernières parutions :

- Chimie et bois (mai-juin 2023) : 32 €
- De la vigne aux vins (décembre 2022) : 20 €
- La diffusion de neutrons (octobre 2022) : 20 €
- Le fer en catalyse : un élément d'avenir (mai-juin 2022) : 32 €
- Répondre aux menaces : explosifs, déminage et management de crises (avril 2022) : 20 €
- La chémiobiologie explore le vivant (décembre 2021) : 20 €
- Hydrogène décarboné (octobre 2021) : 20 €
- De la chimie du solide aux batteries de demain (juillet-août 2021) : 20 €
- Substances naturelles et chimie durable (mai 2021) : 20 €
- Radiochimie et chimie sous rayonnement (mars-avril 2021) : 32 €
- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €



## Collection « Chimie et... », co-éditée et diffusée par EDP Sciences

### Dernières parutions :

- Chimie et Notre-Dame de Paris (août 2023) : 25 €
- Chimie et agriculture durable (nov. 2022) : 25 €
- Chimie et énergies nouvelles (mars 2022) : 25 €
- Chimie et lumière (janv. 2021) : 25 €
- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €



À commander  
chez votre libraire  
ou directement sur  
[laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)



## Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

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

Code postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél ..... 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  souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal  
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90  
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)   Validité /   
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris - Tél. : 01 40 46 71 66/60.

[abonnement@lactualitechimique.org](mailto:abonnement@lactualitechimique.org) - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)



# Chimie, Recyclage et Économie Circulaire

Mercredi 8 novembre 2023

## 09h00 Introduction

Philippe GEBEL | Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

### Session du matin

#### Conférences plénières d'ouverture

Animateur : Philippe GEBEL | Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

## 09h10 Recycler les matériaux, une des réponses pour une économie circulaire - Illustration pour les polymères

Jean-François GERARD | Directeur Adjoint Scientifique INC CNRS / Directeur Programme PEPR 'Recyclage, Recyclabilité & Ré-Utilisation des Matériaux' / Professeur INSA Lyon - Ingénierie des Matériaux Polymères UMR 5223 CNRS

## 09h40 Le recyclage des matériaux : Enjeux et stratégies - Procédés chimiques et bioprocédés

Jacques AMOUROUX | Professeur DC Emérite, DHC, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris/PSL Université Pierre et Marie Curie/Sorbonne Université

## 10h10 Débats

#### Table Ronde : Recyclage Industriel

Animateur : Jean-Claude BERNIER | Professeur Emérite, Université de Strasbourg

## 10h20 Le recyclage des terres rares : une stratégie d'approvisionnement à la taille de leurs enjeux

Lama ITANI | Business Development Manager Rare Earths, Solvay

## 10h40 Recyclage de l'aluminium : enjeux, défis et opportunités. Fanny MAS | Ingénieur R&D métallurgiste senior, Constellium

## 11h00 L'émergence de l'économie circulaire du pneu : un challenge passionnant ! Jean-Michel DOUARRE | Responsable du programme de Recherche sur les Matériaux, Michelin

## 11h20 Recyclage du verre plat. Jean-Christophe ARNAL | Directeur de l'usine d'Aniche, Saint-Gobain Glass France

## 11h40 Recyclage des Plastiques... vers une Economie circulaire. Estelle CHERET | TotalEnergies VP OneTech R&D Downstream Process & Polymers

## 12h00 Débats

## 12h30 Matériaux plastiques et éducation au développement durable. Fatima RAHMOUN | Chef de projets pédagogiques, Fondation La Main à la Pâte

## 12h45 Déjeuner offert par la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

### Session de l'après-midi

#### Conférences : Recyclage et Transition énergétique

Animatrice : Marc J. LEDOUX | DRCE Emérite du CNRS

## 14h00 L'hydrométallurgie au service du recyclage des batteries de véhicules électriques. Pascal MULLER | Directeur, Pôle Hauts de France et Grand Est, SARPI VEOLIA

## 14h30 Matériaux de spécialité pour une économie circulaire, illustrations des problématiques sur le recyclage des pales d'éolienne

Armand AJDARI | Chief Technology Officer, Arkema

## 15h00 Industrie photovoltaïque : les enjeux de la circularité. Yohan PARSA | Directeur Recherche & Développement, ROSI Solar

## 15h30 Tri et valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : exemple de l'installation de Pierrefeu du Var.

Hervé ANTONSANI | Directeur de la Branche Valorisation-Traitement, Groupe Pizzorno Environnement

### Session de clôture

## 16h15 Conférence Plénière de clôture

Animateur : Philippe GEBEL | Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

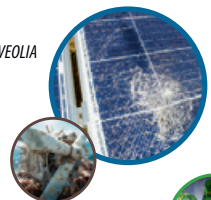
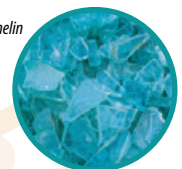
### Stratégies nationales pour accélérer l'économie circulaire

Conférencier à confirmer

## 17h00 Conclusions

Philippe GEBEL | Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

PROGRAMME DU COLLOQUE



INSCRIPTION  
GRATUITE ET  
OBLIGATOIRE



<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/recyclage-economie-circulaire/>